

MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY

M44

Jarosław Gawdzik

**MOBILNOŚĆ
WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH
W OSADACH ŚCIEKOWYCH**

Kielce 2013

MONOGRAFIE, STUDIA, ROZPRAWY NR M44

Redaktor Naukowy serii

NAUKI TECHNICZNE – INŻYNIERIA ŚRODOWISKA

prof. dr hab. inż. Andrzej KULICZKOWSKI

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Michał BODZEK

prof. dr hab. inż. Maria WACŁAWEK

Redakcja językowa

Irena PRZEORSKA-IMIOŁEK

Redakcja techniczna

Irena PRZEORSKA-IMIOŁEK

Projekt okładki

Tadeusz UBERMAN

© Copyright by Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2013

Wszelkie prawa zastrzeżone. Żadna część tej pracy nie może być powielana czy rozpowszechniana w jakiegokolwiek formie, w jakiegokolwiek sposób: elektroniczny bądź mechaniczny, włącznie z fotokopiowaniem, nagrywaniem na taśmy lub przy użyciu innych systemów, bez pisemnej zgody wydawcy.

PL ISSN 1897-2691

Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej

25-314 Kielce, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7

tel./fax 41 34 24 581

e-mail: wydawca@tu.kielce.pl

www.tu.kielce.pl/organizacja/wydawnictwo

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Cel, materiały i metody badań	7
3. Regulacje prawne w zakresie gospodarki wodno-ściekowej	9
3.1. Charakterystyka ścieków	11
3.2. Charakterystyka ilościowa i jakościowa ścieków komunalnych	12
3.2.1. Wskaźniki zanieczyszczeń zawartych w ściekach	13
3.2.2. Ładunki zanieczyszczeń w ściekach miejskich	14
3.3. Cel i metody oczyszczania ścieków	14
3.4. Odbiornik ścieków oczyszczonych	15
4. Osady ściekowe	18
4.1. Definicja osadów ściekowych	18
4.2. Charakterystyka ilościowa osadów ściekowych	19
4.3. Charakterystyka jakościowa osadów ściekowych	20
4.4. Metody przetwarzania osadów ściekowych	22
4.4.1. Zagęszczanie	23
4.4.2. Kondycjonowanie	24
4.4.3. Stabilizacja	24
4.4.3.1. Biologiczna stabilizacja	24
4.4.3.2. Chemiczna stabilizacja	25
4.4.3.3. Termiczna stabilizacja	25
4.4.4. Odwadnianie	26
4.4.4.1. Naturalne odwadnianie	26
4.4.4.2. Mechaniczne odwadnianie	26
4.4.5. Higienizacja	27
4.4.6. Suszenie	27
4.5. Wymagania dotyczące osadów ściekowych pod względem zawartości metali ciężkich	27
4.6. Wykorzystanie osadów ściekowych	31
5. Metale ciężkie w środowisku człowieka	36
5.1. Źródła metali ciężkich	37
5.2. Toksyczność metali ciężkich	39
5.3. Charakterystyka wybranych metali ciężkich	39
5.3.1. Miedź	39
5.3.2. Chrom	40

5.3.3. Kadm	41
5.3.4. Nikiel	42
5.3.5. Ołów	43
5.3.6. Cynk	44
5.3.7. Rtęć	45
5.4. Występowanie metali ciężkich w ściekach i osadach ściekowych	46
5.5. Formy występowania metali ciężkich w ściekach i osadach ściekowych	46
5.6. Specjacja metali ciężkich	46
5.7. Zastosowanie analizy specjacyjnej	49
6. Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych	
w świetle analizy specjacyjnej	50
6.1. Wykorzystanie metod analizy specjacyjnej przy ocenie mobilności metali ciężkich	51
7. Obszar badań - oczyszczalnie ścieków komunalnych zlokalizowane na terenie centralnej Polski	56
7.1. Ogólna charakterystyka obiektów O1÷O23	56
7.2. Badania własne w zakresie mobilności metali ciężkich	61
7.3. Wyniki badań specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni O1÷O23	62
8. Ocena wpływu wybranych wielkości na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych	92
8.1. Wielkości oczyszczalni a mobilność metali ciężkich	95
8.2. Wpływ wykładnika aktywności jonów hydroniowych na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych	98
8.3. Wpływ straty prażenia na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych	99
8.4. Wpływ czynników wietrzeniowych na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych	102
8.5. Wpływ składu ścieków na mobilność metali ciężkich w badanych osadach ściekowych	107
9. Podsumowanie	111
Bibliografia	114
Załączniki	127
Streszczenie	141
Summary	143

Rozdział 1

Wprowadzenie

Metale ciężkie uważane są za nieodnawialne bogactwo naturalne [1]. Problem środowiskowy, który stwarzają, jest złożony. Z jednej strony mamy do czynienia ze znacznym ubytkiem rud, w skład których wchodzi metale, z drugiej zaś, występują one w coraz wyższych stężeniach w żywych organizmach i środowisku, w którym bytują organizmy [2]. Metale ciężkie odgrywają istotną rolę w metabolizmie mikroorganizmów, np.: biorąc udział w regulacji procesów biochemicznych, stabilizowaniu struktur komórkowych czy katalizie enzymatycznej [3].

Dynamiczny rozwój przemysłu i komunikacji oraz nieracjonalne stosowanie w rolnictwie środków ochrony roślin, osadów ściekowych oraz odpadów do odkwaszania gleb, przyczyniają się do nadmiernego nagromadzenia pierwiastków śladowych w glebach i roślinach, co stanowi zagrożenie dla zwierząt i człowieka [4]. Metale ciężkie przechodząc do środowiska oddziałują na wszystkie ogniwa łańcucha pokarmowego, począwszy od mikroorganizmów, przez rośliny i zwierzęta, a kończąc na człowieku. W związku z tym kumulacja metali w gruncie jest szczególnie niebezpieczna. Metale ciężkie stanowią więc istotne zagrożenie dla jakości produktów rolnych. Pierwiastki mające zdolność do kumulacji w tkankach zwierzęcych można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Pierwsza grupa zawiera: kadm, rtęć i ołów, które to pierwiastki charakteryzują się wysoką toksycznością dla ludzi i zwierząt, natomiast mniejszą – dla wzrostu i rozwoju roślin. Do drugiej grupy pierwiastków można zaliczyć miedź, cynk i nikiel. Metale drugiej grupy, w nadmiarze są bardziej szkodliwe dla roślin niż dla organizmów zwierzęcych i człowieka [5]. Podwyższona zawartość metali ciężkich może wpływać szkodliwie na właściwości biologiczne gleby, działać toksycznie na rośliny oraz powodować zmiany w łańcuchu pokarmowym, jak również prowadzić do skażenia wód gruntowych. Po przekroczeniu dopuszczalnego poziomu zawartości metale ciężkie zmniejszają żyzność gleby, działają inhibicyjnie na aktywność enzymatyczną gleby, a także zmieniają stan zakwaszenia gleby. Rośliny, zwierzęta i ludzie niejednakowo reagują na poszczególne metale ciężkie [3]. Mechanizmy szkodliwego oddziaływania metali ciężkich na organizmy żywe są zróżnicowane. Mogą one blokować układy enzymatyczne prowadząc do zmian fizjologicznych, a w skrajnych przypadkach do obumierania tkanek i komórek. W wyniku blokowania reduktazy azotanowej może dochodzić do gromadzenia się azotanów (V) w roślinach, co jest szczególnie niebezpieczne dla ludzi i zwierząt. Naturalna zawartość metali ciężkich w glebach na ogół nie stanowi zagrożenia dla roślin, zwierząt czy człowieka [2]. Jednakże, wskutek uprzemysłowienia i upowszechnienia zdobyczy cywilizacji powierzchnia gleb o naturalnej zawartości metali ciężkich systematycznie się kur-

czy. Brak wiedzy o naturalnej zawartości metali ciężkich w środowisku jest często powodem znacznych uproszczeń w ocenie i interpretacji przyczyn zanieczyszczeń metalami ciężkimi.

Obecność metali ciężkich w osadach ściekowych jest często wynikiem ich nadmiernej koncentracji w ściekach przemysłowych (np. Mesko S.A.). Ponadto źródłem metali ciężkich są ścieki bytowe oraz spływy powierzchniowe. Metale występują w ściekach także w następstwie korozji przewodów kanalizacyjnych. W osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowane lub zasocjowane na cząstkach resztek biologicznych. Mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków kompleksowych z cukrami złożonymi.

Obowiązujące przepisy prawa [6], podobnie jak projektowane zmiany [7] od roku 2015 i 2025, dotyczą sumarycznej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, miedzi oraz chromu. Uogólnienie to nie służy jednak pozyskaniu informacji o potencjalnym zagrożeniu środowiska gruntowo-wodnego imisją metali ciężkich, gdyż biodostępność i toksyczność metali ciężkich zależy od ich formy występowania.

Wiodącą metodą specjacji metali ciężkich jest ekstrakcja sekwencyjna, która polega na ługowaniu z próbki różnych form metali przy pomocy specjalnych procedur. Istnieje kilka sposobów przeprowadzania tego procesu różniących się od siebie rodzajem użytych odczynników, czasem reakcji czy też temperaturą dodawanych ekstrahentów. Optymalną metodą ekstrakcji w przypadku badania osadów ściekowych jest opracowana przez European Community Bureau of Reference procedura BCR. Zaliczana do nowoczesnych technik analitycznych, metoda BCR umożliwia precyzyjne określenie stężenia form mobilnych metali ciężkich, które migrują z osadu do nawożonej gleby bądź rekultywowanego gruntu. Wiedza ta ma istotne znaczenie z punktu widzenia oceny ryzyka skażenia. Uzasadnione jest również oznaczenie niemobilnych form metali ciężkich, nie mających istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym (w określonych warunkach środowiskowych). Podstawową trudnością przy porównaniu wyników pochodzących z różnych badań jest różnorodność stosowanych analityk ekstrakcji metali ciężkich z gleby i osadów. W literaturze [8] podano metodyki opracowane na podstawie wieloletnich doświadczeń, które są zalecane przy badaniu zawartości metali ciężkich w glebach i osadach w krajach UE.

Rozdział 2

Cel, materiały i metody badań

Celem przeprowadzonych badań była ocena mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków, różniących się przepustowością i sposobem stabilizacji osadów ściekowych. Do badań wykorzystano ustabilizowane osady ściekowe pobrane zgodnie z PN-EN ISO 5667-13:2004 z 23 komunalnych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w centralnej Polsce (tab. 2.1). W celu określenia mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych O1÷O23 zastosowano metodę ekstrakcji sekwencyjnej BCR (str. 51).

Tabela 2.1. Osady ściekowe pobrane z wytypowanych oczyszczalni ścieków komunalnych zlokalizowanych na terenie centralnej Polski

Oznaczenie próby	Nazwa miejscowości	Typ oczyszczalni ścieków	RLM ¹⁾	Forma przeróbki osadu	Sposób wykorzystania osadów
O1	Gnojno	Mechaniczno-biologiczna	850	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów bezglebowych
O2	Pacanów	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	1400	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów na cele rolne
O3	Barcza	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	1444	Tlenowa stabilizacja osadów	Warstwy izolacyjne na składowisku
O4	Kostomłoty-Laskowa	Mechaniczno-biologiczna SBR	3333	Odwadnianie na prasie	Warstwy izolacyjne na składowisku
O5	Bartków	Mechaniczno-biologiczna	3496	Odwadnianie	Warstwy izolacyjne na składowisku
O6	Sobków	Mechaniczno-biologiczna SBR	3725	System Draimad	Warstwy izolacyjne na składowisku
O7	Daleszyce	Mechaniczno-biologiczna SBR	5000	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów bezglebowych
O8	Strawczyn	Mechaniczno-biologiczna	6770	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów bezglebowych
O9	Małogoszcz-Zakurcze	Mechaniczno-biologiczna	8000	Tlenowa stabilizacja osadów	Unieszkodliwianie termiczne
O10	Cedzyna	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	9466	Tlenowa stabilizacja osadów	Warstwy izolacyjne na składowisku
O11	Mniów	Mechaniczno-biologiczna COMA-TEC	9550	Tlenowa stabilizacja osadów	Warstwy izolacyjne na składowisku
O12	Ożarów	Mechaniczno-biologiczna	9660	Odwadnianie na prasie taśmowej	Warstwy izolacyjne na składowisku

cd. tabeli 2.1

Oznaczenie próby	Nazwa miejscowości	Typ oczyszczalni ścieków	RLM ^{*)}	Forma przeróbki osadu	Sposób wykorzystania osadów
O13	Opatów	Mechaniczno-biologiczna	15240	Fermentacja w WKFo	Rekultywacja gruntów na cele rolne
O14	Kornica	Mechaniczno-biologiczna	21594	Fermentacja Imhoff	Warstwy izolacyjne na składowisku
O15	Busko-Siesławice	Mechaniczno-biologiczna PUB	26444	Tlenowa stabilizacja osadów	Stosowane do rekultywacji terenów
O16	Sandomierz	Mechaniczno-biologiczna	29550	Tlenowa stabilizacja osadów	Uprawa roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
O17	Włoszczowa	Mechaniczno-biologiczna UCT	38522	Odwadnianie i higienizacja	Stosowane do rekultywacji terenów
O18	Pińczów	Mechaniczno-biologiczna hybrydowa	45000	Fermentacja Imhoff	Rekultywacja gruntów
O19	Jędrzejów	Mechaniczno-biologiczna PUB	48272	Wapnowanie	Uprawa roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
O20	Skarżysko-Kamienna	Mechaniczno-biologiczna hybrydowa	59500	Fermentacja w WKF _z	Warstwy izolacyjne na składowisku
O21	Ostrowiec Św.	Mechaniczno-biologiczna	87150	Fermentacja w WKF	Rekultywacja gruntów na cele rolne
O22	Starachowice	Mechaniczno-biologiczna	95000	Fermentacja w WKF	Uprawa roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
O23	Sitkówka-Nowiny	Mechaniczno-biologiczna PUB	172569	Fermentacja w WKF _z	Rekultywacja gruntów na cele nierolne, unieszkodliwianie termiczne

*) Równoważna Liczba Mieszkańców

Rozdział 3

Regulacje prawne w zakresie gospodarki wodno-ściekowej

Gospodarka wodno-ściekowa obejmuje zagadnienia dotyczące zasobów wodnych, sporządzania bilansów, ujmowania, uzdatniania i dystrybucji wody oraz odprowadzania i unieszkodliwiania ścieków wraz z zagospodarowaniem osadów. Jest ona nieodłącznym elementem życia i rozwoju współczesnego społeczeństwa. Gospodarka ściekami stanowi część gospodarki wodno-ściekowej, w której przedmiotem różnorodnych działań są ścieki. Zakres tej gospodarki dotyczy zorganizowanego odbioru ścieków poprzez instalacje kanalizacyjne w budynkach mieszkalnych, gospodarczych i w obiektach przemysłowych oraz ich transportowanie poprzez sieci kanałów do oczyszczalni ścieków, gdzie poddawane są procesom oczyszczania, a następnie odprowadzane do odbiorników ścieków. Gospodarka wodą jest jedną z podstawowych dziedzin gospodarki narodowej. Istotą jej działania jest reglamentacja rozdziału zasobów naturalnych wód płynących, stojących i podziemnych na potrzeby społeczne i gospodarcze według zasady zrównoważonego rozwoju.

Poniżej zamieszczono listę krajowych aktów prawnych, które nawiązują do gospodarki wodno-ściekowej i łączą się z zapisami Krajowego Programu Oczyszczania Ścieków Komunalnych.

❖ Ustawy [9–15]:

- Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. Prawo budowlane (Dz.U. Nr 89, poz. 414 z późniejszymi zmianami),
- Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (Dz.U. Nr 115, poz. 1229 z późniejszymi zmianami),
- Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. Nr 0, poz. 21),
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz.U. Nr 62, poz. 627 z późniejszymi zmianami),
- Ustawa z dnia 27 marca 2003 r. o planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym (Dz.U. Nr 80, poz. 717 z późniejszymi zmianami),
- Ustawa z dnia 22 kwietnia 2005 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzeniu ścieków (Dz.U. Nr 85, poz. 729 z późniejszymi zmianami),
- Ustawa z dnia 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz ocenach oddziaływania na środowisko (Dz.U. Nr 199, poz. 1227).

❖ Rozporządzenia [6, 16–27]:

- rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. Nr 112, poz. 1206),
- rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów (Dz.U. Nr 37, poz. 2339 z późniejszymi zmianami),
- rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. Nr 75, poz. 690),
- rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2002 r. w sprawie śródlądowych wód powierzchniowych lub ich części stanowiących własność publiczną (Dz.U. Nr 16, poz. 149),
- rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (Dz.U. Nr 61, poz. 549),
- rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 kwietnia 2003 r. w sprawie sporządzania planów gospodarki odpadami (Dz.U. Nr 66, poz. 620, z późniejszymi zmianami),
- rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 7 kwietnia 2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. Nr 109, poz. 1156),
- rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. Nr 136, poz. 964),
- rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. Nr 137, poz. 984),
- rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 12 czerwca 2007 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczenia odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz.U. Nr 121, poz. 832),
- rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. Nr 27, poz. 169),
- rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. Nr 137, poz. 924),
- rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010 r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko (Dz.U. Nr 213, poz. 1397).

3.1. Charakterystyka ścieków

Zgodnie z art. 3 ustawy Prawo ochrony środowiska [10] i art. 9 ustawy Prawo wodne [13] pod pojęciem ścieków należy rozumieć:

- a) wody zużyte na cele bytowe lub gospodarcze,
- b) ciekłe odchody zwierzęce, z wyłączeniem gnojowicy i gnojówki przeznaczonych do rolniczego wykorzystania w sposób i na zasadach określonych w przepisach o nawozach i nawożeniu,
- c) wody opadowe lub roztopowe, ujęte w systemy kanalizacyjne, pochodzące z powierzchni zanieczyszczonych, w tym z centrów miast, terenów przemysłowych i składowych, baz transportowych oraz dróg i parkingów o trwałej nawierzchni,
- d) wody odciekowe ze składowisk odpadów, wykorzystane solanki, wody lecznicze i termalne,
- e) wody pochodzące z odwadniania zakładów górniczych, z wyjątkiem wód wprowadzanych do górotworu, jeżeli rodzaje i ilość substancji zawartych w wodzie wprowadzanej do górotworu są tożsame z rodzajami i ilością zawartymi w pobranej wodzie,
- f) wody wykorzystywane, odprowadzane z obiektów chowu lub hodowli ryb łososiowatych,
- g) wody wykorzystywane, odprowadzane z obiektów chowu lub hodowli ryb innych niż łososiowate albo innych organizmów wodnych, o ile produkcja tych ryb lub organizmów, rozumiana jako średnioroczny przyrost masy tych ryb lub organizmów w poszczególnych latach cyklu produkcyjnego, przekracza 1500 kg z 1 ha powierzchni użytkowej stawów rybnych tego obiektu w jednym roku danego cyklu.

Uwzględniając różnice w pochodzeniu i charakterze wód zużytych, ścieki dzieli się na następujące grupy [28, 29]:

- a) ścieki bytowo-gospodarcze – wody zużyte na zaspakajanie potrzeb higieniczno-sanitarnych i bytowych ludzi, powstające w gospodarstwach domowych, obiektach użyteczności publicznej i zakładach pracy,
- b) ścieki przemysłowe – powstające w wyniku procesów produkcyjnych różnych gałęzi przemysłu oraz usług,
- c) wody infiltracyjne i przypadkowe – przenikające do kanałów przez nieszczelne połączenia rur lub ścianki rur; zaliczyć należy tu również wody opadowe przedostające się przez otwory włączowe do studzienek kanalizacyjnych, a także wody opadowe niewłaściwie odprowadzane z rur spustowych i wpustów podwórzowych do kanalizacji bytowo-gospodarczej i przemysłowej; obecność tych wód powoduje rozcieńczenie ścieków,
- d) ścieki opadowe – spływające podczas opadów z powierzchni terenów skanalizowanych, zwłaszcza z ulic, placów i dachów; do grupy tej zalicza się również spływy z powierzchni terenu powstające przy topnieniu śniegu, polewaniu i myciu ulic, itp.

Ścieki będące mieszaniną wód zużytych w gospodarstwach domowych, w drobnych zakładach przemysłowych oraz wód infiltracyjnych noszą nazwę ścieków komunalnych. W kanalizacji ogólnospławnej ścieki miejskie zawierają także wody opadowe [28].

3.2. Charakterystyka ilościowa i jakościowa ścieków komunalnych

Na ilość ścieków komunalnych dopływających do oczyszczalni wpływa przede wszystkim dobowe zużycie wody przez jednego mieszkańca i liczba mieszkańców w zlewni. W państwach uprzemysłowionych jednostkowe zużycie wody przez mieszkańca wynosi $120\div 175 \text{ dm}^3/\text{M}/\text{d}$.

W miastach polskich w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego stulecia jednostkowe zużycie wody wynosiło $200\div 250 \text{ dm}^3/\text{M}/\text{d}$. Jednak wraz ze wzrostem kosztów za dostawę wody, odbiór i oczyszczanie ścieków, a także w związku z wyposażeniem mieszkań w wodomierze nastąpił spadek jednostkowego zużycia wody. Obecnie waha się ono w granicach ok. $110\div 140 \text{ dm}^3/\text{M}/\text{d}$ na terenach miejskich i $60\div 100 \text{ dm}^3/\text{M}/\text{d}$ na terenach wiejskich [30].

Substancje mogące występować w ściekach to [31–34]:

- a) związki organiczne – są to związki podatne na biologiczny rozkład, występujące w postaci rozpuszczonej; ich duża zawartość w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do odbiorników wodnych wpływa na pogorszenie warunków tlenowych;
- b) związki refrakcyjne – które w niewielkim stopniu, bądź wcale, nie ulegają rozkładowi w procesach biologicznego oczyszczania. Są substancjami wysoce szkodliwymi i niepożądanymi w wodach, w większości ulegają bioakumulacji, migrują w łańcuchu troficznym, wykazując toksyczność w stosunku do zwierząt i roślin; zaliczamy do nich metale ciężkie, pestycydy, herbicydy, jak również trudno rozkładalne związki organiczne;
- c) związki nieorganiczne – z których wiele jest silnie toksycznych, chociaż niektóre w niewielkich ilościach stanowią cenne mikroelementy; należą do nich: metale i niemetal (przewodniki ciepła), kwasy (tlenowe i beztlenowe), wodorotlenki, zasady, tlenki, nadrtlenki, sole, wodorki (metali i niemetal);
- d) zanieczyszczenia biologiczne – to głównie wirusy i enterowirusy (*Echo*, *Polio*, *Coxsackie*), bakterie (*Salmonella*, *Shigella*, *Vibrio*), pierwotniaki (*Giardia*, *Lambliia*, *Cryptosporidium*) i robaki (przywry, glista ludzka), zanieczyszczenia te muszą być usuwane ze ścieków gdyż przenoszą drogą wodną groźne choroby, takie jak: zapalenie wątroby typu A, zapalenie opon mózgowych, zapalenie mięśnia sercowego i inne;
- e) zanieczyszczenia biogenne – należą do nich: azot amonowy, azot azotanowy, azot ogólny i fosfor ogólny, przyczyniają się do wtórnego zanieczyszczenia wód powierzchniowych, powodując ich eutrofizację – zakwit glonów,

czyli ostre pogorszenie się wskaźników organoleptycznych wody, tj. przezroczystości, barwy, smaku i zapachu oraz deficyt tlenu.

3.2.1. Wskaźniki zanieczyszczeń zawartych w ściekach

Istotnym narzędziem kontroli skuteczności oczyszczania ścieków są badania wskaźników fizyczno-chemicznych, dzięki którym można określić skład ścieków surowych i oczyszczonych. Badania prowadzone są pod kątem poszczególnych parametrów [33, 35]:

- a) odczyn (pH) – wskaźnik określający prawidłowość przebiegu procesu oczyszczania ścieków, w ściekach bytowych odczyn pH waha się w granicach od 6,6 do 8,0, a w ściekach przemysłowych odczyn pH wynosi od 1 do 13,
- b) zasadowość – określa zawartość związków zasadowych (głównie węglanów i wodorowęglanów, wodorotlenków, rzadziej krzemianów, boranów, fosforanów); ścieki o wysokiej zasadowości powodują zakłócenia w działaniu biologicznej oczyszczalni oraz negatywnie wpływają na biocenozę odbiornika ścieków,
- c) potencjał redukcyjno-oksydacyjny (redox) – to wielkość określająca stan równowagi procesów utleniania i redukcji pomiędzy składnikami danego środowiska; wartość potencjału redox odzwierciedla czy proces oczyszczania ścieków przebiega prawidłowo,
- d) związki azotu – w ściekach występują w postaci: azotu ogólnego, azotu amonowego oraz w formie związków organicznych (białek, peptydów, mocznika, aminokwasów), które ulegają hydrolizie oraz amonifikacji do formy azotu amonowego; występowanie związków azotu ma istotny wpływ na przebieg procesów oczyszczania i samooczyszczania,
- e) fosfor – występuje w ściekach surowych w formie nieorganicznych związków (ortofosforanów, polifosforanów, detergentów oraz związków fosforoorganicznych), które łatwo ulegają procesowi hydrolizy; fosfor wraz ze związkami azotu przyczyniają się do eutrofizacji odbiorników ścieków,
- f) wskaźniki zawartości związków mineralnych (m.in. zawiesiny mineralne, rozpuszczalne ciała mineralne) – usuwane są ze ścieków metodami fizycznymi i chemicznymi,
- g) umowne wskaźniki zawartości związków organicznych:
 - chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) [gO_2/m^3] określone jest, jako równoważna ilość tlenu potrzebna do utlenienia związków organicznych do prostych form mineralnych; stopień utlenienia związków organicznych zależy od rodzaju utleniacza, temperatury oraz czasu reakcji utleniania,
 - ogólny węgiel organiczny (OWO) [gC/m^3], stanowi wskaźnik zawartości elementów organicznych w ściekach; oznacza się go metodami opartymi na utlenianiu węgla; proces ten polega na spalaniu próbki (substancji organicznych) w wysokiej temperaturze w strumieniu powietrza lub tlenu w obecności katalizatora, lub mineralizacji na mokro z użyciem silnego utleniacza;

wynikiem tego procesu jest powstanie ditlenku węgla (CO_2), który następnie jest oznaczany metodą spektrofotometryczną w podczerwieni (IR),

- biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) – określa ilość tlenu [gO_2/m^3], jaka jest potrzebna mikroorganizmom do utlenienia związków organicznych. Oznaczenie to stosuje się do określenia zanieczyszczeń organicznych, oceny sprawności działania urządzeń i procesów biochemicznych na oczyszczalni; standardowo przyjmuje się, że proces zachodzi w czasie 5 dni, w temperaturze 293K, w warunkach tlenowych w obecności inhibitora nityfikacji (alliotiomocznik); biochemiczne zapotrzebowanie na tlen zależy od: rodzaju i stężenia substancji organicznych, ilości i aktywności drobnoustrojów, temperatury, zawartości mineralnych związków biogennych, odczynu i zasadowości wody.

3.2.2. Ładunki zanieczyszczeń w ściekach miejskich

W ściekach bytowo-gospodarczych ilość zanieczyszczeń pochodzących od jednego mieszkańca w ciągu doby jest w przybliżeniu wartością stałą [28].

Na etapie projektowania oczyszczalni bytowo-gospodarczych w Polsce, przyjmuje się jednostkowe ładunki zanieczyszczeń zgodnie z tabelą 3.1 [28].

Tabela 3.1. Jednostkowe ładunki zanieczyszczeń na etapie projektowania oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych [28]

Wskaźnik	Jednostka	Ładunek zanieczyszczeń
Sucha pozostałość	$\text{g}/(\text{M}\cdot\text{d})$	190
BZT ₅	$\text{g O}_2/(\text{M}\cdot\text{d})$	60÷70
Zawiesiny ogólne	$\text{g}/(\text{M}\cdot\text{d})$	55÷65
Zawiesiny opadające	$\text{g}/(\text{M}\cdot\text{d})$	40÷50
Azot ogólny	$\text{g N}/(\text{M}\cdot\text{d})$	13÷15,5
Fosfor ogólny	$\text{g P}/(\text{M}\cdot\text{d})$	2,8÷3,0

3.3. Cel i metody oczyszczania ścieków

Głównym celem oczyszczania ścieków jest taka zmiana składu i właściwości ścieków, aby odprowadzenie ich do odbiornika wodnego lub gruntowego nie stało się przeszkodą do dalszego, uzasadnionego względami sanitarnymi, gospodarczymi i innymi (np. ochrona przyrody), jego wykorzystania oraz by nie zagrażało zdrowiu i życiu ludzi oraz zwierząt [36].

Wybór metody oczyszczania ścieków uzależniony jest od rodzaju zanieczyszczeń w nich zawartych. Metody oczyszczania ścieków można podzielić na [37]:

- a) mechaniczne – mające na celu usunięcie zawartych w ściekach grubszych zawiesin organicznych i mineralnych oraz ciał pływających poprzez wyko-

rzystanie technologii cedzenia, grawitacyjnego opadania (sedymentacji), filtracji oraz flotacji, zachodzących na kratkach i sitach, piaskownikach, odłuszczeniach i osadnikach; oczyszczanie mechaniczne należy traktować jako wstępne przygotowanie ścieków do dalszej przeróbki,

- b) fizyczno-chemiczne – stosowane tam, gdzie pomimo wielostopniowego oczyszczania mechaniczno-biologicznego z podwyższonym usuwaniem związków biogennych, w ściekach mogą pozostać pewne zanieczyszczenia nie ulegające rozkładowi określane jako związki refrakcyjne; usuwanie ich może odbywać się metodami koagulacji, współstrącania, sorpcji na węglu aktywnym, flotacji, wymiany jonowej lub elektrolizy,
- c) chemiczne – stosowane do oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających chemiczne związki organiczne, metale ciężkie, itp. oparte na procesach utleniania, redukcji, wytrącania i zobojętniania,
- d) biologiczne – zachodzące w warunkach tlenowych, niedotlenionych i beztlenowych, polegające na utlenianiu oraz mineralizacji związków organicznych zawartych w ściekach przy udziale mikro- i makroorganizmów. Metody biologiczne dzieli się na naturalne i sztuczne; do naturalnych zalicza się metodę pól irygacyjnych i pól filtracyjnych, do sztucznych zaś metodę złoża spłukiwanego i osadu czynnego.

Wybraną technologię oczyszczania ścieków komunalnych przedstawiono na schemacie w załączniku 27.

3.4. Odbiornik ścieków oczyszczonych

Odbiornikiem oczyszczonych ścieków może być środowisko wodne lub gruntowe. Środowisko wodne to wody płynące i wody stojące. Środowisko gruntowe stanowi górna warstwa ziemi o głębokości nie przekraczającej 3 m, przy spełnieniu warunku, że zwierciadło wód podziemnych znajduje się co najmniej 1,5 m poniżej poziomu wprowadzania ścieków [36].

Odprowadzanie ścieków bez ich uprzedniego oczyszczania powoduje powstanie w odbiornikach niepożądanych zmian, które mogą prowadzić do częściowej lub nawet całkowitej degradacji środowiska, jeśli ładunek zanieczyszczeń przekracza zdolność samooczyszczania się odbiornika [36].

Oczyszczone ścieki komunalne, wprowadzane do wód lub do ziemi nie powinny przekraczać dopuszczalnych wartości wskaźników określonych w [24].

Rozporządzenie [24] zawiera warunki, które muszą być spełnione przy wprowadzaniu do środowiska wodnego substancji szczególnie szkodliwych [30].

Według §2 rozporządzenia [24] sformułowano zasady poboru próbek ścieków:

- a) dobowej – rozumie się przez to wartość zmierzoną w próbce powstałej ze zmieszanych próbek pobieranych ręcznie lub automatycznie w ciągu doby, w odstępach co najwyżej dwugodzinnych, proporcjonalnych do przepływu,

- b) miesięcznej – rozumie się przez to wartość obliczoną jako średnią arytmetyczną ze wszystkich wartości zmierzonych w próbkach średnich dobowych, pobranych w danym miesiącu,
- c) rocznej – rozumie się przez to wartość obliczoną jako średnią arytmetyczną ze wszystkich wartości zmierzonych w próbkach średnich dobowych, pobranych w danym roku.

Zgodnie z §3 ścieki wprowadzane do wód nie powinny wywoływać w wodach zmian fizycznych, chemicznych i biologicznych, które uniemożliwiałyby prawidłowe funkcjonowanie ekosystemów wodnych i spełnienie przez wody określonych dla nich wymagań jakościowych, związanych z ich użytkowaniem wynikającym z warunków korzystania z wód regionu wodnego.

Tabela 3.2. Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń lub minimalny procent redukcji zanieczyszczeń dla oczyszczonych ścieków komunalnych wprowadzanych do wód i do ziemi¹⁾ [24]

Nazwa wskaźnika ³⁾	Jednostka min. % redukcji	Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników lub minimalny procent redukcji zanieczyszczeń przy RLM ²⁾				
		Poniżej 2 000	2 000÷9 999	10 000÷14 999	15 000÷99 999	Powyżej 100 000
Pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT ₅) oznaczane z dodatkiem inhibitora nitryfikacji	[g O ₂ /m ³] min. % redukcji	40 –	25 lub 70 ÷ 90	25 lub 70 ÷ 90	15 lub 90	15 lub 90
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT _{Cr}) oznaczane metodą dwuchromianową	[g O ₂ /m ³] min. % redukcji	150 –	125 lub 75	125 lub 75	125 lub 75	125 lub 75
Zawiesiny ogólne	[g O ₂ /m ³] min. % redukcji	50 –	35 lub 90	35 lub 90	35 lub 90	35 lub 90
Azot ogólny (suma azotu Kjeldahla (N _{Norg} + N _{NH₄}), azotu azotynowego i azotu azotanowego)	[g N/m ³] min. % redukcji	30 ⁴⁾ –	15 ⁴⁾ –	15 ⁴⁾ 35 ⁵⁾	15 lub 80	10 lub 85
Fosfor ogólny	[g P/m ³] min. % redukcji	5 ⁴⁾ –	2 ⁴⁾ –	2 ⁴⁾ 40 ⁵⁾	2 lub 85	1 lub 90

Objaśnienia

¹⁾ Określone w załączniku do [24] najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników i minimalne procenty redukcji zanieczyszczeń:

pięciodniowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT₅), chemicznego zapotrzebowania tlenu oznaczonego metodą dwuchromianową (ChZT_{Cr}) oraz zawiesin ogólnych – dotyczą wartości tych wskaźników w próbkach średnich dobowych z tym, że w przypadku oczyszczalni ścieków komunalnych o RLM poniżej 2000 oraz o okresowym w ciągu doby odprowadzeniu ścieków dopuszcza się uproszczony sposób pobierania próbek ścieków, jeżeli można wykazać, że wyniki oznaczeń będą reprezentatywne dla ilości odprowadzonych zanieczyszczeń;

azotu ogólnego – dotyczą średniej rocznej wartości tego wskaźnika w ściekach obliczonej dla próbek średnich dobowych pobranych w danym roku przy temperaturze ścieków w komorze biologicznej oczyszczalni nie niższej niż 12°C;

fosforu ogólnego – dotyczą średniej rocznej wartości tego wskaźnika w ściekach;

minimalne procenty redukcji zanieczyszczeń określone są w stosunku do ładunku zanieczyszczeń w średnich dopływających do oczyszczalni.

- 2) W czasie rozruchu oczyszczalni nowo wybudowanych lub zmodernizowanych oraz w przypadku awarii urządzeń istotnych dla realizacji pozwolenia wodno-prawnego najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń podwyższa się maksymalnie do 50%, a wymaganą redukcję zanieczyszczeń obniża się nie więcej niż 50% w stosunku do wartości podanych w załączniku.
- 3) Analizy wykonuje się z próbek homogenizowanych, z wyjątkiem odpływów ze stawów biologicznych, w których oznaczenia: BZT_5 , $ChZT_{Cr}$, azotu ogólnego oraz fosforu ogólnego należy wykonać z próbek przefiltrowanych. Próbkę pobraną z odpływu ze stawów biologicznych należy uprzednio przefiltrować, jednak zawartość zawiesiny ogólnej w próbkach niefiltrowanych nie powinna przekraczać 150 mg/l niezależnie od wielkości oczyszczalni.
- 4) Wartości wymagane wyłącznie w ściekach wprowadzanych do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowane na wodach płynących.
- 5) Minimalnego procentu redukcji nie stosuje się do ścieków wprowadzanych do jezior i ich dopływów oraz bezpośrednio do sztucznych zbiorników wodnych usytuowanych na wodach płynących.

Zgodnie z rozporządzeniem [24] obciążenie oczyszczalni ścieków wyrażone jest równoważną liczbą mieszkańców, zwaną dalej RLM. Obciążenie oczyszczalni ścieków oblicza się na podstawie maksymalnego średniego tygodniowego ładunku zanieczyszczenia wyrażonego wskaźnikiem BZT_5 dopływającego do oczyszczalni ścieków w ciągu roku, z wyłączeniem sytuacji nietypowych, w szczególności wynikających z intensywnych opadów. Obciążenie oczyszczalni nowo budowanej, rozbudowywanej lub przebudowywanej przyjmuje się na podstawie założeń projektowych [24]. Według rozporządzenia [24] oczyszczone ścieki komunalne wprowadzane do wód lub do ziemi nie powinny przekraczać najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń lub powinny spełniać minimalny procent redukcji (tab. 3.2).

Z tabeli 3.2 wynika, iż warunki dotyczące odprowadzania ścieków do odbiorników są zróżnicowane w zależności od wielkości oczyszczalni ścieków, wyrażonej równoważną liczbą mieszkańców (RLM).

W §5 rozporządzenia [24] znajdują się zalecenia dotyczące sposobu poboru próbek ścieków dopływających i odpływających z oczyszczalni ścieków. Próbkę ścieków powinny być pobierane w regularnych odstępach czasu w ciągu roku, w tym samym miejscu, w którym dopływają ścieki, a jeśli to konieczne to w innym miejscu reprezentatywnym dla ilości i jakości tych ścieków. W art. 5 ust. 3 opisano wymagania dotyczące poboru próbek ścieków oczyszczonych w zależności od równoważnej liczby mieszkańców (RLM).

