JAROSŁAW GAWDZIK[1],
JOLANTA LATOSIŃSKA[2]

Kielce University of Technology
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7
25-314 Kielce, Poland
[1] e-mail: jgawdzik@tu.kielce.pl
[2] e-mail: jlatosin@tu.kielce.pl

SPECIATION OF HEAVY METALS IN MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE FROM THE THREE SEWAGE TREATMENT PLANTS

Abstract

The mobility of heavy metal on sludge from three municipal sewage treatment plants are presented in this article. Heavy metals were present mainly in the immobile sludge fractions. The capacities of the plants did not show any explicit influence on the forms of the heavy metals present. The copper forms in sewage sludge are characteristic feature of this chemical element. The per cent contributions of zinc, lead, cadmium, nickel and chromium in the BCR fractions did not depend significantly on the method of sludge stabilisation.

Keywords: speciation, heavy metals, sewage sludge BCR

1. Introduction

In Poland, similar to other European Union countries, there is increase in the amount of municipal sewage sludge produced [1, 2]. One of the reasons is the intensification of the quality requirements for sewage sludge drained to lakes, rivers and etc. [3].

The content of organic substances, nutrients (N, P, K) and microelements predisposes sewage sludge to its environmental usage [4, 5]. Except for desirable constituents, essential for the agricultural usage, sewage sludge consists of toxic substances, including heavy metals.

The presence of heavy metals in sewage sludge, especially their high concentration, is caused by industrial sewage (e.g. tannery, enamel and metallurgic wastes) in an overall mass of urban sewage [6]. Moreover, they originate from domestic sewage, surface flushing and the corrosion of sewerage pipes [7]. Heavy metals are present in sewage sludge in the following states: dissolved, precipitated, co-precipitated with metal oxides, adsorbed or associated on particles of biological remains. They may appear as oxides, hydroxides, sulphides, sulphates, phosphates, silicates, organic combinations in the shape of humic groups and compounds with polysaccharides [7, 8].

The highest contribution of heavy metals is present in fermented, dehydrated sludge which is connected with the concentration of the raw sludge solid mass in the process of fermentation [9]. The content of heavy metals in sludge generally equals 0.5 – 2.0% of dry mass. It can reach up to 4% of dry mass [10].

While trace amounts of heavy metals are essential for plants and animals to live, not only are they toxic in high concentrations and carcinogenic, but they also bioaccumulate in living organisms [11].

The limits of heavy metals are governed by the Ordinance of the Minister of Environment (Table 1), in accordance with the Council Directive 86/278/EEC. The present regulations and proposed changes for 2015 and 2025 (ENV/E.3/LM) (Table 1), refer to the total content of lead, cadmium, mercury, nickel, zinc, copper and chromium.

Because the bioavailability and toxicity of heavy metals depend on their forms of occurrence (Table 2), this generalization, however, is not used for gaining information about the potential danger of heavy metals emission to the soil-water environment,

Table 1. Admissible fractions of heavy metals in municipal sewage sludge designed for the environmental usage in accordance with valid standards and planned changes.

Metal	Admissible fractions of heavy metals in sewage sludge designed for the usage [mg/kg d.m.]					
	in agriculture			The Ordinance of the Minister of Environment, Journal of Laws No. 134, point 1140, 2002 [14]		
	1986/278/EEC – valid [13]	ENV/E.3/LM – suggested changes [12]		in agriculture and in land reclamation for agriculture	in land reclamation for other purposes	In adaptation of lands for particular needs*
		year 2015	year 2025			
Pb	750-1200	500	200	500	1 000	1500
Cd	20-40	5	2	10	25	50
Hg	16-25	5	2	5	10	25
Ni	300-400	200	100	100	200	500
Zn	2500-4000	2000	1500	2500	3500	5000
Cu	1000-1750	800	600	800	1200	2000
Cr	–	800	600	500	1000	2500

* based on waste disposal plans, land development plans or decisions on the conditions and the land development, for cultivation of compost plants, for cultivation of plants which are not designed for consumption and fodder production.

