

Jolanta LATOSIŃSKA

Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Inżynierii Środowiska  
Geomatyki i Energetyki, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce

## Analiza mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Olsztynie i Sitkówce-Nowiny

W Polsce ogólna ilość powstających komunalnych osadów ściekowych stale wzrasta. Osady ściekowe powstające w oczyszczalniach ścieków wykazują wysokie wartości nawozowe i mogą być używane w rolnictwie jako nawóz organiczny pod warunkiem, że zawartość mikrozanieczyszczeń nie spowoduje negatywnych skutków w środowisku wodno-glebowym. Osady ściekowe z oczyszczalni ścieków w aglomeracjach miejskich mogą charakteryzować się podwyższoną zawartością metali ciężkich. Wówczas przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych jest możliwe pod warunkiem, że nie zostały przekroczone dopuszczalne wartości określone w odpowiednich przepisach. Przedmiotem badań prezentowanych w pracy była ocena mobilności metali ciężkich z komunalnych osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Olsztynie i w Sitkówce-Nowiny koło Kielc. Do oceny mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych wykorzystano metodę analizy specyjalnej zaproponowaną przez European Community Bureau of Reference (BCR). Stężenia metali ciężkich w badanych osadach ściekowych oznaczono na spektrofotometrze emisyjnym ze wzbudzoną plazmą ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8000. Analiza sekwencyjna BCR wykazała obecność metali ciężkich we wszystkich frakcjach badanych osadów ściekowych. Dominującymi formami występowania analizowanych metali ciężkich były połączenia metaloorganiczne oraz glinokrzemiany (Frakcja IV). Poziomy zawartości metali ciężkich w badanych osadach ściekowych nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania rolniczego. Obliczono wskaźniki stabilności metali ciężkich. Stwierdzono, że w przypadku kadmu badane osady ściekowe charakteryzowały się najniższą wartością wskaźnika stabilności metalu.

**Słowa kluczowe:** osady ściekowe, metale ciężkie, mobilność

### Wprowadzenie

Komunalne osady ściekowe stanowią produkt uboczny oczyszczania ścieków komunalnych, którego wyeliminowanie powstawania jest niemożliwe. W Polsce, podobnie jak w innych krajach, obserwowany jest wzrost ilości powstających osadów ściekowych. Prognozy na najbliższe lata wskazują zachowanie tendencji wzrostowej [1]. Jedną z przyczyn tej sytuacji jest rozbudowa infrastruktury w zakresie odprowadzania i oczyszczania ścieków komunalnych.

Zagospodarowanie osadów ściekowych może być realizowane przez składowanie, spalanie lub wykorzystanie przyrodnicze, w tym rolnicze. Wybór metody zagospodarowania osadów ściekowych podyktowany jest szczególnie ilością i właściwościami osadów ściekowych. Ponadto podlega regulacjom prawnym, między

innymi: Ustawie o odpadach [2], Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych [3], Rozporządzeniu Ministra Gospodarki w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu [4].

Osady ściekowe, wykazując wysokie wartości nawozowe, mogą być wykorzystane w rolnictwie jako nawóz organiczny pod warunkiem, że zawartość mikrozanieczyszczeń nie wywoła negatywnych skutków w środowisku glebowym [5]. Limity metali ciężkich w aspekcie wykorzystania osadów ściekowych regulują w Polsce rozporządzenia [3, 6] (tab. 1).

Tabela 1. **Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do wykorzystania [3, 5-8]**

Table 1. **The admissible contents of heavy metals in municipal sewage sludge intended for usage [3, 5-8]**

Metal	Dopuszczalne zawartości metali ciężkich						
	w osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania, mg/kg s.m.						w nawozach organicznych mg/kg s.m. nawozu [6]
	w rolnictwie			w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	do rekultywacji terenów na cele nierolne	przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb*	
	US EPA [5]	1986/278/EU- obowiązujące [7]	proponowane zmiany [8]	Rozp. Min. Środ., DzU 2010, Nr 137, poz. 924 [3]			
Pb	300	750÷1200	500	750	1000	1500	
Cd	39	20÷40	10	20	25	50	5
Hg	-	16÷25	10	16	20	25	2
Ni	420	300÷400	300	300	400	500	60
Zn	2800	2500÷4000	2500	2500	3500	5000	-
Cu	1500	1000÷1750	1000	1000	1200	2000	-
Cr	-	-	1000	500	1000	2500	100

\* wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach i zagospodarowaniu terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz

Metale ciężkie w osadach ściekowych, a zwłaszcza ich duże koncentracje, są wynikiem udziału ścieków przemysłowych w ogólnej ilości ścieków miejskich. Mogą pochodzić także ze ścieków bytowych, spływów powierzchniowych oraz korozji przewodów kanalizacyjnych [9, 10].

Procesy oczyszczania ścieków, w tym proces symultanicznego strącania fosforu, a także procesy strącania chemicznego wapnem, powodują współstrącenie metali ciężkich w osadach ściekowych [9, 11, 12]. Również bioakumulacja masy przez mikroorganizmy w komorach osadu czynnego oraz proces fermentacji meta-

nowej (utworzenie niemobilnych siarczków metali ciężkich) sprzyjają transferowi metali ciężkich ze ścieków do osadów ściekowych [13].

W komunalnych osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowane lub zasocjowane z resztkami biologicznymi. Mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi [14].

Metale w ilościach śladowych są niezbędne do życia roślin i zwierząt, a w wyższych stężeniach są toksyczne, rakotwórcze oraz biokumulują się w organizmach [15]. Potencjalne ryzyko uwolnienia się metali ciężkich do środowiska zależy bardziej od form ich występowania niż od ich sumarycznej zawartości [16, 17]. Określenie formy chemicznej badanej substancji występującej w środowisku, pochodzącej ze źródeł naturalnych i antropogenicznych, jest ustalane na podstawie specjacji. Specjacja chemiczna różnicuje reaktywność związku chemicznego i trwałość matrycy, w której występuje [18]. Metodą uzyskiwania próbek do badań specjacji metali jest ekstrakcja sekwencyjna. Najpopularniejszą procedurą w przypadku analizy komunalnych osadów ściekowych jest procedura zaproponowana przez European Community Bureau of Reference (BCR) [19, 20].

Prezentowane badania miały na celu ocenę mobilności metali ciężkich z komunalnych osadów ściekowych.

## 1. Materiały i metody

Do badań wykorzystano komunalne osady ściekowe z dwóch oczyszczalni ścieków: w Olsztynie oraz w Sitkówce-Nowiny. Próbkę osadów ściekowych pobrano zgodnie z [21].

Osady ściekowe z oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny pobrano po ustabilizowaniu beztlenowym, odwodnieniu i suszeniu w suszarce dyskowej. W ogólnej ilości ścieków dopływających 85% stanowią ścieki socjalno-bytowe, a 15% ścieki przemysłowe - głównie z przemysłu spożywczego i metalowego. Nominalna przepustowość oczyszczalni wynosi 72 000 m<sup>3</sup>/d przy obciążeniu 275 000 RLM. Roczna ilość wytworzonych osadów ściekowych stanowi 16 000 Mg s.m. [22, 23].

Z oczyszczalni ścieków w Olsztynie osady ściekowe pobrano po stabilizacji beztlenowej, odwodnieniu i wysuszeniu w suszarce cienkowarstwowej. Przepustowość oczyszczalni wynosi 34 767 m<sup>3</sup>/d, a obciążenie 350 000 RLM. W ogólnej ilości ścieków dopływających 8% stanowią ścieki przemysłowe, pochodzące głównie z przemysłu rolno-spożywczego. Ilość wytwarzanych osadów ściekowych wynosi 350 000 Mg s.m./rok [24].

Skład chemiczny badanych osadów ściekowych ustalono, wykorzystując spektroskop fluorescencji rentgenowskiej XRF.