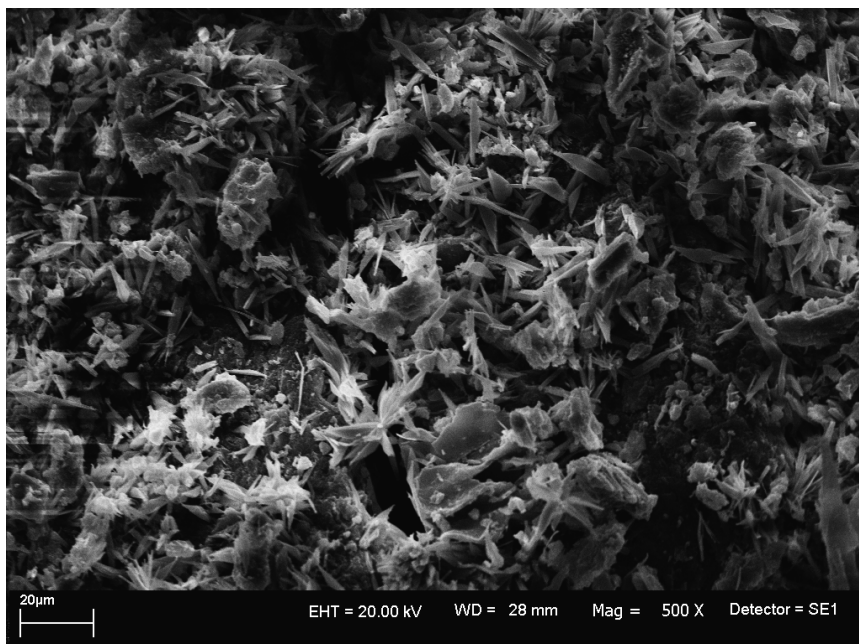
Osady ściekowe

4.1. Definicja osadów ściekowych

Produktem ubocznym procesów oczyszczania ścieków są odpady, takie jak skratki, piasek, a także tłuszcze oraz osady. Największą ilość tych odpadów (2÷3% objętości ścieków), stanowią osady ściekowe. Zgodnie z rozdziałem 2 art. 3 pkt 4 ustawy [11] przez komunalne osady ściekowe rozumie się pochodzący z oczyszczalni ścieków osad z komór fermentacyjnych oraz innych instalacji do oczyszczania ścieków komunalnych oraz innych ścieków o składzie zbliżonym do składu ścieków komunalnych.

Według definicji zaproponowanej przez Europejski Komitet Normalizacyjny – (CEN) osad ściekowy stanowi mieszaninę wody i ciał stałych, oddzielonych z różnych typów wody na skutek procesów naturalnych lub sztucznych [38].

Na rysunku 4.1 przedstawiono mikrofotografię przykładowych osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków O20 wykonaną w mikroskopie skaningowym przy powiększeniu x 500.



Rys. 4.1. SEM próbek osadów ściekowych O20, powiększenie x 500

Osady ściekowe są produktem ubocznym technologii oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych. W procesach biologicznego oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych lub miejskich ze względu na miejsce powstania odpady z oczyszczalni można podzielić na [28]:

- a) skratki – są to części stałe zatrzymane na wlocie do oczyszczalni lub na kratkach przepompowni,
- b) piasek – zatrzymywany w piaskownikach,
- c) osad z osadników wstępnych wraz z częściami pływającymi,
- d) osad z osadników wtórnych (nadmierny osad czynny, osad po złożach biologicznych),
- e) osad z chemicznego strącania, powstający z reagentów stosowanych do fizyczno-chemicznego oczyszczania ścieków,
- f) osady mieszane – nadmierny osad czynny lub osad z osadników wtórnych po złożach biologicznych zmieszany z osadem z osadników wstępnych.

Gospodarka osadowa stanowi kosztowną i kłopotliwą część oczyszczalni ścieków, której koszty inwestycyjne oraz eksploatacyjne są często bliskie 50% ogólnych kosztów ponoszonych przez oczyszczalnie ścieków [39].

4.2. Charakterystyka ilościowa osadów ściekowych

Zgodnie z danymi [40] w Polsce w 2010 roku komunalne oczyszczalnie ścieków obsługiwały 65,2% ludności i wytwarzały ponad 526,723 tys. Mg s.m. osadów. Najwięcej osadów wytworzono w województwie mazowieckim (63 tys. Mg), śląskim (59 tys. Mg) i wielkopolskim (58 tys. Mg), natomiast najmniej w województwie świętokrzyskim (15 tys. Mg) [40].

Według [41] w 2018 roku wytworzonych zostanie 726 tys. Mg suchej masy osadów. Ilość osadów ściekowych zależy przede wszystkim od przyjętej i realizowanej technologii oczyszczania, sposobu i stopnia oczyszczania ścieków oraz stopnia rozkładu substancji organicznych w procesie stabilizacji [38].

W oczyszczalniach ścieków, gdzie wykorzystuje się procesy ze złożami biologicznymi powstaje mniej osadów niż w procesach z osadem czynnym ze względu na dłuższy wiek osadu błony biologicznej. W przypadku, gdy jest stosowane wstępne chemiczne strącanie, wtórne lub symultaniczne w komorze napowietrzania, ilość osadu rośnie o 25÷35% [28, 30].

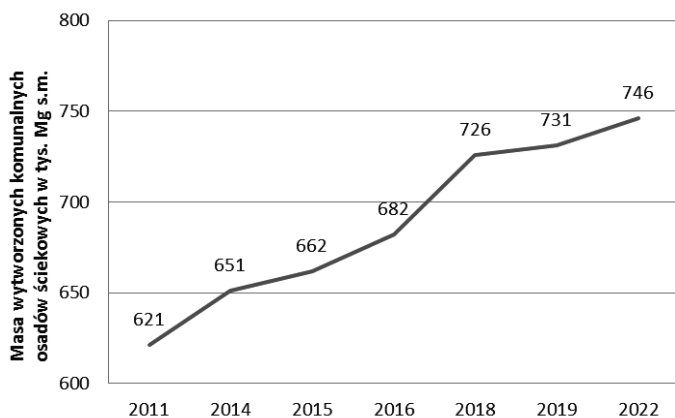
Średnią ilość osadów ściekowych powstających w mechaniczno-biologicznych oczyszczalniach ścieków bytowo-gospodarczych przedstawiono w tabeli 4.1.

Wartość krajowego wskaźnika ilości powstających osadów ściekowych w poszczególnych województwach jest zróżnicowana i waha się w przedziale 127÷354 g s.m./m³. Wartość średnia wg [40] jest równa 247 g s.m./m³.

Tabela 4.1. Ilość osadów ściekowych powstających w mechaniczno-biologicznych oczyszczalniach ścieków [28]

Rodzaj osadu	Jednostkowa masa g s.m./($M \cdot d$)	Uwodnienie osadu %	Jednostkowa objętość $dm^3/(M \cdot d)$
Wstępny	54	95÷99	1,08÷5,4
Osad nadmierny	16÷36	98,5÷99,5	1,06÷7,2
Osad wtórny po klasycznych złożach biologicznych	20÷40	96÷99	0,5÷4,0
Osad wtórny po obrotowych złożach biologicznych	20÷40	97÷99	0,67÷4,0

Prognozę wytwarzania komunalnych osadów ściekowych do 2022 r. przedstawia rysunek 4.2 wykonany na podstawie danych zawartych w [41].

**Rys. 4.2.** Prognoza wytwarzania komunalnych osadów ściekowych [41]

Jak wynika z rysunku 4.2 do roku 2022 prognozuje się znaczny wzrost ilości powstających osadów ściekowych, co związane jest bezpośrednio, między innymi z rozbudową sieci kanalizacyjnej, a tym samym ze wzrostem ilości oczyszczanych ścieków.

4.3. Charakterystyka jakościowa osadów ściekowych

Woda występuje w osadach ściekowych jako: woda niezwiązana (około 70%), woda półzwiązana (kapilarna, około 22%), woda związana fizycznie, woda związana chemicznie i woda związana biologicznie.

Osady ściekowe charakteryzują się następującymi specyficznymi cechami [29, 42]:

- a) wysokim uwodnieniem, które może wynosić od ponad 99% – dla osadów surowych do 80÷55% – w przypadku osadów odwodnionych oraz poniżej

- 10% – dla osadów wysuszonych termicznie; wysoką zawartością związków organicznych, biologicznie rozkładalnych – od 75% s.m. w osadach surowych do 45÷55% s.m. w osadach ustabilizowanych,
- b) wysoką zawartością związków azotowych – od 2 do 7% s.m., przy niższej zawartości fosforu i potasu,
 - c) zróżnicowaną zawartością metali ciężkich – największe stężenie metali ciężkich obserwuje się w osadach wstępnych z oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w dużych aglomeracjach,
 - d) niskimi zawartościami organicznych substancji niebezpiecznych jak WWA, PCB,
 - e) zróżnicowanym stopniem zagrożenia sanitarnego – największe zagrożenie stanowią osady surowe wstępne, najmniejsze zaś osady ustabilizowane i po procesie higienizacji.

Charakterystyka osadów ściekowych, a więc ich skład i właściwości technologiczne, narzuca dobór procesu unieszkodliwiania lub dalszego wykorzystania osadów. Poniżej podano parametry, które należy uwzględnić przy opracowaniu właściwych metod przeróbki osadów ściekowych [43, 44]:

- a) parametry fizyczne:
 - stężenie suchej masy (s.m.) oraz suchej masy organicznej (s.m.o.),
 - indeks osadu,
 - wielkość cząstek i ich charakter,
 - rozkład wody w kłaczku osadu,
 - właściwości reologiczne, decydujące o możliwości transportu hydraulicznego rurociągami,
 - czas ssania kapilarnego,
 - ściśliwość,
 - odsączalność – produkcja odcieków;
- b) parametry chemiczne:
 - pH,
 - zawartość związków azotu i fosforu,
 - zawartość węgla organicznego,
 - ChZT;
- c) parametry biologiczne:
 - podatność na rozkład biologiczny i tlenowy,
 - podatność na kwaśną fermentację w celu produkcji lotnych kwasów tłuszczowych,
 - zawartość biologicznie nierozkładalnej materii organicznej,
 - biochemiczne jednostkowe zapotrzebowanie tlenu [$\text{mg O}_2/\text{g s.m.}/\text{h}$],
 - zawartość bakterii *Salmonella* oraz żywych jaj pasożytów.

Właściwości osadów zmieniają się w czasie ich przeróbki. Osad świeży ze ścieków miejskich charakteryzuje się szarą lub żółtawą barwą, znaczną lepkością,

przykrym zapachem, rozwarstwia się, a ciecz osadowa jest mętna i cuchnąca. Osad po procesie fermentacji zmienia barwę na czarną (od siarczku żelaza (II)), posiada specyficzny zapach i daje się przepompować (posiada mniejszą lepkość) [43]. Osad ściekowy po tlenowej stabilizacji ma kolor brązowy i zapach gleby. Przy słonecznej pogodzie wysycha na poletkach w ciągu 2 tygodni nie pozostawiając uciążliwych zapachów [28].

Przykładowy skład osadów ściekowych został przedstawiono w tabeli 4.2.

Tabela 4.2. Właściwości i skład osadów ściekowych [39]

Parametr	Jednostka	Rodzaj osadu				
		Surowy z mech. oczyszczania	Surowy biologiczny	Źle przefermentowany	Dobrze przefermentowany	Bardzo dobrze przefermentowany
pH	–	5÷7	6÷7	6,5÷7	7,2÷7,5	7,4÷7,8
Sucha masa	% masy	5÷10	4÷8	4÷12	4 ÷ 12	4÷12
Straty prażenia	% masy	60÷75	55÷80	55÷70	45÷55	30÷45
Zasadowość	mgCaCO ₃ /dm ³	500÷1000	500÷1000	1000÷2500	3000÷4500	4000÷5500
Kwasy lotne	mgCH ₃ COOH/dm ³	1800÷3600	1800÷3600	1500÷4000	100÷1000	< 100
Ekstrakt eterowy	% suchej masy	10÷35	5÷10	2÷15	1÷6	1÷4
Azot ogólny	% N w s.m.	2÷7	1,5÷5,0	1÷5	0,5÷3,0	0,5÷2,5
Fosfor ogólny	% P w s.m.	0,4÷3	0,0÷1,5	0,3÷0,8	0,3÷0,8	0,3÷0,8
Potas	% K w s.m.	0,1÷0,7	0,1÷0,8	0,1÷0,3	0,1÷0,3	0,1÷0,3
Opór właściwy filtracji	m/kg	10 ¹¹ ÷10 ¹³	10 ¹² ÷10 ¹³	5·10 ¹¹ ÷ 5·10 ¹²	5·10 ¹⁰ ÷5·10 ¹¹	10 ¹⁰ ÷10 ¹¹
Wartość opałowa	MJ/kg s.m.	16÷20	15÷21	15÷16	10,5÷15	6,3÷10,5

4.4. Metody przetwarzania osadów ściekowych

Przeróbka osadów ściekowych jest jednym z ważniejszych problemów, które należy rozwiązać przy budowaniu i eksploatacji oczyszczalni ścieków [39]. Obecnie nie jest to, jak dawniej zadanie drugorzędne w stosunku do oczyszczania ścieków. Zmiana tej sytuacji jest wynikiem alternatywnego podejścia do osadów ściekowych w państwach Unii Europejskiej. Zakres stosowania komunalnych osadów ściekowych dla krajów członkowskich Unii Europejskiej określa Dyrektywa Rady (86/278/EWG) z 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska. Nakłada ona na kraje członkowskie obowiązek wprowadzania przepisów regulujących wyko-

rzystanie osadów ściekowych w rolnictwie tak, aby zapobiec ich oddziaływaniu na glebę, roślinność, zwierzęta i ludzi.

Powstające osady ściekowe poddawane są procesom przeróbki i unieszkodliwiania, a następnie usuwane z terenu oczyszczalni. Procesy te mają na celu zmniejszenie objętości osadów, stabilizację składu chemicznego, higienizację polegającą na eliminacji organizmów chorobotwórczych i w efekcie ich unieszkodliwienie [44, 45].

Unieszkodliwianie osadów ściekowych prowadzi się w ramach różnych operacji, takich jak: zagęszczanie, kondycjonowanie, stabilizacja, odwadnianie, higienizacja, suszenie [46, 47]. Najbardziej rozpowszechnionymi sposobami końcowego usuwania unieszkodliwionych osadów są: kompostowanie, spalanie, składowanie i wykorzystanie przyrodnicze [46, 48].

4.4.1. Zagęszczanie

Zagęszczanie osadu ma na celu zmniejszenie jego objętości i polega na oddzieleniu od osadu części wody osadowej, a tym samym zmniejszeniu jego uwodnienia w procesie grawitacyjnym lub mechanicznym. Zagęszczanie osadu przyczynia się do obniżenia kosztów dalszych procesów odwadniania oraz uproszczenia technologii unieszkodliwiania osadów [46]. Zagęszczone osady posiadają uwodnienie w przedziale 88÷95%. Stopień uwodnienia zależy od rodzaju osadów oraz zastosowanego sposobu ich zagęszczania. Proces ten przebiega samoistnie na skutek sedymentacji cząstek osadu pod wpływem sił grawitacji w osadnikach wstępnych i wtórnych.

Zagęszczanie osadów ściekowych może być prowadzone metodami [46, 47]:

- a) **grawitacyjną** – cząstki osadu sedymentują w wyniku działania siły grawitacji. Zagęszczanie osadu może być prowadzone w osadnikach, wydzielonych zagęszczaczach osadu, działających w sposób ciągły lub cykliczny. W urządzeniach o ciągłej pracy dopływ osadu surowego i odprowadzenie cieczy nadosadowej oraz osadu zagęszczonego jest stałe. W przypadku urządzeń cyklicznych wyróżniamy fazy: napełniania osadem surowym, zagęszczania osadu, odprowadzania cieczy nadosadowej oraz odprowadzania osadu zagęszczonego. W wyniku tego procesu można otrzymać osad o stężeniu suchej masy 5÷10% dla osadu wstępnego oraz 2÷3% dla osadu wtórnego;
- b) **flotacyjną** – w zagęszczaczach flotacyjnych jako czynnik zagęszczający osad nadmierny oraz mieszany stosuje się powietrze (flotacja ciśnieniowa), czynniki biologiczne (gazy wydzielone z osadów po ich zagniciu) oraz reagenty chemiczne (gazowy CO₂). Flotacja nie jest stosowana do zagęszczania osadu wstępnego i przefermentowanego. Stosunek objętości powietrza do suchej masy osadu jest podstawowym parametrem skuteczności zagęszczania, a jego wartość powinna wynosić 0,02÷0,04 kg powietrza/kg s.m.o.;
- c) **mechaniczną** – proces ten prowadzony jest przy użyciu siły odśrodkowej lub ciśnienia, w takich urządzeniach jak wirówki, zagęszczacze śrubowe, sitowo-bębnowe, sitowo-taśmowe. Urządzenia do mechanicznego zagęszczania wymagają zbiorników do magazynowania osadów oraz zbiorników do

mieszania osadów surowych z polimerami. Zagęszczanie mechaniczne stosowane jest w dużych oczyszczalniach ścieków przed wydzielonymi komorami fermentacyjnymi.

4.4.2. Kondycjonowanie

Kondycjonowanie może przebiegać w różnych miejscach układu technologicznego. Proces ten polega na chemicznej lub fizycznej obróbce prowadzącej do poprawy ich zdolności do zagęszczania i odwadniania. Kondycjonowanie osadów prowadzi się za pomocą polielektrolitów (np. SNF Floerger F84) lub koagulantów mineralnych, rzadziej wapna. Polimery poprawiają szybkość i efektywność odwadniania, co przyczynia się do zmniejszenia oporu właściwego filtracji [39]. Metoda fizyczna polega na podgrzaniu osadów do temperatury $177\div 204^{\circ}\text{C}$ w reaktorze ciśnieniowym przez $15\div 40$ minut przy użyciu ciepła pozyskanego ze spalania osadów. W celu poprawy właściwości sedimentacyjnych osadów ściekowych można również stosować pole ultradźwiękowe o amplitudzie drgań $36,6\ \mu\text{m}$ [49].

4.4.3. Stabilizacja

Surowe osady ściekowe są istotnym zagrożeniem dla środowiska z uwagi na zawartość organizmów chorobotwórczych oraz ich zdolności do zagniwania. Stabilizacja osadów ma na celu usunięcie z nich związków organicznych szybko rozkładalnych biologicznie, a w konsekwencji wydzielania do atmosfery gazów. W czasie tego procesu następują zmiany w zawartości wody, właściwości cząstek osadu oraz ilości gazów rozpuszczonych. Wybór metody stabilizacji osadów zależy od sposobu ich ostatecznego usunięcia z oczyszczalni oraz od jej wielkości.

Stabilizacja może być prowadzona w [46]:

- procesach biologicznych (fermentacja metanowa, tlenowa stabilizacja, kompostowanie),
- procesach chemicznych (wapnowanie osadów),
- procesach termicznych (termokondycjonowanie, mokre spalanie, piroliza, spalanie osadów).

4.4.3.1. Biologiczna stabilizacja

Związki organiczne zawarte w osadach mogą być rozkładane przez mikroorganizmy w warunkach beztlenowych (fermentacja metanowa) lub tlenowych (stabilizacja tlenowa). W przypadku fermentacji metanowej głównym produktem rozkładu jest gaz, który zawiera dwutlenek węgla oraz $60\div 80\%$ metanu. Wykorzystanie pozyskiwanego metanu umożliwia obniżenie kosztów eksploatacji oczyszczalni ścieków.

Tlenowa stabilizacja polega na rozkładzie masy organicznej w warunkach „głodu substratowego”, czyli tzw. respiracji endogennej. Proces ten prowadzi się w wydzielonych, otwartych lub zamkniętych komorach z doprowadzeniem powietrza lub równolegle z oczyszczaniem ścieków w komorach osadu czynnego.

Do podstawowych parametrów technologicznych procesu tlenowej stabilizacji należą: zawartość tlenu rozpuszczonego, pH, temperatura, szybkość zużycia tlenu, wiek osadu. Wiek osadu wpływa na szybkość poboru tlenu przez osad oraz na stopień stabilizacji osadu, który zależy od ubytku masy organicznej osadu.

Fermentacja metanowa pozwala na odzysk energii, natomiast tlenowa stabilizacja i kompostowanie wymagają doprowadzenia energii z zewnątrz.

W przypadku oczyszczalni dużych i średnich ekonomiczniej jest zastosować fermentację metanową, natomiast dla małych oczyszczalni korzystniejsza jest stabilizacja tlenowa.

4.4.3.2. Chemiczna stabilizacja

Chemiczna stabilizacja polega na mieszaniu osadów ściekowych z reagentami chemicznymi, które zmieniają właściwości cząstek osadu. W procesie tym stosuje się wapno palone lub wapno hydratyzowane. Wapno używane jest do stabilizacji osadów surowych lub ustabilizowanych w procesach fermentacji bądź tlenowej stabilizacji. Zaletą tego procesu jest jego prostota oraz niezawodna praca urządzeń do mieszania, natomiast wadą jest koszt surowca i jego transport.

Mieszanie osadu z wapnem jest korzystne przy rolniczym wykorzystaniu, gdyż powoduje odkwaszenie gleby. Wadą procesu jest częściowa utrata zawartości azotu amonowego [50-52].

4.4.3.3. Termiczna stabilizacja

Termiczna przeróbka jest procesem wykorzystującym procesy cieplne do zmian właściwości cząstek osadu w celu ich ostatecznego unieszkodliwienia. Metoda ta jest kosztowna oraz skomplikowana technicznie. Proces termiczny stosowany jest w nielicznych dużych oczyszczalniach, natomiast dla małych i średnich staje się nieopłacalny. Podstawowymi procesami termicznymi są [17, 53, 54]:

- a) **termokondycjonowanie** – proces ten polega na ogrzaniu osadu w wyniku, czego następuje denaturacja białek oraz zmiana ich struktury. Termokondycjonowanie jest procesem drogim inwestycyjnie i eksploatacyjnie. Instalacja musi być wykonana z materiałów odpornych na korozję;
- b) **mokre spalanie** – polega na bezpłomieniowym utlenianiu związków organicznych zawartych w osadach ściekowych; osad w reaktorze ogrzewa się w czasie $t = 0,5 \div 1,0$ godziny do temperatury $T = 448 \div 588$ K i przy ciśnieniu $p \leq 20$ MPa. Osad który opuszcza reaktor zostaje odgazowany i następnie jest odwadniany na prasach filtracyjnych;
- c) **piroliza** – jest to proces niepełnego spalania związków organicznych zawartych w osadzie. Piroliza jest procesem endotermicznym i nie jest powszechnie stosowana ze względu na koszty. Zastosowanie znalazła tylko w przypadku bardzo dużych oczyszczalni. Produktami pirolizy są: gaz, ciecz zawierająca smołę, aceton i węgiel (koksik);

- d) **spalanie** – proces ten jest pełnym utlenianiem związków organicznych w temperaturze $800\div 1000^{\circ}\text{C}$. Do spalania nadają się najlepiej odwodnione osady surowe. Korzystne jest stosowanie tej metody, gdy możliwe jest spalanie bez potrzeby dostarczenia paliwa zewnętrznego oraz gdy osady zawierają zanieczyszczenia uniemożliwiające ich rolnicze wykorzystanie. Końcowym produktem tego procesu jest popiół i gaz spalinowy. Popiół można składować na składowisku lub wykorzystać gospodarczo do budowy dróg. Gazy spalinowe zawierające m.in.: pyły, tlenki siarki, azotu i węgla, metale ciężkie oraz dioksyny i furany, wymagają procesów oczyszczania

4.4.4. Odwadnianie

Odwadnianie jest to proces polegający na usuwaniu wody z osadu (w tym wody kapilarnej) do poziomu $50\div 88\%$. Osady przed odwadnianiem powinny być ustabilizowane chemicznie i biologicznie. Proces odwadniania osadów prowadzi się w warunkach naturalnych (poletka osadowe, laguny) lub z zastosowaniem urządzeń mechanicznych.

W odwadnianiu naturalnym wykorzystywane są procesy filtracji oraz procesy parowania, które prowadzi się na poletkach osadowych lub w lagunach. Szybkość odwadniania jest zależna od struktury oraz grubości warstwy osadu, a także wilgotności i temperatury powietrza [28].

4.4.4.1. Naturalne odwadnianie

W małych oczyszczalniach osady można odwadniać na poletkach osadowych. Filtracja odbywa się przez warstwę osadu i piasku, ale zachodzi ona jedynie w pierwszym okresie po zalaniu. Przy przewadze parowania następuje odwodnienie. Czas odwadniania na poletkach wynosi $1\div 1,5$ miesiąca. Poletka zajmują znaczną powierzchnię terenu oraz są pracochłonne w eksploatacji. Odwodniony osad może być składowany w przyzmach, co wpływa na jego humifikację, lub kompostowany z odpadami komunalnymi.

Laguny osadowe są to zbiorniki ziemne o wysokości warstwy osadu $1\div 2$ m. Efektywność lagun jest znacznie niższa niż efektywność odwadniania uzyskiwana na poletkach osadowych, co jest spowodowane większą grubością warstwy osadu. Osad po odwodnieniu jest plastyczny, a to znacznie utrudnia jego wywożenie. Proces odwadniania naturalnego nie jest zalecany dla osadów surowych [28].

4.4.4.2. Mechaniczne odwadnianie

Przy odwadnianiu mechanicznym stosowane jest kondycjonowanie z użyciem polimerów, które pomagają w poprawie szybkości i efektywności odwadniania przez zmniejszenie oporu właściwego. W metodzie tej stosowane są urządzenia, w których wykorzystywane są: siła odśrodkowa (wirówki), filtracja (prasy filtracyjne, prasy filtracyjno-taśmowe, filtry próżniowe, prasy śrubowe) oraz temperatura (procesy termiczne). Skuteczność odwadniania w wirówkach

zależy od średnicy bębna, liczby obrotów, natężenia dopływu, rodzaju i dawki polimeru, grubości warstwy osadu [28].

4.4.5. Higienizacja

Higienizacja to proces usuwania zanieczyszczeń biologicznych oraz mikroorganizmów chorobotwórczych. W Polsce proces ten prowadzi się przy użyciu wapna. Dodanie wapna palonego lub hydratyzowanego powoduje podwyższenie pH. W przypadku wapna palonego wzrasta także temperatura osadów ($T < 343\text{K}$), której wartość zależy głównie od stopnia uwodnienia. Mieszanie osadów z wapnem powoduje wzrost odczynu mieszaniny osadowo-wapiennej do $\text{pH} > 12$ w czasie do 2 godzin. Mieszanie osadu z wapnem może jednak powodować utratę azotu amonowego poprzez emisję amoniaku do atmosfery. Osady po higienizacji wapnem wykorzystywane są jako nawóz wapienny. Przy tej metodzie konieczne jest wstępne odwodnienie osadów do 88%. Ilość wapna zależna jest od stopnia uwodnienia osadów oraz od zawartości soli magnezu, wapnia oraz amoniaku. Potrzebna dawka wapna wynosi $0,2\div 0,5 \text{ kg CaO/kg s.m.}$ Przetrzykiwanie osadów przez długi czas prowadzi do spadku pH wskutek wiązania ditlenku węgla, co sprzyja ponownemu rozwojowi mikroorganizmów [28].

4.4.6. Suszenie

Proces ten wykorzystywany jest do przyspieszania usuwania wody z osadów poprzez kontakt z gorącym powietrzem lub gazami spalinowymi. Jest podstawowym procesem przygotowującym osady do spalania. Suszenie jest procesem energochłonnym, który wymaga dostarczenia dodatkowej energii. Przeprowadza się go w suszarkach rozpyłowych lub obrotowych. W procesie tym nie występuje rozkład związków organicznych, a osad po suszeniu jest zhigienizowany i nie stwarza problemów sanitarnych.

Wysuszony osad może być wykorzystany jako nawóz organiczny lub paliwo energetyczne, ma on postać granulek bezwonnych, nierozmywających się w wodzie. Zasada działania suszarki rozpyłowej polega na kontakcie rozpylonego osadu z gorącym powietrzem lub spalinami. Czas suszenia jest krótki, a efektywność odwadniania jest duża. Suszarki tego typu są wykorzystywane do odwadniania osadów spalanych w piecach fluidalnych, lub osadów, które są zagospodarowywane rolniczo [55].

4.5. Wymagania dotyczące osadów ściekowych pod względem zawartości metali ciężkich

Zgodnie z dyrektywą [56] przy stosowaniu osadów ściekowych w rolnictwie ustalono dopuszczalne wartości graniczne zawartości metali ciężkich w osadach, dopuszczalne ładunki metali w glebie oraz dopuszczalne dawki metali ciężkich,

które mogą być wprowadzone do gleby uprawnej w czasie 10 lat. Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w glebie przedstawia tabela 4.3.

Tabela 4.3. Dopuszczalna roczna dawka [kg/ha] metali ciężkich, która może być wprowadzona do gleby uprawnej przez okres 10 lat [56]

Metal	Dawka w kg/ha/rok
Kadm (Cd)	0,15
Miedź (Cu)	12
Nikiel (Ni)	3
Ołów (Pb)	15
Cynk (Zn)	30
Rtęć (Hg)	0,1

Na gruncie prawodawstwa polskiego zasady stosowania komunalnych osadów ściekowych reguluje ustawa [11] oraz rozporządzenie [6].

Komunalne osady ściekowe mogą być stosowane do przyrodniczego wykorzystania, jeżeli zawartość metali ciężkich nie przekracza ilości podanych w tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Ilość metali ciężkich w stosowanych komunalnych osadach ściekowych [6]

Metal	Ilość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadu nie większa niż:		
	przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych:		
	w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	do rekultywacji terenów na cele nierolne	przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planu gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowaniu terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
Ołów (Pb)	750	1000	1500
Kadm (Cd)	20	25	50
Rtęć (Hg)	16	20	25
Nikiel (Ni)	300	400	500
Cynk (Zn)	2500	3500	5000
Miedź (Cu)	1000	1200	2000
Chrom (Cr)	500	1000	2500

Dopuszczalne dawki komunalnych osadów ściekowych, które mogą być stosowane w ciągu roku na jednostkę powierzchni gruntu, pod warunkiem przestrzega-

nia dopuszczalnej zawartości metali ciężkich (tab. 4.4) w komunalnych osadach ściekowych nie mogą przekraczać [6]:

- w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne – 3 Mg s.m./ha/rok;
- do rekultywacji terenów na cele nierolne oraz przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz – 15 Mg s.m./ha/rok.

Odczyn pH gleby na terenach użytkowanych rolniczo, na których osady ściekowe mają być stosowane, nie może być niższy niż 5,6 [6, 57]. Zgodnie z rozporządzeniem [6] w tabeli 4.5 przedstawiono wartości dopuszczalnych stężeń w wierzchniej warstwie gruntu (0÷25 cm) przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów.

Tabela 4.5. Wartości dopuszczalne ilości metali ciężkich w wierzchniej (0÷25 cm) warstwie gruntu przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne [6]

Metale	Ilość metali ciężkich w mg/kg suchej masy gruntu nie większej niż:		
	przy gruntach:		
	lekkich	średnich	ciężkich
Ołów (Pb)	40	60	80
Kadm (Cd)	1	2	3
Rtęć (Hg)	0,8	1,2	1,5
Nikiel (Ni)	20	35	50
Cynk (Zn)	80	120	180
Miedź (Cu)	25	50	75
Chrom (Cr)	50	75	100

W tabeli 4.6 przedstawiono wartości dopuszczalne metali ciężkich w wierzchniej warstwie gruntu przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych na cele nierolne.

Natomiast tabela 4.7 zawiera wartości dopuszczalnych udziałów metali ciężkich w osadach przeznaczonych do stosowania przyrodniczego w odniesieniu do obowiązujących normatywów w Unii Europejskiej wraz z propozycją zmian [58].

Tabela 4.6. Dopuszczalna zawartość metali ciężkich w wierzchniej (0÷25 cm) warstwie gruntu przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych do rekultywacji terenów na cele nierolne [6]

Metale	Poziom zawartości metali ciężkich w mg/kg suchej masy gruntu nie więcej niż:		
	przy gruntach:		
	lekkich	średnich	ciężkich
Ołów (Pb)	50	75	100
Kadm (Cd)	3	4	5
Rtęć (Hg)	1	1,5	2
Nikiel (Ni)	30	45	60
Cynk (Zn)	150	220	300
Miedź (Cu)	50	75	100
Chrom (Cr)	100	150	200

Tabela 4.7. Dopuszczalne udziały metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania przyrodniczego według obowiązujących normatywów i planowanych zmian [7, 56]

Metal	Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania w rolnictwie [mg/kg s.m.]		
	1986/278/EEC – obowiązujące	ENV/E.3/LM – proponowane zmiany	
		2015 rok	2025 rok
Ołów (Pb)	750÷1200	500	200
Kadm (Cd)	20÷40	5	2
Rtęć (Hg)	16÷25	5	2
Nikiel (Ni)	300÷400	200	100
Cynk (Zn)	2500÷4000	2000	1500
Miedź (Cu)	1000÷1750	800	600
Chrom (Cr)	–	800	600

W tabeli 4.8 przedstawiono dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania przyrodniczego w krajach Unii Europejskiej, a także w USA [58, 59]. Analiza danych prowadzi do wniosku, że dopuszczalne zawartości kadmu, rtęci, cynku oraz miedzi są w UE wyraźnie niższe niż w Stanach Zjednoczonych. Szczególnie restrykcyjne są w tym

względnie limity zawartości metali ciężkich obowiązujące, np. w Holandii, Danii oraz Szwecji. Badania gleb w USA wykazały istotny wzrost koncentracji kadmu na tych terenach, dla których dopuszczono nawozowe wykorzystanie osadów ściekowych [58]. Warto w tym miejscu podkreślić, że dopuszczalna zawartość kadmu w osadach ściekowych jest w USA ponad dwukrotnie wyższa niż w UE [7].

Tabela 4.8. Dopuszczalne udziały metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania przyrodniczego w krajach UE oraz w USA [59]

Kraj	Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania przyrodniczego [mg/kg s.m.]						
	Kadm (Cd)	Chrom (Cr)	Miedź (Cu)	Rtęć (Hg)	Nikiel (Ni)	Ołów (Pb)	Cynk (Zn)
Austria	10	500	500	10	100	500	2000
Belgia	6	250	125	5	100	300	900
Dania	0,8	100	1000	0,8	30	120	4000
Finlandia	1,5	300	600	2	100	150	1500
Niemcy	10	900	800	8	200	900	2500
Grecja	40	500	1750	25	400	1200	4000
Irlandia	20	1000	1000	16	300	750	2500
Włochy	20	1000	–	10	300	750	2500
Luksemburg	40	500	1750	25	400	1200	4000
Holandia	1,25	75	75	0,75	30	100	–
Portugalia	20	1000	1000	16	300	750	2500
Hiszpania	40	500	1750	25	400	1200	4000
Szwecja	2	100	600	2,5	50	100	800
Estonia	15	1200	800	16	400	900	2900
Litwa	20	2000	1000	16	300	750	2500
USA	85	–	4300	57	420	840	7500

4.6. Wykorzystanie osadów ściekowych

W zakresie zagospodarowania osadów ściekowych dominują w Polsce dwa kierunki – składowanie oraz wykorzystanie przyrodnicze i rolnicze. Składowanie na składowisku nie jest kierunkiem właściwym w postępowaniu z komunalnymi osadami ściekowymi, gdyż odpady powinny być w pierwszej kolejności poddawane odzyskowi. Należy w tym miejscu podkreślić, iż po 1 stycznia 2016 r. składowanie osadów ściekowych na składowiskach innych niż niebezpieczne będzie zakazane [60, 61], o ile osady nie będą spełniały wymagań zawartych w rozporządzeniu [25] (tab. 4.9).

Tabela 4.9. Kryteria dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne [25]

Parametr	Wartość graniczna
Ogólny węgiel organiczny (TOC), % s.m.	5
Strata przy prażeniu (LOI), % s.m.	8
Ciepło spalania, MJ/kg	maximum 6

Surowe osady ściekowe są niebezpieczne ze względu na zawartość, m.in. bakterii, wirusów oraz jaj helmintów: *Ascaris sp.* (glista ludzka), *Toxocara sp.* (glista psia, lub kocia), *Trichuris sp.* (włosogłówka). Osady ściekowe stanowią istotne zagrożenie dla środowiska, zdrowia ludzi i wymagają stabilizacji, która ma na celu ograniczenie ich zdolność do zagniwania oraz usunięcie organizmów chorobotwórczych [38].

W myśl rozporządzenia [6] dopuszcza się stosowanie osadów ściekowych:

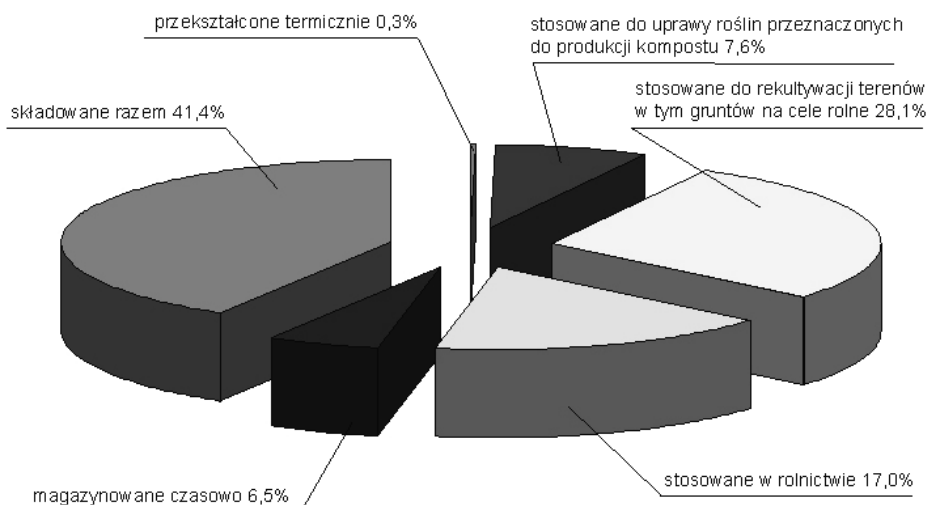
- a) w rolnictwie i rekultywacji gruntów, o ile nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* w 100 g przeznaczonych do badań osadów;
- b) łączna liczba żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* – w 1 kg suchej masy przeznaczonych do badań osadów stosowanych:
 - w rolnictwie – wynosi 0,
 - do rekultywacji terenów – nie większa niż 300,
 - do dostosowania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu – nie większa niż 300,
 - do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu – jest nie większa niż 300,
 - do uprawy roślin nie przeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz – nie większa niż 300.