Table 2. The relation between fraction of heavy metals and eco-toxicity and bioavailability [15].

Fraction of heavy metals	Eco-toxicity	Bioavailability
Acid soluble/ exchangeable fraction I; reducible fraction II	Direct toxicity	Direct effect fraction
Oxidizable fraction III	Potential toxicity	Potential effect fraction
Residual fraction IV	No toxicity	Stable fraction

2. Materials and Methods

2.1. Sample collection and pre-treatment

The tests were conducted on municipal sewage sludge collected (in accordance with PN-EN ISO 5667-13:2004) from three municipal sewage treatment plants located in central Poland.

2.2. The sequential extraction

The tests were conducted according to the four-step BCR sequential extraction [10, 17] introducing a change in the method of residual fraction mineralization, i.e. aqua regia was used in the process of mineralization [18].

Step one: acid soluble/exchangeable fraction (FI)

The 2-gram sample of sewage sludge was placed in a 100 cm^3 test-tube to centrifuge. Next, 40 cm^3 of 0.11-molar acetic acid solution was added. The sample was shaken for 16 h in a room temperature. The extract was separated from sewage sludge through centrifugation (4000 rpm). The content of soluble metals in water was marked in the liquid.

Step two: reducible fraction (FII)

Sewage sludge was washed in 20 cm^3 of distilled water (shaken and centrifuged). Subsequently, 40 cm^3 of 0.1-molar hydroxylamine hydrochloride solution of pH = 2 was added to the sewage sludge. Nitric acid was used for the correction of pH value. The procedure was the same as in step one (shaken and centrifuged). Fraction II metals were marked in the liquid.

Step three: oxidation fraction (FIII)

Sewage sludge was carried over quantitatively to quartz evaporating dishes and 10 cm^3 of 30% hydrogen peroxide was added. The content of evaporating dishes was heated in a water bath in the temperature of 85°C within one hour. The process was repeated with the addition of 10 cm^3 of 8.8-molar hydrogen peroxide solution to the sewage sludge. After drying, the sewage sludge sample was carried over to test-tubes for centrifuge, and then 50 cm^3 of ammonium acetate solution (1 mol/dm^3, pH = 2; nitric acid was used for the correction of pH value) was added. The sample was shaken for 16 h, and afterwards sewage sludge was separated from the extract. Fraction III metals were marked in the solution.

Step four: residual fraction (FIV)

Sludge was washed and dried to solid state. The mineralization of the residual fraction was conducted with the contribution of aqua regia. 30 cm^3 of concentrated HCl and 10 cm^3 of concentrated HNO_3 were added carefully to the 300 cm^3 conical flask

with 0.5 g of sludge. The conical flask was heated within 30 min, and subsequently evaporated to dryness. After cooling, 25 cm^3 of HCl (1+5) were added. Sewage sludge was dissolved, carried over to a metal measuring flask and topped up with 50 cm^3 of distilled water. Afterwards, the sample was mixed and strained to a dry dish. In the filtrate, the metal forms IV were marked.

The content of heavy metals in the obtained extracts was marked in accordance with ISO 9001:2000 using Perkin-Elmer 3100 FAAS-BG atomic absorption spectrophotometer (impact bead). Every marking was repeated four times.

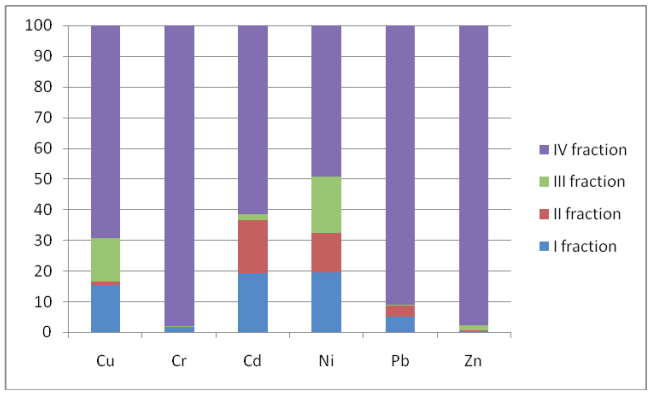

Fig. 1. Speciation of heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plant in Jędrzejów (S1)

3. Results and discussion

The results of heavy metal speciation in sewage sludge are presented in Figures 1-3 and in Table 3.