W celu ilościowego oznaczenia form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną według procedury BCR [19]. W ekstrakcji sekwencyjnej BCR wprowadzono zmianę w sposobie mineralizacji

frakcji rezydualnej, tj. zastosowano mineralizację wodą królewską. Procedura obejmowała następujące etapy [16, 19]:

*Krok pierwszy - ekstrakcja metali wymiennalnych i/lub związanych z węglanami (FI)*

Odważono 2 g osadów ściekowych i przeniesiono do próbki wirnikowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Następnie dodano 40 cm<sup>3</sup> 0,11-molowego roztworu kwasu octowego. Próbę wytrząsano przez 16 h w temperaturze pokojowej. Oddzielono ekstrakt od osadów ściekowych poprzez wirowanie (4000 obr/min). W cieczy oznaczono zawartość metali rozpuszczalnych w wodzie.

*Krok drugi - ekstrakcja frakcji redukowalnych (FII)*

Osady ściekowe przemyto 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej (tj. wytrząsano i wirowano). Następnie do osadów ściekowych dodano 40 cm<sup>3</sup> 0,1-molowego roztworu chlordorku hydroksyloaminy o pH = 2. Do korekty pH wykorzystano kwas azotowy. Postępowano jak w kroku pierwszym (tj. wytrząsano i wirowano). W cieczy oznaczono metale frakcji II.

*Krok trzeci - ekstrakcja frakcji utleniających (FIII)*

Osady ściekowe przeniesiono ilościowo do parownicy kwarcowych i dodano 10 cm<sup>3</sup> 30% nadtlenu wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 85°C w czasie jednej godziny. Czynność powtórzono, dodając do osadów ściekowych 10 cm<sup>3</sup> 8,8-molowego roztworu nadtlenu wodoru. Po wystudzeniu próbkę osadów ściekowych przeniesiono do próbek wirówkowych, po czym dodano 50 cm<sup>3</sup> roztworu octanu amonu (1 mol/dm<sup>3</sup>, pH = 2). Próbę wytrząsano przez 16 h, a następnie oddzielono osady ściekowe od ekstraktu. W roztworze oznaczono metale frakcji III.

*Krok czwarty - identyfikacja zawartości frakcji rezydualnej (FIV)*

Osady ściekowe przemyto i wysuszono do stałej masy. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono z użyciem wody królewskiej. Do kolby stożkowej o objętości 300 cm<sup>3</sup>, zawierającej 0,5 g osadów ściekowych, dodano 30 cm<sup>3</sup> stężonego HCl i 10 cm<sup>3</sup> stężonego HNO<sub>3</sub>. Zawartość kolby ogrzewano przez 30 min, następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm<sup>3</sup> HCl (1+5), rozpuszczono osady ściekowe, przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm<sup>3</sup>, następnie wymieszano i przesączono zawartość kolby do suchego naczynia. W przesączu oznaczono metale frakcji IV.

Zawartość metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach oznaczono na spektrofotometrze emisyjnym ze wzbudzoną plazmą ICP-OES Perkin-Elmer Optima 8000 w trzech niezależnych próbkach osadów ściekowych.

Mobilność metali ciężkich z badanych osadów ściekowych oceniono na podstawie wskaźnika stabilności ( $I_r$ ). Gdy metal występuje w formie łatwo rozpuszczalnej i wymiennej, wówczas wartość  $I_r$  jest bliska zeru. W przypadku gdy  $I_r \approx 1$ , metal dominuje w formach stabilnych, głównie we frakcji rezydualnej. Wartości pośrednie  $I_r$  pomiędzy zerem a jednością wskazują na zróżnicowany udział metalu

zarówno w formach mobilnych, jak i niemobilnych. Wskaźnik  $I_r$  obliczono na podstawie wzoru [25]:

$$I_r = \sum \frac{i^2 F_i}{k^2} \quad (1)$$

gdzie:

$i$  - kolejny etap ekstrakcji sekwencyjnej,

$k$  - maksymalna liczba ekstrakcji,  $k = 4$ ,

$F_i$  - procentowa zawartość metalu w  $i$ -tej formie chemicznej.

## 2. Wyniki badań i ich interpretacja

Podstawową charakterystykę osadów ściekowych przedstawiono w tabeli 2. Badane osady ściekowe charakteryzowały się podobnym składem tlenkowym. Istotna różnica stopnia uwodnienia osadów była spowodowana różnym wymogiem wartości suchej masy osadów kierowanych do spalania w analizowanych oczyszczalniach.