Ustabilizowane osady ściekowe wymagają ostatecznego ich usunięcia z terenu oczyszczalni poprzez [47]:

- rolnicze wykorzystanie, w przypadku gdy osad jest w stanie płynnym lub odwodnionym i nie zawiera metali ciężkich oraz organizmów chorobotwórczych,
- składowanie na składowisku, gdzie osad powinien być ustabilizowany, maksymalnie odwodniony,
- spalanie, w tym przypadku stabilizacja nie jest konieczna lecz przed spalaniem trzeba maksymalnie odwodnić osad. Pozostały po procesie spalania popiół może być składowany na składowisku lub wykorzystany gospodarczo, np. do budowy dróg,
- zrzucanie osadów do morza.

Osad ściekowy z beztlenowej komory fermentacyjnej komunalnych oczyszczalni ścieków zawiera niezbędne dla wzrostu roślin składniki odżywcze takie, jak: azot, fosfor, potas, wapń, mikroelementy i może być ponownie wykorzystany w rolnictwie

lub przy rekultywacji gruntów po procesie kompostowania [62, 63]. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce przedstawiono na rysunku 4.3.



Rys. 4.3. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce [40]

Dominującym kierunkiem postępowania z osadami ściekowymi jest ich składowanie lub wykorzystanie do rekultywacji terenów (rys. 4.3). Istotnym ograniczeniem rolniczego bądź przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych jest ich skład chemiczny, nierzadko niezgodny z warunkami określonymi w [64, 65] oraz niechęć do stosowania osadów przez indywidualnych rolników [66]. Należy podkreślić, że osady ściekowe wytwarzane są w ciągu całego roku, natomiast możliwość ich rolniczego zastosowania jest zależna od wegetacji roślin.

Najprostszą i najtańszą metodą wykorzystania osadów ściekowych jest ich przyrodnicze zagospodarowanie [40, 66, 67]. Poprzez przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych należy rozumieć [41, 67]:

- nawożenie gleb,
- melioracyjne użyźnianie gleb,
- rekultywację gleb zdegradowanych i gruntów bezglebowych,
- roślinne utrwalanie gruntów bezglebowych narażonych na erozję wodną lub powietrzną,
- produkcję kompostu na wyżej wymienione cele.

Czynnikami, które w znacznym stopniu ograniczają lub uniemożliwiają wykorzystanie osadów ze ścieków komunalnych są metale ciężkie. Innymi niepożądanymi czynnikami są: bakterie chorobotwórcze, jaja pasożytów przewodu pokarmowego oraz grzyby pleśniowe. Problem stanowią również mikrozwiesiny organiczne, które trafiają do kanalizacji ze ściekami przemysłowymi, bytowymi lub ze spływami powierzchniowymi i mogą zawierać w swym składzie [68, 69]:

- dioksyny (PCDD),
- furany (PCDF),
- polichlorowane bifenyle (PCB),
- adsorbowalne organicznie związane chlorowce (AOX),
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).

Kumulacja tych substancji w osadach ściekowych może stanowić zagrożenie dla zdrowia konsumentów w następstwie biomagnifikacji.

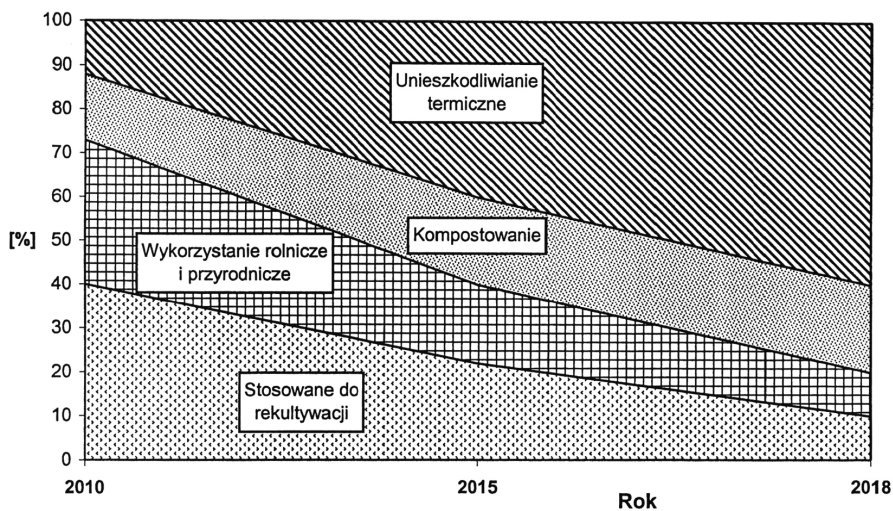
Podstawową zaletą przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych jest stosunkowo niedrogi sposób zagospodarowania osadów, wykorzystanie właściwości nawozowych oraz wykorzystanie materii organicznej zawartej w osadach ściekowych.

Wadą przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych są: trudności w znalezieniu odbiorcy osadów, znaczne nakłady inwestycyjne na instalację do magazynowania osadów oraz możliwe uwalnianie odorów w procesie wprowadzania osadów ściekowych do gleby. Ponadto pojawiła się perspektywa znacznego zaostreżenia przepisów dotyczących jakości osadów ściekowych dopuszczonych do przyrodniczego wykorzystania (tab. 4.7) [7].

Rolnicze użytkowanie osadów stanowi składową przyrodniczego wykorzystania osadów na gruntach przeznaczonych do uprawy roślin jadalnych, paszowych oraz surowców do produkcji żywności i paszy. Właściwa dawka osadów ściekowych poprawia strukturę gleby i zasila ją w składniki pokarmowe, takie jak: azot, fosfor, wapń, magnez czy żelazo [66, 70]. Przy mieszaniu osadu z glebą formy metali ciężkich ulegają transformacji, co zmienia ich biodostępność. Transformacja wynika ze zmian równowagi i reakcji kinetycznych w glebie [71]. Część metali jest adsorbowana przez substancję organiczną, minerały ilaste, utlenione formy żelaza i manganu oraz węglan wapnia zawarte w glebie. Powoduje to obniżenie stężeń metali w formie rozpuszczonej. Większość rozpuszczalnej miedzi i część cynku, kadmu i niklu są skompleksowane z substancjami organicznymi, np. kwasami fulwowymi [72–74].

W przypadku niewłaściwej gospodarki osadami może dojść do skażenia środowiska naturalnego oraz do zanieczyszczenia wód podziemnych. Osad ściekowy oraz gleba powinny być poddane kontrolnym badaniom: pH, suchej masy, substancji organicznej, azotu organicznego, fosforu, wapnia, magnezu oraz zawartości metali ciężkich [60].

Wiodącym kierunkiem działań będzie w przyszłości termiczne przekształcenie osadów ściekowych. Obecnie jedynie 0,5% osadów w Polsce przekształcanych jest termicznie [54]. Procesy termicznego przekształcania osadów mogą być realizowane tak w dużych instalacjach, jak i mniejszych spalarniach, predysponowanych do utylizacji lokalnie wytwarzanych osadów ściekowych [75]. Zgodnie z celami przyjętymi w [41] w roku 2018 termicznie unieszkodliwiane komunalne osady ściekowe powinny stanowić ponad 50% ogólnej ilości unieszkodliwianych osadów ściekowych. Natomiast osady ściekowe stosowane do rekultywacji terenów, podobnie jak osady wykorzystywane rolniczo, powinny stanowić odpowiednio 10% (rys. 4.4).



Rys. 4.4. Prognozy udziału poszczególnych metod zagospodarowania osadów ściekowych [41]

Metale ciężkie w środowisku człowieka

Metale ciężkie to pierwiastki o masie właściwej większej od $4,5 \text{ g/cm}^3$, które w reakcjach chemicznych wykazują tendencję do oddawania elektronów, tworząc proste kationy. W stanie stałym i ciekłym charakteryzują się dobrą przewodnością cieplną i elektryczną, posiadają połysk i są nieprzeźroczyste. Mają wysoką temperaturę topnienia i wrzenia, są kowalne i ciągliwe, a w stanie gazowym są najczęściej jednoatomowe. Wykazują właściwości redukujące [3]. Do metali ciężkich zaliczamy: Cu, Co, Cr, Cd, Fe, Zn, Pb, Sn, Hg, Mn, Ni, Mo, V, W oraz niemetal Se. W grupie metali ciężkich występują zarówno pierwiastki niezbędne dla organizmów, jak również pierwiastki o nieznanej roli fizjologicznej dla roślin [2]. W hydrosferze metale ciężkie występują w formie zawiesin oraz w postaci rozpuszczonej [2]. Spośród wielu problemów środowiskowych, które są związane z hydrosferą, zanieczyszczenie metalami ciężkimi jest jednym z najbardziej istotnych.

Rozwój cywilizacji i urbanizacji oraz postępujące uprzemysłowienie sprawiają, że zawartość metali ciężkich w środowisku przyrodniczym wzrasta i stwarza rosnące zagrożenie dla prawidłowego funkcjonowania ekosystemów. Szczególnie niebezpieczna jest kumulacja metali ciężkich w gruncie, ponieważ znacząco wpływa na obieg pierwiastków w środowisku przyrodniczym [76].

Naturalnym źródłem metali ciężkich dla ludzi i zwierząt są spożywane rośliny, w związku z tym metale ciężkie stanowią istotne zagrożenie dla jakości produktów rolnych.

Materia organiczna zawarta w osadach ściekowych może zostać wykorzystana do poprawy właściwości fizyczno-chemicznych gleby, zwiększając jej pojemność sorpcyjną. Składniki pokarmowe: azot, fosfor i potas dostarczają substancji mineralnych niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin i mikroorganizmów glebowych. Wykorzystanie osadów ściekowych często ogranicza, bądź uniemożliwia, zawartość mikroorganizmów chorobotwórczych oraz metali ciężkich.

Całkowita zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych nie daje informacji o ilości metali dostępnych dla roślin. Tym samym nie można określić, jaka ich ilość wejdzie do obiegu biologicznego [77–79]. Problem oceny ryzyka migracji metali ciężkich z osadów ściekowych do środowiska może być dokładniej rozpoznany dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod analizy sekwencyjnej. Techniki analizy sekwencyjnej pozwalają oszacować, jaki jest procentowy udział metali w postaci mobilnej, dostępnej dla roślin [2, 3, 80].

Metale ciężkie w osadach ściekowych mogą występować w formie związków chelatowych, siarczków, węglanów lub mogą być sorbowane na powierzchni minerałów wytrącających się w czasie procesu oczyszczania – głównie związków żelaza (tab. 5.1).

Tabela 5.1. Sposoby immobilizacji metali ciężkich w gruncie [81–83]

Metal	Podstawowa forma występowania metalu w roztworze glebowym	Mechanizm immobilizacji metalu w gruncie
Chrom	Cr^{3+} Cr^{6+} $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$ CrO_4^{2-}	Sorpcja, reakcje strącania, wymiana jonowa
Cynk	Zn^{2+} Jony kompleksowe Chelaty	Sorpcja powierzchniowa, tworzenie jonów kompleksowych na powierzchni minerałów, wnikanie w strukturę wytrącających się innych minerałów, wymiana jonowa, chelatowanie i reakcje strącania
Kadm	Cd^{2+} Jony kompleksowe Chelaty	Wymiana jonowa, sorpcja, reakcje strącania
Miedź	Cu^{2+} $\text{Cu}(\text{OH})^+$ Formy anionowe Chelaty	Sorpcja powierzchniowa, tworzenie jonów kompleksowych na powierzchni minerałów, wymiana jonowa, chelatowanie
Nikiel	Ni^{2+}	Sorpcja powierzchniowa, wymiana jonowa i chelatowanie
Ołów	Pb^{2+}	Sorpcja powierzchniowa, wymiana jonowa, chelatowanie i reakcje wytrącania

Analityka metali w złożonej matrycy środowiskowej wymaga uprzedniej mineralizacji próby. Ten etap decyduje o przeprowadzeniu metali w ich postać jonową [3, 84, 85]. Znanych jest wiele metod mineralizacji na mokro i na sucho, z różnymi czynnikami utleniającymi [4, 86, 87]. Dodatkowe czynniki takie, jak fale ultradźwiękowe lub promieniowanie mikrofalowe, zwiększają skuteczność procesu mineralizacji, powodują skrócenie czasu jego trwania oraz zmniejszenie ilości stosowanych rozpuszczalników [87-89].

5.1. Źródła metali ciężkich

Obieg i migracja metali ciężkich w naturalnym środowisku przyrodniczym związane są głównie z takimi procesami, jak wietrzenie skał, erupcja wulkanów, parowanie oceanów, pożary lasów i procesy glebotwórcze [90].

Działalność człowieka stwarza obecnie jeszcze większe narażenie środowiska na toksyczne metale śladowe. Źródłami antropogenicznego skażenia środowiska metalami ciężkimi są różne gałęzie przemysłu, energetyka, komunikacja, gospodarka komunalna, składowiska odpadów oraz nawozy stosowane w rolnictwie (tab. 5.2).

Tabela 5.2. Wybrane metale ciężkie i gałęzie przemysłu będące źródłem ich emisji do środowiska [91–93]

Metal	Gałęzie przemysłu
Kadm (Cd)	Galwanizernie, produkcja barwników, baterii, akumulatorów, farb i tworzyw sztucznych, stabilizatorów polimerów, przemysł chemiczny, produkcja środków ochrony roślin, zakłady graficzne i drukarskie
Ołów (Pb)	Produkcja barwników, akumulatorów, baterii, nawozów, motoryzacja, przemysł energetyczny, środki ochrony roślin, elektrochemiczny
Chrom (Cr)	Przemysł galwanizerski, garbarski, impregnacji drewna, włókienniczy, produkcji barwników i tworzyw sztucznych, zakłady drukarskie i graficzne
Miedź (Cu)	Przemysł metalurgiczny, farbiarski, tekstylny, produkcja środków ochrony roślin i nawozów
Rtęć (Hg)	Produkcja baterii, kwasu fosforowego, sody kaustycznej, celulozowni, produkcja środków ochrony roślin i rtęci metalicznej
Nikiel (Ni)	Przemysł galwanizerski, papierniczy, rafinerie, stalownie, fabryki nawozów sztucznych
Cynk (Zn)	Produkcja baterii, farb, przemysł tekstylny, tworzyw sztucznych, stabilizatorów polimerów, zakłady drukarskie i graficzne

Metale ciężkie z tych źródeł ulegają rozproszению w środowisku i zanieczyszczają gleby, wody, powietrze i bezpośrednio lub poprzez rośliny dostają się do organizmu zwierząt i człowieka [94–97].

Przyczyną skażenia środowiska przyrodniczego metalami ciężkimi jest między innymi [98]:

- odprowadzanie ścieków pochodzących z garbarni, galwanizacji, zakładów przemysłu lotniczego i samochodowego,
- spływy z terenów upraw rolnych, zwłaszcza tych, na których stosuje się intensywne nawożenie i środki ochrony roślin,
- opady atmosferyczne,
- osady bytowo-gospodarcze i przemysłowe oraz kompost z odpadów komunalnych.

Wykonując szacunkową ocenę ilości spożywanych związków metali ciężkich, autorzy wielu prac stwierdzili, że największe ilości toksycznych związków metali dostarczają warzywa [3, 95]. Ogólnie można stwierdzić, że największa zawartość tych pierwiastków występuje w warzywach liściowych, nieco mniej jest ich w roślinach kapustnych i korzeniowych, a najmniej w warzywach, których częścią jadalną są owoce [3]. Dopuszczalne dzienne dawki spożycia przykładowych metali przez człowieka o masie ciała 70 kg wynoszą [95]:

- cynk (Zn) 15 mg/d,
- żelazo (Fe) 10÷15 mg/d,
- mangan (Mn) 2,5÷6 mg/d,
- miedź (Cu) 1,5÷4 mg/d,
- chrom (Cr) 50÷200 µg/d,
- nikiel (Ni) 25÷35 µg/d.

Biodostępność i związana z tym tzw. przyswajalność metali ciężkich przez rośliny, zależy od specyficznej formy chemicznej metalu oraz sposobu związania [95].

5.2. Toksyczność metali ciężkich

Toksyczność metali ciężkich wynika nie tylko ze stopnia skażenia środowiska, ale także z ich biochemicznej roli jaką spełniają w procesach metabolicznych oraz ze stopnia wchłaniania i wydalania ich przez organizmy żywe [72]. Rośliny będąc głównym odbiorcą składników mineralnych z gleby i wód, w tym niebezpiecznych metali są jednocześnie głównym ich źródłem w pożywieniu ludzi i zwierząt. Zagrożenie ze strony metali ciężkich polega głównie na wchodzeniu ich do łańcucha pokarmowego. Przechodzenie metali ciężkich do wyższych ogniw łańcucha pokarmowego jest uzależnione od naturalnych barier biologicznych [71].

Ze względu na potencjalne zagrożenie dla żywych organizmów wyróżnia się cztery grupy metali ciężkich [96]:

- pierwiastki o bardzo wysokim stopniu zagrożenia: Cd, Hg, Pb, Cu, Sn, Cr, Ag, Sb,
- pierwiastki o wysokim stopniu zagrożenia: Bi, U, No, Ba, Mn, Ti, Se, Te,
- pierwiastki o średnim stopniu zagrożenia: Rb, As, W,
- pierwiastki o niskim stopniu zagrożenia: Sr, Nb, Zr.

Toksyczność metali ciężkich zależy także od ich biochemicznych i biologicznych właściwości, a w szczególności od [92, 99, 100]:

- podatności na bioakumulację z gleby (Cd, Sn, Zn) lub z wody (Pb, Cd, Hg, Zn, Cu, Sr),
- możliwości zanieczyszczenia w biolitach w wyniku procesów geotechnicznych (Cr, Pb, Ba),
- łatwej absorpcji z przewodu pokarmowego (Hg, Cd),
- możliwości przenikania przez łożysko (Cd, Hg, Pb, Zn),
- możliwości przenikania do krwi i mózgu (Hg, Pb).

Nawet minimalne stężenie metali toksycznych w organizmie powoduje zaburzenia metaboliczne, zmniejszenie wydolności organizmu, osłabienie procesów immunologicznych, enzymatycznych, co w konsekwencji prowadzi do wielu chorób, a w pewnych przypadkach może stać się przyczyną śmierci [96].

5.3. Charakterystyka wybranych metali ciężkich

5.3.1. Miedź

Miedź jest metalem półszlachetnym, posiadającym dobrą przewodność ciepła i elektryczności. Występuje powszechnie w skorupie ziemskiej, najczęściej na drugim stopniu utlenienia, chociaż w specyficznych warunkach tworzy jony i związki jednowartościowe. W glebach miedź występuje w różnych formach, tworząc z reguły mało mobilne połączenia z materią organiczną oraz połączenia z mi-

nerałami ilastymi [101, 102]. Właściwości sorpcyjne gleb w stosunku do miedzi są wyraźnie większe niż do innych kationów śladowych [97, 103]. Materia organiczna pod postacią zawiesin lub osadu, silnie wiąże jony miedzi [42, 104]. Zwiększona dostępność miedzi dla roślin jest powiązana ze wzrostem stopnia zakwaszenia gleb. Naturalna zawartość miedzi w glebie jest zależna od rodzaju skały macierzystej. Pewna jej ilość trafia do gleby również z nawozami [105]. Stały wzrost zawartości tego metalu obserwuje się zwłaszcza dla gleb sadowniczych i ogrodniczych, a także w pobliżu rejonów przemysłowych, aglomeracji miejskich i w pobliżu sieci dróg komunikacyjnych [95]. Skutki zanieczyszczenia gleb miedzią można ograniczyć poprzez podniesienie pH (wapnowanie) i zwiększenie zawartości substancji organicznej oraz częściowo przez dodanie pierwiastków o działaniu antagonistycznym, takich jak: P, Fe, Zn [106, 107]. Miedź pobierana jest przez korzenie oraz liście roślin. Rośliny kumulujące miedź mogą stanowić przyczynę zatrucia. W rolnictwie miedź służy jako składnik fungicydów [73].

Miedź jest również mikroskładnikiem niezbędnym do prawidłowego funkcjonowania ludzi i zwierząt. Podstawową funkcją jaką pełni w organizmie jest udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych, gdzie występuje jako koenzym. Bierze udział między innymi w wytwarzaniu erytrocytów i syntezie hemoglobiny. Ostatnie obserwacje wykazały, że długotrwałe spożywanie żywności lub wody o zwiększonej zawartości miedzi wiąże się z ryzykiem zatrucia zwłaszcza u niemowląt i dzieci. Przewlekłe zatrucie miedzią powoduje spadek zawartości hemoglobiny oraz uszkodzenie wątroby i nerek. Taki stan w przypadku zwierząt może wystąpić w wyniku nadmiernego spożycia soli miedziowych albo roślin akumulujących ten metal [108].

5.3.2. Chrom

Chrom to niezbędny do życia mikroelement obecny w centrach aktywnych wielu enzymów.

Pośród właściwości chromu decydujących o jego oddziaływaniu w środowisku należy wymienić: zdolność występowania na różnych stopniach utlenienia oraz zależność formy chemicznej i jej trwałości od pH [96, 109, 110].

Przemiany chromu w glebie należą do bardziej złożonych ze względu na różnorodność form, w jakich występuje i kształtujących je czynników. W glebie najczęściej występują dwie formy chromu (III): Cr^{3+} i CrO_2^- oraz dwie formy chromu (VI): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ i HCrO_4^- . Zawartość próchnicy oraz tlenków żelaza i manganu decyduje o zdolnościach sorpcyjnych chromu na koloidach glebowych. Kation Cr^{3+} jest obecny w kwaśnym środowisku, począwszy od pH = 5,5 rozpoczyna się jego wytrącanie. Związki Cr (VI) rozpuszczają się dobrze zarówno w środowisku gleb kwaśnych, jak i alkalicznych [107, 111]. Prawie cały chrom sześciowartościowy ma pochodzenie antropogeniczne. Powstaje w przemysłowym procesie utleniania rud chromu, a także ze spalania paliw, drewna, papieru, itd.

Biologiczne znaczenie mają wyłącznie związki chromu na zerowym, drugim, trzecim i szóstym stopniu utlenienia. Natomiast skutki działania połączeń chromu

na trzecim i szóstym stopniu utlenienia są tak różne, że należy rozpatrywać je oddzielnie. Chrom oraz jego związki są pobierane drogą pokarmową lub przez układ oddechowy. Chrom (III) w przyrodzie znajduje się w grupie pierwiastków śladowych i należy do mikroelementów, które są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania organizmu. W przypadku niedoboru chromu trójwartościowego mogą pojawić się objawy zmniejszonej tolerancji glukozy, osłabienie, ograniczenie wzrostu oraz zmiany w układzie krążenia. Związki chromu (VI) są bardziej toksyczne niż związki chromu (III), jest to ściśle związane z ich utleniającymi właściwościami, które są powodem między innymi przewlekłych zatruć. Tworzenie trwałych kompleksów z białkami, jak również zdolność wytrącania białek, uznano za mechanizm miejscowego i szkodliwego działania chromu na skórę, błony śluzowe nosa i jamy ustnej. Związki chromu sześciowartościowego, szczególnie te o małej rozpuszczalności posiadają właściwości kancerogenne i mutagenne [97].

5.3.3. Kadm

O oddziaływaniu kadmu na środowisko naturalne decydują [98, 108]:

- występowanie w postaci rozproszonej,
- możliwość zastępowania wapnia dzięki podobnym właściwościom fizykochemicznym,
- zdolność kumulowania przez rośliny,
- zdolność migracji w środowisku gruntowo-wodnym.

Kadm w glebie występuje w postaci rozproszonej, nie tworzy samodzielnych złóż minerałów. Wchodzi w połączenia z minerałami ilastymi oraz wiązany jest przez materię organiczną i wodorotlenki żelaza. W środowisku alkalicznym ulega wytrąceniu do formy słabo rozpuszczalnych węglanów i fosforanów. W glebach kwaśnych występuje w formie łatwo przyswajalnej przez rośliny (octan, chlorek, siarczan), dlatego nawet niewielkie stężenia kadmu mogą być toksyczne dla ludzi i zwierząt. Nawozy sztuczne, (np. superfosfaty) są zanieczyszczone kadmem, dlatego nawożenie gleb prowadzi do ich ciągłego skażenia tym pierwiastkiem.

Wzrost zawartości kadmu w glebie przyczynia się tym samym do wzrostu jego zawartości w roślinach. Naturalna zawartość tego pierwiastka w glebach zależy od pochodzenia geologicznego skał macierzystych, wieku gleb oraz intensywności wietrzenia, natomiast zawartość przekraczająca wartości naturalne jest związana z charakterem podłoża, stosowaniem odpadów oraz osadów ściekowych, jak również z obfitym nawożeniem fosforem z domieszką kadmu. Jednak głównym źródłem zanieczyszczenia gleb kadmem są emisje pyłów z hut metali nieżelaznych. Wzrost koncentracji kadmu w glebach może być spowodowany rosnącym zużyciem węgla kamiennego i brunatnego w gospodarstwach domowych oraz większym zużyciem koksu w przemyśle [112]. Kadm dostaje się do organizmu człowieka poprzez układ oddechowy lub pokarmowy. Należy do pierwiastków, dla których system korzeniowy roślin nie stanowi żadnej bariery. Resorpcja kadmu i jego związków z układu oddechowego jest wysoka i osiąga nawet 40%. Znacznie

mniejsze ilości kadmu są wchłaniane z przewodu pokarmowego – około 6%. Większa resorpcja kadmu następuje przy niskiej zawartości w diecie związków żelaza i wapnia. Kadm w organizmie ludzkim ulega bioakumulacji przez okres nawet 20÷30 lat. Specyfika działania toksycznego kadmu polega na opóźnionych objawach zatrucia, co dotyczy zarówno zatrucia ostrego, jak i przewlekłego. W przypadku przewlekłego środowiskowego narażenia ludzi na związki kadmu obserwuje się głównie zaburzenia czynności nerek, układu oddechowego oraz układu kostnego. Katastrofa ekologiczna w Japonii, spowodowana spożywaniem ryżu skażonego kadmem, była przyczyną wystąpienia choroby „itai – itai”, która oprócz uszkodzeń nerek objawia się zmiękczeniem kości i wzrostem ich kruchości [108, 113].

5.3.4. Nikiel

Nikiel jest wszechobecnym śladowym metalem występującym w glebie, wodzie, powietrzu i biosferze.

Nikiel metaliczny jest połyskującym, srebrzystobiałym metalem, odpornym na ścieranie. Znalazł zastosowanie w przemyśle chemicznym i spożywczym, między innymi do produkcji sprzętu laboratoryjnego, narzędzi chirurgicznych, elektrod, baterii, stali stopowych oraz jest powszechnie stosowany do produkcji powłok galwanicznych na powierzchni elementów stalowych [113].

Nikiel jest metalem, który łatwo ulega bioakumulacji, dzięki czemu jego koncentracja w pokładach węgla jest na ogół znaczna. Również ropa naftowa zawiera duże ilości tego metalu. Ponieważ nikiel jest intensywnie sorbowany przez uwodnione tlenki manganu i żelaza, najczęściej do jego nagromadzenia dochodzi w miejscach występowania tych metali. Ta forma niklu jest stosunkowo mobilna oraz przyswajalna dla roślin. Nikiel tworzy kompleksowe związki z substancją organiczną, które są stabilne w szerokich przedziałach odczynu gleb, a więc mogą być skutecznie pobierane przez rośliny. Zjawisko to powiększa toksyczność niklu zwłaszcza na glebach organicznych oraz podmokłych. Zawartość niklu w roślinach jest zależna od odczynu gleb. Im wyższe jest pH, tym jego zawartość jest mniejsza. Nadmiar niklu powoduje osłabienie fotosyntezy, transpiracji oraz prowadzi do zaburzeń w metabolizmie niektórych składników pokarmowych [108].

Naturalnym źródłem niklu w glebie są minerały, w których ten pierwiastek się znajduje. Nikiel jest także wiązany przez minerały ilaste. Gleby użytkowane rolniczo posiadają niewielkie ilości niklu, który dostaje się wraz z nawozami [105]. Natomiast duża zawartość niklu jest charakterystyczna dla ścieków i osadów ściekowych [108, 114, 115].

Istotnym źródłem zanieczyszczenia środowiska niklem jest jego emisja do atmosfery w wyniku procesu spalania węgla i paliw płynnych, w tym zwłaszcza oleju napędowego w silnikach Diesla [113].

Nikiel jest pierwiastkiem niezbędnym dla zwierząt, jednak jego nadmiar w paszy jest szkodliwy, gdyż może wywołać zaburzenia rozwojowe oraz szereg innych schorzeń.

Słabo wchłaniany z pożywienia nikiel nie podlega akumulacji w tkankach organizmów zwierzęcych. Jednakże przy zwiększonych dawkach tego metalu stwierdzono nagromadzenie niklu w nerkach oraz surowicy, podczas gdy poziom w wątrobie i sercu zostaje bez zmian. Nikiel i jego sole wywołują u ludzi objawy podrażnienia spojówek, błony śluzowej górnych dróg oddechowych i owrzodzenia przegrody nosa. Ponadto udowodniono, że nikiel jest kancerogeny, a jego toksyczność związana jest głównie z zatruciami zawodowymi oraz z paleniem papierosów [108]. Dodatkowe źródła niklu w diecie człowieka stanowią tłuszcze utwardzone przy zastosowaniu związków niklu oraz ziarno kakaowe, odznaczające się wysoką zawartością tego metalu [113].

5.3.5. Ołów

Zawartość ołowiu w glebach ma związek z ich składem granulometrycznym i mineralogicznym oraz pochodzeniem skał macierzystych. Ołów występuje w glebie w postaci minerałów: galeny (PbS), cerusytu (PbCO_3), anglezytu (PbSO_4) i krokoitu (PbCrO_4). Ołów posiada małą ruchliwość w środowisku, ze względu na dość ograniczoną rozpuszczalność jego minerałów [50]. Kumuluje się głównie w warstwie próchniczej. Jest to spowodowane obecnością materii organicznej w glebie, która silnie sorbuje ten pierwiastek lub tworzy z nim związki kompleksowe. Według [116-119] wysoka immobilizacja ołowiu w osadach ściekowych wynika z jego występowania w osadach w formie nierozpuszczalnych soli. Ponadto czynnikiem limitującym bioaktywność ołowiu w osadach ściekowych jest glebowa substancja organiczna [50, 74]. Ze względu na fakt, że ołów jest słabym migrantem nie ulega biodegradacji ani rozpadowi; gleba i kurz stanowią istotne źródło narażenia. Ołów łatwo sorbuje się na ilach, wodorotlenku żelaza (III) oraz na wodorotlenku glinu (III). Z roztworu glebowego wytrąca się w postaci węglanów i fosforanów, co decyduje o jego unieruchomieniu w glebach zwłaszcza, gdy pH gleby jest większe niż 6,5. Po zmianie pH gleby w kierunku kwasowym pojawiają się ruchliwe formy wodorowęglanowe oraz kompleksy organiczne [108, 113].

Wprowadzaniu ołowiu do atmosfery sprzyja zdolność do tworzenia związków alkilowych. W przeciwieństwie do nieorganicznych związków ołowiu, alkilowe połączenia ołowiu łatwo ulegają wchłanianiu nie tylko przez drogi oddechowe, lecz także przez układ pokarmowy i przez nieuszkodzoną skórę [113].

Ołów jako metal był stosowany przez ponad 2000 lat [120]. Jest on metalem stosunkowo mało toksycznym dla roślin, natomiast jest szkodliwy dla ludzi i zwierząt. Już Hipokrates w 300 r. p.n.e. opisał przypadek zatrucia ołowiem [120]. Ołów dostaje się do organizmu człowieka poprzez układ oddechowy, jak również wraz z pożywieniem i wodą dostarczaną starymi urządzeniami wodociągowymi wykonanymi z ołowiu. W takich urządzeniach następuje korozja, w wyniku której do wód przedostaje się dobrze rozpuszczalny wodorowęglan ołowiu $\text{Pb}(\text{HCO}_3)_2$. Resorpcja ołowiu z przewodu pokarmowego człowieka jest uzależniona od wieku. U dorosłych wynosi 5÷10% ołowiu wprowadzonego z pokarmem, u dzieci sięga

nawet 50%. Należy więc maksymalnie ograniczać zawartość ołowiu w mleku i innych pokarmach przeznaczonych dla niemowląt. Zresorbowany ołów jest transportowany przez krew i ostatecznie odkłada się w kościach. Przy zawartości Pb we krwi przekraczającej $1000\div1200\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ pojawiają się objawy ostrego zatrucia, a już powyżej $2500\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ następuje śmierć. Toksyczne działanie ołowiu na organizm ujawnia się w zaburzeniach układu krwiotwórczego, syntezy hemu, inhibicji syntezy hemoglobiny, skróceniu życia czerwonych krwinek i pobudzeniu erytropoezy. Ponadto ołów powoduje uszkodzenie układu nerwowego, zaburzenia w pracy układu pokarmowego i nerek oraz może mieć wpływ na powstawanie nowotworów. Toksyczne działanie ołowiu jest silniejsze w obecności kadmu, natomiast w obecności cynku ulega osłabieniu [113, 120].

5.3.6. Cynk

Cynk jest metalem stosunkowo miękkim. Znalazł szerokie zastosowanie głównie jako składnik stopów, w odlewnictwie ciśnieniowym, galwanizacji stali, przemyśle poligraficznym i okrętowym. Ponadto stosowany jest w produkcji narzędzi elektrycznych, a także w przemyśle: narzędziowym, oświetleniowym i metalowym. Większość wyprodukowanego cynku jest stosowana do cynkowania w celu ochrony żelaza i stali przed rdzewieniem [101, 108].

Przeciętna zawartość cynku w skorupie ziemskiej wynosi 50 ppm [121]. W większości minerałów siarczkowych i węglanowych cynk występuje w postaci dwuwartościowej i na ogół nie podlega redukcji do formy metalicznej. W procesach wietrzenia minerały cynku ulegają łatwo rozpuszczeniu. Cynk należy do pierwiastków migrujących. W procesach rozpuszczania minerałów lub innych związków cynku dużą rolę odgrywają drobnoustroje. Najczęściej jest on utleniany do postaci siarczanej przy udziale bakterii grupy *Tchiobacillus*. W związku z łatwą sorpcją cynku przez substancję organiczną stwierdza się znaczną jego akumulację w niektórych pokładach węgla. W glebach cynk występuje w postaci jonów związanych przez mineralny i organiczny kompleks sorpcyjny, przy czym w zależności od składu gleby przeważa określony rodzaj sorpcji. Zawartość cynku w glebach jest zróżnicowana. Największe koncentracje tego metalu występują w glebach objętych wpływem emisji hut metali nieżelaznych, ponadto cynk do gleb wykorzystywanych rolniczo dostaje się wraz z nawozami [113].

Cynk jest niezbędnym pierwiastkiem spełniając kilka podstawowych funkcji w procesach metabolicznych organizmów żywych. Jest stosunkowo mało toksyczny dla ludzi i zwierząt. Jednak duże dawki cynku powodują uszkodzenie wielu procesów biochemicznych, następuje jego odkładanie w nerkach, wątrobie i gruczołach płciowych. Cynk w organizmach zwierzęcych współdziała w procesach metabolicznych z innymi metalami, takimi jak: miedź, żelazo i wapń, powodując różne zaburzenia układu krążenia lub zaburzenia psychiczne. Prawdopodobnie zaburzenia metabolizmu metali niezbędnych dla organizmu człowieka występujące pod wpływem cynku mogą być jedną z głównych przyczyn jego toksyczności u ludzi i zwierząt [113].

5.3.7. Rtęć

Rtęć to specyficzny metal, który w warunkach normalnych jest cieczą o srebrzystym lśnieniu. Jej gęstość wynosi $13,55 \text{ g/cm}^3$. Metal ten stanowi jedną z najsilniejszych trucizn środowiskowych, charakteryzujących się ogromną ruchliwością w środowisku [122]. Wraz z rozwojem przemysłu rtęć zaczęła być używana w wielu procesach technologicznych i trafiała wraz ze ściekami do wód. Rtęć jest bardzo toksyczna, zarówno w postaci metalicznej, jak również w postaci związków nieorganicznych. Do organizmu człowieka rtęć przedostaje się przez skórę, układ oddechowy i układ pokarmowy. Wchłanianie jej w niewielkich dawkach przyczynia się do systematycznego kumulowania w organizmie i migracji w łańcuchu pokarmowym. Rtęć metaliczna ulega biotransformacji do trwałej i szkodliwej metylortęci, której toksyczność jest znacznie wyższa niż innych związków rtęciowych [108, 122]. Atakuje ona zwłaszcza mózg, powodując u człowieka zaburzenia wzroku, słuchu, mowy, oraz upośledzenie umysłowe (choroba z Minamaty). Metylortęć łatwo migruje poprzez łożysko matki do organizmu dziecka powodując uszkodzenie jego mózgu. Pomimo tego, że poziom metylortęci w nerkach jest znacznie wyższy niż w mózgu, uszkodzenie nerek jest znacznie słabsze niż uszkodzenie centralnego systemu nerwowego [123]. W ekosystemach lądowych biokoncentracja metylortęci zależy w dużym stopniu od warunków glebowych, bo właśnie gleba jest miejscem jej akumulacji. Substancje humusowe posiadają dużą zdolność do odwracalnego wiązania metylortęci [124]. Pary rtęci dostają się drogą oddechową, a następnie wchłaniane są w około 80% w pęcherzykach płucnych. Rtęć uszkadza nerki, wątrobę i mózg [98]. Łatwo dysocjujące sole rtęci (Hg^{2+}) posiadają bardzo silne działanie toksyczne. Jony rtęciowe są wchłaniane w przewodzie pokarmowym, natomiast głównym miejscem ich kumulacji są nerki i wątroba. Pewne ilości rtęci można znaleźć w pocie, ślinie, a nawet w mleku matek karmiących [122]. Związki rtęci wywierają ujemny wpływ na pracę oczyszczalni biologicznych ze względu na hamowanie procesów biochemicznych. Dostępne są bardzo czułe metody pozwalające na wykrycie rtęci na poziomie mikrogramów przypadających na kilogram materiału. Występują jednak trudności analityczne spowodowane wysoką lotnością wielu połączeń rtęciowych [125]. W związku z tym próbka powinna być przechowywana, a następnie w odpowiedniej postaci przekształcona i poddana analizie. Rtęć może ulatniać się z próbki w wyniku dyfuzji postaci gazowej do powietrza lub przeniknąć poza pojemnik, a na ściankach pojemnika może nastąpić sorpcja związków rtęci [126].