The levels of heavy metals in S1, S2 and S3 sewage sludge did not exceed the admissible limits valid in Poland for sludge designed for environmental usage, including the agricultural usage (Table 1). S1, S2 and S3 sludge can be used in agriculture and/or process of land reclamation for other than agricultural purposes.

All kinds of tested sewage sludge had a very small amount of mobile chromium fractions (fractions I-II) compared to immobile ones (fraction III-IV), i.e. below 2% (Fig. 1-3).

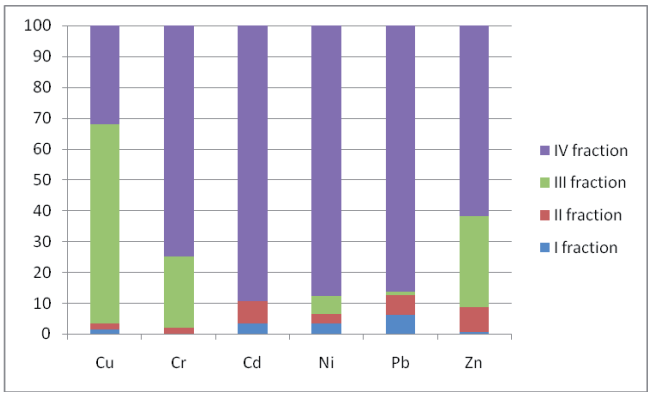

Fig. 2. Speciation of heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plant in Małogoszcz (S2)

Table 3. Statistical results* of each fraction of heavy metals in samples of sewage sludge.

Speciation	Heavy metals [mg/kg d.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Jędrzejów (S1)						
Fraction I	16.3±0.1	1.4±0.1	1.1±0.1	1.9±0.1	5.0±0.1	4.0±0.1
Fraction II	1.4±0.1	0.2±0.1	1.0±0.1	1.3±0.1	3.6±0.1	3.9±0.1
Fraction III	15.1±0.1	0.1±0.1	0.1±0.1	1.8±0.1	0.4±0.1	20.5±0.1
Fraction IV	73.1±0.2	82.8±0.2	3.5±0.1	4.8±0.1	90.5±0.3	1208±0.7
ΣFI...IV	106.4±0.5	84.6±0.5	5.8±0.4	9.7±0.5	99.4±0.6	1237±1.0
Małogoszcz Zakurcze (S2)						
Fraction I	1.7±0.1	0.0±0.0	0.1±0.1	1.5±0.1	5.4±0.1	6.7±0.1
Fraction II	2.0±0.1	0.9±0.1	0.2±0.1	1.3±0.1	5.6±0.1	86.7±0.1
Fraction III	68.3±0.3	10.5±0.1	0.0±0.0	2.6±0.1	1.0±0.1	311.2±0.5
Fraction IV	34.0±0.3	33.8±0.2	2.5±0.2	38.0±0.2	75.6±0.4	656.3±0.5
ΣFI...IV	105.9±0.8	45.2±0.5	2.8±0.4	43.4±0.5	87.6±0.7	1061±1.2
Sobków (S3)						
Fraction I	1.5±0.1	0.3±0.1	0.0±0.0	2.0±0.1	5.7±0.1	111.6±0.3
Fraction II	1.0±0.1	0.0±0.0	0.2±0.1	1.4±0.1	4.6±0.1	215.2±0.3
Fraction III	79.5±0.4	11.2±0.1	1.0±0.1	2.7±0.1	4.3±0.1	556.6±0.5
Fraction IV	23.0±0.3	17.1±0.1	1.5±0.1	3.1±0.1	49.8±0.2	457.9±0.5
ΣFI...IV	105.0±0.9	28.6±0.3	2.8±0.3	9.2±0.4	64.4±0.5	1341±1.6

* results are expressed as the mean ±standard deviation

Copper bound with the organic matter (FIII) was present in sewage sludge in the amount of 14% up to 76%. As far as fraction (FIII) is concerned, copper is temporarily immobile. Its behaviour can vary according to the level of mineralization in the ground. The immobile fraction (FIV) of copper equalled from 22% up to 69% of the overall amount of copper.