Tabela 2. Właściwości badanych osadów ściekowych

Table 2. Properties of sewage the analysed sludge

Wskaźnik	Jednostka	Osady ściekowe z oczyszczalni w Sitkówce-Nowiny	Osady ściekowe z oczyszczalni w Olsztynie
pH	-	7,5	7,5
Uwodnienie	%	72,6	15,81
SiO <sub>2</sub>	%	8,81	8,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	2,11	2,99
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	3,74	1,56
CaO	%	5,66	6,43
MgO	%	1,42	1,42
SO <sub>3</sub>	%	0,01	0,04
K <sub>2</sub> O	%	0,58	0,58
Na <sub>2</sub> O	%	0,16	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	7,06	6,75
TiO <sub>2</sub>	%	0,32	0,24
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,03	0,04
SrO	%	0,02	0,03
ZnO	%	0,03	0,04
BaO	%	0,04	0,02
CuO	%	0,02	0,04
Całkowita zawartość węgla organicznego	% mas.	33,69	32,95

Wyniki badań zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przedstawiono w tabelach 3 i 4 oraz na rysunkach 1 i 2. Poziomy zawartości metali ciężkich w badanych osadach ściekowych nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania rolniczego (tab. 1) [3]. Wprowadzenie proponowanych zmian limitów metali ciężkich (tab. 1) nie wykluczy rolniczego wykorzystania badanych osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny oraz w Olsztynie.

Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowanie sumarycznej zawartości metali w badanych osadach ściekowych oraz różnorodną przynależność do poszczególnych frakcji (tab. 3, 4, rys. 1, 2).

Tabela 3. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni Sitkówka-Nowiny

Table 3. The content of heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plant in Sitkówka-Nowiny

Specjacja BCR	Metale ciężkie, mg/kg s.m.					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
I frakcja	2,20 ±0,15	0,42 ±0,06	0,33 ±0,02	2,66 ±0,03	0,22 ±0,01	6,85 ±0,12
II frakcja	1,42 ±0,04	0,16 ±0,04	0,49 ±0,01	1,09 ±0,03	0,20 ±0,04	13,65 ±0,05
III frakcja	6,84 ±0,16	0,78 ±0,06	0,54 ±0,01	3,23 ±0,05	0,59 ±0,07	116,54 ±0,82
IV frakcja	211,95 ±1,23	60,64 ±1,18	0 ±0,00	19,29 ±0,11	129,5 ±0,93	207,64 ±2,58
ΣFI...IV	222,42	61,98	1,36	26,27	130,51	344,68

Tabela 4. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni w Olsztynie

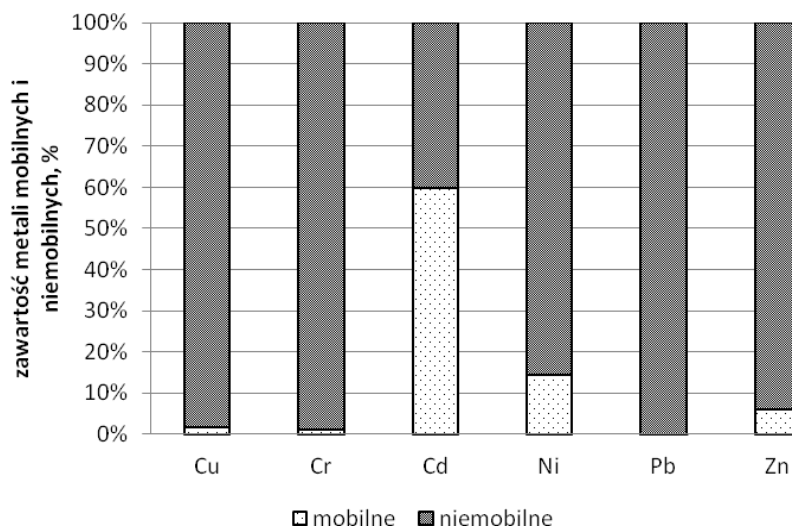
Table 4. The content of heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plant in Olsztyn