Ogólny podział form rtęci według właściwości przedstawia się następująco [5]:

- łatwo lotne: Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$,
- łatwo rozpuszczalne w wodzie $[\text{HgOH}]^+$,
- trudno rozpuszczalne w wodzie CH_3Hg^+ , $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

5.4. Występowanie metali ciężkich w ściekach i osadach ściekowych

Istotnym źródłem metali ciężkich w środowisku przyrodniczym są ścieki przemysłowe, które systemami kanalizacji miejskiej są odprowadzane do oczyszczalni [127, 128]. Natomiast dodatkowym źródłem metali ciężkich w ściekach są spływy powierzchniowe.

Znajdujące się w ściekach metale ciężkie, mogą nie powodować zakłóceń w przebiegu procesów biologicznego oczyszczania, lecz kumulują się w osadach w około 80÷90%, co wpływa na przeróbkę osadów, a przede wszystkim na ich ostateczny skład [94, 129].

Osady ściekowe mogą zostać wykorzystane, np. do rekultywacji terenów zdegradowanych o ile spełnione zostaną wymagania zawarte w rozporządzeniu [6].

5.5. Formy występowania metali ciężkich w ściekach i osadach ściekowych

Na stopień zanieczyszczenia metalami ciężkimi składają się ilości jonów metali rozpuszczonych w ściekach i cieczy osadowej, unoszonych z zawiesiną i wytrąconych z osadem. Jony metali ciężkich mogą być w nich naturalnie wiązane przez [94]:

- a) wymianę kationów i wiązanie adsorpcyjne na powierzchni drobnych cząstek (np. cząstek ilastych, tlenków oraz wodorotlenków żelaza i manganu, substancji organicznych),
- b) wiązanie organiczne – zwłaszcza z kwasami huminowymi, które są związkami nierozpuszczalnymi w wodzie i odznaczają się dużą zdolnością wymiany kationów oraz powodują powstawanie chelatów, z których jony metali ciężkich nie wracają do roztworu,
- c) wiązanie nieorganiczne – jest to główny sposób wiązania jonów metali ciężkich,
- d) współstrącenie z tlenkami lub wodorotlenkami żelaza i manganu, które umożliwia wiązanie jonów metali ciężkich z osadem.

Niektóre metale ciężkie w ściekach i osadach w obecności amoniaku tworzą rozpuszczalne związki kompleksowe [94, 129].

5.6. Specjacja metali ciężkich

Specjacja jest to występowanie różnych fizycznych i chemicznych form danego pierwiastka, indywiduów w badanym materiale [118, 130, 131].

W środowisku znajdują się zanieczyszczenia oraz związki chemiczne, które ulegają przemianom chemicznym, biochemicznym i fizyczno-chemicznym, których poszczególne formy wykazują odmienne właściwości biologiczne, medyczne i toksyczne. Poznanie form chemicznych i toksycznych pierwiastków i związków jest często ważniejsze, niż poznanie ich sumarycznej zawartości. Biodostępność metali ciężkich jest ściśle uwarunkowana ich mobilnością [74, 132]. Ze względu na różnorodność układów naturalnych specjację można podzielić na [96]:

- a) specjację fizyczną – określa podział pierwiastka na formę rozpuszczoną i zawieszoną,
- b) specjację chemiczną – zajmuje się podziałem pierwiastka w danej próbce na formy chemiczne,
- c) specjację grupową – jest rodzajem specjacji chemicznej, która dotyczy związków danego pierwiastka na określonym stopniu utlenienia,
- d) specjację operacyjną – opisuje podział na formy próbki poddanej uprzednio operacjom analitycznym,
- e) specjację funkcjonalną – określa podział pierwiastka na formy, które posiadają określoną aktywność chemiczną lub biologiczną,
- f) specjację kinetyczną – opisuje podział kompleksów metali występujących w środowisku, którego podstawą jest szybkość wymiany liganda.

W celu oznaczenia połączeń w jakich występują metale ciężkie, a co za tym idzie ich biodostępność, wykonuje się tzw. analizę specjacyjną [4, 133].

Analiza specjacyjna to analiza polegająca na oznaczeniu różnie zdefiniowanych form danego pierwiastka w próbce [96].

W analizie specjacyjnej stosuje się takie techniki analityczne i takie sposoby przygotowania próbki do badań, które nie naruszają pierwotnej równowagi w próbce.

Każda zmiana warunków środowiskowych, a mianowicie zakwaszanie, zmiana potencjału redoks, zmiana stężeń ligandów nieorganicznych i organicznych powoduje zmiany mobilności, a tym samym biodostępności metali. Stąd też identyfikowanie tych zmian w glebie i w osadzie pozwala zrozumieć procesy geochemiczne, ocenić potencjał remobilizacji i oszacować ryzyko środowiskowe, w tym zagrożenie toksykologiczne. Identyfikowanie powyższych zmian odbywa się z wykorzystaniem analizy specjacyjnej. Analiza specjacyjna, w przypadku gleb i osadów nie identyfikuje odrębnych postaci chemicznych. Podstawową formą specjacji dla gleb, jak i osadów jest frakcjonowanie, czyli klasyfikowanie analitu według ustalonych właściwości fizykalnych, np. ze względu na różną rozpuszczalność lub właściwości chemicznych, m.in. reaktywność [96].

Przy frakcjonowaniu wykorzystuje się ekstrakcję jednoetapową lub częściej, ekstrakcję sekwencyjną [132]:

- a) ekstrakcja jednoetapowa – polega na wyizolowaniu jednej frakcji o żądanych parametrach przy użyciu odpowiednio dobranego ekstrahentu (czynnika ługującego). Metoda ta jest stosowana najczęściej do analizy specjacyjnej gleb. Pozwala na określenie zawartości form fito dostępnych. Umożliwia także określenie ilości metali, jakie zostały pobrane przez systemy korzeniowe roślin;
- b) ekstrakcja sekwencyjna – prowadzona jest przy użyciu roztworów o rosnącej sile ługowania. W metodzie tej nie identyfikuje się konkretnych indywiduów chemicznych w danej frakcji, lecz frakcje badane jako całość. W dalszym postępowaniu, z każdej wydzielonej frakcji, które zawierają dane formy specjacyjne, oznacza się zawartość metali stosując dowolne metody analizy śladowej. W tym badaniu, dla każdego etapu zostaje dobrany odpowiedni eks-

trahent, który jest zdolny do wyekstrahowania grupy połączeń metali o znanych właściwościach.

Ekstrakcja sekwencyjna jest powszechnie znaną metodą frakcjonowania gleb, odpadów czy osadów, jednak posiada wady, do których zaliczamy [96, 132]:

- czasochłonność i pracochłonność,
- wyodrębnione w procedurze frakcje są zdefiniowane operacyjnie i jedynie w sposób przybliżony charakteryzują formy występowania metali w próbce,
- stosowane w procedurze odczynniki mogą służyć do ekstrakcji kilku frakcji, dlatego można je stosować jedynie we właściwej kolejności z zachowaniem właściwego czasu ekstrakcji – metoda jest bardzo wrażliwa na najmniejsze zmiany w procedurze,
- możliwość readsorpcji metali wydzielonych w trakcie analiz,
- brak ujednoliconych procedur przygotowania próbki do badań.

Mimo wielu wad metoda ekstrakcji sekwencyjnej jest ważnym źródłem informacji o biodostępności oraz stabilności metali ciężkich w środowisku [132, 134, 135].

Stosowane techniki analityczne umożliwiają określenie stężenia form mobilnych metali ciężkich. Specjacja metali ciężkich w zależności od rodzaju ekstrahowanej matrycy może być przeprowadzona według różnych procedur.

Istnieje kilka sposobów przeprowadzania tego procesu różniących się rodzajem użytych odczynników, czasem reakcji czy też temperaturą dodawanych ekstrahentów [136–139]. W tabeli 5.3 przedstawiono ogólne zalecenia dla metod ekstrakcji, będących modyfikacjami opracowanej w 1979 roku metody Tessier’a [140].

W literaturze można spotkać również takie procedury badawcze, które znacznie różnią się od przyjętego schematu Tessier’a [141–143]. Przykłady alternatywnych procedur badawczych przedstawiono w tabeli 5.4.

Tabela 5.3. Schemat ekstrakcji sekwencyjnej używanej do rozdzielania próbek osadu [7, 140]

Frakcja/forma występowania	Wersja rozszerzona Kersten & Forstner (1986)	Wersja Tessiera (1979)	Wersja EC/BCR
Jony wymienne	1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1 mol/l MgCl_2	0,11 mol/l CH_3COOH . Wytrząsać 16 h
Metale związane z węglanami	1 mol/l CH_3COONa , pH = 5 w CH_3COOH	1 mol/l CH_3COONa , pH = 5 w CH_3COOH	
Frakcje łatwo redukowalne (np. tlenki Mn)	0,01 mol/l $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w 0,01 mol/l HNO_3	0,04 mol/l $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 25% CH_3COOH , 90°C	0,1 mol/l $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ o stęż. HNO_3 (pH = 2) Wytrząsać 16 h
Frakcje średnio redukowalne (np. tlenki Fe)	0,1 mol/l buforu szczawowego pH = 3		
Siarczki/ frakcja organiczna	30% H_2O_2 pH = 2/0,02 mol/l HNO_3 ekstrakcja za pomocą 1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 6% HNO_3	30% H_2O_2 pH = 2/0,02 mol/l HNO_3 85°C, 2 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 20% HNO_3	8,8 mol/l H_2O_2 (x2) 85°C; pH = 2, 1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Wytrząsać 16 h
Frakcja rezydualna	gorący, stężony HNO_3	HF/HClO_4 lub woda królewska	woda królewska

Tabela 5.4. Alternatywne procedury rozdziału próbek osadu [132, 133, 145, 146]

Frakcja/forma występowania	Metoda Stovera (1976)	Selective Sequential Extraction Method SSE (Oake 1984)	Metoda Elliot (1990)
Rozpuszczalna/Ekstrahowalna wodą dejonizowaną	H ₂ O	H ₂ O	–
Jony wymienne	KNO ₃	1 mol/l KNO ₃	1 mol/l MgCl ₂
Adsorbowalna	KF	0,5 mol/l KF	–
Związana z materią organiczną	Na ₄ P ₂ O ₇	0,1 mol/l Na ₄ P ₂ O ₇	0,1 mol/l Na ₄ P ₂ O ₇
Metale związane z węglanami	EDTA	0,1 mol/l EDTA	1 mol/l CH ₃ COONa (pH = 5 CH ₃ COOH)
Frakcje redukowalne (tlenki Mn/Fe)	–	–	0,175 mol/l (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 mol/l H ₂ C ₂ O ₄
Metale związane z siarczkami	HNO ₃	–	–
Frakcja rezydualna	HCl + HNO ₃	–	HCl + HNO ₃

5.7. Zastosowanie analizy specjacyjnej

Wyniki oznaczeń ogólnej zawartości metali dla próbek osadów i gleb mogą informować o naturalnych stężeniach pierwiastka (tło hydrogeochemiczne), bądź też odzwierciedlać wpływ presji antropogenicznej. Ogólna zawartość pierwiastka nie wykazuje jednak procesów, w jakich on uczestniczy w środowisku, nie informuje o jego migracji, rzeczywistej toksyczności, biodostępności czy kumulacji. Znaczenia nabiera tu wyodrębnienie form pierwiastków występujących w próbkach osadów i gleby (specjacja), jako zdefiniowanych związków chemicznych bądź jako grup związków, co jest możliwe w ramach, tzw. analizy specjacyjnej.

Badania prowadzone metodą ekstrakcji sekwencyjnej (tab. 5.3) poszerzają wiedzę o środowisku i stanowią punkt odniesienia przy określaniu dynamiki zmian zachodzących w ekosystemach. Stanowią więc podstawę do dalszych działań w zakresie ochrony środowiska [144].

W hydrogeologii badania tego typu mogą stanowić punkt odniesienia w identyfikacji warunków krążenia wód podziemnych, informować o dopływie zanieczyszczeń. Ponadto wyniki takich oznaczeń uzupełniają wiedzę o zachowaniu i roli pierwiastków w środowisku, a w badaniach hydrogeochemicznych mogą stanowić podstawę oceny migracji pierwiastków.

Analiza specjacyjna jest stosowana przede wszystkim do określania toksycznego i ekotoksycznego działania poszczególnych pierwiastków, poznania pełnych cykli biochemicznych poszczególnych pierwiastków, kontroli jakości produktów żywnościowych, badania leków i produktów farmaceutycznych.

Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych w świetle analizy specjacyjnej

Osady ściekowe powstające w oczyszczalniach ścieków wykazują wysokie walory glebotwórcze i nawozowe [147]. Mogą być używane w rolnictwie jako cenny nawóz organiczny pod warunkiem, że zostaną poddane higienizacji, a zawartość mikrozanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych (metali ciężkich) nie wywoła negatywnych skutków w środowisku glebowym [148–150]. Metale ciężkie w ściekach występują w formie zawiesin oraz w postaci rozpuszczonej. Procesy oczyszczania ścieków, w tym proces symultanicznego strącania fosforu oraz procesy strącania chemicznego wapnem, powodują adsorpcję i współstrącanie metali ciężkich w wydzielonych osadach, co skutkuje ich usunięciem ze ścieków [149]. Ponadto procesy bioakumulacji masy przez mikroorganizmy w komorach osadu czynnego oraz proces fermentacji metanowej (utworzenie niemobilnych siarczków metali ciężkich) sprzyjają transferowi metali ciężkich ze ścieków do osadów [151, 152]. Powyższe przemiany wpływają na zróżnicowanie form chemicznych metali ciężkich skumulowanych w osadach ściekowych, z których tylko część (formy mobilne) może przenikać z osadów do środowiska gruntowego [153].

Terminem „mobilność pierwiastków” określamy zdolność pierwiastka, lub którejś z jego form chemicznych, do przemieszczania się w środowisku [50, 131].

Określanie mobilności jest decydujące przy ocenie ryzyka wiążącego się z wprowadzeniem do środowiska substancji zawierających składniki niebezpieczne, np. metali ciężkich.

Za najbardziej mobilne uważa się metale występujące w związkach rozpuszczalnych w wodzie oraz metale związane z węglanami (tab. 6.1). Metale związane z tlenkami żelaza i manganu są uwalnianie do środowiska znacznie wolniej. Za metale czasowo niemobilne uważa się te, które tworzą trwałe połączenia z materią organiczną lub występują pod postacią siarczków [117]. Za metale niedostępne uważa się te, które są związane z glinokrzemianami.

W literaturze fachowej można znaleźć liczne prace z zakresu badań nad sekwencyjną ekstrakcją metali ciężkich z gleb, osadów ściekowych i rzecznych (morskich) oraz z kompostów [154–162].

Do najważniejszych czynników wpływających na przyswajalność metali ciężkich przez rośliny należą: całkowita zawartość metalu w glebie, rodzaj metalu, odczyn gleby, zawartość substancji organicznej i frakcji ilastej [163, 164]. Bioakumulacja metali ciężkich w roślinach rosnących na glebach skażonych metalami jest uzależniona od gatunku roślin oraz zawartości frakcji mobilnych metali w glebie. W analizie gleb należy stosować wielostopniową ekstrakcję metali ciężkich [7, 165].

Tabela 6.1. Mobilność metali ciężkich w zależności od formy występowania [7, 166]

Rodzaj połączenia	Stopień ekstrakcji	Forma występowania metali w gruncie
Mobilne	0	Pozostające w wodzie porowej
	1	Występujące w kompleksach jonowymiennych, ulegające zatrzymaniu lub eluacji w zależności od składu jonowego wód porowych
	2	Związane z węglanami
Trwale	3	Związane z tlenkami manganu i amorficznymi tlenkami żelaza
	4	Związane z amorficznymi i słabo krystalicznymi tlenkami żelaza
	5	Siarczki i związki metaloorganiczne
	6	Związane z krzemianami i wchodzące w skład struktur krystalicznych

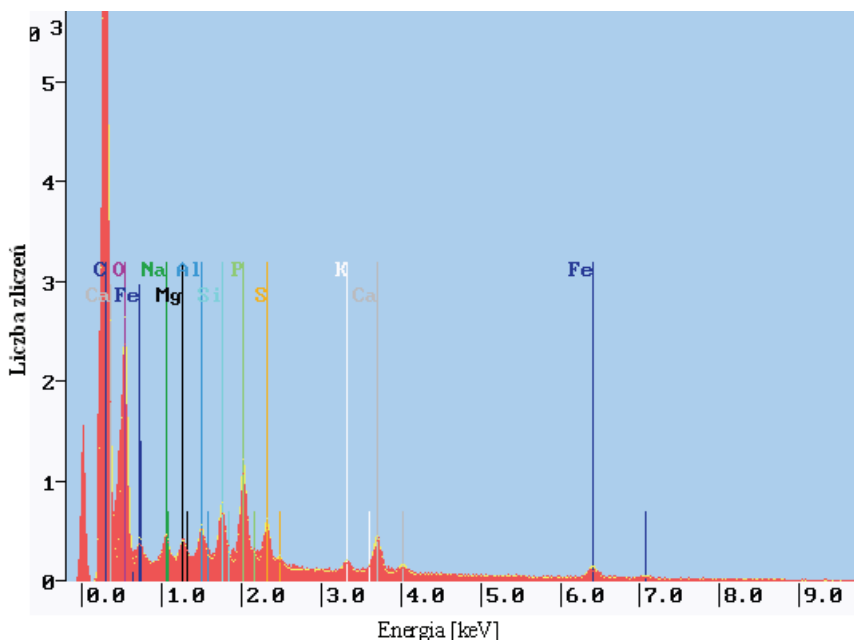
W wyniku międzylaboratoryjnych badań służących porównaniu różnych procedur ekstrakcji sekwencyjnej stwierdzono, że optymalnym sposobem identyfikacji frakcji metali bioprzyswajalnych dla certyfikowanych próbek gleby jest zastosowanie EDTA lub kwasu octowego [137, 156].

6.1. Wykorzystanie metod analizy specjacyjnej przy ocenie mobilności metali ciężkich

W przypadku próbek osadów ściekowych najlepsze wyniki uzyskano stosując czteroetapową procedurę opracowaną przez European Community Bureau of Reference, zwaną w skrócie – BCR [167–173]:

- etap I:** ekstrakcja CH_3COOH – do oznaczenia zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami (frakcja FI – wymienna),
- etap II:** ekstrakcja $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ – do oznaczenia zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja FII – redukowalna),
- etap III:** ekstrakcja $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – do oznaczenia zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (frakcja FIII – utlenialna).
- etap IV:** mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów (HCl , HF , HNO_3) – do oznaczenia zawartości metali związanych z krzemianami (frakcja FIV – rezydualna).

Metodą mikroanalizy rentgenowskiej można potwierdzić zasadność ekstrakcji sekwencyjnej BCR. W matrycy obecne są adsorbenty, które umożliwiają związanie metali we frakcjach FI do FIV. W przykładowych osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O7 występują połączenia metali ciężkich z materią organiczną, tlenkami żelaza, siarczkami oraz glinokrzemianami (rys. 6.1).



Rys. 6.1. Widmo XRF próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O7

Wyniki badań wskazują, że migracja metali ciężkich dostarczonych do gleby wraz z osadami ściekowymi jest niewielka, jednak może wzrastać w glebach piaszczystych, o niskim pH [174]. Najbardziej skłonny do przemieszczania się metalem jest cynk [175]. Poddane badaniom profile pozyskane z nieużytkowanej gleby wapiennej zawierały śladowe zawartości metali ciężkich. W tym celu kolumny wypełniono osadami pochodzącymi z miejscowej oczyszczalni ścieków zmieszanyymi z wierzchnią piętnastocentymetrową warstwą gleby wapiennej [174]. Podczas badań na kolumnach symulowano naturalne warunki pogodowe: utrzymywano stałą temperaturę i wilgotność powietrza oraz nawadniano próbki wodą w ilości odpowiadającej wielkości lokalnego opadu atmosferycznego. Wykazano śladową ilość metali, które przemieściły się z warstwy osadów w głąb badanych profili. Największą zdolność do migracji wykazano w próbce o największym dodatku osadów. Najbardziej mobilnym metalem okazał się nikiel. Nikiel był również najlepiej przyswajalny dla roślin, a jego stężenie było największe w odciekach z kolumn. Z przeprowadzonych badań jednoznacznie wynika, że mobilność metali zawartych w osadach ściekowych jest na tyle mała, iż nie wpływa znacząco na jakość wód podziemnych [174].

Metody specjacji mogą być z powodzeniem stosowane również przy badaniach nad mobilnością metali ciężkich w rzecznych osadach dennych [175–181]. Próbkę do badań pobierano i analizowano na dwa sposoby: jako próbki inertne i nieinertne. Metoda inercyjna polegała na całkowitym odizolowaniu badanego materiału od wpływu powietrza atmosferycznego. Próbkę inertną znajdują się w otoczeniu argo-

nu już od momentu pobrania, aż do końcowych analiz. Próbkę nieinertną analizowano w tradycyjny sposób [181]. Zatem opisane badania były praktycznie obserwacją wpływu tlenu zawartego w powietrzu na mobilność metali ciężkich. Wynikiem tego eksperymentu był podział badanych pierwiastków na trzy grupy. W pierwszej z nich znalazły się mangan i żelazo. Pierwiastki te wykazały większą mobilność w próbkach inertnych, gdyż ich łatwo rozpuszczalne formy Fe(II) oraz Mn(II) nie miały kontaktu z tlenem, więc nie mogły przejść w trudno rozpuszczalne Fe(III) i Mn(IV), tak jak odbywało się to wskutek działania powietrza w próbkach nieinertnych. Drugą grupę metali stanowiły kadm oraz cynk. Wymienione metale ciężkie wykazywały wyższą mobilność w próbkach nieinertnych w wyniku utlenienia nadsiarczku żelaza (FeS_2), z którymi były związane formy metali ciężkich. Utlenienie to spowodowało uwolnienie się metali do otoczenia. Najmniejszą różnicę mobilności między próbkami inertnymi, a nieinertnymi wykazał ołów. Zjawisko to można tłumaczyć tym, że znaczna część ołowiu mogła być związana z trudno utleniającymi się organicznymi kompleksami, lub występowała pod postacią siarczanu (PbSO_4). Mobilność kobaltu, niklu, miedzi oraz chromu nie różniła się istotnie pomiędzy dwoma rodzajami badanych próbek. Prawdopodobnie działało tak wskutek związania miedzi i chromu w związki organiczne, a występujące w próbkach formy kobaltu i niklu były zupełnie niewrażliwe na utlenienie w powietrzu atmosferycznym. Z przeprowadzonych badań wynika, że badaniu anaerobowych próbek osadów dennych należy stosować bardziej skomplikowaną i niestety droższą analizę w atmosferze wewnętrznej [181]. Tradycyjna metoda może prowadzić do przewartościowania mobilności kadmu, ołowiu i cynku oraz niedoszacowania mobilności manganu i żelaza.

Na wyniki mobilności metali uzyskane metodą ekstrakcji sekwencyjnej może istotnie wpływać uziarnienie osadów. Badano próbki o trzech uziarnieniach: $d < 20 \mu\text{m}$, $d < 63 \mu\text{m}$ i $d < 100 \mu\text{m}$. Jedynie mobilność cynku i kadmu wykazywała zmiany w poszczególnych frakcjach. Największe zmiany w mobilności metali, na skutek oddziaływania tlenu, były widoczne w próbkach o średnicy nominalnej $d < 63 \mu\text{m}$ – stąd wniosek, że specjację inertną należy prowadzić na próbkach o takim właśnie uziarnieniu [181].

Uproszczoną metodę ekstrakcji sekwencyjnej BCR wykorzystano przy planowaniu zabiegu fitoremediacji gleb w jednym z górniczych regionów Hiszpanii: Cartagena – La Union [159]. Metodę tę zastosowano do oceny stopnia biodostępności metali ciężkich dla roślin w procesie fitoremediacji. Jedną z pierwszych dokonanych obserwacji była ta, iż jedynie niewielka ilość zawartych w glebie metali ciężkich występowała w formach mobilnych, łatwo przyswajalnych dla roślin. Jednak po przeprowadzeniu ekstrakcji część metali ciężkich zmieniła swoje formy na bardziej mobilne. Wskazuje to na możliwość wzrostu mobilności metali ciężkich. Przeprowadzone badania wykazały, że część ołowiu, kadmu i cynku przeszła w łatwo przyswajalne formy, stanowiąc tym samym potencjalne zagrożenie dla środowiska [159]. W glebie nastąpił jednak proces silnego związania tych metali w krystaliczne sieci minerałów. Utworzenie się takich kompleksów prak-

tycznie ogranicza do zera dalszą migrację metali ciężkich. Część metali została związana w formy utlenione, które dzięki niskiej rozpuszczalności również stały się niemobilne. Zmiana odczynu gleby i jej potencjału oksydoredukcyjnego może jednak spowodować mobilizację form utlenionych. Wnioskować można zatem, iż uwalnianie się metali ciężkich i ich ewentualne przyswajanie przez rośliny, to proces długotrwały i wymagający odpowiednich warunków, charakteryzujący się jednak wysokim prawdopodobieństwem wystąpienia.

Badania nad mobilnością metali ciężkich prowadzono również dla próbek pobranych z terenów bagiennych [174]. Warunki panujące w środowisku bagiennym są uważane za sprzyjające immobilizowaniu metali, co znalazło zastosowanie, np. przy oczyszczaniu skażonych wód. Sytuację komplikuje obecność roślin w układzie. Największe różnice zauważono w ryzosferze. Można tu zaobserwować zwiększenie ilości tlenu doprowadzanego przez system korzeniowy. Natomiast pobieranie przez rośliny substancji odżywczych prowadzi do zmian w ilości i strukturze materii organicznej. Zmianom tym sprzyja pojawienie się nowych gatunków mikroorganizmów towarzyszących roślinom. Zdolne do wiązania metali ciężkich są głównie grzyby i bakterie. Podczas immobilizacji metali wykorzystywane są różne mechanizmy, jak np. precypitacja, kompleksowanie, sorpcja czy transport do komórki [182]. Obecność roślin ma ponadto wpływ na potencjał redox i pH gruntu [70, 92, 100].

W zaistniałych warunkach, w tym samym czasie mogą zachodzić procesy immobilizujące i mobilizujące metale ciężkie. Na przykład: uwalnianiu metali może sprzyjać dodatkowa ilość tlenu powodująca utlenianie się struktur będących do tej pory „pułapkami” dla metali ciężkich, np. siarczoków żelaza (FeS). Jednocześnie – te same formy metali – mogą być wiązane w struktury nowo powstałych związków organicznych wskutek metabolizmu roślin. Dodatkowym utrudnieniem w analizie tego zjawiska jest sezonowość procesów. Inaczej wygląda to w fazie intensywnego wzrostu roślin, a inaczej w czasie ich obumierania. Nie można pominąć również cech gruntu rodzimego, które mogą w znacznym stopniu wpłynąć na przebieg zachodzących procesów [174].

Pomimo wielu czynników mogących wykazać, że obecność roślin może przyczynić się do zwiększenia mobilności metali, obecność roślinności bagiennej nie powoduje ich masowej mobilizacji. Wynika zatem jasno, że stosowanie roślin do immobilizowania metali ciężkich lub do oczyszczania skażonych terenów, jest jak najbardziej wskazane pod warunkiem wcześniejszego rozpoznania istniejących warunków [174].

Grupa australijskich badaczy dowiodła, że dodanie do osadów rozdrobnionej gliny lub gliny boksytowej ogranicza mobilność metali ciężkich [183]. Gлина stanowi bowiem skuteczną „pułkę” sorpcyjną dla metali uwolnionych wskutek utlenienia się związków organicznych, wypłukanych przez wodę, uruchomionych przez metabolizm roślin i mikroorganizmów oraz przez procesy przeróbki osadów (np. suszenie). Efektywność tego zabiegu w dużym stopniu zależy od formy, w jakiej pierwiastek występuje w osadzie. Generalnie jednak, jest to znakomite rozwiązanie na ograniczenie mobilności metali ciężkich. Większość metali, po dodaniu

gliny, przechodzi z form organicznych w fazę rezydualną – czyli pozostałość, w której metale są immobilizowane [183]. Nawet w warunkach laboratoryjnych, wydzielenie metali z fazy rezydualnej wymaga stosowania silnie utleniających mieszanin, np. wody królewskiej. Spośród badanych pierwiastków: chromu, ołowiu, cynku, kadmu, niklu i miedzi jedynie miedź, która w osadach występuje głównie w stabilnych formach organicznych, nie wykazywała tendencji do przejścia w fazę rezydualną [101, 128, 183].

Skuteczną metodą czasowej immobilizacji metali ciężkich jest wapnowanie osadów ściekowych [51, 79]. Chociaż proces wapnowania sprzyja obniżeniu wartości nawozowej osadów, jednak jest nadal stosowany jako najlepsza forma zapobiegania pobieraniu przez rośliny metali ciężkich [108, 184].

Obszar badań – oczyszczalnie ścieków komunalnych zlokalizowane na terenie centralnej Polski

Podstawowym problemem w zakresie gospodarki wodno-ściekowej w centralnej Polsce jest dysproporcja pomiędzy długością sieci wodociągowej i kanalizacyjnej oraz słaba infrastruktura kanalizacji deszczowej. Źródłem kontaminacji wód powierzchniowych są przede wszystkim ścieki komunalne oraz zanieczyszczenia obszarowe pochodzące z rolnictwa, spływające do wód powierzchniowych wraz z wodami opadowymi [40].

7.1. Ogólna charakterystyka obiektów 01÷023

- O1. Oczyszczalnia ścieków Gnojno jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią z tlenową stabilizacją osadów. $RLM = 850$, $Q_{d\dot{s}r} = 75 \text{ m}^3/\text{d}$. Oczyszczalnia stanowi punkt zlewny dla sieci o długości 2,6 km w całości położonej na terenie miejscowości Gnojno. Są do niej również dowożone ścieki z terenu gminy pochodzące z przydomowych zbiorników bezodpływowych, z których korzystają pozostali mieszkańcy gminy [185].
- O2. Oczyszczalnia ścieków w Pacanowie jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią w systemie EvU-Perl z tlenową stabilizacją osadu. $RLM = 1400$. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rów melioracyjny, którym ścieki są odprowadzane do kanału „Strumień”. $Q_{d\dot{s}r} = 210 \text{ m}^3/\text{d}$.
- O3. Oczyszczalnia ścieków w Barczy jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią w systemie EvU-Perl ze stabilizacją osadu. $Q_{d\dot{s}r} = 520 \text{ m}^3/\text{d}$. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Lubrzanka. $RLM = 1444$. Osady ściekowe po odwodnieniu kierowane są na składowisko odpadów w Prominku k. Kielc [185].
- O4. Oczyszczalnia ścieków w Kostomłoty-Laskowa jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią ścieków pracującą w oparciu o reaktory porcjowe SBR. $Q_{d\dot{s}r} = 450 \text{ m}^3/\text{d}$, $RLM = 3333$. W oczyszczalni Laskowa zastosowano prasę odwadniającą osad firmy AQUA-PRIM typ SAV 10/05, o wydajności 150 kg s.m./d, co odpowiada ok. 10 m^3 osadu nadmiernego o zawartości 1,5% s.m. Proces odwadniania jest wspomagany polimerem Floerger. Odcieki powstające podczas odwadniania osadu, odprowadzane są bezpośrednio do zbiornika retencyjnego reaktora SBR, a odwodniony osad kondycjonuje się wapnem i gromadzi na placu składowania osadu, skąd okresowo wywożony jest na składowisko odpadów [185].

- O5. Mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Bartkowie $Q_{d\text{sr}} = 1000 \text{ m}^3/\text{d}$, RLM = 3496. Oczyszczalnia wykonana została według technologii węgierskiej w oparciu o trójfazowy osad czynny z wydzielonymi strefami: bez-tlenową, niedotlenioną i tlenową. Biologiczna eliminacja fosforu wspomagana jest metodą chemicznego strącania wapnem. Osad jest poddawany fermentacji w komorze fermentacyjnej i suszony na poletkach osadowych, a następnie składowany na składowiskach odpadów. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest ciek Bobrzaneczka [185].
- O6. Gminna oczyszczalnia ścieków w Sobkowie k. Jędrzejowa pracuje w systemie porcjowym SBR. Przepustowość oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych wynosi 3725 RLM. Osady ściekowe odwodnione w workownicy (typu DRA-IMAD) są następnie składowane na składowisku odpadów Promnik k. Kielc. Ścieki oczyszczone przy pomocy rowu kierowane są do rzeki Nidy.
- O7. Oczyszczalnia w Daleszycach o 5000 RLM pracuje metodą osadu czynnego w układzie z reaktorami porcjowymi SBR. Osady ściekowe stabilizowane są w komorach stabilizacji tlenowej. Do badań wykorzystano osady ściekowe pobrane z prasy odwadniającej.
- O8. Oczyszczalnia ścieków w Strawczynie jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią ścieków z tlenową stabilizacją osadów ściekowych. $Q_{d\text{sr}} = 633 \text{ m}^3/\text{d}$, RLM = 6770. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest ciek Mokry Bór. Osad nadmierny po stabilizacji poddany jest odwadnianiu na prasach oraz higienizacji (CaO), a następnie wykorzystywany jest do rekultywacji gruntów na cele nierolne [185].
- O9. Oczyszczalnia ścieków w Małogoszcz-Zakurcze jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią z tlenową stabilizacją osadów. RLM = 8000. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Biała Nida. $Q_{d\text{sr}} = 1200 \text{ m}^3/\text{d}$. W ciągu doby na oczyszczalni powstaje $m = 175 \text{ kg s.m.}$ Osad ściekowy jest odwadniany na poletkach osadowych i następnie unieszkodliwiany termicznie w Cementowni Lafarge Cement Polska S.A. [185].
- O10. Oczyszczalnia ścieków w Cedzynie jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią ze stabilizacją osadu pracującą w systemie złoża fluidalnego EvU-Perl o przepustowości $Q_{d\text{sr}} = 1215 \text{ m}^3/\text{d}$. Wielkość oczyszczalni RLM = 9466. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Lubrzanka. Odwodnione osady ściekowe są okresowo wywożone na składowisko odpadów w Promniku k. Kielc [185].
- O11. Oczyszczalnia ścieków w Mniowie jest zmodernizowanym (dawniej system Lemna) obiektem i wykorzystuje technologię osadu czynnego COMA-TEC, w której ścieki są oczyszczane w warunkach niedotlenionych, względnie bez-tlenowych i napowietrzanych z pełną tlenową stabilizacją osadu w reaktorze. Przepustowość oczyszczalni $Q_{d\text{sr}} = 1200 \text{ m}^3/\text{d}$, $Q_{h\text{max}} = 140 \text{ m}^3/\text{h}$, a wielkość oczyszczalni 9550 RLM. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Czarna Taraska. Przeróbka osadów ściekowych obejmuje pompownię osadu,

- zbiornika osadu nadmiernego, zagęszczacza osadu oraz instalację odwadniania osadów składającą się z prasy taśmowej, pompy śrubowej podającej osad, instalacji przygotowania i dozowania polielektrolitu, przenośnika ślimakowego osadu odwodnionego oraz instalacji higienizacji osadu. Osad odwodniony i zhygienizowany jest składowany i następnie wywożony na składowisko odpadów Promnik k. Kielc [185].
- O12. Oczyszczalnia ścieków mechaniczno-biologiczna w Ożarowie przyjmuje ścieki z terenu miasta Ożarów, z Domu Pomocy Społecznej i AM Technika z miejscowości Sobów oraz z Domu Pomocy Społecznej w Czachowie. Wozami asenizacyjnymi dowożone są również ścieki z gospodarstw domowych. Oczyszczalnia ścieków wykorzystuje technologię usuwania związków biogennych z możliwością zastosowania złoża zawieszonego. Bezpośrednio po procesie oczyszczenia, ścieki trafiają do cieku wodnego, którym jest kanał „Ożarów-Wisła”. W 2007 r. oczyszczalnia wyprodukowała w procesie technologicznym około 500 ton osadu o uwodnieniu 87%, przy RLM = 9660. Część osadowa składa się z pompowni osadu recyrkulowanego i nadmiernego wraz z układem rozdziału ścieków, zbiornika osadu, zagęszczacza osadu oraz instalacji odwadniającej osad na prasie taśmowej [185].
- O13. Oczyszczalnia ścieków w Opatowie jest oczyszczalnią, której technologia oczyszczania ścieków oparta jest na osadzie czynnym. Usuwanie związków biogennych w ściekach surowych na drodze biologicznej wspomagane jest przez dozowanie PIX 113. Średniodobowy przepływ dla oczyszczalni ścieków wynosi 1200 m³/d. RLM = 15 240. Oczyszczalnia w Opatowie osiąga bardzo wysokie stopnie redukcji zanieczyszczeń oraz spełnia wymagania zawarte w pozwoleniu wodno-prawnym [186, 187].
- O14. Mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Kornicy o wielkości RLM = 21 594. Odbiornikiem ścieków jest rzeka Młynkówka. Q_{dśr} = 3500 m³/d. Osady po osadnikach Imhoffa są odwadniane na poletkach do suszenia osadów i następnie składowane na składowisku odpadów [185].
- O15. Oczyszczalnia ścieków miejskich dla miasta Busko-Zdrój jest zlokalizowana w Siesławicach. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna pracująca według metody wielofazowego osadu czynnego z tlenową stabilizacją osadu oraz z biologicznym usuwaniem fosforu. Q_{dśr} = 7400 m³/d, RLM = 26444. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Maskalis [185].
- O16. Oczyszczalnia ścieków w Sandomierzu jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną o nominalnej przepustowości 7500 m³/d. Obecnie rzeczywista średniodobowa wydajność obiektu jest o ponad połowę mniejsza niż ta zakładana i wynosi 3132 m³/d. Mimo to obiekt osiąga bardzo wysokie stopnie redukcji η poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń (dla BZT5 η = 96%, ChZT η = 94,1%, zawiesiny ogólnej η = 98,7%, Nog. η = 82,1%, Pog. η = 97,3%). Część biologiczna oczyszczalni oparta jest na metodzie osadu czynnego z podwyższonym usuwaniem biogenów. Podstawowymi elementami tej

części są dwa zablokowane bioreaktory wielofunkcyjne typu radialnego zbudowane z centralnie położonego osadnika wtórnego oraz z komór osadu czynnego umiejscowionych po obwodzie. Eksploatacja obiektu trwa nieprzerwanie od 1998 r., a jego wielkość RLM wynosi 29550 [185]. W wyniku zawarcia umowy w 2009 r. osady ściekowe z oczyszczalni ścieków odbierane są przez firmę BIO-MED Sp. z o.o. i zagospodarowywane między innymi poprzez odzysk przyrodniczy pod uprawę wierzby energetycznej w miejscowościach na terenie województwa świętokrzyskiego (Ublinek, Romanów, Czyżów Szlachecki). Osady ściekowe wykorzystywane są również do produkcji kompostu, peletów oraz nawozu mineralno-organicznego.