A similar contribution of individual copper fraction in sewage sludge was obtained by [15]. Copper forms in sewage sludge are the characteristic feature of this chemical element.

For S1 and S3 sludge, lead was present exclusively in an immobile fraction FIV. According to [15], a high immobility of lead in sewage sludge results from the presence of lead (in sludge) in a form of indissoluble salts. Furthermore, the soil organic substance is a limiting factor of lead bioactivity in sewage sludge [19].

A different contribution of cadmium fractions was present in sludge, in which immobile FIV were predominant.

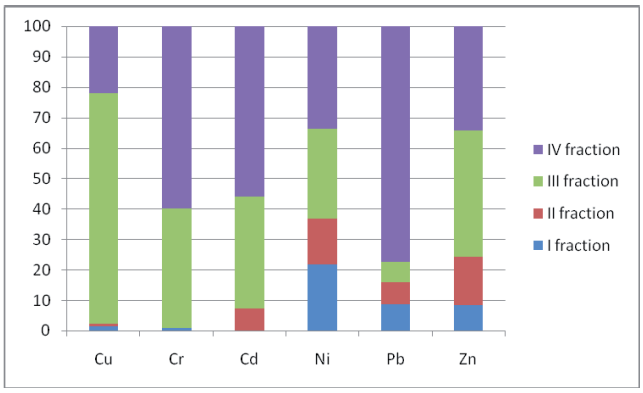

Fig. 3. Speciation of heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plant in Sobków (S3)

The content of zinc in tested sewage sludge was characterised of the most significant diversification (1061-1341 mg/kg d.m.). In S1, S2 and S3 sludge, the immobile fraction FIV (97.7; 61.9; 34.1%) had the highest contribution. The temporarily immobile fraction (FIII) had the highest contribution percentage in sludge S3 (up 41.5%).

4. Conclusions

- The total content of a chemical element in sludge is not equivalent to the possibility of its release to the soil-water environment.
- Its occurrence is significant.
- The analysis of heavy metal speciation allowed the percentage determination of the content of dissoluble forms in water as compared to the total content.
- This is helpful in estimation of heavy metal migration ability, from the sewage sludge to the soil-water environment.
- From the analysis of the results we may conclude, that contribution of mobile heavy metal fractions (fraction I and II) in sewage sludge is inconsiderable.
- The proposed changes of heavy metal limits in municipal sewage sludge designed for the environmental usage should include heavy metal forms.

References

[1] Fytili D., Zabaniotou A. (2008): *Utilization of sewage sludge in UE application of old and new methods – A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 12, pp. 116-140.
[2] Eurostat, http://ec.europa.eu.eurostat.
[3] Council Directive of 21 March 1991 concerning urban wastewater treatment, 91/271/EEC.
[4] Rogers H.R. (1996): *Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludge*, The Science of the Total Environment, 185, pp. 3-26.
[5] Wang M.J. (1997): *Land application of sewage sludge in China*, The Science of the Total Environment, 197, pp. 149-160.
[6] Weiner R.F., Matthews R.A.: *Environmental Engineering*, Elsevier Science, Burlington 2003
[7] Werther J., Ogada T. (1999): *Sewage sludge combustion*, Progress in Energy and Combustion Science, 25, pp. 55-116.
[8] De La Guardia M., Morales-Rubio A. (1996): Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 15, No 8, pp. 311-318.
[9] Alvarez E.A., Mochón M.C., Jiménze Sánchez J.C., Rodríguez M.T. (2002): *Heavy metal extractable forms in sludge form wastewater treatment plants*, Chemosphere, 47, pp. 765-775.
[10] Ryu H.W., Moon H.S., Lee E.Y., Cho K.S., Choi H. (2003): *Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by Acidithiobacillus thiooxidans MET*, Journal of Environmental Quality, 32, pp.751-759.
[11] Krogmann U., Boyles L.S., Bamka W.J., Chaiprapat S., Martel C. J. (1999): *Biosolids and sludge management*, Water Environ. Res., vol. 71, No 5, pp. 692-714.
[12] Working document on sludge. 3rd Draft – EC DG XI, ENV/E.3/LM, 2000.
[13] 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.