Specjacja BCR	Metale ciężkie, mg/kg s.m.					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
I frakcja	1,13 ±0,08	0,34 ±0,06	0,47 ±0,03	4,47 ±0,06	0,05 ±0,16	14,93 ±0,09
II frakcja	1,16 ±0,06	0,33 ±0,001	3,01 ±0,07	1,52 ±0,05	0,21 ±0,11	33,14 ±0,24
III frakcja	52,93 ±0,24	4,85 ±0,53	1,04 ±0,02	8,07 ±0,08	0,34 ±0,17	262,54 ±1,97
IV frakcja	265,08 ±8,67	62,99 ±0,06	2,55 ±0,06	14,26 ±0,21	36,78 ±0,24	93,50 ±2,22
ΣFI...IV	320,30	68,50	7,06	28,34	37,39	404,11

Sumaryczną zawartość poszczególnych metali w osadach ściekowych z oczyszczalni Sitkówka-Nowiny można przedstawić w następującym szeregu: Zn (344,68 mg/kg s.m.) > Cu (222,42 mg/kg s.m.) > Pb (130,51 mg/kg s.m.) > Cr (61,98 mg/kg s.m.) > Ni (26,27 mg/kg s.m.) > Cd (1,36 mg/kg s.m.). Sumaryczna zawartość nie jest równoznaczna z ilością pierwiastka, jaka potencjalnie przedostanie się do środowiska, dlatego przedstawiono procentową zawartość w poszczególnych frakcjach w następujących szeregach malejących zawartości:

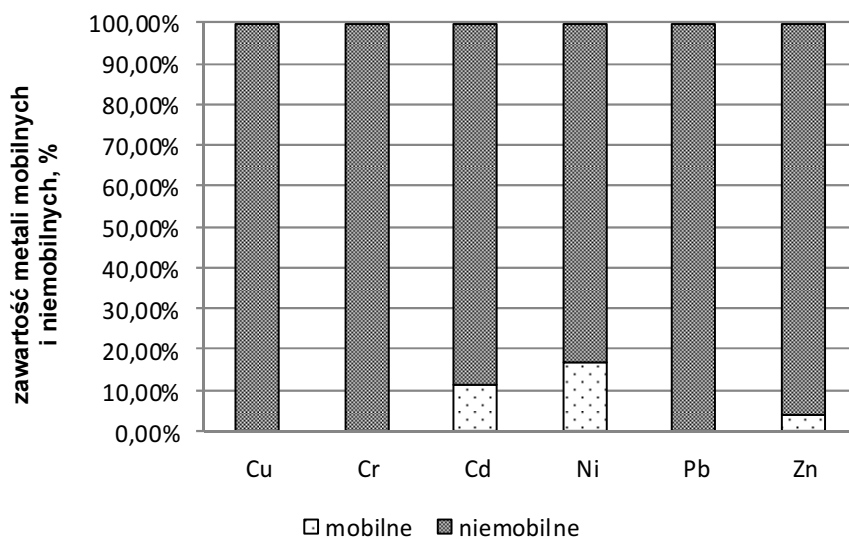
- dla Cu: FIV (95,3%) > FIII (3,1%) > FI (1,0%) > FII (0,6%)
- dla Cr: FIV (97,8%) > FIII (1,3%) > FI (0,7%) > FII (0,35%)
- dla Cd: FIII (40,1%) > FII (35,7%) > FI (24,7%) > FIV (0,0%)

- dla Ni: FIV (73,4%) > FIII (12,2%) > FI (10,1%) > FII (4,1%)
- dla Pb: FIV (99,23%) > FIII (0,45%) > FI (0,17%) > FII (0,16%)
- dla Zn: FIV (60,2%) > FIII (33,8%) > FII (4,0%) > FI (2,0%)



Rys. 1. Procentowa zawartość form mobilnych i niemobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni w Sitkówce-Nowiny

Fig. 1. The percentage of mobile and immobile forms of heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plant in Sitkówka-Nowiny



Rys. 2. Procentowa zawartość form mobilnych i niemobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni w Olsztynie

Fig. 2. The percentage of mobile and immobile forms of heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plant in Olsztyn

Wysoki udział we frakcji I (FI) odnotowano dla kadmu (24,7% - 0,33 mg/kg s.m.) i niklu (10,1% - 2,66 mg/kg s.m.). We frakcji II (FII) tylko kadm wykazał udział powyżej 35,0%. We frakcji III, której zachowanie zależy od mineralizacji przebiegającej w gruncie [27], wystąpił największy udział kadmu (35,7%) i cynku (33,8%). Największy udział we frakcji IV (frakcja niemobilna) stwierdzono dla ołowiu, chromu i miedzi, natomiast jedynie kadmu nie zaobserwowano w tej frakcji IV.