- O17. Do badań wykorzystano osady ściekowe pochodzące z mechaniczno-biologicznej (system UCT) oczyszczalni ścieków komunalnych Włoszczowa o przepustowości $Q_{dsr} = 3850 \text{ m}^3/\text{d}$ wyposażonej w stację odwadniania osadów z kontenerową prasą filtracyjną Kleina typu SKID o wydajności $6 \text{ m}^3/\text{h}$. Po odwodnieniu na prasie osad przenośnikiem taśmowym kierowany jest do węzła higienizacji wapnem. Odwadniany osad ma uwodnienie ok. 78%. $RLM = 38\,522$ [185].
- O18. Mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w Pińczowie o przepustowości $Q_{dsr} = 6000 \text{ m}^3/\text{d}$. Wydajność oczyszczalni w 2011 r. była równa $RLM = 45000$. Osady po osadnikach Imhoffa są odwadniane na poletkach do suszenia osadów. W reaktorach po modernizacji zastosowano napowietrzanie drobnopęcherzykowe. Ścieki po oczyszczeniu kierowane są do rzeki Nidy. Osad nadmierny po fermentacji beztlenowej w komorze fermentacyjnej jest suszony na poletkach osadowych i dalej wykorzystywany do rekultywacji gruntów na cele nierolne [185].
- O19. Oczyszczalnia ścieków w Jędrzejowie jest mechaniczno-biologiczną oczyszczalnią ścieków z podwyższonym usuwaniem biogenów. $RLM = 48\,272 \text{ M}$. $Q_{dsr} = 8620 \text{ m}^3/\text{d}$. Odbiornikiem ścieków jest rów odprowadzający ścieki do rzeki Brzeznicy. Osady ściekowe ustabilizowane beztlenowo i odwodnione na prasie taśmowej są wykorzystywane rolniczo [185].
- O20. Technologią zastosowaną w oczyszczalni ścieków w Skarżysku-Kamiennej jest hybrydowy układ oczyszczania biologicznego ścieków z zastosowaniem złoża biologicznego oraz osadu czynnego. Rozdział ścieków następuje w budynku krat, który jest obiektem wspólnym dla obu ciągów technologicznych. Projektowana przepustowość oczyszczalni wynosi $Q_{srd} = 24000 \text{ m}^3/\text{d}$ oraz $Q_{maxd} = 30000 \text{ m}^3/\text{d}$. Stopień redukcji zanieczyszczeń η dla poszczególnych wskaźników przedstawia się następująco: $BZT_5 \eta = 97,7\%$, $ChZT \eta = 92,7\%$, zawiesina og. $\eta = 98,1\%$, $Nog. \eta = 65,4\%$, $Pog. \eta = 98,3\%$. Według założeń projektowych RLM obiektu O20 wynosi $50\,000 \text{ M}$. Osad ściekowy powstający na terenie oczyszczalni ścieków wywożony jest na składowisko komunalne i wykorzystywany jako warstwy izolacyjne. Wyjątkowym rozwiązaniem realizowanym na terenie oczyszczalni ścieków O20 jest suszenie ko-

munalnych osadów ściekowych w specjalnym tunelu wykonanym z tworzywa sztucznego. Osady suszone są za pomocą energii słonecznej oraz energii słonecznej wspomaganiej ciepłem uzyskanym ze spalania niewykorzystanego do celów technologicznych biogazu [188]. Zwiększenie przepływu powietrza w suszarni uzyskiwane jest dzięki zastosowaniu mechanicznej wentylacji. W wyniku procesu suszenia z mechanicznie odwodnionego osadu otrzymuje się produkt o zawartości suchej masy w przedziale 80÷95%, który może być wykorzystywany przyrodniczo. Równoważna liczba mieszkańców dla wartości rzeczywistych (średniotygodniowego ładunku maksymalnego) wynosi $RLM = 59\,500\text{ M}$.

- O21. Oczyszczalnia ścieków w Ostrowcu Świętokrzyskim jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną, a jej obciążenie wyrażone poprzez RLM (równoważną liczbę mieszkańców) wynosi wg danych projektowych 88 060 M. Wartość RLM dla danych rzeczywistych na podstawie średniotygodniowego ładunku maksymalnego w roku kalendarzowym 2011 wynosiła $RLM = 87150$. Przepustowość oczyszczalni określona w pozwoleniu wodno-prawnym wynosi $Q_{\text{dśr}} = 20000\text{ m}^3/\text{d}$ [189, 190].
- O22. Oczyszczalnia ścieków w Starachowicach eksploatowana jest od 1962 r. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna z technologią opartą na osadzie czynnym. Oczyszczalnia posiada dwa ciągi technologiczne służące do biologicznego oczyszczania, które składają się z reaktora biologicznego, osadnika wtórnego, pompowni recyrkulatu oraz stacji dmuchaw. Przepustowość oczyszczalni wynosi: $Q_{\text{dśr}} = 14000\text{ m}^3/\text{d}$. Powstający osad nadmierny w procesie oczyszczania ścieków zagęszczany jest w stacji zagęszczania osadu i odprowadzany do istniejących obiektów gospodarki osadowej. Osad surowy przetłaczany jest do zamkniętej komory fermentacyjnej WKF_z , gdzie podlega mieszanii i podgrzewaniu do temperatury 32÷35°C. Wydzielający się w górnej części komory biogaz odprowadzany jest do stalowego zbiornika dzwonowego z zamknięciem wodnym i wykorzystywany w kotłowni na pokrycie zapotrzebowania technologicznego. Osad z WKF_z jest grawitacyjnie i okresowo odprowadzany do otwartej komory fermentacyjnej WKF_o , w której następuje końcowe dofermentowanie i dogęszczenie osadu oraz oddzielenie wody nadosadowej. Po zakończeniu procesu fermentacyjnego, osad z WKF_o jest kierowany do ostatecznego odwodnienia na prasie mechanicznej. $RLM = 95000$.
- O23. Oczyszczalnia ścieków Sitkówka-Nowiny jest obiektem pracującym w procesie trójfazowego osadu czynnego z podwyższonym usuwaniem pierwiastków biogennych (PUB). $Q_{\text{dśr}} = 51000\text{ m}^3/\text{d}$, natomiast wielkość oczyszczalni $RLM = 172569$. Odbiornikiem ścieków oczyszczonych jest rzeka Bobrza. Osady są stabilizowane beztlenowo na drodze fermentacji metanowej (WKF_z), zagęszczane w zagęszczaczu osadów, a następnie odwadniane na wirówkach. Od 2012 r. osady są unieszkodliwiane w Stacji Termicznej Utylizacji Osadów Ściekowych zlokalizowanej na terenie oczyszczalni Sitkówka-Nowiny [185].

7.2. Badania własne w zakresie mobilności metali ciężkich

Do badań pobrano dwukilogramową próbę osadów ściekowych przed procesem higienizacji z obiektów O1÷O23 zgodnie z procedurą opisaną w [191]. Oznaczenia, których wyniki zostały opisane w dalszej części pracy, wykonano za pomocą spektrometru absorpcji atomowej firmy Perkin-Elmer 3100 F-AAS w opcji z zaworem kulkowym. Badania przeprowadzono metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR [117, 118]. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono przy pomocy wody królewskiej [192]. Pobraną próbę zredukowano do masy 8 g i suszono (warunki powietrzno-suche) w temperaturze 20°C w czasie 48 godzin. Następnie odważono 0,5 g osadów ściekowych o uwodnieniu 80% i przeniesiono do próbówki wirnikowej na 100 cm³. Po dodaniu 40 cm³ 0,11-molowego roztworu kwasu octowego próbę wytrząsano 16 godzin w temperaturze pokojowej. Uzyskany ekstrakt oddzielono od osadów poprzez wirowanie (4000 obr./min). W otrzymanej cieczy oznaczono zawartość metali rozpuszczalnych w wodzie. Osady ściekowe przemyto 20 cm³ wody destylowanej poprzez wytrząsanie i wirowanie. Następnie do osadów ściekowych dodano 40 cm³ 0,1-molowego roztworu chlorowodoru hydroksylaminy 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 ściekowe przepłukano. Osady ściekowe przeniesiono ilościowo do parownicy kwarcowych i dodano 10 cm³ 30% nadtlenu wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 85°C w ciągu jednej godziny. Czynność powtórzono dodając do osadów ściekowych 10 cm³ 8,8-molowego roztworu nadtlenu wodoru. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej próby osadów ściekowych przeniesiono do próbek wirnikowych, po czym dodano 50 cm³ roztworu octanu amonu (1 mol/dm³, pH = 2 po korekcie HNO₃). Wytrząsano próbę 16 godzin, a następnie oddzielono osady od ekstraktu. W roztworze oznaczono metale frakcji III. Osady ściekowe przemyto i wysuszono do stałej masy. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono z udziałem wody królewskiej. Do kolby stożkowej o objętości 300 cm³ zawierającej 0,5 g osadów ściekowych dodano 30 cm³ stęż. HCl i 10 cm³ stęż. HNO₃. Zawartość kolby ogrzewano przez 30 minut, następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm³ HCl (1+5) w celu rozpuszczenia osadów ściekowych i przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm³, następnie wymieszano i przesączono zawartość kolby do suchego naczynia. W przesączu oznaczono metale frakcji IV. Zawartość metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach oznaczono zgodnie z ISO 9001:2000 na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 F-AAS, w czterech niezależnych próbkach osadów ściekowych [109, 193]. Kontrolę odzysku przeprowadzono w oparciu o certyfikowany materiał odniesienia BCR CRM 143R. Wyniki badań poddano analizie statystycznej celem wykluczenia błędów grubych. Wykorzystano w tym celu testy Dixona oraz Grubbsa [194].

7.3. Wyniki badań specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni O1÷O23

Analiza sekwencyjna w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O1÷O23 wykazała obecność metali ciężkich we wszystkich frakcjach BCR (FI, FII, FIII, FIV). Należy jednak podkreślić, że metale ciężkie w ustabilizowanych beztlenowo osadach ściekowych koncentrowały się głównie w połączeniach metalo-organicznych i/lub z glinokrzemianami. Są to odpowiednio frakcje FIII oraz FIV (wg procedury BCR). Obiekty badawcze zostały wybrane w sposób losowy. Tlenowo ustabilizowane osady ściekowe wykazywały tendencję do znacznej koncentracji metali głównie w niemobilnych frakcjach w połączeniach z glinokrzemianami. Na podstawie badań można stwierdzić, że dominujące formy metali ciężkich w tak ustabilizowanych osadach ściekowych są niemobilne.

Na rysunku 7.1 przedstawiono względne zawartości wybranych metali ciężkich (% mas.) w ekstraktach uzyskanych metodą analizy specjacyjnej BCR z osadu ściekowego z oczyszczalni ścieków O1.

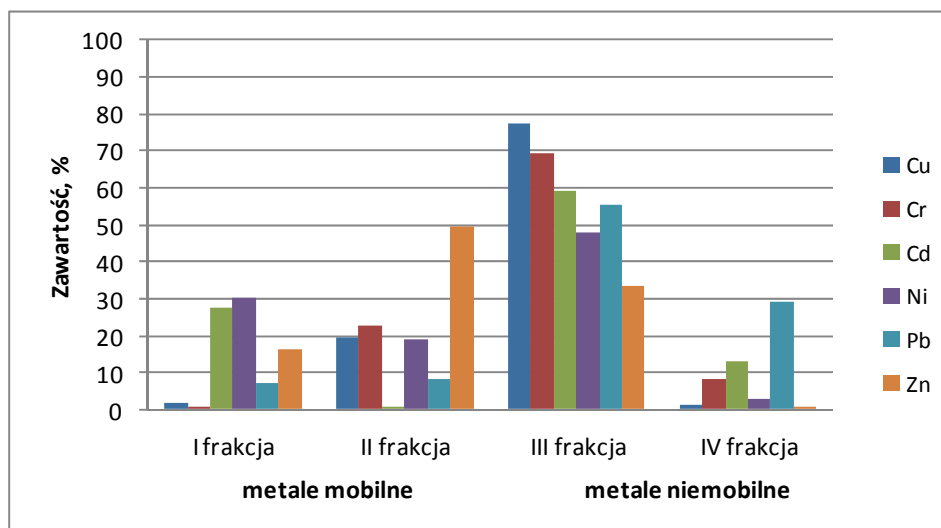
W załącznikach 1÷23 przedstawiono wyniki badań zawartości sześciu metali ciężkich, które wykonano w ekstraktach FI, FII, FIII oraz we frakcji rezydualnej FIV, odpowiednio w mg/kg s.m. ($\mu\text{g/g}$ s.m.).

Względną zawartość metali ciężkich w % uzyskano po przekształceniu danych zawartych w załącznikach 1÷23 w sposób przedstawiony poniżej:

$$\text{zawartość, \%} = \frac{100\% \cdot \text{zawartość metalu we frakcji "i"}}{\text{suma zawartości metalu w czterech frakcjach "i"}}$$

W załączniku 1 przedstawiono zawartość metali ciężkich dla prawdopodobieństwa $1-\alpha = 0,95$ wraz z przedziałem ufności wg Studenta-Fischera we frakcjach FI...IV w osadzie ściekowym O1. Całkowitą zawartość metali ciężkich przedstawiono jw. w wierszu opisanym symbolem $\Sigma\text{FI...IV}$.

Analiza danych uzyskanych metodą ekstrakcji BCR prowadzi do wniosku, że w osadach ściekowych O1 metale ciężkie występują głównie we frakcji utlenialnej FIII. W mobilnej frakcji FI najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 41,3 mg/kg s.m. (zał. 1). Wartość ta odpowiada 16,5% zawartości całkowitej cynku w osadach ściekowych O1 (rys. 7.1). Frakcja FI zawiera ponadto znaczne ilości niklu – 21,0 mg/kg s.m. (zał. 1), co odpowiada udziałowi niklu na poziomie równym 30,2%. Jest to jednocześnie najwyższy z udziałów uzyskanych dla metali ciężkich w FI. W ekstrakcie FI wykryto kadm – 27,8%, ale nie wykryto chromu. Wysoka względna zawartość niklu i kadmu w FI może mieć związek z niskim pH osadów O1. W mobilnej frakcji FII najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 123,7 mg/kg s.m. (zał. 1). Wartość ta odpowiada 49,5% zawartości całkowitej cynku w O1 (rys. 7.1).



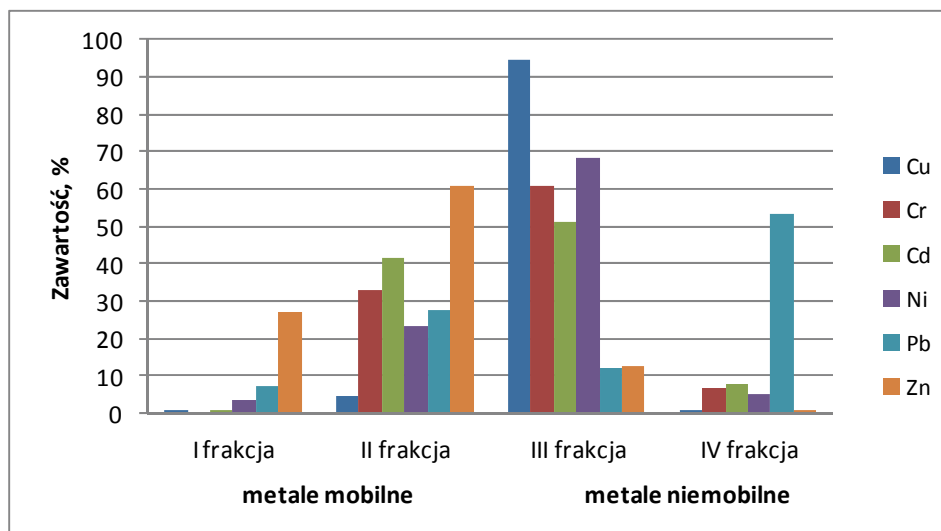
Rys. 7.1. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O1

Frakcja FII zawiera znaczne ilości miedzi – 29,4 mg/kg s.m. (19,6%) oraz niklu – 13,2 mg/kg s.m. (19%). Nie wykryto kadmu w ekstrakcie FII. Należy wyraźnie podkreślić, że metale ciężkie koncentrowały się głównie w połączeniach metaloorganicznych (FIII). W tej czasowo niemobilnej frakcji najwięcej wykryto miedzi – 116,3 mg/kg s.m. (zał. 1). Wartość ta odpowiada względnej zawartości miedzi równej 77,4% (rys. 7.1). Zawartość kadmu w FIII wynosiła jedynie 5,1 mg/kg s.m., niemniej odpowiada to zawartości względnej równej aż 59,1% (rys. 7.1). Biorąc pod uwagę wszystkie oznaczane metale można zauważyć, że stosunkowo niewielka jest względna zawartość niklu występującego w połączeniach z materią organiczną lub pod postacią siarczków (FIII). Należy podkreślić, że jest to 47,8% zawartości całkowitej niklu w osadach O1, co oznacza, że niemal połowa zawartości niklu równej 69,4 mg/kg s.m. występuje we frakcji III. Wysokie powinowactwo metali ciężkich do FIII jest wyraźnie widoczne na rysunku 7.1. Efekt ten związany jest z podwyższoną wartością LOI osadów ściekowych O1. Najmniej metali wykryto w niemobilnej frakcji FIV. Jest to głównie ołów w ilości 24,5 mg/kg s.m. (29,4%).

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O1 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (77,4%) > FII (19,6%) > FI (2,0%) > FIV (1,1%)
- dla Cr: FIII (69,1%) > FII (22,7%) > FIV (8,2%) > FI (0,0%)
- dla Cd: FIII (59,4%) > FI (27,8%) > FIV (13,1%) > FII (0,0%)
- dla Ni: FIII (47,8%) > FI (30,2%) > FII (19,0%) > FIV (3,0%)
- dla Pb: FIII (55,1%) > FIV (29,4%) > FII (8,1%) > FI (7,3%)
- dla Zn: FII (49,5%) > FIII (33,4%) > FI (16,5%) > FIV (0,6%)

W osadach ściekowych z oczyszczalni O2 metale ciężkie występują głównie w mobilnej frakcji FII oraz we frakcji utlenialnej FIII. Najwięcej połączeń mobilnych FI tworzą cynk oraz ołów. Niemal 26,8% Zn i 7,4% Pb występuje w połączeniach z węglanami (rys. 7.2). Cynk występuje ponadto w ilości większej, niż pozostałe z badanych metali w utlenialnej frakcji FII (60,5% Zn). Odpowiada to zawartości równej 743,2 mg/kg s.m. (zał. 2).



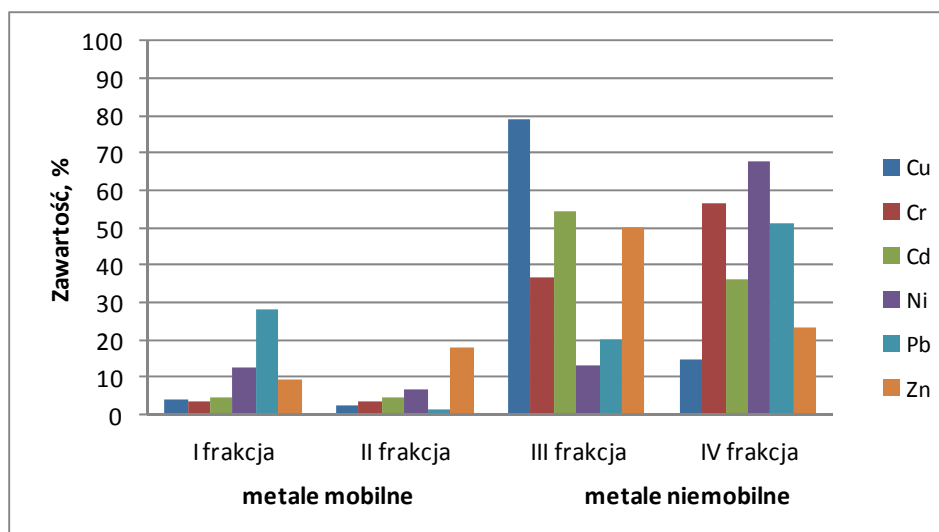
Rys. 7.2. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O2

W mobilnej frakcji FII względna zawartość miedzi jest bardzo niska i wynosi zaledwie 4,4%. Niemal cała zawartość miedzi kumuluje się w warunkowo niemobilnej frakcji FIII – 551,4 mg/kg s.m. (zał. 2). W porównaniu z frakcją FII znacznie wzrosła również względna zawartość miedzi – 94,5%. Najmniej połączeń organicznych i siarczków tworzą cynk i ołów, odpowiednio 12,4% i 11,9%. Frakcja rezydualna FIV zawierała głównie ołów w ilości 26,7 mg/kg s.m., co stanowi aż 53% ołowiu, który tworzy niemobilne połączenia z glinokrzemianami. Względna zawartość pozostałych pięciu metali ciężkich pozostaje na niskim poziomie wartości w FIV i wynosi: 0,2% dla Zn i 7,9% dla Cd. W badanych osadach ściekowych mobilność (FI+FII) chromu, kadmu, niklu i ołowiu osiąga stosunkowo wysokie wartości zawierające się w przedziale od 26,6% do 41,3% Cd. Mobilność cynku jest wysoka i wynosi 87,3%. Jednak ok. 95,3% Cu oraz 73,4% Ni występuje w połączeniach niemobilnych.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O2 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (94,5%) > FII (4,4%) > FIV (0,8%) > FI (0,3%)
- dla Cr: FIII (61,0%) > FII (32,6%) > FIV (6,4%) > FI (0,0%)
- dla Cd: FIII (50,8%) > FII (41,3%) > FIV (7,9%) > FI (0,0%)
- dla Ni: FIII (68,3%) > FII (23,5%) > FIV (5,1%) > FI (3,1%)
- dla Pb: FIV (53,0%) > FII (27,8%) > FIII (11,9%) > FI (7,4%)
- dla Zn: FII (60,5%) > FI (26,8%) > FIII (12,4%) > FIV (0,2%)

Badania przeprowadzone na osadach ściekowych z oczyszczalni O3 wykazały, że metale ciężkie występują głównie w połączeniach niemobilnych. W mobilnej frakcji FI najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 64 mg/kg s.m. Wartość ta odpowiada jednak jedynie 9,2% zawartości całkowitej cynku w osadach ściekowych oczyszczalni O3 (rys. 7.3).



Rys. 7.3. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O3

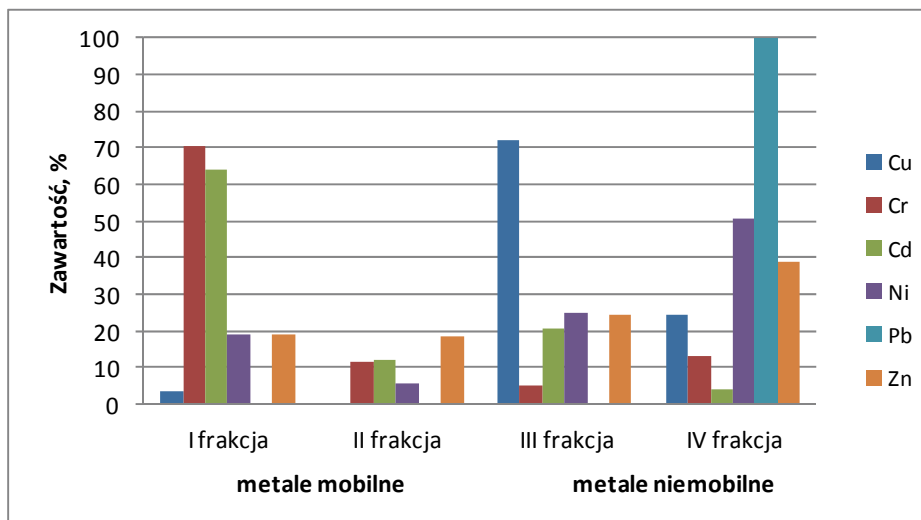
Frakcja FI zawiera ołów w ilości 4,5 mg/kg s.m. (zał. 3), co odpowiada udziałowi tego metalu na poziomie równym 28,0%. Jest to równocześnie najwyższy z udziałów uzyskanych dla metali ciężkich we frakcji FI. W ekstrakcie FI wykryto także nikiel – 12,4% i w mniejszym stopniu kadm – 4,7%. Pozostałe metale ciężkie występują również w mobilnych połączeniach z węglanami, jednak ich względna zawartość jest niższa niż 4%. W mobilnej frakcji FII najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 124 mg/kg s.m. (zał. 3). Wartość ta odpowiada 17,8% zawartości całkowitej cynku w O3 (rys. 7.3). Podobnie jak w przypadku osadów ściekowych z oczyszczalni O2, metale ciężkie koncentrowały się głównie w połączeniach metaloorganicznych (FIII). W tej czasowo niemobilnej frakcji najwięcej wykryto cynku – 348 mg/kg s.m. (zał. 3). Wartość ta odpowiada względnej zawartości cynku równej niemal 50% (rys. 7.3). Zawartość miedzi w FIII jest bardzo wysoka i wyno-

si 82,5 mg/kg s.m., co odpowiada zawartości względnej równej 79,2% (rys. 7.3). Stosunkowo niewielka jest względna zawartość niklu występującego w połączeniach z materią organiczną lub pod postacią siarczków – 13,2%. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że już we frakcji FIV zawartość niklu wyraźnie wzrasta osiągając 67,9%, co czyni ten metal wysoce niemobilnym. Tendencję do tworzenia połączeń metaloorganicznych dla osadów O3 ilustruje wykres przedstawiony na rysunku 7.3. Efekt ten związany jest z wysoką wartością LOI osadów ściekowych O3, co wskazuje, że osad nadmierny nie jest ustabilizowany w wystarczającym stopniu.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O3 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (79,2%) > FIV (14,7%) > FI (3,8%) > FII (2,3%)
- dla Cr: FIV (56,6%) > FIII (36,6%) > FII (3,6%) > FI (3,3%)
- dla Cd: FIII (54,2%) > FIV (36,3%) > FII (4,7%) = FI (4,7%)
- dla Ni: FIV (67,9%) > FIII (13,2%) > FI (12,4%) > FII (6,4%)
- dla Pb: FIV (51,1%) > FI (28,0%) > FIII (19,8%) > FII (1,2%)
- dla Zn: FIII (49,9%) > FIV (23,1%) > FII (17,8%) > FI (9,2%)

Przeprowadzone analizy wykazały duże zróżnicowanie zarówno w sumarycznej zawartości pierwiastków w badanym osadzie O4, jak i w ich przynależności do poszczególnych frakcji (rys. 7.4.; zał. 4).



Rys. 7.4. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O4

Wykazano, że w mobilnych połączeniach frakcji FI najwięcej było cynku (111,5 mg/kg s.m.). Jeżeli jednak pod uwagę weźmiemy tylko zawartość względną wyrażoną w procentach, wówczas dla cynku jest to wartość równa 18,7%. Podobny

udział procentowy w mobilnej frakcji FI przypadł dla niklu – 18,9%. Jednak największy udział w mobilnej frakcji FI zanotowano dla chromu – 70,5%. Również kadm jest metalem mobilnym – 63,8% kadmu występuje w formach przyswajalnych lub pod postacią węglanów. Frakcja redukowalna FII zawiera głównie cynk – 109,7 mg/kg s.m. (18,4%). Zawartość kadmu w FII wynosi ok. 12,2%, a nieco niższą zawartość określono dla chromu (11,4%). Miedź wykazuje niewielką mobilność, a jej udział we frakcji I wynosi zaledwie 3,5%. Ponadto, nie wykryto miedzi we frakcji FII. Natomiast 72,3% miedzi znajduje się w utlenialnej frakcji FIII.

Potwierdza to prawidłowość, że miedź tworzy głównie połączenia metaloorganiczne. Zawartość miedzi we frakcji rezydualnej jest równa 24,2%. Przeważająca część niklu – 50,7% tworzy niemobilne połączenia z glinokrzemianami. We frakcji utlenialnej FIII niklu jest prawie dwa razy mniej niż we frakcji FIV. Można zatem stwierdzić, że nikiel to metal o niskiej mobilności. Łączna zawartość niklu w niemobilnych połączeniach (FIII+FIV) wynosi 75,4%. Najbardziej niemobilnym metalem ciężkim w osadach ściekowych z oczyszczalni O4 był ołów. Cała zawartość ołowiu równa 275,2 mg/kg s.m. jest skumulowana w rezydualnej frakcji FIV (zał. 4).

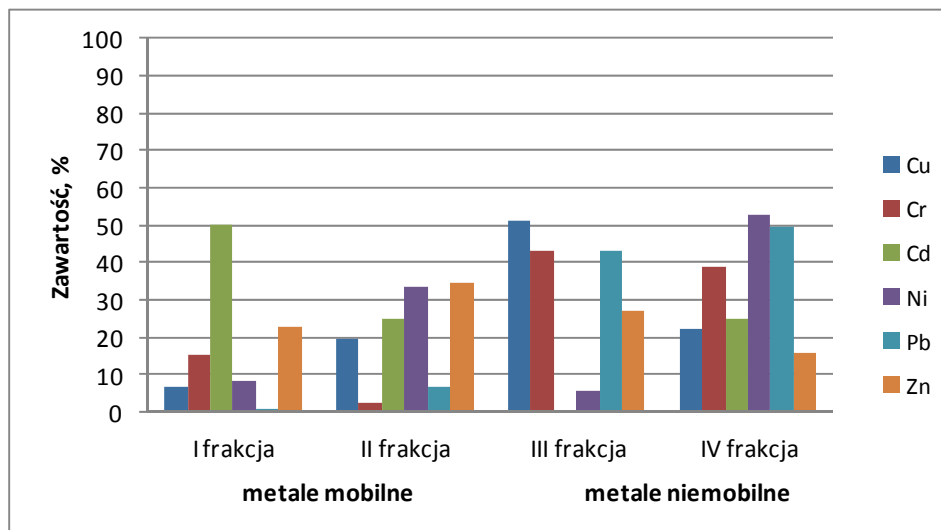
Sumaryczna zawartość metali ciężkich wskazuje na to, że badany osad mógłby być wykorzystany w rolnictwie, o ile spełnione byłyby pozostałe parametry zawarte w rozporządzeniu [6]. Należy podkreślić, że osady ściekowe z oczyszczalni O4 charakteryzuje stosunkowo wysoka mobilność chromu i kadmu, a nieco mniejsza cynku oraz niklu. Wyjątkowo niemobilny okazał się nie tylko ołów, ale także i miedź, dla której sumaryczna zawartość w FIII i FIV wyraźnie przekroczyła 96%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O4 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (72,3%) > FIV (24,2%) > FI (3,5%) > FII (0,0%)
- dla Cr: FI (70,5%) > FIV (12,9%) > FII (11,4%) > FIII (5,2%)
- dla Cd: FI (63,8%) > FIII (20,4%) > FII (12,2%) > FIV (3,7%)
- dla Ni: FIV (50,7%) > FIII (24,7%) > FI (18,9%) > FII (5,8%)
- dla Pb: FIV (100%) > FIII (0,0%) = FII (0,0%) = FI (0,0%)
- dla Zn: FIV (38,8%) > FIII (24,1%) > FI (18,7%) > FII (18,4%)

Analiza danych uzyskanych metodą ekstrakcji BCR prowadzi do wniosku, że w osadach ściekowych z oczyszczalni O5 metale ciężkie występują we wszystkich formach mobilności. W wymiennej frakcji FI najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 262,1 mg/kg s.m. Wartość ta odpowiada 22,6% zawartości całkowitej cynku w osadach ściekowych O5 (rys. 7.5). Pozostałe metale ciężkie występują w niewielkich ilościach, poniżej 2 mg/kg s.m. (zał. 5). Warto jednak podkreślić stosunkowo wysoki udział dla kadmu, równy 50%. Jest to jednocześnie najwyższy z udziałów uzyskanych dla metali ciężkich w mobilnej frakcji FI. W ekstrakcie FI wykryto również chrom w ilości 15,4%, a względna zawartość ołowiu była śladowa (0,6%). Wysoka względna zawartość kadmu we frakcji FI może mieć związek z niskim pH osadów O5. W mobilnej frakcji FII najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 402 mg/kg s.m. (zał. 5). Wartość ta odpowiada 34,7% zawartości cał-

kowej cynku w O5 (rys. 7.5). Zawartość pozostałych metali ciężkich nie przekroczyła 1,5 mg/kg s.m. Frakcja FII zawiera 33,3% niklu oraz 25% kadmu. Nie wykryto mobilnego kadmu tak w połączeniach organicznych, jak i w postaci siarczoków (FIII). Również zawartość niklu we frakcji utlenialnej była niewielka i wynosiła jedynie 5,6%. Względna zawartość cynku, chromu, ołowiu i miedzi w połączeniach frakcji FIII wynosiła 26,9%÷51,3%. W tej czasowo niemobilnej frakcji najwięcej wykryto cynku – 311,4 mg/kg s.m. (zał. 5). Znaczne powinowactwo metali ciężkich do frakcji FIII przedstawiono na rysunku 7.5. Metale ciężkie są obecne również w rezydualnej frakcji FIV. Jest to głównie cynk w ilości 183 mg/kg s.m. (15,8%). Zawartość ołowiu wynosiła 8,1 mg/kg s.m. (49,4%). Wyjątkowo niemobilny okazał się nikiel. Względna zawartość niklu w niemobilnej frakcji IV wynosi 52,8% i jest najwyższa dla metali oznaczonych w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O5. Względna zawartość miedzi, kadmu i chromu zawierała się w przedziale 22,4÷39% (rys. 7.5).

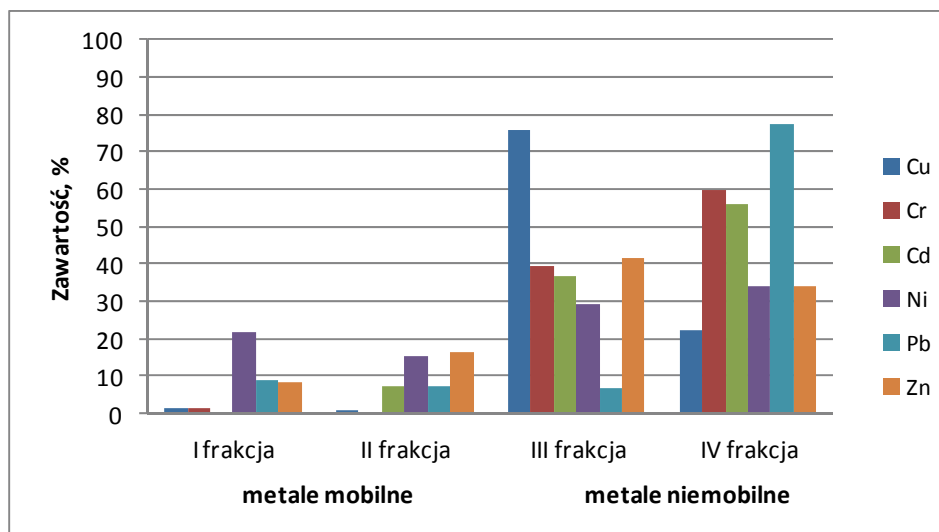


Rys. 7.5. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O5

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O5 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (51,3%) > FIV (22,4%) > FII (19,7%) > FI (6,6%)
- dla Cr: FIII (43,1%) > FIV (39,0%) > FI (15,4%) > FII (2,4%)
- dla Cd: FI (50,0%) > FIV (25,0%) = FII (25,0%) > FIII (0,0%)
- dla Ni: FIV (52,8%) > FII (33,3%) > FI (8,3%) > FIII (5,6%)
- dla Pb: FIV (49,4%) > FIII (43,3%) > FII (6,7%) > FI (0,6%)
- dla Zn: FII (34,7%) > FIII (26,9%) > FI (22,6%) > FIV (15,8%)

Przeprowadzone badania wykazały znaczne zróżnicowanie zarówno w sumarycznej zawartości pierwiastków w badanym osadzie z oczyszczalni O6 (zał. 6), jak i w ich przynależności do poszczególnych frakcji (rys. 7.6). Frakcja FI zawierała najwięcej cynku – 111,6 mg/kg s.m., jednak największy udział procentowy w tej frakcji dla ogólnej zawartości metalu zanotowano dla niklu. W tej najbardziej mobilnej frakcji było aż 21,7% ogólnej zawartości niklu. Łączna zawartość niklu w FI i FII wynosi aż 37% i jest najwyższa wśród badanych metali w osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków O6. Stosunkowo mobilny okazał się również Pb – 16% oraz cynk – 24,4%.