[14] The Ordinance of the Minister of Administration of 1.08.2001 on municipal sewage sludge, Journal of Laws No. 134, point 1140, 2002 (in Polish).
[15] Chen M., Li X., Yang Q., Zeng G., Zhang Y., Liao D., Liu J., Hu J., Guo L. (2008): *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*, 160, pp. 324-329.
[16] PN-EN ISO 5667-13:2004. The quality of water-Collection of samples-Part 13: Procedure guidelines concerning the collection of sludge samples from sewage treatment plants and water purification plants.
[17] Pitt R., Clark S., Field R. (1999): *Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices*, Urban Water, 1, pp. 217-236.
[18] EN ISO 15587:2002Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1: Aqua regia digestion
[19] Strawn D.G., Sparks D.L. (2000): *Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil*, Soil Sci. Am. J. 64, pp. 144-156.

Jarosław Gawdzik,
Jolanta Latosińska

Specjacja metali ciężkich z osadów ściekowych pochodzących z trzech oczyszczalni ścieków

1. Wstęp

W Polsce, podobnie jak w innych krajach Unii Europejskiej, ilość powstających osadów ściekowych wzrasta [1, 2]. Jednym z powodów tej sytuacji jest zaostrzenie wymogów w zakresie jakości ścieków odprowadzanych do wód odbiornika [3].

Zawartość substancji organicznych i składników pokarmowych w osadach ściekowych predysponuje je do wykorzystania przyrodniczego [4, 5]. Osady ściekowe poza pożądanymi składnikami w aspekcie rolniczego wykorzystania zawierają substancje toksyczne, w tym metale ciężkie.

Obecność metali ciężkich w osadach ściekowych, a zwłaszcza ich wysoka koncentracja, spowodowana jest udziałem ścieków przemysłowych w ogólnej ilości ścieków miejskich [6]. Metale ciężkie obecne w osadach ściekowych występują w formie: rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowanej lub zasocjowanej z resztkami biologicznymi. Mogą występować w postaci wodorotlenków, tlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi [7, 8].

Śladowe stężenia metali ciężkich, są niezbędne do życia roślin i zwierząt, natomiast w dużych ilościach są toksyczne i bioakumulują się w organizmach żywych [11]. Limity metali ciężkich w osadach ściekowych w aspekcie ich wykorzystania przyrodniczego określa Rozporządzenie Ministra Środowiska (tab. 1). Obowiązujące przepisy, podobnie jak planowane zmiany [12] (tab. 1), odnoszą się do całkowitej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, miedzi i chromu.

Biodostępność i toksyczności metali ciężkich zależy od formy ich występowania (tab. 2).

2. Materiał i metody

Analizę osadów ściekowych poprzedziło przygotowanie próbek. Zostały one uzyskane poprzez ekstrakcję sekwencyjną metodą BCR.

Ekstrakcja CH_3COOH – mająca na celu zidentyfikowanie i pomiar zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami (frakcja I).

Ekstrakcja $NH_2OH \cdot HCl$ – w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II).

Ekstrakcja H_2O_2/CH_3COONH_4 – w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (frakcja III).

Mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów (HCl, HF, HNO_3) – w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z krzemianami (frakcja IV).