Zawartość frakcji mobilnych (frakcje FI-FII) w zestawieniu z frakcjami niemobilnymi (frakcje FIII-FIV) w badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków komunalnych w Olsztynie była mała (tab. 4).

Dla metali uzyskanych we frakcji FI, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, największy udział procentowy odnotowano dla niklu (15,8%). Poza kadm, którego udział wyniósł 6,7%, pozostałe metale ciężkie uzyskały niewielki, bo niższy niż 3,7%, udział procentowy. Nikiel był również metalem najbardziej mobilnym (FI + FII = 21,2%). Maksymalna zawartość metali ciężkich w mobilnej frakcji FII wystąpiła dla cynku (8,2%). Podobne wyniki udziału procentowego dla frakcji FI oraz FII niklu i cynku otrzymano dla osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Świętokrzyskim [27].

Nikiel oraz cynk wykazały znaczną zawartość frakcji związanej z materią organiczną i/lub siarczkową (FIII). W przypadku frakcji FIII udział procentowy niklu stanowił 28,5%, zaś cynku - 65,0%.

Największą zawartość metali ciężkich we frakcji rezydualnej FIV odnotowano dla ołowiu (98,4%) i chromu (91,95%). W najmniejszym udziale procentowym wystąpił cynk - FIV (23,1%).

Sumaryczną zawartość poszczególnych metali dla osadów ściekowych z oczyszczalni w Olsztynie można przedstawić w następującym szeregu: Zn (404,11 mg/kg s.m.) > Cu (320,30 mg/kg s.m.) > Cr (68,50 mg/kg s.m.) > Pb (37,39 mg/kg s.m.) > Ni (28,34 mg/kg s.m.) > Cd (7,06 mg/kg s.m.).

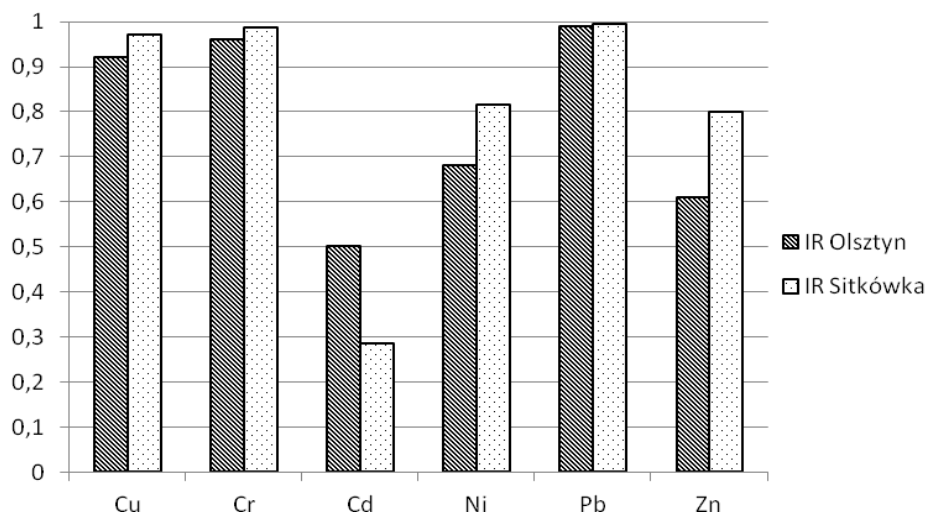
Średni udział procentowy badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni w Olsztynie przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIV (82,76%) > FIII (16,53%) > FII (0,36%) > FI (0,35%)
- dla Cr: FIV (91,96%) > FIII (7,07%) > FI (0,49%) > FII (0,48%)
- dla Cd: FII (42,6%) > FIV (36,0%) > FIII (14,7%) > FI (6,7%)
- dla Ni: FIV (50,3%) > FIII (28,5%) > FI (15,8%) > FII (5,4%)
- dla Pb: FIV (98,4%) > FIII (0,9%) > FII (0,6%) > FI (0,1%)
- dla Zn: FIII (65%) > FIV (23,1%) > FII (8,2%) > FI (3,7%)