Rys. 7.6. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O6

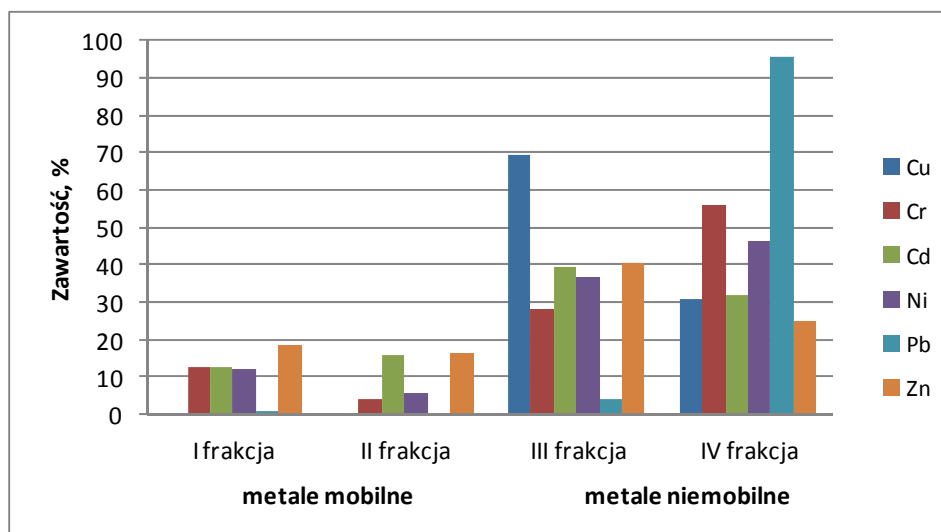
Z danych przedstawionych na rysunku 7.6 wynika, że miedź wykazuje niską mobilność. Łączny udział miedzi w FI + FII wynosi tylko 2,4%. Jednak udział Cu we frakcji warunkowo niemobilnej FIII wynosi aż 75,7% jej całkowitej zawartości. Najwięcej chromu wykryto we frakcji FIII – 39,2% oraz FIV – 59,8%. Jest to zatem metal wysoce niemobilny (FIII+FIV = 99%). Podobnie kadm jest metalem niemobilnym; w badanych osadach ściekowych z oczyszczalni O6 aż 37% Cd znajduje się we frakcji FIII i 56% Cd we frakcji FIV. Najmniej mobilny okazał się chrom (rys. 7.6), co potwierdza 59,8% zawartości sumarycznej chromu (17,1 mg/kg s.m.) związanej z frakcją IV.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O6 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (75,7%) > FIV (21,9%) > FI (1,4%) > FII (1,0%)
- dla Cr: FIV (59,8%) > FIII (39,2%) > FI (1,0%) > FII (0,0%)

- dla Cd: FIV (56,0%) > FIII (36,7%) > FII (7,3%) > FI (0,0%)
- dla Ni: FIV (33,7%) > FIII (29,3%) > FI (21,7%) > FII (15,2%)
- dla Pb: FIV (77,3%) > FI (8,9%) > FII (7,1%) > FI (6,7%)
- dla Zn: FIII (41,5%) > FIV (34,1%) > FII (16,0%) > FI (8,3%)

W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków komunalnych O7 zawartość frakcji mobilnych (FI, FII) i frakcji warunkowo niemobilnej (FIII) w zestawieniu z frakcją rezydualną (FIV) była bardzo mała (rys. 7.7). W przypadku metali ciężkich uzyskanych z frakcji FI, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, istotny, bo 18,4% udział – odnotowano dla cynku (rys. 7.7). Nie wykryto w tej frakcji miedzi, a zawartość ołowiu jest śladowa (0,6%). We frakcji związanej z amorficznymi tlenkami żelaza (FII) dominują cynk oraz kadm. Udział obydwu tych metali ciężkich przekracza 16%. Znaczny odsetek metali ciężkich oznaczono pod postacią siarczków i w połączeniach metaloorganicznych (FIII). Największy udział procentowy przypadł miedzi (69,2%). Pozostałe metale również wykazują znaczną zawartość w FIII: Zn – 40,4%, Cd – 39,4% oraz Ni – 36,5%. Wyjątek stanowi ołów, którego zawartość we frakcji FIII wynosi zaledwie 3,8%. Niemal cała zawartość ołowiu równa 408,4 mg/kg s.m. koncentruje się w niemobilnej frakcji FIV. Względna zawartość ołowiu w rezydualnej frakcji FIV jest równa 95,6% (rys. 7.7). W mniejszym udziale procentowym wystąpiły odpowiednio chrom – 55,9%, nikiel – 46,1% oraz kadm – 31,9%. Zawartość frakcji rezydualnej FIV dla miedzi to 30,8%, ale dla cynku wartość ta spada już do 25,0%.



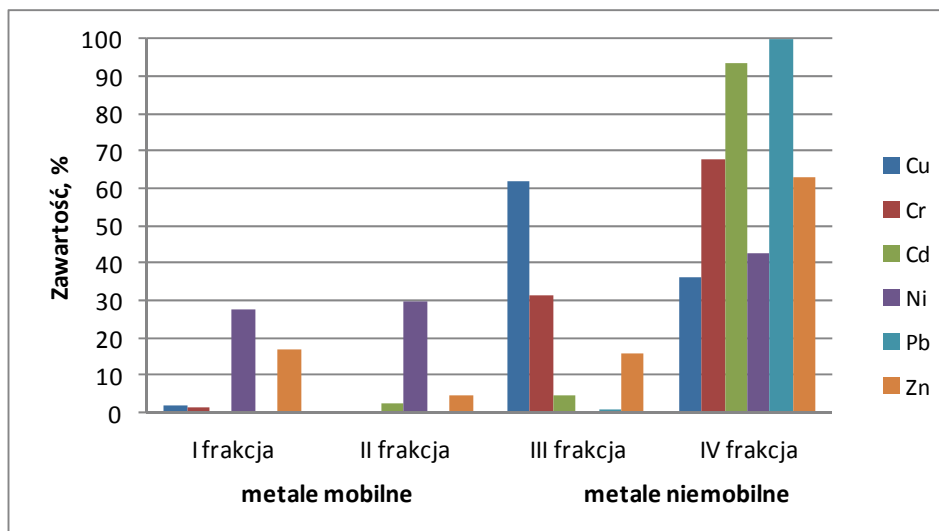
Rys. 7.7. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O7

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O7 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (69,2%) > FIV (30,8%) > FII (0,0%) = FI (0,0%)
- dla Cr: FIV (55,9%) > FIII (27,8%) > FI (12,3%) > FII (4,0%)
- dla Cd: FIII (39,4%) > FIV (31,9%) > FII (16,0%) > FI (12,8%)
- dla Ni: FIV (46,1%) > FIII (36,5%) > FI (12,0%) > FII (5,4%)
- dla Pb: FIV (95,6%) > FIII (3,8%) > FI (0,6%) > FII (0,0%)
- dla Zn: FIII (40,4%) > FIV (25,0%) > FI (18,4%) > FII (16,1%)

Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że zawartość metali ciężkich w badanych osadach z oczyszczalni O7 (rys. 7.7) nie przekroczyła dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego [6].

W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków komunalnych O8 zawartość frakcji mobilnych (FI oraz FII) w zestawieniu z frakcją rezydualną (FIV) i frakcją warunkowo niemobilną (FIII) była niewielka (rys. 7.8).



Rys. 7.8. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O8

Wysocze niemobilny jest ołów. Niemal cała zawartość tego metalu (99,9%) koncentruje się we frakcji rezydualnej FIV. Oznacza to, że ołów występuje niemal w całości w połączeniach niemobilnych, które nie stanowią istotnego zagrożenia w aspekcie toksykologicznym.

Wszystkie badane metale ciężkie – z wyjątkiem niklu – występują głównie w połączeniach niemobilnych (FIII oraz FIV). Podobnie, nie wykryto mobilnego kadmu we frakcji FI. Udział procentowy tego metalu rośnie sukcesywnie w kolej-

nych frakcjach, przy czym w FII oraz frakcji warunkowo niemobilnej FIII, łączna (FII+FIII) zawartość kadmu osiąga zaledwie 6,4%. Znaczną mobilność wykazuje natomiast nikiel, ponieważ 27,7% niklu znajduje się we frakcji FI. Nikiel ponadto występuje w ilości większej, niż pozostałe z badanych metali w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (FII – 29,8% Ni). W przypadku metali ciężkich uzyskanych z frakcji FI, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, również istotny, bo niemal 16,9% udział – odnotowano dla cynku (rys. 7.8). W aspekcie ilościowym cynk dominuje we wszystkich frakcjach. Jest go najwięcej ze wszystkich badanych metali ciężkich (1246 mg/kg s.m.) (zał. 8). Niemal połowa zawartości cynku (62,9% Zn) znajduje się we frakcji rezydualnej FIV. Zawartość cynku we frakcji warunkowo niemobilnej FIII wynosi ok. 15,7%. Należy podkreślić, że jedynie $\frac{1}{4}$ zawartości wykrytego cynku jest mobilna w badanych osadach ściekowych z oczyszczalni O8. Jest to ważne, ponieważ badane osady ściekowe spełniają wymagania zawarte w rozporządzeniu [6] ze względu na dopuszczalną zawartość metali ciężkich przy wykorzystaniu w rolnictwie. We frakcji warunkowo mobilnej FIII odnotowano najwięcej miedzi (62% Cu). Potwierdza to ogólną tendencję do występowania miedzi głównie w połączeniach organicznych [117].

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O8 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

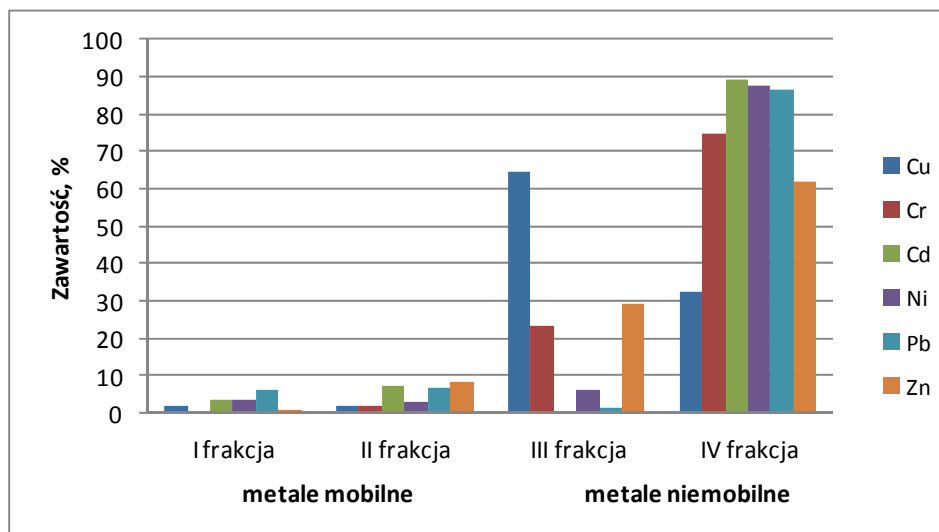
- dla Cu: FIII (62,0%) > FIV (36,1%) > FI (1,9%) > FII (0,0%)
- dla Cr: FIV (67,5%) > FIII (31,5%) > FI (1,0%) > FII (0,0%)
- dla Cd: FIV (93,6%) > FIII (4,3%) > FII (2,1%) > FI (0,0%)
- dla Ni: FIV (42,6%) > FII (29,8%) > FI (27,7%) > FIII (0,0%)
- dla Pb: FIV (99,9%) > FIII (0,1%) > FII (0,0%) = FI (0,0%)
- dla Zn: FIV (62,9%) > FI (16,9%) > FIII (15,7%) > FII (4,5%)

Analiza sekwencyjna metodą BCR wykazała, że w osadach ściekowych z oczyszczalni O9 metale ciężkie występują głównie w niemobilnej frakcji rezydualnej (rys. 7.9). We frakcji FI odnotowano najwięcej cynku – 6,7 mg/kg s.m., jednak odpowiada to zaledwie 0,6% zawartości ogólnej Zn (zał. 9). Taka zawartość cynku jest dziesięciokrotnie niższa niż zawartość ołowiu, którego w tej najbardziej mobilnej frakcji F1 było 6,2%. Ołów jest metalem o najwyższej mobilności w badanej próbie osadów ściekowych z oczyszczalni O9. Suma zawartość frakcji mobilnych (FI+FII) wynosi dla ołowiu niemal 13%.

We frakcji FII zawartość kadmu to zaledwie 0,2 mg/kg s.m. Taka ilość kadmu stanowi ok. 7,1% jego całkowitej zawartości w O9 i jest tylko nieznacznie wyższa niż zawartość ołowiu w połączeniach z tlenkami żelaza lub manganu (8,2%) (rys. 7.9). Miedź charakteryzuje się niską mobilnością. Łączny udział miedzi we frakcji FI i FII wynosi zaledwie 3,5% (rys. 7.9). Nikiel w osadach z oczyszczalni O9 jest bardziej mobilny niż miedź. Średnia zawartość niklu w FI wynosi 3,5% podczas, gdy we frakcji redukowalnej FII wartość ta nieznacznie spada do 3%.

Przeważająca część niklu – 93,6% należy do frakcji FIII i FIV. Można zatem stwierdzić, że jest to metal o niskiej mobilności. Podobnie cynk wykazuje względ-

nie niską mobilność – tylko 8,8% jego zawartości znalazło się we frakcjach: FI + FII. Najmniej mobilny okazał się chrom (rys. 7.9). We frakcji FIII oznaczono 23% chromu (10,5 mg/kg s.m.), jednak aż 74,8% chromu (33,8 mg/kg s.m.) była związana z frakcją rezydualną (zał. 9). W niemobilnej frakcji FIV odnotowano wysoką zawartość ołowiu. Niemal 86,3% Pb koncentruje się we frakcji rezydualnej. Największą względną zawartość we frakcji FIV stwierdzono dla kadmu – 89,3%, zaś nieznacznie tylko niższą dla niklu 87,6%.



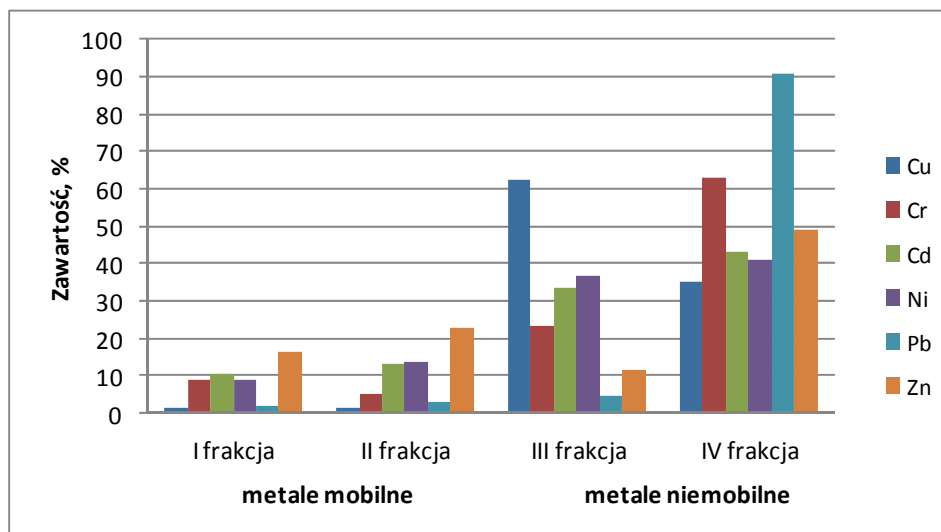
Rys. 7.9. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O9

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O9 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (64,5%) > FIV (32,1%) > FII (1,9%) > FI (1,6%)
- dla Cr: FIV (74,8%) > FIII (23,2%) > FII (2,0%) > FI (0,0%)
- dla Cd: FIII (39,4%) > FIV (31,9%) > FII (16,0%) > FI (12,8%)
- dla Ni: FIV (87,6%) > FIII (6,0%) > FI (3,5%) > FII (3,0%)
- dla Pb: FIV (86,3%) > FII (6,4%) > FI (6,2%) > FIII (1,1%)
- dla Zn: FIV (61,9%) > FIII (29,3%) > FII (8,2%) > FI (0,6%)

Przeprowadzona analiza metodą ekstrakcji sekwencyjnej wykazała, że w osadach ściekowych O10 metale ciężkie występują głównie we frakcji utlenialnej (FIII) oraz rezydualnej (FIV). W mobilnej frakcji FI najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 244 mg/kg s.m. Wartość ta odpowiada 16,6% zawartości całkowitej cynku i jest to najwyższy z udziałów dla metali wymienialnych w osadach ściekowych O10 (rys. 7.10). Frakcja FI zawiera ponadto nieznaczne ilości chromu – 7,7 mg/kg s.m. (zał. 10), co odpowiada udziałowi Cr na poziomie równym 8,9%.

W ekstrakcie FI wykryto kadm oraz nikiel odpowiednio w ilości 10,3% oraz 8,6%. Względny udział procentowy w mobilnej frakcji FI dla miedzi i ołowiu jest mniejszy niż 2%. W mobilnej frakcji FII najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 335,2 mg/kg s.m. (zał. 10). Wartość ta odpowiada 22,7% zawartości całkowitej cynku w O10 (rys. 7.10). Frakcja FII zawiera niemałą względną zawartość kadmu – 12,9% oraz niklu – 13,7%. Bardzo mała jest względna zawartość mobilnej miedzi występującej w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu – 1,2% Cu. W czasowo niemobilnej frakcji FIII najwięcej wykryto cynku – 169 mg/kg s.m. (zał. 10). Wartość ta odpowiada względnej zawartości cynku równej 11,5% (rys. 7.10). Zawartość chromu w FIII wynosiła 20 mg/kg s.m. i odpowiada to zawartości względnej 23,3% Cr (rys. 7.10). Biorąc pod uwagę oznaczane metale ciężkie można zauważyć, że niewielka – 10,4 mg/kg s.m. – jest zawartość miedzi we frakcji FIII. Należy jednak podkreślić, że jest to aż 62,3% zawartości całkowitej miedzi w osadach O10. Żaden inny metal nie osiągnął równie wysokiej zawartości.



Rys. 7.10. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O10

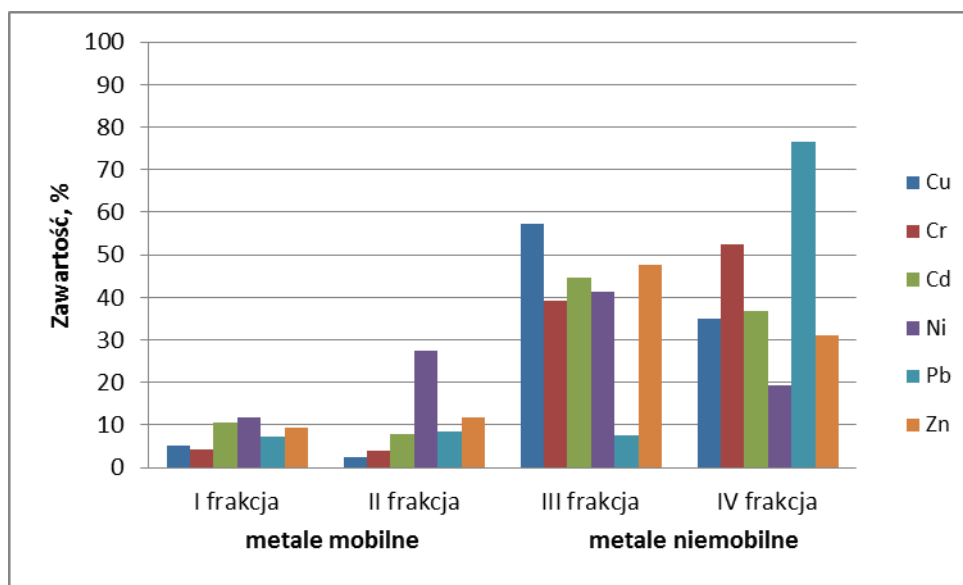
Wysoką względną zawartość niklu – 36,6% oraz kadmu – 33,6% we frakcji FIII potwierdzają dane przedstawione na rysunku 7.10. W niemobilnej frakcji FIV wykryto głównie cynk – 726,1 mg/kg s.m. oraz ołów 335,1 mg/kg s.m. (zał. 10). Odpowiada to względnej zawartości metali równej 49,3% dla cynku oraz 90,8% dla ołowiu. Wysoka jest względna zawartość chromu w FIV – 62,9%. Najniższy poziom względnej zawartości w rezydualnej frakcji IV odnotowano dla miedzi – 35,3%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O10 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (62,3%) > FIV (35,3%) > FII (1,2%) = FI (1,2%)
- dla Cr: FIV (62,9%) > FIII (23,3%) > FI (8,9%) > FII (4,9%)
- dla Cd: FIV (43,1%) > FIII (33,6%) > FII (12,9%) > FI (10,3%)
- dla Ni: FIV (41,1%) > FIII (36,6%) > FII (13,7%) > FI (8,6%)
- dla Pb: FIV (90,8%) > FIII (4,3%) > FII (3,0%) > FI (1,9%)
- dla Zn: FIV (49,3%) > FII (22,7%) > FI (16,6%) > FIII (11,5%)

Badania przeprowadzone na osadach ściekowych z oczyszczalni O11 wykazały, że metale ciężkie występują głównie w połączeniach niemobilnych.

W mobilnej frakcji FI najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 99,2 mg/kg s.m. (zał. 11). Wartość ta odpowiada 9,5% zawartości całkowitej cynku w osadach ściekowych O11 (rys. 7.11). Frakcja FI zawiera ołów w ilości 9,4 mg/kg s.m. (zał. 11), co odpowiada udziałowi tego metalu na poziomie równym 7,3%. Jednak najwyższy z udziałów uzyskanych dla metali ciężkich w FI przypadł dla niklu – 11,8%. W ekstrakcie FI wykryto ponadto 10,5% kadmu oraz 5,2% miedzi. Najmniejszy w mobilnej frakcji FI był udział chromu – jedynie 4,4%.



Rys. 7.11. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O11

W mobilnej frakcji FII najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 123,2 mg/kg s.m. (zał. 11). Wartość ta odpowiada 11,8% zawartości całkowitej cynku w O11 (rys. 7.11). Najwyższy udział we frakcji redukowalnej odnotowano dla niklu. W połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza oraz manganu było 27,6% Ni. Udział miedzi w redukowalnej frakcji FII był niski i wynosił 2,5%.

Podobnie jak w przypadku O7 metale ciężkie koncentrowały się głównie we frakcji utlenialnej oraz rezydualnej. W czasowo niemobilnej frakcji utlenialnej

najwięcej wykryto cynku – 499,9 mg/kg s.m. (zał. 11). Wartość ta odpowiada względnej zawartości cynku równej 47,8% (rys. 7.11). Zawartość miedzi w FIII wynosiła 36,1 mg/kg s.m. Odpowiada to ponad połowie miedzi znajdującej się w osadzie ściekowym O11 (57,2% Cu) (rys. 7.11). Stosunkowo niewielka jest względna zawartość ołowiu w FIII – 7,7%. Wartość ta szybko rośnie uzyskując w FIV 76,4%, co świadczy o wysokiej immobilizacji ołowiu w O11.

Oprócz ołowiu silnie związany w FIV jest również chrom. Względna zawartość chromu w połączeniach z glinokrzemianami wynosi 52,3%. W mniejszym stopniu są immobilizowane w FIV miedź oraz kadm, odpowiednio 35% oraz 36,8%. Najmniej sży udział we frakcji rezydualnej przypadł dla niklu – 19,5% (4,3 mg/kg s.m.).

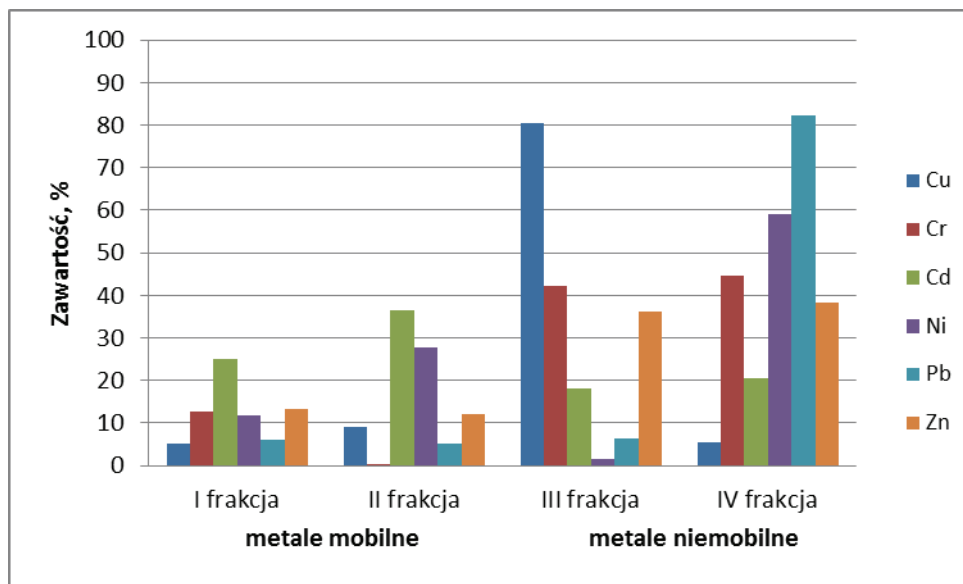
Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O11 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (57,2%) > FIV (35,0%) > FI (5,2%) > FII (2,5%)
- dla Cr: FIV (52,3%) > FIII (39,2%) > FII (4,4%) > FI (4,1%)
- dla Cd: FIII (44,7%) > FIV (36,8%) > FI (10,5%) > FI (7,9%)
- dla Ni: FIII (41,2%) > FII (27,6%) > FIV (19,5%) > FI (11,8%)
- dla Pb: FIV (76,4%) > FII (8,6%) > FIII (7,7%) > FI (7,3%)
- dla Zn: FIII (47,8%) > FIV (31,0%) > FII (11,8%) > FI (9,5%)

Przeprowadzona analiza BCR wykazała, że w osadach ściekowych O12 metale ciężkie występują we wszystkich frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej. Biorąc pod uwagę zawartość metali można stwierdzić, że frakcje FI÷FIV zawierają głównie cynk, którego zawartość zmienia się w zakresie 111,2÷350,5 mg/kg s.m. (zał. 12).

Żaden inny metal nie uzyskał trzycyfrowej zawartości, chociaż koncentracja ołowiu we frakcji rezydualnej jest niemała i wynosi 58 mg/kg s.m. W mobilnej frakcji FI najwyższą zawartość względną odnotowano dla kadmu – 25% (rys. 7.12). Wyraźnie niższy niż dla kadmu był udział chromu oraz cynku, odpowiednio 12,8% oraz 13,3%. Najniższą względną zawartość w mobilnej frakcji FI odnotowano dla miedzi – 5,5% Cu (rys. 7.12). W redukowalnej frakcji FII najwyższą zawartość względną odnotowano dla kadmu – 36,4% (rys. 7.12). Analiza mobilnej frakcji FII wykazała, że 27,7% niklu znajdującego się w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O12 występowało w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu. Pomimo znacznej koncentracji cynku we frakcji FII, względna zawartość tego metalu wynosiła jedynie 12,2%. Udział pozostałych metali ciężkich we frakcji redukowalnej nie przekroczył 9%.

W czasowo niemobilnej frakcji utlenialnej najwyższy, bo ponad 80% udział odnotowano dla miedzi. Stosunkowo wysoka we frakcji FIII była również względna zawartość chromu – 42,1% oraz cynku – 36,1%. Zawartość niklu we frakcji utlenialnej była niewielka i wynosiła tylko 1,5%. Nieco więcej połączeń metalo-organicznych tworzył ołów – ok. 6,5%.



Rys. 7.12. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O12

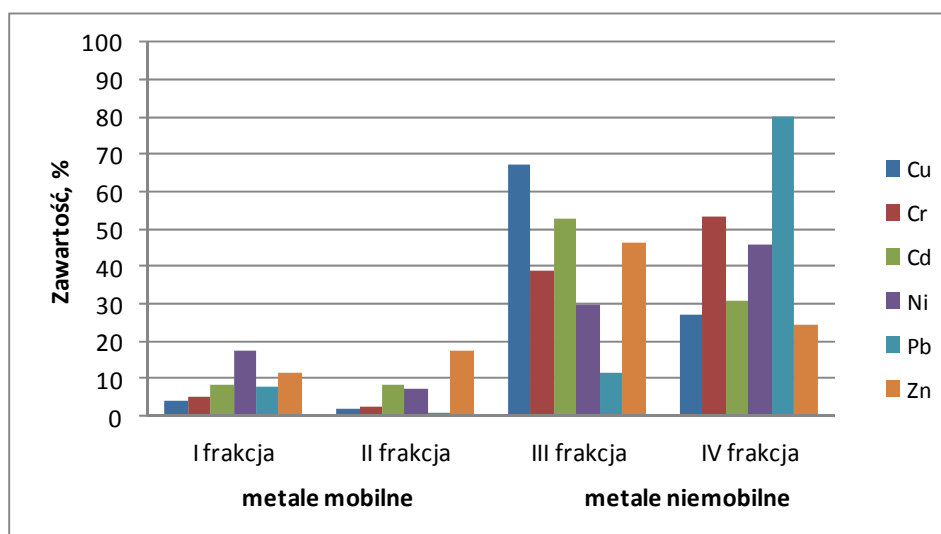
Metale ciężkie były obecne również w niemobilnej frakcji FIV. Szczególnie wysoka była względna zawartość ołowiu – 82,3% (rys. 7.12). Oprócz ołowiu silnie związany w FIV był również nikiel (59,1%) i w mniejszym stopniu chrom (44,8%). Najmniej w połączeniach z glinokrzemianami wykryto miedzi – 5,6%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O12 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (80,4%) > FII (9,0%) > FIV (5,6%) > FI (5,1%)
- dla Cr: FIV (44,8%) > FIII (42,1%) > FI (12,8%) > FII (0,3%)
- dla Cd: FII (36,4%) > FI (25,1%) > FIV (20,5%) > FIII (18,2%)
- dla Ni: FIV (59,1%) > FII (27,7%) > FI (11,7%) > FIII (1,5%)
- dla Pb: FIV (82,3%) > FIII (6,5%) > FI (6,0%) > FII (5,2%)
- dla Zn: FIV (38,4%) > FIII (36,1%) > FI (13,3%) > FII (12,2%)

Przeprowadzona analiza metodą BCR wykazała, że w osadach ściekowych O13 metale ciężkie występują głównie we frakcji utlenialnej (FIII) oraz rezydualnej (FIV). W mobilnej frakcji FI najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 79,4 mg/kg s.m. (zał. 13). Wartość ta odpowiada 11,4% zawartości całkowitej cynku w osadach ściekowych O13 (rys. 7.13). Jednak najwyższy względny udział procentowy dla metali ciężkich w przyswajalnej frakcji FI odnotowano dla niklu – 17,5% (rys. 7.13). Za wyjątkiem cynku pozostałe metale ciężkie uzyskały niewielki – bo zaledwie jednocyfrowy udział procentowy. Maksymalną względną zawartość metali ciężkich w mobilnej frakcji FII stwierdzono dla cynku (17,6%). Cynk był również metalem najbardziej mobilnym (FI+FII = 29%). Wyniki badań dla ustabilizo-

wanych beztlenowo osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych (FIII+FIV) [117]. Miedź oraz kadm wykazują znaczną zawartość frakcji związanej z materią organiczną (FIII). W przypadku czasowo niemobilnej frakcji FIII miedź stanowiła ok. 67,2%, zaś kadm stanowi 52,8%. Zachowanie metali ciężkich związanych w FIII uzależnione jest od przebiegającej mineralizacji w gruncie [117]. Najmniej mobilny okazał się ołów, gdyż w przypadku FIV stanowił on, aż 80,2% udziału. Żaden inny analizowany metal ciężki nie osiągnął nawet zbliżonego poziomu zawartości (rys. 7.13). Mniejszy udział procentowy zaobserwowano dla chromu – 53,4%. Pozostałe metale ciężkie nie uzyskały 50% udziału procentowego. Zawartość frakcji rezydualnej dla miedzi to 26,8%, natomiast dla cynku wartość ta spada do 24,5%.



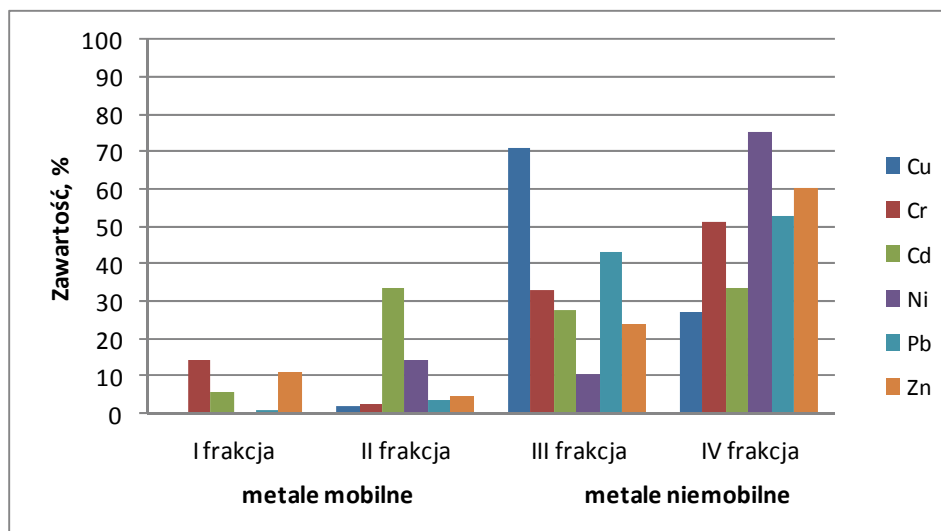
Rys. 7.13. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O13

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O13 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (67,2%) > FIV (26,8%) > FI (3,9%) > FII (2,1%)
- dla Cr: FIV (53,4%) > FIII (39,1%) > FI (4,9%) > FII (2,7%)
- dla Cd: FIII (52,8%) > FIV (30,6%) > FI (8,3%) = FII (8,3%)
- dla Ni: FIV (46,0%) > FIII (29,5%) > FI (17,5%) > FII (7,0%)
- dla Pb: FIV (80,2%) > FIII (11,4%) > FI (7,6%) > FII (0,7%)
- dla Zn: FIII (46,5%) > FIV (24,5%) > FII (17,6%) > FI (11,4%)

Przeprowadzona analiza metodą ekstrakcji sekwencyjnej wykazała, że metale ciężkie w osadach z oczyszczalni ścieków O14 występują głównie w połączeniach

niemobilnych. W mobilnej frakcji FI najwyższą zawartość względną odnotowano dla chromu – 14,1% (rys. 7.14). Wysoki był również udział cynku – 10,8%. Wysokiej względnej zawartości cynku we frakcji FI odpowiadała najwyższa (161,3 mg/kg s.m.) wartość koncentracji spośród wszystkich badanych metali w oczyszczalni ścieków O14. W mobilnej frakcji FI nie wykryto niklu, a względna zawartość ołowiu wynosiła zaledwie 0,6% (rys. 7.14).



Rys. 7.14. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O14

W redukowalnej frakcji FII najwyższą zawartość względną odnotowano dla kadmu – 33,3% (rys. 7.14). Znaczący był również udział niklu w mobilnej frakcji FII, bowiem niemal 14,3% Ni znajdującego się w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O14 występowało w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu. Pomimo najwyższej, spośród badanych metali ciężkich, koncentracji cynku w FII, względna zawartość tego metalu wynosiła tylko 4,8%. Udział pozostałych metali ciężkich we frakcji redukowalnej nie przekroczył 3,5%.

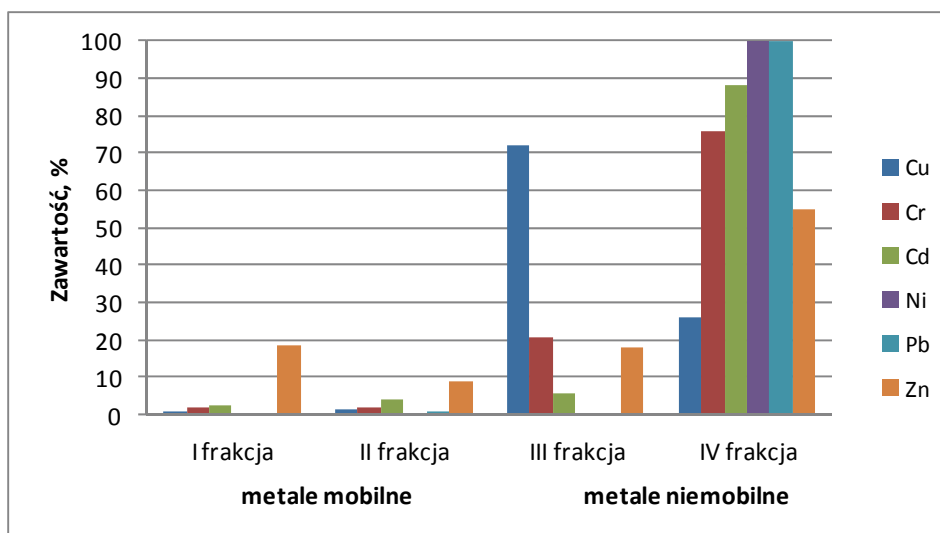
W czasowo niemobilnej frakcji utlenialnej najwyższy, bo 70,7% udział wykazywała miedź. Stosunkowo wysoka we frakcji FIII była również względna zawartość ołowiu – 43% oraz chromu – 32,7%. Najniższą względną zawartość spośród wszystkich badanych metali ciężkich w utlenialnej frakcji FIII odnotowano dla niklu – 10,7%.

Metale ciężkie były obecne również w niemobilnej frakcji FIV. Szczególnie wysoka była względna zawartość niklu – 75% (rys. 7.14). Oprócz niklu silnie związany w FIV był również cynk (60,4%) oraz ołów i chrom, odpowiednio 52,9% i 51,1%. Najmniej w połączeniach FIV wykryto miedzi – 27,3%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O14 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (70,7%) > FIV (27,3%) > FII (1,6%) > FI (0,3%)
- dla Cr: FIV (51,1%) > FIII (32,7%) > FI (14,1%) > FII (2,2%)
- dla Cd: FIV (33,3%) = FII (33,3%) > FIII (27,8%) > FI (5,6%)
- dla Ni: FIV (75,0%) > FII (14,3%) > FIII (10,7%) > FI (0,0%)
- dla Pb: FIV (52,9%) > FIII (43,0%) > FII (3,5%) > FI (0,6%)
- dla Zn: FIV (60,4%) > FIII (23,9%) > FI (10,8%) > FII (4,8%)

W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków komunalnych O15 wartość frakcji mobilnych (frakcje FI+FII) i frakcji warunkowo niemobilnej (FIII) w zestawieniu z frakcją rezydualną (FIV) była mała (rys. 7.15). W przypadku metali ciężkich uzyskanych z frakcji FI, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, istotny bo 18,2% udział, który odpowiada zawartości 152,6 mg/kg s.m. – odnotowano dla cynku (rys. 7.15; zał. 15). Metal ten dominował również we frakcji FII – 9,0% [152].