Pobraną próbę osadów ściekowych zredukowano do masy 8 g i suszono w temperaturze 20°C w czasie

48 godzin. Następnie odważono 2 g osadów o uwodnieniu 80% i przeniesiono do probówki wirnikowej na 100 cm^3. Następnie dodano 40 cm^3 0,11-molowego roztworu kwasu octowego. Próbę wytrząsano 16 godzin w temperaturze pokojowej. Oddzielono ekstrakt od osadów poprzez wirowanie (4000 obr./min). W cieczy oznaczono zawartość metali rozpuszczalnych w wodzie. Osady przemyto 20 cm^3 wody destylowanej poprzez wytrząsanie i wirowanie. Następnie do osadów ściekowych dodano 40 cm^3 0,1-molowego roztworu chlorowodorku hydroksyloaminy o pH = 2. Do korekty pH wykorzystano kwas azotowy. Postępowano jak w poprzednim etapie (wytrząsano i wirowano). W cieczy oznaczono metale frakcji II, a osady przepłukano. Następnie osady ściekowe przeniesiono ilościowo do parownic kwarcowych i dodano 10 cm^3 30% nadtlenku wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano w łaźni wodnej w temp. 85°C w ciągu jednej godziny. Czynność powtórzono dodając do osadu 10 cm^3 8,8-molowego roztworu nadtlenku wodoru. Po wystudzeniu próby osady ściekowe przeniesiono do probówek wirnikowych, po czym dodano 50 cm^3 roztworu octanu amonu (1 mol/dm^3, pH = 2 po korekcie HNO_3). Wytrząsano próbę 16 godzin, a następnie oddzielono osady od ekstraktu. W roztworze oznaczono formy metali III. Osady przemyto i wysuszono do stałej masy. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono z udziałem wody królewskiej. Do kolby stożkowej o objętości 300 cm^3 zawierającej 0,5 g osadów dodano 30 cm^3 stęż. HCl i 10 cm^3 stęż. HNO_3. Zawartość kolby ogrzewano przez 30 minut, następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm^3 HCl (1+5), rozpuszczono osady i przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm^3 następnie wymieszano i przesączono zawartość kolby do suchego naczynia. W przesączu oznaczono formy metali IV. Zawartość metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach oznaczono wg ISO 9001:2000 na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 FAAS-BG.

3. Wyniki i dykusja

Stężenia metali ciężkich w badanych komunalnych osadach ściekowych nie przekroczyły dopuszczalnych wartości granicznych obowiązujących w Polsce dla osadów wykorzystywanych przyrodniczo, w tym rolniczo (tab. 1). Osady ściekowe S1, S2, S3 mogą być stosowane w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele inne niż rolne.

Badane komunalne osady ściekowe charakteryzowała bardzo mała ilość chromu mobilnego (frakcja I i II) w porównaniu do niemobilnego (frakcja III i IV).

Miedź we frakcji III była obecna w osadach ściekowych w ilości od 14% do 76%. Frakcja IV miedzi wynosiła od 22% do 69% całkowitej ilości miedzi.

Ołów w osadach S1 i S3 dominował we frakcji niemobilnej (frakcja IV). Materia organiczna obecna w osadach ściekowych jest czynnikiem limitującym bioaktywność ołowiu z osadów [19].

Natomiast dla kadmu dominującą formą we wszystkich badanych osadach ściekowych była niemobilna frakcja IV.

4. Wnioski

1. Całkowita zawartości pierwiastka w osadach ściekowych nie jest równoznaczna z możliwością jego uwolnienia do środowiska gruntowo-wodnego. Ważna jest forma występowania pierwiastka. Zastosowanie analizy specjacyjnej metali ciężkich pozwoliło na określenie zawartości formy nierozpuszczalnej w wodzie w odniesieniu do całkowitej zawartości metalu. Informacja ta jest pomocna w ocenie możliwości migracji metali ciężkich z osadów ściekowych do środowiska gruntowo-wodnego.
2. Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że udział metali ciężkich we frakcjach mobilnych (frakcja I i II) w badanych osadach ściekowych jest niewielki.
3. Projektowane zmiany limitów metali ciężkich w osadach ściekowych wykorzystywanych przyrodniczo powinny uwzględniać formy metali ciężkich.