Osady ściekowe z oczyszczalni ścieków w Sitkówe-Nowiny w porównaniu do osadów ściekowych z Olsztyna charakteryzowały się wyższymi wartościami wskaźników stabilności badanych metali ciężkich z wyjątkiem kadmu (rys. 3). Największą wartość wskaźnika stabilności stwierdzono dla ołowiu i chromu, odpowiednio 0,995 i 0,986 dla osadów ściekowych z oczyszczalni w Sitkówe-Nowiny oraz 0,989 i 0,960 dla osadów ściekowych z oczyszczalni w Olsztynie.



Wskaźnik stabilności kadmu dla osadów ściekowych z Olsztyna miał wartość 0,500, natomiast dla osadów ściekowych z Sitkówki-Nowiny - 0,285.



Rys. 3. Wskaźniki stabilności metali ciężkich badanych osadów ściekowych

Fig. 3. The indicators of heavy metals stability of sewage sludge

## Podsumowanie

Badane komunalne osady ściekowe spełniają aktualnie obowiązujące limity zawartości metali ciężkich, będące jednym z kryteriów decydujących o możliwości przyrodniczego, w tym rolniczego, wykorzystania osadów.

Wartość sumaryczna zawartości pierwiastka w osadach ściekowych nie opisuje jego potencjalnej toksyczności na środowisko glebowo-wodne. Istotna jest jego forma występowania. Zastosowanie analizy specjacyjnej metali ciężkich pozwoliło na procentowe określenie zawartości form rozpuszczalnych w wodzie w stosunku do sumarycznej zawartości oraz obliczenie wskaźnika stabilności poszczególnych metali.

Wyniki badań ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych. Były to metale związane z glinokrzemianami oraz ich siarczki i trwałe połączenia metaloorganiczne. Dla osadów ściekowych pochodzących z obu oczyszczalni ścieków komunalnych najmniej mobilne były ołów, następnie chrom i miedź, natomiast największą mobilnością wykazał się kadm.

## Podziękowania

*Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki na podstawie decyzji nr DEC-2011/03/D/ST8/04984.*

## Literatura

- [1] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014, Uchwała Nr 217 Rady Ministrów, z dnia 24 grudnia 2010 r., Monitor Polski, nr 101, poz. 1183.
- [2] Ustawa o odpadach, DzU 2013, poz. 21.
- [3] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, DzU 2010, Nr 137, poz. 924.
- [4] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, DzU 2013, poz. 38.
- [5] 40 CFR Part 257, 403, 503, Standards for the use or disposal sewage sludge, <http://water.epa.gov>
- [6] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 roku w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, DzU 2008, Nr 119, poz. 765.
- [7] Council Directive of 12 June 1986, on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, 86/278/EEC.
- [8] Working document: sludge and biowaste, 21 September 2010, Brussels.
- [9] Weiner R.F., Matthews R.A., Environmental Engineering, Elsevier Science, Burlington 2003.
- [10] Werther J., Ogada T., Sewage sludge combustion, Progress in Energy and Combustion Science 1999, 25, 55-116.
- [11] Fytli D., Zabaniotou A., Utilization of sewage sludge in UE application of old and new methods - A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 2008, 12, 116-140.
- [12] Ryu H.W., Moon H.S., Lee E.Y., Cho K.S., Choi H., Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans*, MET Journal of Environmental Quality 2003, 32, 751-759.
- [13] Dahlin C.L., Williamson C.A., Collins W.K., Dahlin D.C., Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils, Environmental Forensics 2002, 3, 191-201.
- [14] De la Guardia M., Morales-Rubio A., Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge, Trends in Analytical Chemistry 1996, 15, 8, 311-318.
- [15] Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi, Inżynieria i Ochrona Środowiska 2012, 15, 2, 169-180.
- [16] Latosińska J., Gawdzik J., The effect of incineration temperatures on mobility of heavy metals in sewage sludge ash, Environment Protection Engineering 2012, 3, 38, 31-44.
- [17] Fuentes A., Lloréns M., Saéz J., Aguilar M.I., Ortuño J.F., Meseguer V.F., Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals, Bioresource Technology 2008, 99, 517-525.
- [18] Siepak J., Kierunki i tendencje rozwoju współczesnej analityki próbek środowiskowych, Materiały VI Konferencji Naukowej Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, Koszalin - Ustronie Morskie 2003, 55-78.
- [19] Ming C., Xiao-Ming L., Qi Y., Guang-Ming Z., Ying Z., De-Xiang L., Jing-Jin L., Jing-Mei H., Liang G., Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China, Journal of Hazardous Materials 2008, 160, 324-329.
- [20] Gawdzik J., Gawdzik B., Mobility of heavy metals in municipal sewage sludge from different throughput sewage treatment plant, Polish Journal of Environmental Studies 2012, 21, 6, 1603-1611.
- [21] PN-EN ISO 5667-13:2004. Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody.