Rys. 7.15. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O15

We frakcji FI nie wykryto niklu i ołowiu, a względna zawartość miedzi wynosiła zaledwie 0,9%. We frakcji związanej z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu, podobnie jak to miało miejsce we frakcji FI, nie wykryto niklu, a zawartość ołowiu nie przekroczyła wartości błędu statystycznego. Nikiel i ołów nie występował również pod postacią siarczków, ani też w połączeniach metaloorganicznych (FIII). Pozostałe metale wykazywały znaczną zawartość frakcji związanej z mate-

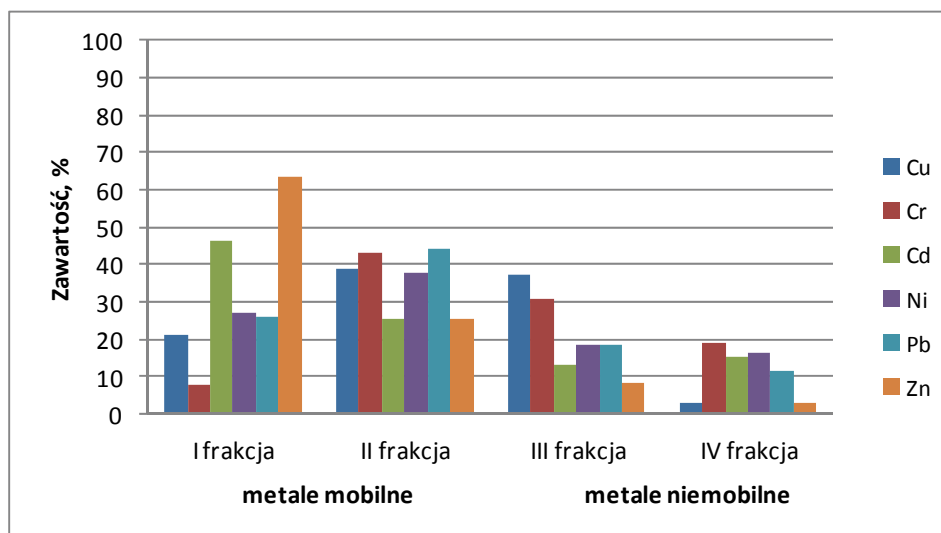
rią organiczną (FIII). W przypadku frakcji III miedź stanowiła ok. 71,9% i jest to frakcja czasowo niemoblna. Wartość ta odpowiada koncentracji miedzi równej 57,4 mg/kg s.m. Względna zawartość cynku oraz chromu w FIII wynosiła odpowiednio 18% oraz 20,7%. W przypadku frakcji IV względna zawartość ołowiu 99,9% i niklu 100% to odpowiednio wartości równe 322,1 mg/kg s.m. oraz 1,3 mg/kg s.m. (zał. 15; zał. 15a). Mniejszy udział procentowy stwierdzono dla chromu – 75,6% i kadmu – 88,3%. Zawartość frakcji rezydualnej FIV dla cynku wynosiła 54,8%, ale dla miedzi wartość ta spada już do 25,9%. W osadach O15 odnotowano ponadto bardzo wysoką zawartość kadmu występującego w połączeniach z glino-krzemianami – 14,8 mg/kg s.m. Tak wysoka zawartość kadmu świadczy o silnej immobilizacji tego metalu. W FIV odnotowano względną zawartość Cd równą 88,3% (rys. 7.15).

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O15 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (71,9%) > FIV (25,9%) > FII (1,3%) > FI (0,9%)
- dla Cr: FIV (75,6%) > FIII (20,7%) > FII (2,0%) > FI (1,8%)
- dla Cd: FIV (88,3%) > FIII (5,6%) > FII (3,8%) > FI (2,3%)
- dla Ni: FIV (100%) > FIII (0,0%) = FII (0,0%) = FI (0,0%)
- dla Pb: FIV (99,9%) > FII (0,1%) > FIII (0,0%) = FI (0,0%)
- dla Zn: FIV (54,8%) > FI (18,2%) > FIII (18,0%) > FII (9,0%)

Mobilność metali ciężkich w osadzie ściekowym O16 przedstawia się nietypowo w stosunku do badań osadów ściekowych przeprowadzonych dla innych oczyszczalni przedstawionych w tej pracy. Metale ciężkie występowały głównie w mobilnych połączeniach (F1+F2) oraz we frakcji utlenialnej (FIII). W mobilnej frakcji FI odnotowano bardzo wysoką zawartość cynku, równą 699 mg/kg s.m. (zał. 16). Wartość ta odpowiada 63,5% całkowitej zawartości cynku w osadach ściekowych z oczyszczalni O16 (rys. 7.16). Frakcja FI zawiera ponadto znaczne ilości ołowiu – 103,4 mg/kg s.m. (zał. 16), co odpowiada udziałowi ołowiu na poziomie równym 25,9%. Znacznie wyższy udział procentowy w FI odnotowano dla kadmu – 46,5%, a najniższy dla chromu – jedynie 7,7%, który występował w połączeniach przyswajalnych lub węglanach.

Bardzo wysoka była również względna zawartość metali ciężkich w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu. W mobilnej frakcji FII najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 280 mg/kg s.m. (zał. 16). Taka wartość odpowiada procentowemu udziałowi w wysokości zaledwie 25,4% Zn. Interesującym pozostaje fakt, że jest to niemal najniższy z udziałów metali ciężkich w FII. Jedynie kadm z wartością 25,3% uzyskał niższą względną zawartość procentową. Największy udział procentowy w FII otrzymano dla ołowiu 44,4%, a nieznacznie mniejszy 43% dla chromu (rys. 7.16). Największy procentowy udział form mobilnych (FI+FII) stwierdzono dla cynku (88,9%).



Rys. 7.16. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O16

W czasowo niemobilnej frakcji utlenialnej najwyższy, bo 37,2% udział należał do miedzi. Istotny był również udział chromu we frakcji FIII (30,5% Cr). Udział procentowy niemobilnych połączeń frakcji FIII dla cynku, kadmu, ołowiu oraz niklu zawierał się w zakresie 8,3÷18,6%. Bardzo niska była względna zawartość metali ciężkich w połączeniach z glinokrzemianami. W tej wysoce niemobilnej frakcji FIV znajdowało się jedynie 18,8% chromu oraz 16,4% niklu. Bardzo niski, bo zaledwie 2,8% był względny udział miedzi oraz cynku w osadach ściekowych z komunalnej oczyszczalni ścieków O16 (rys. 7.16).

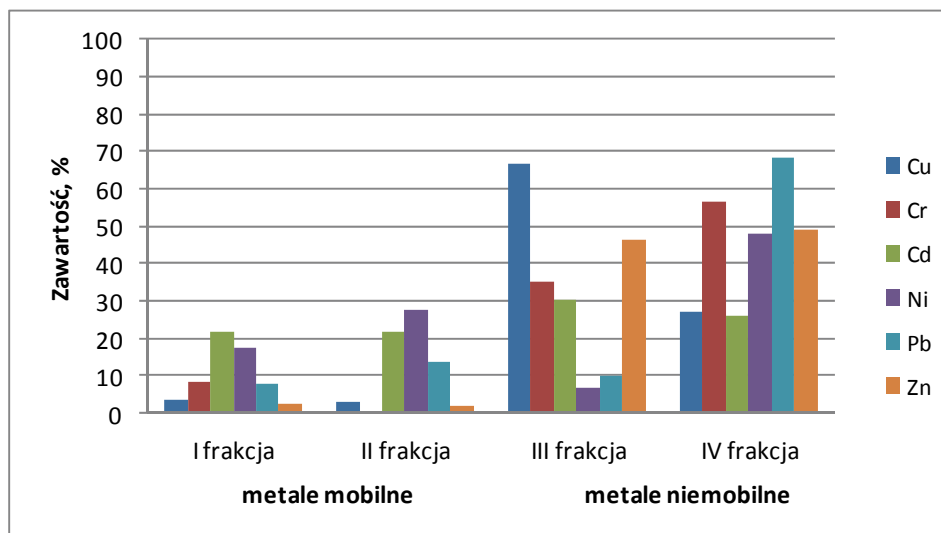
Istotne jest to, iż sumaryczna zawartość metali w osadach ściekowych nie przekracza dopuszczalnych wartości przy ich wykorzystaniu przyrodniczym oraz rolniczym [6].

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O16 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FII (38,2%) > FIII (37,2%) > FI (21,3%) > FIV (2,8%)
- dla Cr: FII (43,0%) > FIII (30,5%) > FIV (18,8%) > FI (7,7%)
- dla Cd: FI (46,5%) > FII (25,3%) > FIV (15,2%) > FIII (13,1%)
- dla Ni: FII (37,7%) > FI (27,2%) > FIII (18,6%) > FIV (16,4%)
- dla Pb: FII (44,4%) > FI (25,9%) > FIII (18,3%) > FIV (11,4%)
- dla Zn: FI (63,5%) > FII (25,4%) > FIII (8,3%) > FIV (2,8%)

Badania przeprowadzone na osadach ściekowych z oczyszczalni O17 wykazały, że metale ciężkie występują głównie we frakcji utlenialnej oraz rezydualnej. W mobilnej frakcji FI najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 34 mg/kg s.m.

Wartość ta odpowiada jednak tylko 2,4% zawartości całkowitej cynku w osadach ściekowych O17 (rys. 7.17). Frakcja FI zawiera ołów w ilości 5,7 mg/kg s.m. (zał. 17), co odpowiada udziałowi tego metalu na poziomie równym 7,9%. Jednak najwyższy z udziałów uzyskanych dla metali ciężkich we frakcji FI odnotowano dla kadmu – 21,7%. W ekstrakcie FI wykryto także nikiel – 17,7% i w najmniejszym stopniu miedź – jedynie 3,5%. Wysoka względna zawartość niklu i kadmu we frakcji FI może mieć związek z niskim pH osadów O17.



Rys. 7.17. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O17

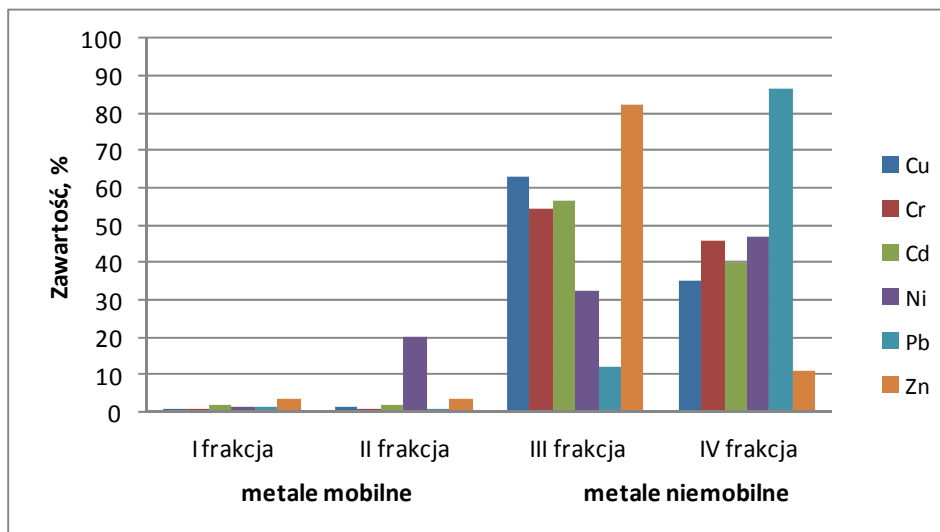
W mobilnej frakcji FII najwyższą zawartość odnotowano dla cynku – 28,6 mg/kg s.m. (zał. 17). Wartość ta odpowiada 2% zawartości całkowitej cynku w O17 (rys. 7.17). Podobnie jak w przypadku oczyszczalni O3 metale ciężkie koncentrowały się głównie w połączeniach niemobilnych, które nie mają istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym.

W czasowo niemobilnej frakcji utleniającej FIII najwięcej wykryto cynku – 650 mg/kg s.m. (zał. 17). Wartość ta odpowiada względnej zawartości cynku równej, aż 46,3% (rys. 7.17). Zawartość miedzi w FIII jest bardzo wysoka i wynosi 79,2 mg/kg s.m. Odpowiada to udziałowi procentowemu w ogólnym depozycie miedzi w osadzie ściekowym O17 na poziomie równym 66,7% (rys. 7.17). Stosunkowo niewielka jest względna zawartość niklu oraz ołowiu występujących w połączeniach z materią organiczną lub pod postacią siarczków i wynosi odpowiednio 6,6% dla Ni oraz 9,8% dla Pb. Udział tych metali w O17 rośnie we frakcji rezydualnej FIV, i tak zawartość niklu osiąga 47,9%, a ołowiu – 68,5%. Ołów jest więc bardzo silnie immobilizowany w połączeniach z glinokrzemianami. W niemobilnej frakcji FIV najwyższą zawartość stwierdzono dla cynku – 690 mg/kg s.m. (49,2% Zn).

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O17 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (66,7%) > FIV (27,0%) > FI (3,5%) > FII (2,8%)
- dla Cr: FIV (56,3%) > FIII (35,2%) > FI (8,4%) > FII (0,2%)
- dla Cd: FIII (30,4%) > FIV (26,1%) > FII (21,7%) = FI (21,7%)
- dla Ni: FIV (47,9%) > FII (27,8%) > FI (17,7%) > FIII (6,6%)
- dla Pb: FIV (68,5%) > FII (13,7%) > FIII (9,8%) > FI (7,9%)
- dla Zn: FIV (49,2%) > FIII (46,3%) > FI (2,4%) > FII (2,0%)

Analiza danych uzyskanych metodą ekstrakcji BCR prowadzi do wniosku, że w osadach ściekowych O18 metale ciężkie występują głównie w połączeniach niemobilnych. W przypadku metali ciężkich tworzących połączenia rozpuszczalne w wodzie i związanych z węglanami 3,3% udział odnotowano dla cynku (rys. 7.18). Pozostałe metale ciężkie występują we frakcji FI w ilościach śladowych, w zakresie 0,1÷0,38 mg/kg s.m. (zał. 18). Na niską zawartość połączeń mobilnych FI wpływa stosunkowo wysokie pH osadów z oczyszczalni O18. W ekstrakcie FII najwięcej mobilnych połączeń stwierdzono dla cynku – 32,1 mg/kg s.m, co stanowi zaledwie 3,4% zawartości Zn w osadach z komunalnej oczyszczalni ścieków O18 (rys. 7.18). Oznacza to, że ponad 93,3% cynku występuje w połączeniach niemobilnych. Najwyższą 20% względną zawartość we frakcji FII odnotowano dla niklu. Procentowy udział chromu, ołowiu, miedzi oraz kadmu w FII był bardzo niski i zawierał się w przedziale 0,1÷1,9%.



Rys. 7.18. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O18

W utleniającej frakcji FIII najwyższy udział równy 82,2% odnotowano dla cynku (rys. 7.18). Zawartość miedzi w FIII wynosiła 11,1 mg/kg s.m., czyli 63,1% udziału Cu w osadzie ściekowym O18. Wysoka względna zawartość miedzi w utleniającej frakcji FIII dodatnio koreluje z wartością LOI osadów. Stosunkowo niewielka w FIII jest względna zawartość ołowiu – 11,9%. Wartość ta szybko rośnie uzyskując we frakcji FIV 86%. Świadczy to o wysokiej immobilizacji ołowiu w osadach ściekowych z oczyszczalni O18. Oprócz ołowiu silnie związany we frakcji FIV jest również chrom. Ponad 45,6% chromu występuje w niemobilnych połączeniach z glinokrzemianami. Względna zawartość niklu we frakcji rezydualnej wynosi 46,7%. W mniejszym stopniu są immobilizowane w FIV kadm oraz miedź, odpowiednio 39,6% dla Cd oraz 35,2% dla Cu. Najmniejszy udział we frakcji rezydualnej stwierdzono dla cynku – 11,1% (105 mg/kg s.m.)

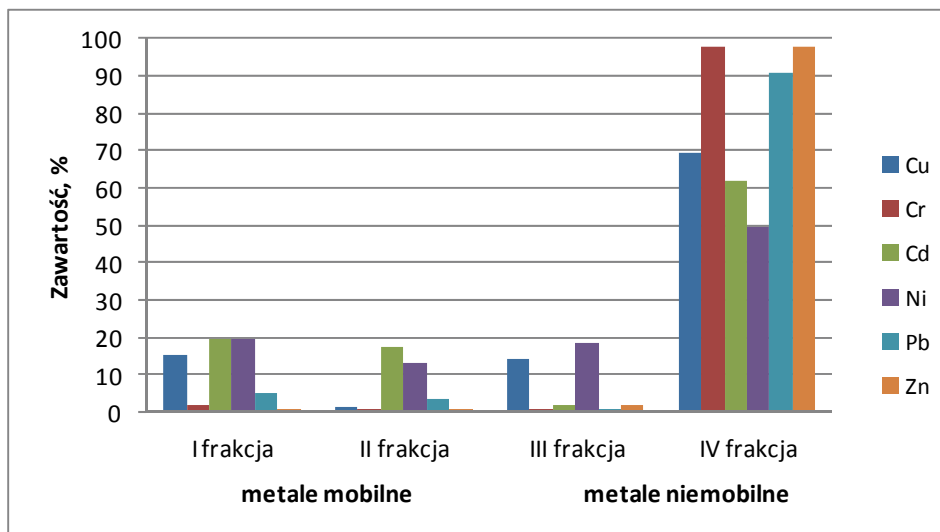
Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O18 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (63,1%) > FIV (35,2%) > FII (1,1%) > FI (0,6%)
- dla Cr: FIII (54,2%) > FIV (45,6%) > FI (0,2%) > FII (0,1%)
- dla Cd: FIII (56,6%) > FIV (39,6%) > FII (1,9%) = FI (1,9%)
- dla Ni: FIV (46,7%) > FIII (32,1%) > FII (20,0%) > FI (1,2%)
- dla Pb: FIV (86,4%) > FIII (11,9%) > FI (1,1%) > FII (0,6%)
- dla Zn: FIII (82,2%) > FIV (11,1%) > FII (3,4%) > FI (3,3%)

Analiza sekwencyjna osadów z oczyszczalni ścieków O19 wykazała tendencję do tworzenia niemobilnych połączeń metali ciężkich FIV. Niemal 70% miedzi koncentruje się w połączeniach z glinokrzemianami (FIV), natomiast jedynie 15% Cu wykryto w wysoce mobilnej frakcji FI. Frakcja rezydualna FIV zawiera głównie chrom (98%), cynk (97,7%) oraz ołów (91%) w połączeniach trwałych z glinokrzemianami. Oznacza to, że te trzy metale występują niemal w całości w połączeniach niemobilnych, które nie stanowią istotnego zagrożenia w aspekcie toksykologicznym.

W badanych osadach ściekowych zawartość frakcji mobilnych (frakcje FI+FII) cynku, chromu, ołowiu i miedzi w porównaniu do zawartości frakcji rezydualnej (FIV) i frakcji warunkowo niemobilnej (FIII) była niewielka. Cynk oraz chrom są wysoce niemobilne. Niemal 99,4% Zn oraz 98% Cr koncentruje się we frakcjach niemobilnych (FIII+FIV). Stosunkowo mobilny jest nikiel oraz kadm. Ponad 32% Ni oraz 37% Cd znajduje się we frakcjach mobilnych (FI+FII). W przypadku metali ciężkich uzyskanych we frakcji FI, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, również istotny, bo 9% udział stwierdzono dla ołowiu (rys. 7.19). W aspekcie ilościowym cynk dominuje we frakcjach FII÷FIV (zał. 19). Jest go najwięcej z wszystkich badanych metali ciężkich (1237 mg/kg s.m.). Niemniej niemal cała zawartość cynku (97,7%) znajduje się we frakcji rezydualnej FIV. Należy więc podkreślić, że w badanych osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych O19, jedynie 0,6% wykrytego cynku jest mobilna. Jest to ważne, ponieważ badane

osady ściekowe spełniają warunki przewidziane w rozporządzeniu [6] ze względu na dopuszczalną zawartość metali ciężkich przy wykorzystaniu w rolnictwie.

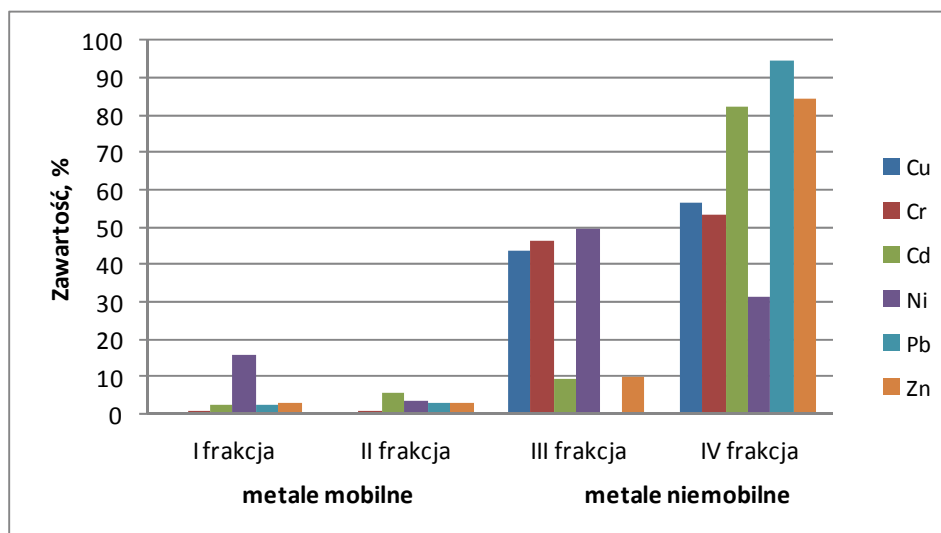


Rys. 7.19. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O19

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O19 przedstawiono w następujących szeregach malejącej zawartości:

- dla Cu: FIV (69,1%) > FI (15,3%) > FIII (14,2%) > FII (1,3%)
- dla Cr: FIV (98,0%) > FI (1,7%) > FII (0,2%) > FIII (0,1%)
- dla Cd: FIV (61,6%) > FI (19,3%) > FII (17,4%) > FIII (1,7%)
- dla Ni: FIV (49,3%) > FI (19,5%) > FIII (18,4%) > FII (12,8%)
- dla Pb: FIV (91,0%) > FI (5,0%) > FII (3,6%) > FIII (0,4%)
- dla Zn: FIV (97,7%) > FIII (1,7%) > FII (0,3%) = FI (0,3%)

W osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O20 metale występowały przede wszystkim we frakcjach FIII i FIV. Zawartość ołowiu we frakcji FIV wynosiła 94,7% (rys. 7.20). Poza tym znaczny udział procentowy odnotowano także we frakcji FIV dla cynku – 84,4% i kadmu – 82,4%. Zawartość pozostałych pierwiastków w tej frakcji wyniosła dla miedzi – 56,5%, chromu – 53,2%, niklu – 31,3%. W przypadku frakcji FIII największy udział procentowy stwierdzono dla niklu – 49,4%, ale niewielką zawartość odnotowano w przypadku chromu (46,5%) i miedzi (43,5%). Udział kadmu i cynku wyniósł około 10%. We frakcji FIII nie wykryto ołowiu (rys. 7.20). Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że udział pierwiastków śladowych we frakcjach mobilnych (FI i FII) jest niewielki dla osadów ściekowych z oczyszczalni O20. Nie zaobserwowano miedzi we frakcji związanej z węglanami.



Rys. 7.20. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O20

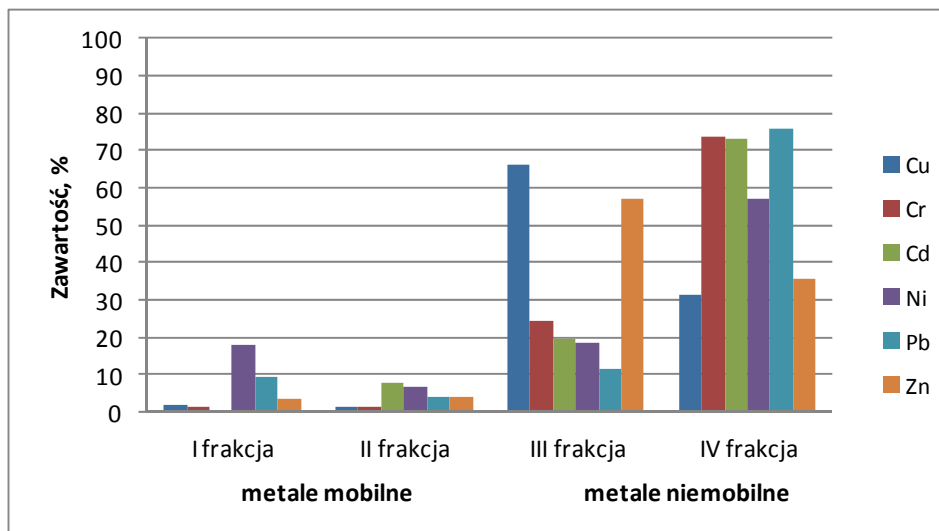
Udział procentowy metali ciężkich w FII wyniósł od 0,1% dla chromu do 5,8% dla kadmu. Zawartość niklu i ołowiu nie przekroczyła 3,5%, a cynku – 2,7%. Największy udział procentowy we frakcji FI oznaczono dla niklu – 15,8%. Zawartość pozostałych metali była zdecydowanie mniejsza i wynosiła: dla ołowiu, kadmu i cynku poniżej 2,9%, zaś dla chromu tylko 0,2%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O20 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIV (56,5%) > FIII (43,5%) > FII (0,0%) = FI (0,0%)
- dla Cr: FIV (53,2%) > FIII (46,5%) > FI (0,2%) > FII (0,1%)
- dla Cd: FIV (82,4%) > FIII (9,4%) > FII (5,8%) > FI (2,5%)
- dla Ni: FIII (49,4%) > FIV (31,3%) > FI (15,8%) > FII (3,5%)
- dla Pb: FIV (94,7%) > FII (3,1%) > FI (2,2%) > FIII (0,0%)
- dla Zn: FIV (84,4%) > FIII (10,0%) > FI (2,9%) > FII (2,7%)

Otrzymane wyniki badań pozwalają ustalić, iż osad ściekowy O20, nie może zostać wykorzystany przyrodniczo ze względu na podwyższoną zawartość chromu i cynku. Zawartość tych pierwiastków we frakcji rezydualnej FIV (zał. 20) oraz chromu we frakcji FIII, znacznie przewyższa wartości podane w rozporządzeniu [6].

Wyniki badań osadu ściekowego O21 wykazały zróżnicowanie zarówno w sumarycznej zawartości pierwiastków w badanym osadzie, jak i w ich przynależności do poszczególnych frakcji. Zawartość frakcji mobilnych w zestawieniu z frakcjami niemobilnymi w badanym osadzie ściekowym O21 była niska (rys. 7.21).



Rys. 7.21. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O21

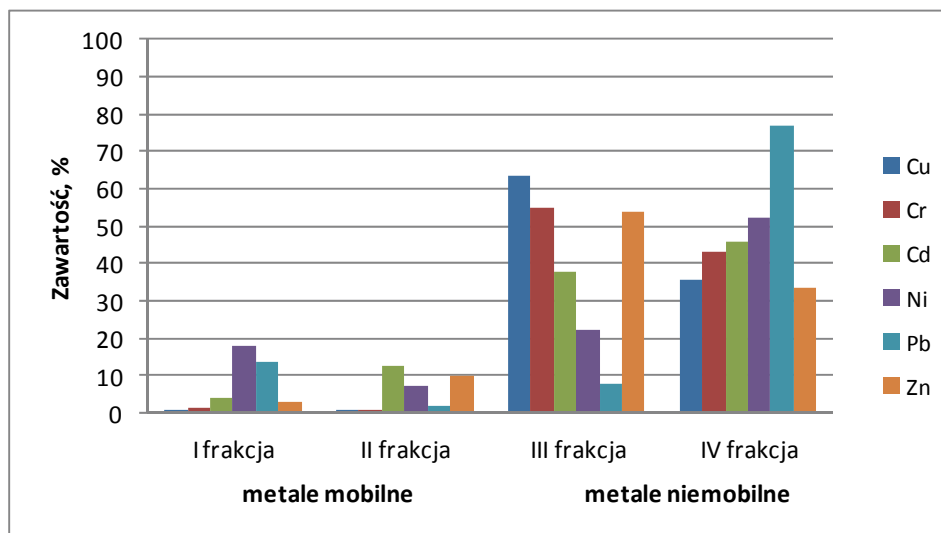
W przypadku metali ciężkich uzyskanych we frakcji FI istotny, bo prawie 17,7% udział – odnotowano dla niklu (rys. 7.21). Nikiel okazał się metalem najbardziej mobilnym uzyskując sumaryczną mobilność (FI+FII) równą 24,5%. Oprócz niklu w mobilnej frakcji FI znaczący był również udział ołowiu – 9,2%. Jednak pozostałe metale ciężkie uzyskały bardzo niską względną zawartość procentową we frakcji FI, odpowiednio Cr – 1,3%, Cu – 1,7%, Zn – 3,5%. W tej wysoce mobilnej frakcji nie wykryto kadmu. Maksymalną zawartość metali ciężkich w mobilnej frakcji FII stwierdzono dla kadmu (7,7%). Wyniki badań dla ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych. Miedź oraz cynk wykazały znaczną zawartość w utlenialnej frakcji FIII. W połączeniach z materią organiczną odnotowano 66,0% miedzi oraz 56,8% cynku. Największą względną zawartość metali ciężkich we frakcji rezydualnej odnotowano dla ołowiu. W przypadku niemobilnej frakcji FIV ołów stanowił aż 75,7% udziału. Wysoka była również względna zawartość chromu i kadmu, odpowiednio 73,5% oraz 73,1% (rys. 7.21). Natomiast mniejszy udział procentowy stwierdzono dla miedzi – 31,2% i nieznacznie wyższy dla cynku – 35,7%. Pomimo tego, to właśnie miedź oraz chrom wykazują sumarycznie najniższą mobilność (FI+FII), która wynosi odpowiednio 2,9% dla Cu oraz 2,4% dla chromu podczas, gdy dla niklu wartość ta nie przekroczyła 24,5%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O21 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (66,0%) > FIV (31,2%) > FI (1,7%) > FII (1,2%)
- dla Cr: FIV (73,5%) > FIII (24,2%) > FI (1,3%) > FII (1,1%)

- dla Cd: FIV (73,1%) > FIII (19,2%) > FII (7,7%) > FI (0,0%)
- dla Ni: FIV (57,2%) > FIII (18,3%) > FI (17,7%) > FII (6,8%)
- dla Pb: FIV (75,7%) > FIII (11,4%) > FI (9,2%) > FII (3,7%)
- dla Zn: FIII (56,8%) > FIV (35,7%) > FII (4,1%) > FI (3,5%)

Badania przeprowadzone na osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych O22 wykazały zdecydowaną dominację cynku w ekstraktach uzyskanych według procedury BCR (zał. 22). Biorąc jednak pod uwagę względną zawartości metali ciężkich uzyskanych w wysoce mobilnej frakcji FI istotny, bo 18% udział odnotowano dla niklu (rys. 7.22). Poza ołowiem, którego udział wyniósł 13,7% pozostałe metale ciężkie uzyskały względną zawartość w zakresie 0,5÷4,2%. Nikiel okazał się metalem najbardziej mobilnym uzyskując sumaryczną mobilność (FI+FII) równą 25,3%. Maksymalną względną zawartość metali ciężkich w mobilnej frakcji FII stwierdzono dla kadmu (12,5%). Wyniki badań dla ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych. W przypadku miedzi oraz chromu odnotowano znaczną zawartość frakcji związanej z materią organiczną FIII. Ponadto we frakcji FIII miedź stanowiła ok. 63,3% a chrom 54,8%. Frakcja FIII jest warunkowo niemobilna. Z tego też względu to właśnie miedź oraz chrom wykazywały sumarycznie najniższą mobilność (FI+FII). Wynosiła ona odpowiednio 1,1% dla Cu oraz 2,1% dla chromu podczas, gdy dla ołowiu wartość ta nie przekroczyła 15,5%. W utlenialnej frakcji FIII istotna była również 53,7% zawartość cynku.



Rys. 7.22. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O22

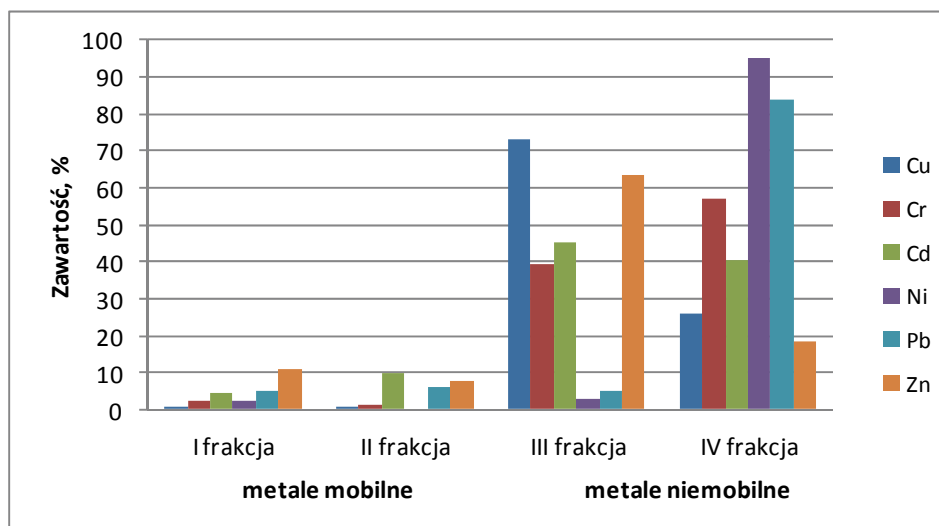
Największą względną zawartość metali ciężkich we frakcji rezydualnej odnotowano dla ołowiu. We frakcji FIV oznaczono aż 76,6% Pb. Znaczący był również 52,4% udział niklu w tej wysoce niemobilnej frakcji (rys. 7.22). Mniejszy udział procentowy we frakcji rezydualnej stwierdzono w przypadku kadmu – 45,8%. Pozostałe metale ciężkie nie uzyskały nawet 45% udziału. Zawartość frakcji rezydualnej dla miedzi to 35,7%, ale dla cynku wartość ta wynosiła tylko 33,6%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O22 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (63,3%) > FIV (35,7%) > FII (0,6%) > FI (0,5%)
- dla Cr: FIII (54,8%) > FIV (43,1%) > FI (1,5%) > FII (0,6%)
- dla Cd: FIV (45,8%) > FIII (37,5%) > FII (12,5%) > FI (4,2%)
- dla Ni: FIV (52,4%) > FIII (22,3%) > FI (18,0%) > FII (7,3%)
- dla Pb: FIV (76,6%) > FI (13,7%) > FIII (7,9%) > FII (1,8%)
- dla Zn: FIII (53,7%) > FIV (33,6%) > FII (9,9%) > FI (2,8%)

Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że zawartość metali ciężkich w badanych osadach z oczyszczalni O22 (rys. 7.22) nie przekroczyła dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów ściekowych przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego [6].

W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków komunalnych O23 zawartość frakcji mobilnych (frakcje FI i FII) w zestawieniu z niemobilnymi (frakcje FIII i FIV) była bardzo mała (rys. 7.23).



Rys. 7.23. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbek osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O23

Najwyższą zawartość we frakcji FI (699 mg/kg s.m.), FII (280 mg/kg s.m.) i FIII (91 mg/kg s.m.) odnotowano dla cynku, a we frakcji FIV (45,5 mg/kg s.m.) dla ołowiu. W przypadku metali ciężkich uzyskanych z frakcji FI, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, istotny 11% udział odnotowano dla cynku (rys. 7.23).

Nie wykryto miedzi i niklu we frakcji związanej z amorficznymi tlenkami żelaza. Natomiast udziały pozostałych metali ciężkich wahają się w przedziale od 1,2% dla Cr do 9,6% dla Cd (rys. 7.23). Wykazano wysoką względną zawartość metali związanych z materią organiczną. W przypadku frakcji FIII miedź stanowiła ponad 73,0%. Również metale takie, jak: kadm, chrom i cynk w tej frakcji stanowiły znaczący udział procentowy. Zaobserwowano, że metale ciężkie występują przede wszystkim w formach niemobilnych (rys. 7.23). W przypadku frakcji FIV ołów stanowił ponad 83,8%, a nikiel – 94,9%. W mniejszym udziale procentowym wystąpiły odpowiednio chrom – 57,2% i kadm – 40,5%.

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni O23 przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (73,0%) > FIV (26,0%) > FI (0,9%) > FII (0,0%)
- dla Cr: FIV (57,2%) > FIII (39,3%) > FI (2,2%) > FII (1,2%)
- dla Cd: FIII (45,2%) > FIV (40,5%) > FII (9,6%) > FI (4,7%)
- dla Ni: FIV (94,9%) > FIII (2,6%) > FI (2,5%) > FII (0,0%)
- dla Pb: FIV (83,8%) > FII (5,9%) > FI (5,2%) > FIII (5,0%)
- dla Zn: FIII (63,3%) > FIV (18,3%) > FI (11,0%) > FII (7,5%)

Poziomy zawartości metali ciężkich w badanych osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych O23 (zał. 23) nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania rolniczego [6].

Ocena wpływu wybranych wielkości na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych

Dokonując analizy porównawczej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych pobranych z 23 oczyszczalni ścieków komunalnych centralnej Polski należy stwierdzić, iż jedynie w trzech przypadkach odnotowano przekroczenia zawartości badanych metali ciężkich ponad wartości dopuszczalne dla osadów kwalifikowanych do rolniczego zastosowania. Wniosek ten dotyczy zawartości Zn w osadach z oczyszczalni O7, O20 i O22 oraz Cr w osadach ściekowych z oczyszczalni O20. Źródłem chromu w osadach z oczyszczalni O20 są najprawdopodobniej ścieki przemysłu metalurgicznego.

W przypadku oczyszczalni ścieków O7 i O22 należy podkreślić, że poziomy zawartości metali ciężkich nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego [6].

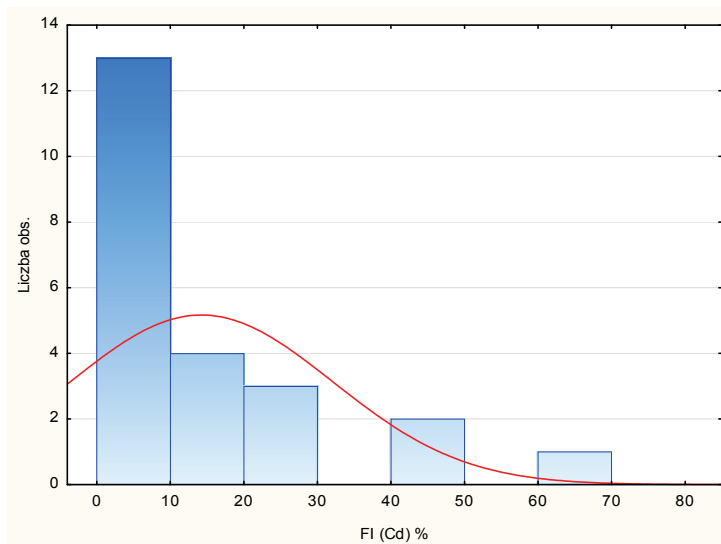
Ponieważ poziom zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych może podlegać fluktuacji, uzasadnione jest badanie dynamiki zmian składu chemicznego i parametrów biologicznych osadów ściekowych [72].