- [22] Materiały informacyjne Wodociągów Kieleckich, Oczyszczalnia ścieków w Sitkówce-Nowiny, materiały niepublikowane.
- [23] Projekt 2004/PL/16/C/PE/009 Informacje ogólne, [www.sitkowka.wod-kiel.com.pl](http://www.sitkowka.wod-kiel.com.pl)
- [24] Materiały informacyjne oczyszczalni ścieków w Olsztynie, materiały niepublikowane, 2013.
- [25] Gusiatin Z., Kulikowska D., Przemiany substancji humusowych, azotu oraz form metali ciężkich w osadach ściekowych kompostowanych w mieszaninie z odpadami lignocelulozowymi, *Inżynieria Ekologiczna* 2012, 28, 82-93.
- [26] Chen M., Li X., Yang Q., Zeng G., Zhang Y., Liao D., Liu J., Hu J., Guo L., Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changasha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 160, 324-329.
- [27] Gawdzik J., Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15, 1, 5-15.

### The Analysis of Heavy Metals Mobility from Sewage Sludge from Wastewater Treatment Plants in Olsztyn and Sitkówka-Nowiny

In Poland, overall amount of municipal sewage sludge is constantly growing. One of the reasons of this situation is development of the infrastructure in the area of municipal sewage drainage and treatment. Sewage sludge produced in sewage treatment plants demonstrates high fertilizing values and can be used in agriculture as an organic fertilizer on condition that the content of micropollutants does not cause any negative effects on the water-soil environment. Sewage sludge from sewage treatment plants, particularly in urban agglomerations, can be characterized by an increased content of heavy metals. In that case, the agricultural utilization of sewage sludge is impossible. The total value of chemical element content in sewage sludge does not describe its potential toxicity for the water-soil environment. What is important is its form of occurrence. The determination of a chemical form of a studied substance occurring in the environment is performed on the basis of speciation. The method of obtaining samples for speciation tests of metals is the sequential extraction. The most popular procedure in the case of the analysis of municipal sewage sludge is the one suggested by the European Community Bureau of Reference (BCR). The subject of presented research was the evaluation of the mobility of heavy metals from municipal sewage sludge from sewage treatment plants in Olsztyn and Sitkówka-Nowiny near Kielce. The BCR speciation analysis method was used for the evaluation of the mobility of heavy metals from sewage sludge. The concentration of heavy metals in studied sewage sludge was marked in the Perkin-Elmer Optima 8000 ICP-OES spectrophotometer. The BCR speciation analysis demonstrated the presence of heavy metals in all fractions for studied sewage sludge. The dominant forms of occurrence of the analysed heavy metals were metalorganic compounds and aluminosilicates (Fraction IV). The levels of heavy metal content in studied sewage sludge did not exceed admissible Polish limits for sludge intended for the agricultural utilization. The stability indicators were marked for heavy metals. It was discovered that in the case of cadmium the studied sewage sludge was characterized by the lowest value of the metal stability indicator. The highest value of the stability indicator was found for lead, chrome and copper for both studied materials.

**Keywords:** sewage sludge, heavy metals, mobility