Poza metalami ciężkimi niepożądanym składnikiem osadów ściekowych mogą być organizmy chorobotwórcze, a przede wszystkim bakterie i jaja pasożytów przewodu pokarmowego (w osadach z obiektów O1÷O23 nie występowały). Biorąc pod uwagę oczyszczalnie ścieków O1÷O23, można przedstawić średni procentowy udział badanych metali ciężkich w szeregu według malejących zawartości:

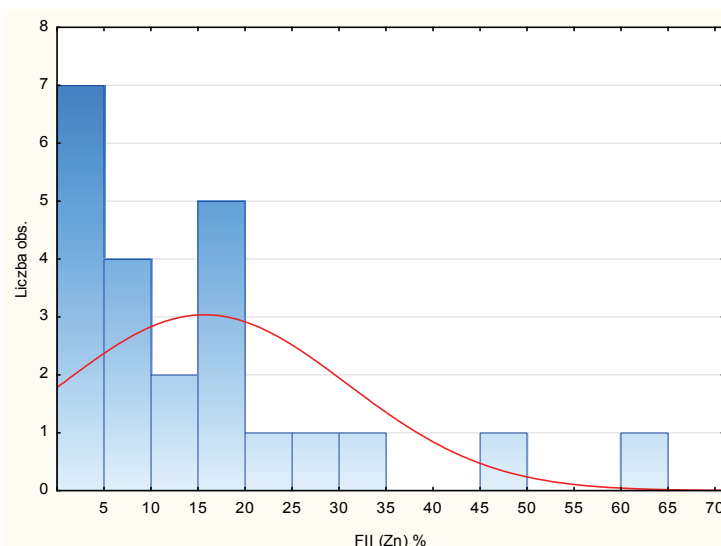
- dla Cu: FIII (64,5%) > FIV (27,1%) > FII (4,9%) > FI (3,5%)
- dla Cr: FIV (50,7%) > FIII (35,6%) > FI (7,6%) > FII (6,1%)
- dla Cd: FIV (43,2%) > FIII (28,7%) > FI (14,2%) > FII (13,9%)
- dla Ni: FIV (49,0%) > FIII (22,6%) > FII (15,1%) > FI (13,3%)
- dla Pb: FIV (74,5%) > FIII (12,1%) > FII (6,8%) > FI (6,6%)
- dla Zn: FIV (37,1%) > FIII (33,9%) > FII (15,6%) > FI (13,4%)

Analiza mobilności osadów ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych na terenie centralnej Polski prowadzi do wniosku, że metale ciężkie występują w tych osadach głównie w połączeniach z glinokrzemianami, które nie stanowią zagrożenia dla środowiska ze względu na ich silną immobilizację. Dla pięciu badanych metali średni stopień immobilizacji we frakcji rezydualnej zmienia się w zakresie 37,1÷74,5%. Największą zawartość w tej frakcji posiada ołów. Podobnie, zawartość chromu i niklu jest wysoka. Jedynie w przypadku miedzi średnia zawartość we frakcji rezydualnej jest niższa i wynosi 27,1%. Miedź występuje głównie we frakcji utlenialnej FIII. Podobny rozkład zawartości miedzi uzyskano w pracach [104, 117].

We frakcjach FI oraz FII stwierdzono niską zawartość metali ciężkich w porównaniu z frakcjami niemobilnymi. Jedynie dla oczyszczalni ścieków O4 oraz O16 zawartość form mobilnych metali jest podwyższona w odniesieniu do form zawartych w osadach ściekowych pochodzących z pozostałych oczyszczalni. Frakcje FI oraz FII charakteryzowała wysoka zawartość mobilnego chromu, kadmu oraz cynku. Na rysunkach 8.1÷8.4 przedstawiono histogramy metali ciężkich, które dominowały w poszczególnych frakcjach uzyskanych metodą analizy sekwencyjnej.



Rys. 8.1. Histogram kadmu we frakcji wymiennej FI (BCR)



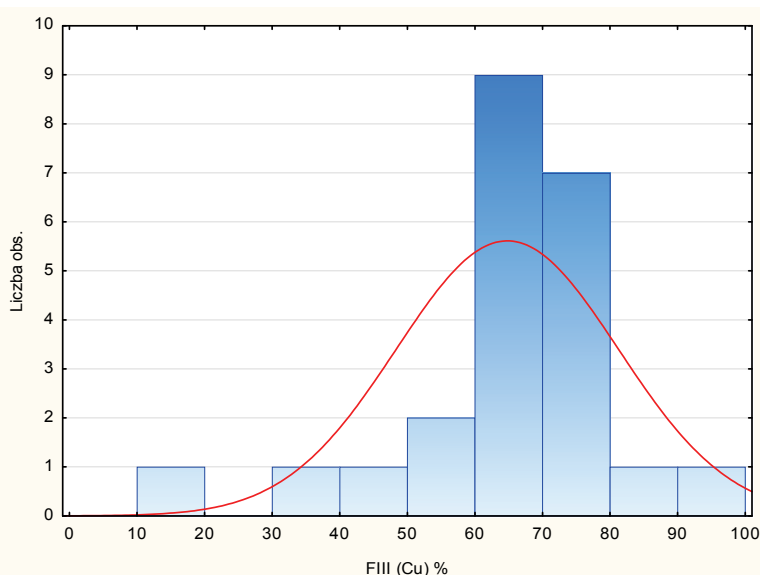
Rys. 8.2. Histogram cynku we frakcji redukowalnej FII (BCR)

We frakcji FI zawierającej metale związane w sposób wymienny lub pod postacią węglanów, dominował kadm. W osadach ściekowych O1÷O23 średnia zawartość kadmu w mobilnej frakcji FI wynosiła 14,2%. Wysoką częstość występowania kadmu w mobilnych połączeniach FI potwierdzają wyniki badań opublikowane w pracy [162].

W redukowalnej frakcji FII (rys. 8.2) zawierającej metale sorbowane lub współstrącone z tlenkami lub wodorotlenkami żelaza i manganu, dominował cynk. W osadach ściekowych O1÷O23 średnia zawartość cynku w redukowalnej frakcji FII wynosiła 15,6%. Tendencję do tworzenia silnych połączeń cynku z tlenkami żelaza i manganu potwierdziły również badania [180, 195, 196]. Występowanie cynku w mobilnych połączeniach FII wpływa na podwyższenie względnej mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych.

Na rysunku 8.3 przedstawiono histogram miedzi zawartej we frakcji metaloorganicznej oraz siarczkowej (FIII). Wykazano statystycznie, że wartość średnia koncentracji miedzi we frakcji FIII nie różni się istotnie od 64,4% dla $\alpha = 0,01$. Przypuszczalnie, rozkład zawartości miedzi w analizowanych osadach ściekowych jest charakterystyczny. Ponad 60% ogólnej zawartości tego metalu w osadzie ściekowym koncentruje się zazwyczaj w niemobilnej frakcji siarczkowej (FIII). To ciekawa właściwość miedzi, potwierdzona również przez Chena [117].

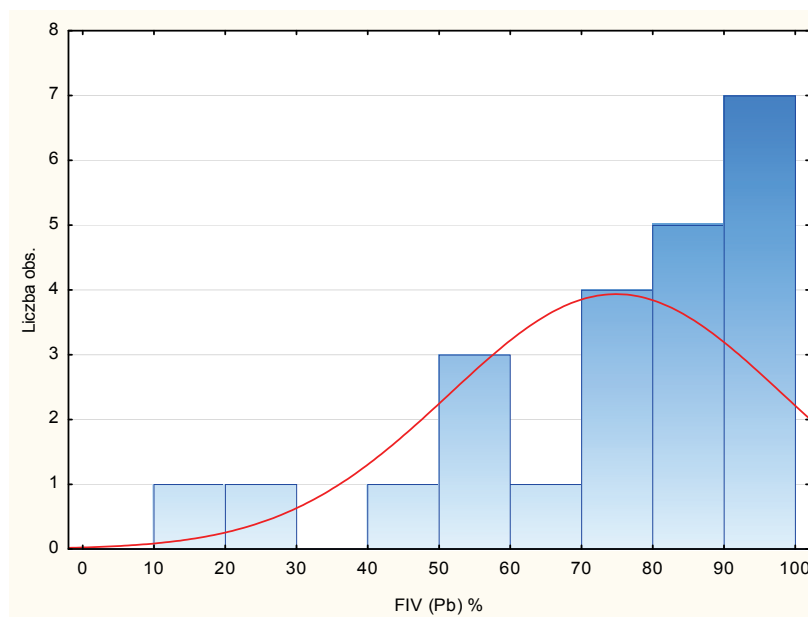
Miedź nie stanowi zagrożenia fitotoksycznego po wprowadzeniu osadów ściekowych do gleby, ponieważ jest silnie sorbowana przez związki humusowe [72, 104].



Rys. 8.3. Histogram miedzi we frakcji utlenialnej FIII (BCR)

W rezydualnej frakcji FIV zawierającej metale ciężkie wbudowane i związane z glinokrzemianami, dominował ołów. Średnia zawartość ołowiu we frakcji FIV

dla osadów ściekowych z obiektów O1÷O23 była wysoka i wynosiła 74,5%. Histogram ołowiu przedstawiono na rysunku 8.4.



Rys. 8.4. Histogram ołowiu we frakcji rezydualnej FIV (BCR)

Należy podkreślić, że ołów wprowadzony z osadem ściekowym do gleb, będzie w niewielkim stopniu toksyczny dla roślin. Podobnie jak to miało miejsce dla miedzi, ołów tworzy w glebie połączenia z materią organiczną, a ponadto ulega silnej sorpcji na tlenkach żelaza i manganu. Wyżej wymienione przyczyny oraz inhibujące działanie jonów fosforanowych są powodem wyjątkowo małej mobilności ołowiu w środowisku glebowym [72].

Bardzo silną tendencję do tworzenia niemobilnych połączeń ołowiu w osadach ściekowych potwierdzają wyniki badań opublikowane w pracy [50, 72, 115].

8.1. Wielkość oczyszczalni a mobilność metali ciężkich

Dane zawarte w tabeli 8.1 oraz w załącznikach 2÷23 tworzą matrycę mobilności. Jeżeli weźmiemy pod uwagę frakcje FI÷FIV dla sześciu analizowanych metali ciężkich wówczas uzyskamy zapis ogólny dla wiersza „i” oraz kolumny „j”, tak jak w tabeli 8.1.

Średnią mobilność metali ciężkich zdefiniujemy jako:

$$WM = 100\% \frac{\sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^2 a_{ij}}{\sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^4 a_{ij}} \quad (1)$$

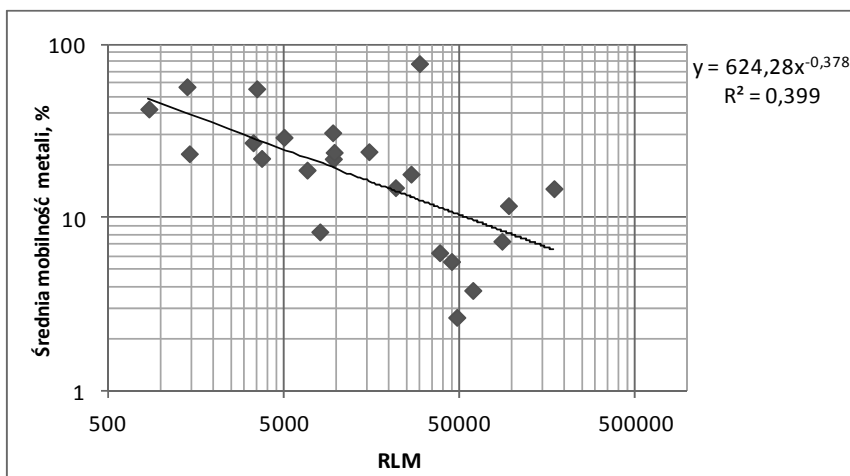
Tak zdefiniowana średnia mobilność metali ciężkich jest wskaźnikiem globalnym, w którym ograniczono występowanie paradoksu Simpsona [197].

Tabela 8.1. Matryca mobilności metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Frakcja I	a _{1,1}	a _{1,2}	a _{1,3}	a _{1,4}	a _{1,5}	a _{1,6}
Frakcja II	a _{2,1}	a _{2,2}	a _{2,3}	a _{2,4}	a _{2,5}	a _{1,6}
Frakcja III	a _{3,1}	a _{3,2}	a _{3,3}	a _{3,4}	a _{3,5}	a _{1,6}
Frakcja IV	a _{4,1}	a _{4,2}	a _{4,3}	a _{4,4}	a _{4,5}	a _{1,6}

Metoda statystyczna – korelacja, pozwoliła na sprawdzenie czy zachodzi związek między wielkością oczyszczalni (RLM) i średnią mobilnością metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z losowo wybranych oczyszczalni ścieków Polski centralnej.

Zaobserwowano związek pomiędzy przepustowością oczyszczalni ścieków, a średnią mobilnością metali ciężkich (1). Istotność korelacji zweryfikowano testem F dla $\alpha = 0,01$ uzyskano współczynnik determinacji $R^2 = 0,399$ (rys. 8.5)

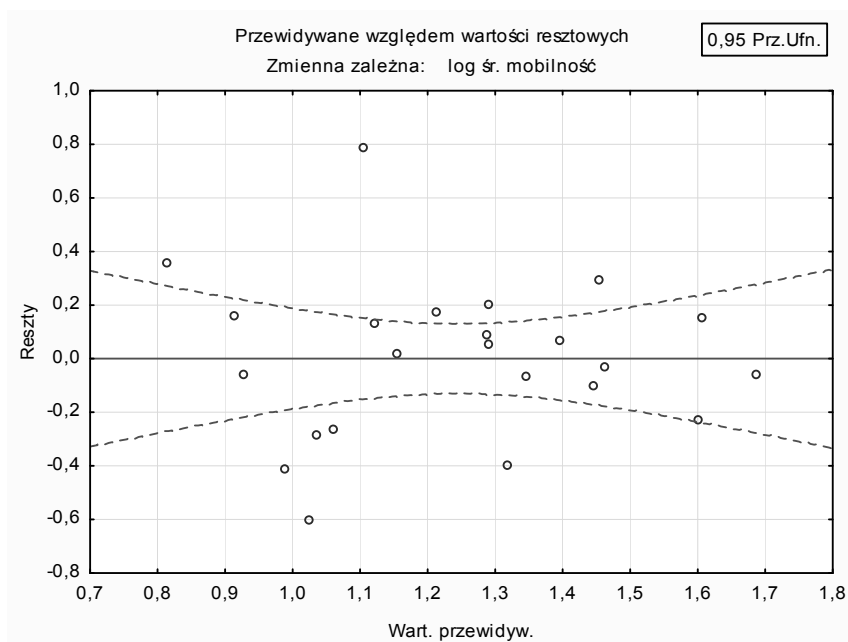


Rys. 8.5. Korelacja pomiędzy wielkością oczyszczalni ścieków O1÷O23 oraz względną zawartością metali ciężkich we frakcjach mobilnych BCR

Celem uzyskania informacji o poprawności przyjętego modelu predykcji (rys. 8.6) wykonano analizę reszt. Rozkład punktów na rysunku 8.6 jest jednorodny, co dobrze świadczy o przyjętej metodzie estymacji.

W rozważaniach statystycznych wykazano (rys. 8.5) wpływ wielkości oczyszczalni, wyrażonej równoważną liczbą mieszkańców, na średnią mobilnością metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z 23 oczyszczalni ścieków komunalnych zlokalizowanych w województwie świętokrzyskim.

Oczyszczalnie relatywnie duże (O17÷O23) generują osady ściekowe, w których metale ciężkie występują głównie w połączeniach niemobilnych, które nie mają istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym. Jest to ważna relacja, którą można pośrednio powiązać ze skutecznością oczyszczania ścieków. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, wymagania odniesione do jakości ścieków oczyszczonych rosną progresywnie wraz z wielkością oczyszczalni [24].



Rys. 8.6. Analiza reszt w modelu korelacji pomiędzy przepustowością oczyszczalni ścieków S1–S9, a względną zawartością metali ciężkich we frakcjach mobilnych BCR

Podobnie wybór procesów stabilizacji osadów ściekowych zależy od wielkości oczyszczalni ścieków. Dla obiektów relatywnie dużych wiodącą metodą stabilizacji osadów ściekowych jest proces fermentacji mezofilowej. W trakcie fermentacji na skutek biodegradacji substancji organicznych następuje wyraźny wzrost zawartości metali ciężkich w połączeniach organiczno-siarczkowych FIII [195, 196].

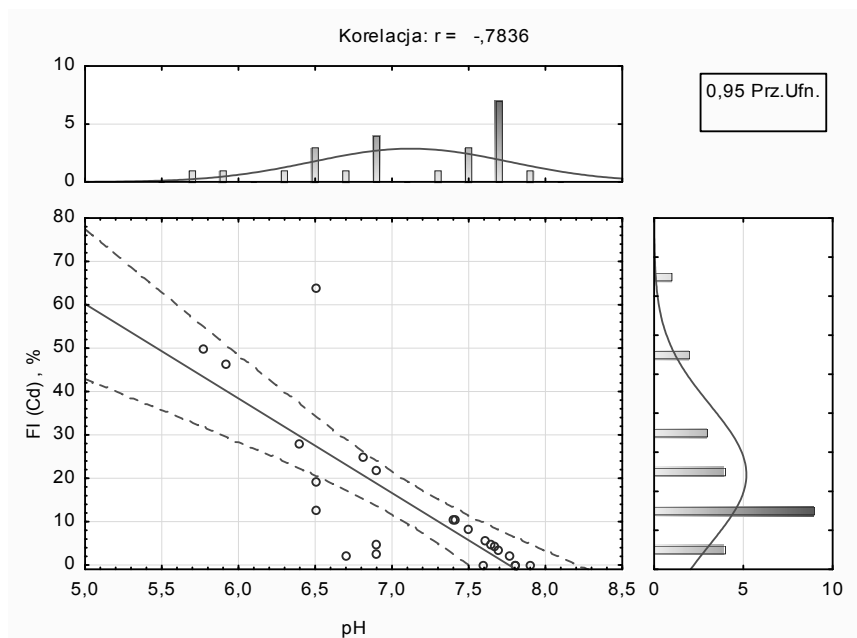
Niesprawność w pracy oczyszczalni ścieków może stać się przyczyną wprowadzenia do środowiska niedozwolonych ładunków zanieczyszczeń, w tym mobilnych form metali ciężkich [198–200]. Problem ten jest szczególnie istotny dla obiektów o RLM > 15000, jest bowiem związany wielkością oczyszczalni [201, 202].

8.2. Wpływ wykładnika aktywności jonów hydroniowych na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych

Wpływ wykładnika aktywności jonów oksoniowych na specjację metali ciężkich był przedmiotem licznych badań [79, 89, 154]

Osady ściekowe z oczyszczalni ścieków O1÷O23 charakteryzują się szerokim przedziałem wartości pH (zał. 24). Osady ściekowe zazwyczaj mają pH w zakresie od 5 do 8, jednak gdy są już przefermentowane lub znajdują się w fazie metanogennej, pH ma wartość 7÷7,5 [203]. W przypadku osadów wstępnych oraz znajdujących się w fazie fermentacji pH ma wartość co najwyżej 6 [195, 196]. Najniższą wartość pH mają osady z oczyszczalni ścieków O5 pH = 5,77. Wysoką wartość pH odnotowano dla osadów z oczyszczalni O8 (pH = 7,80), a najwyższą dla osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych O21 (pH = 7,90). Tablicę korelacji wyników badań pH osadów ściekowych z zawartością metali ciężkich uzyskanych metodą BCR zamieszczono w załączniku 25.

Na rysunku 8.7 przedstawiono przykłady korelacji, które są istotne przy prawdopodobieństwie popełnienia błędu pierwszego rodzaju $\alpha = 0,05$.

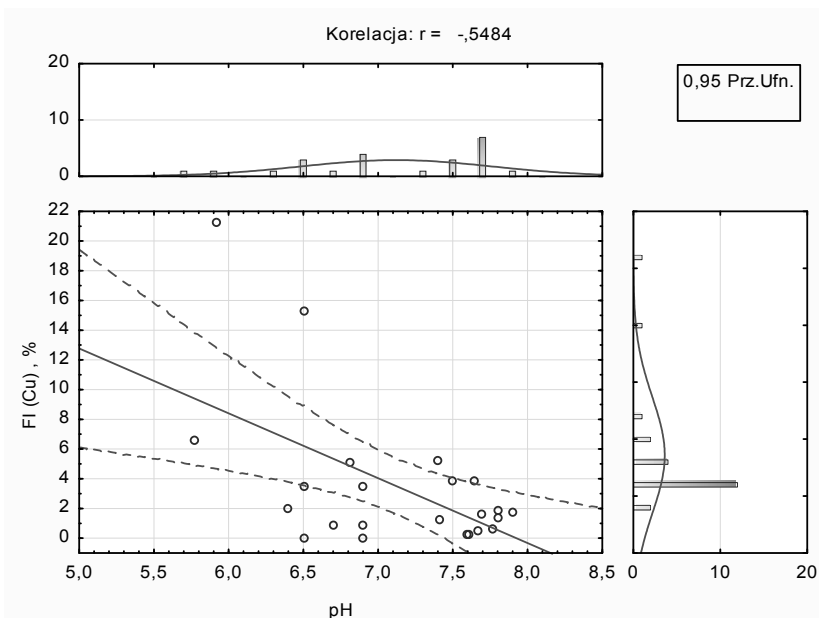


Rys. 8.7. Korelacja pomiędzy pH osadów ściekowych z oczyszczalni O1÷O23 oraz względną zawartością kadmu w mobilnej frakcji FI

Na rysunku 8.7 przedstawiono korelację pomiędzy pH osadów ściekowych z oczyszczalni O1÷O23 oraz względną zawartością kadmu w wymiennej frakcji FI. Współczynnik korelacji liniowej Pearsona $r = -0,784$ świadczy o wysokim praw-

dopodobieństwie postulowanej współzależności zmiennych. Należy podkreślić, że między zmiennymi występuje silna korelacja ujemna.

Istotną korelację ujemną wykazano pomiędzy pH osadów ściekowych z oczyszczalni O1÷O23 oraz względną zawartością miedzi w mobilnej frakcji FI (rys. 8.8). Współczynnik korelacji liniowej Pearsona $r = -0,548$. Równie ważny jest – jak się wydaje – związek pomiędzy pH badanych osadów ściekowych oraz zawartością cynku w mobilnej frakcji FI; $r = -0,518$ (zał. 25). W redukowalnej frakcji FII wykazano ujemną korelację pomiędzy zawartością miedzi oraz pH ($r = -0,630$).



Rys. 8.8. Korelacja pomiędzy pH osadów ściekowych z oczyszczalni O1÷O23 oraz względną zawartością miedzi w mobilnej frakcji FI

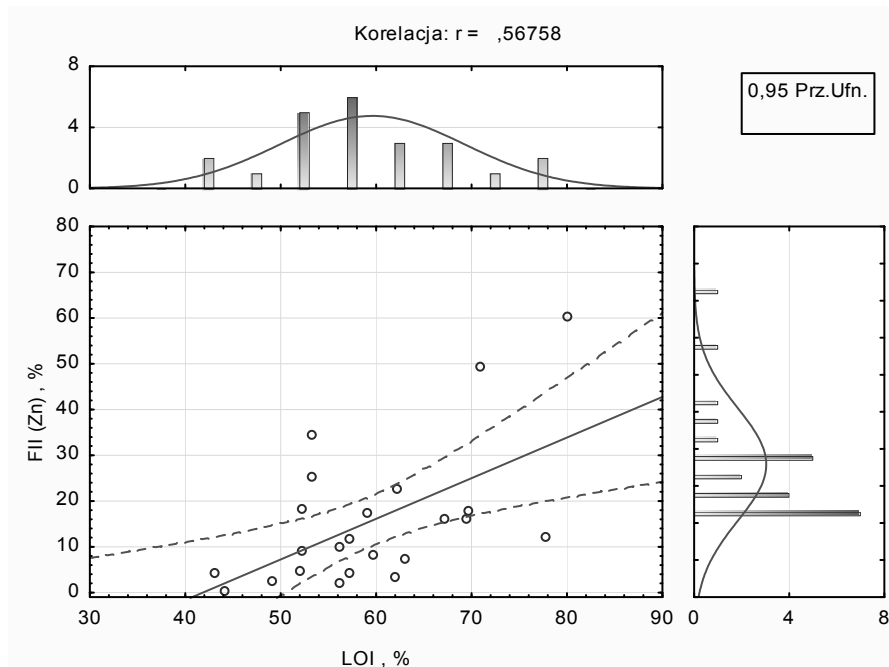
8.3. Wpływ straty prażenia na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych

Całkowitą zawartość związków organicznych w próbce osadów ściekowych można określić poprzez oznaczenie, tzw. straty przy prażeniu (LOI) [204]. Wartość straty przy prażeniu dla osadów niestabilizowanych wynosi 60÷85% s.m. osadu, a dla osadów stabilizowanych 30÷50% s.m. [28, 29].

Osady ściekowe z oczyszczalni ścieków O1÷O23 charakteryzują się szerokim przedziałem wartości LOI (zał. 24). Najwyższą wartość straty przy prażeniu odnotowano dla osadów ściekowych z oczyszczalni O2 (79,9%). W przypadku osadów ściekowych z obiektów O19÷O21 zawartość suchej masy organicznej zawiera się w przedziale od 44,1% s.m. (O19) do 49,2% s.m. (O20), co wyraźnie wskazuje na

to, iż są to osady ustabilizowane. Dla pozostałych oczyszczalni uzyskano wyższe wartości LOI, zawierające się w przedziale 52,1÷77,8% s.m. Tablicę korelacji wyników badań LOI osadów ściekowych z zawartością metali ciężkich uzyskanych metodą BCR zamieszczono w załączniku 25.

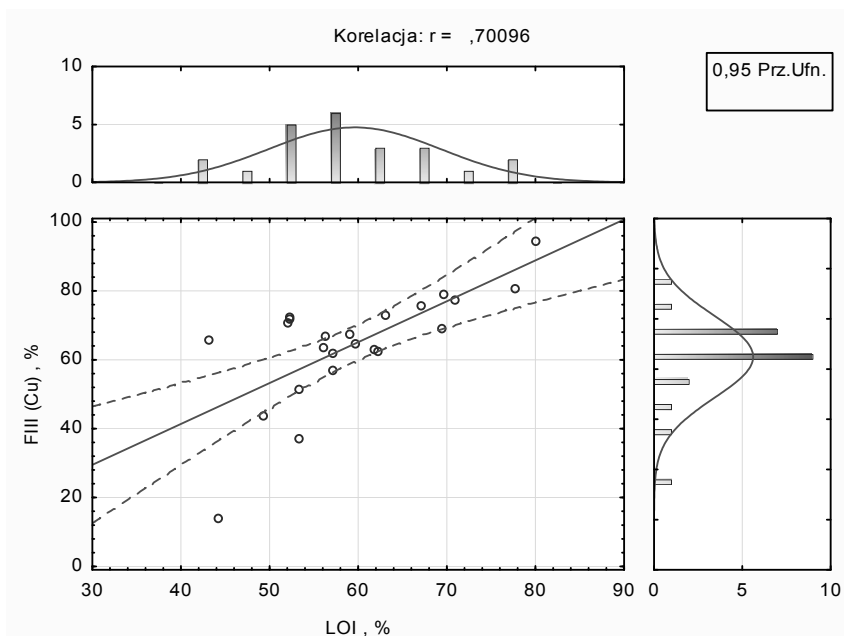
Na rysunku 8.9 przedstawiono korelację pomiędzy stratą przy prażeniu osadów ściekowych O1÷O23 oraz względną zawartością cynku w redukowalnej frakcji FII. Współczynnik korelacji $r = 0,568$ świadczy o istotności związku pomiędzy zmiennymi dla $\alpha = 0,05$.



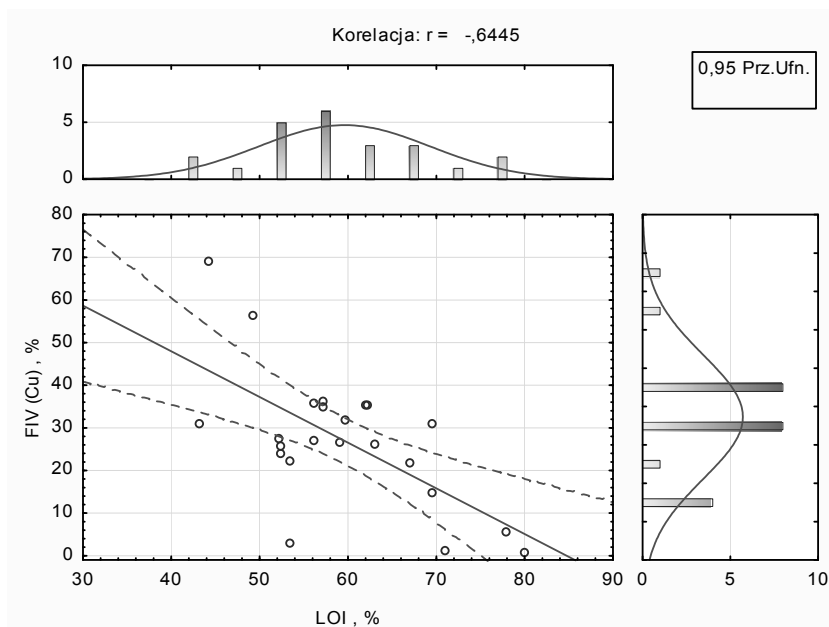
Rys. 8.9. Korelacja pomiędzy LOI osadów ściekowych z oczyszczalni O1÷O23 oraz względną zawartością cynku w redukowalnej frakcji FII

Silniejszą relację uzyskano przy porównaniu wartości strat przy prażeniu osadów ściekowych O1÷O23 z zawartością % miedzi w czasowo niemobilnej frakcji FIII (rys. 8.10). Wysoka wartość współczynnik Pearsona $r = 0,701$ świadczy o dobrej korelacji pomiędzy zmiennymi. Podobną relację udokumentowano w pracach [101, 134, 143].

Na rysunku 8.11 pokazano związek pomiędzy LOI osadów ściekowych O1÷O23 oraz względną zawartością miedzi w rezydualnej frakcji FIV. Wykazano korelację ujemną pomiędzy zmiennymi. Współczynnik korelacji $r = -0,645$. Ze wzrostem udziału frakcji organicznej w osadach ściekowych miedź będzie koncentrowała się w połączeniach organicznych kosztem rezydualnych form FIV [117, 118, 151].



Rys. 8.10. Korelacja pomiędzy LOI osadów ściekowych z oczyszczalni O1÷O23 oraz względną zawartością miedzi w utlenialnej frakcji FIII



Rys. 8.11. Korelacja pomiędzy LOI osadów ściekowych z oczyszczalni O1÷O23 oraz względną zawartością miedzi w niemobilnej frakcji FIV

W mniejszym stopniu efekt ten występuje dla chromu i kadmu. Obserwowany związek pomiędzy zawartością metali w redukowalnej frakcji FIII oraz rezydualnej frakcji FIV jest najsilniejszy dla miedzi ($r = -0,666$). Dla chromu współczynnik korelacji pomiędzy zawartością we frakcji FIII/FIV $r = -0,545$, natomiast dla kadmu wartość współczynnika korelacji r spada do $-0,518$. Interakcje pomiędzy metalami we frakcjach uzyskanych metodą BCR przedstawiono w załączniku 26.

Istotną korelację uzyskano przy porównaniu wartości strat przy prażeniu osadów ściekowych O1÷O23 z zawartością % cynku w rezydualnej frakcji FIV. Współczynnik Pearsona $r = -0,548$ świadczy o ujemnej korelacji pomiędzy zawartością suchej masy organicznej, a wysoce niemobilną frakcją cynku (FIV). Nie odnotowano przy tym istotnej dodatniej korelacji pomiędzy wskaźnikiem LOI oraz względną zawartością cynku w czasowo immobilizowanej frakcji FIII, jak to miało miejsce dla kadmu, chromu, a zwłaszcza miedzi ($r = 0,176$). Znacznie lepszą korelację uzyskano pomiędzy LOI oraz FII (Zn). W tym przypadku wartość współczynnika korelacji rośnie aż do $r = 0,568$.

Współczynnik korelacji pomiędzy zawartością cynku we frakcji FII/FIV jest równy $-0,665$. Podobną właściwość cynku odnotowano w pracy [69, 178].

8.4. Wpływ czynników wietrzeniowych na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych

W toku badań prowadzonych przez autora udało się wykazać, że dominującą formą występowania metali ciężkich w osadach ściekowych są formy trwałe, związane z materią organiczną, występujące pod postacią siarczków oraz metale wchodzące w skład struktur krystalicznych minerałów. Czy jednak immobilizacja metali ciężkich jest wystarczająca i można mieć gwarancję, iż nie nastąpi transfer metali do form mobilnych na skutek wpływu czynników fizyczno-chemicznych takich, jak promieniowanie elektromagnetyczne czy temperatura na próby osadów ściekowych? Problem jest istotny bowiem w praktyce osady ściekowe zanim zostaną zagospodarowane, często przebywają na terenie oczyszczalni ścieków przez znaczny okres czasu i narażone są na działanie czynników klimatycznych [49, 67, 107].

W celu odpowiedzi na tak postawione pytanie przeprowadzono eksperyment, w którym próby osadów ściekowych z oczyszczalni O20 oraz O23 poddano ekspozycji promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali $\lambda \approx 250\div 265$ nm, przy intensywności $710 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Równolegle badano wpływ zmiennych temperatur ($253\text{K}\div 293\text{K}$) na mobilność metali ciężkich. Eksperyment przeprowadzono na czterech próbach osadów ściekowych, które przed procesem ekstrakcji sekwencyjnej poddano procesom naświetlania lub wymrażania przez okres 22 dób. Próba piąta była próbą kontrolną i przebywała w warunkach powietrzno-suchych w temperaturze 293K , również przez okres 22 dób. Celem badań była ocena wpływu promieniowania UV oraz niskich temperatur na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych. Próby osadów ściekowych w odmienny sposób poddano wpływowi tych czynników, i tak:

- próbę 1 poddano działaniu promieniowaniem UV oraz 6-godzinnej stagnacji,
- próbę 4 poddano zamrażaniu i 6-godzinnemu odmrażaniu (stagnacji),
- próbę 2 oraz próbę 3 poddano ekspozycji na promieniowanie UV oraz na niskie temperatury i stagnacji (tab. 8.2),
- czas eksperymentu: 528 h,
- maksymalny czas naświetlania promieniowaniem UV: 462 h,
- maksymalny czas wymrażania: 462 h,
- czas naświetlania i wymrażania: zmienny według wartości w tabeli 8.2.

Tabela 8.2. Szczegółowy przebieg badań wpływu czynników klimatycznych na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych

Próba 1	Próba 2	Próba 3	Próba 4
Czas, h			
1-42	1-42	0-42	1-42
43-48	43-48	43-48	43-48
49-90	49-90	49-90	49-90
91-96	91-96	91-96	91-96
97-138	97-138	97-138	97-138
139-144	139-144	139-144	139-144
145-186	145-186	145-186	145-186
187-192	187-192	187-192	187-192
193-234	193-234	193-234	193-234
235-240	235-240	235-240	235-240
241-282	241-282	241-282	241-282
283-288	283-288	283-288	283-288
289-330	289-330	289-330	289-330
331-336	331-336	331-336	331-336
337-378	337-378	337-378	337-378
379-384	379-384	379-384	379-384
385-426	385-426	385-426	385-426
427-432	427-432	427-432	427-432
433-474	433-474	433-474	433-474
475-480	475-480	475-480	475-480
481-522	481-522	481-522	481-522
523-528	523-528	523-528	523-528

Kolorem czerwonym oznaczono tylko ten przedział czasu wyrażony w godzinach, w którym próby osadów ściekowych były ekspozowane promieniowaniem

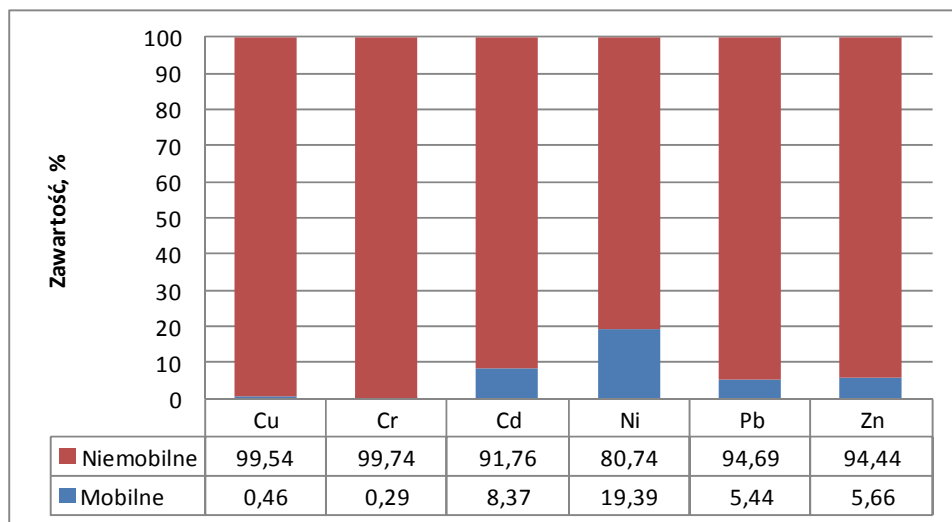
ultrafioletowym. Kolorem niebieskim oznaczono interwały, w których próbki osadów ściekowych były zamrażane w temperaturze 253K, bez naświetlania. Kolorem czarnym oznaczono tylko ten przedział czasu wyrażony w godzinach, w którym próby osadów ściekowych były przetrzymywane w temperaturze 293K, bez naświetlania lub zamrażania (tzw. czas stagnacji).

Po zakończeniu eksperymentu wszystkie próby, łącznie z próbką kontrolną poddano procedurze ekstrakcyjnej BCR.

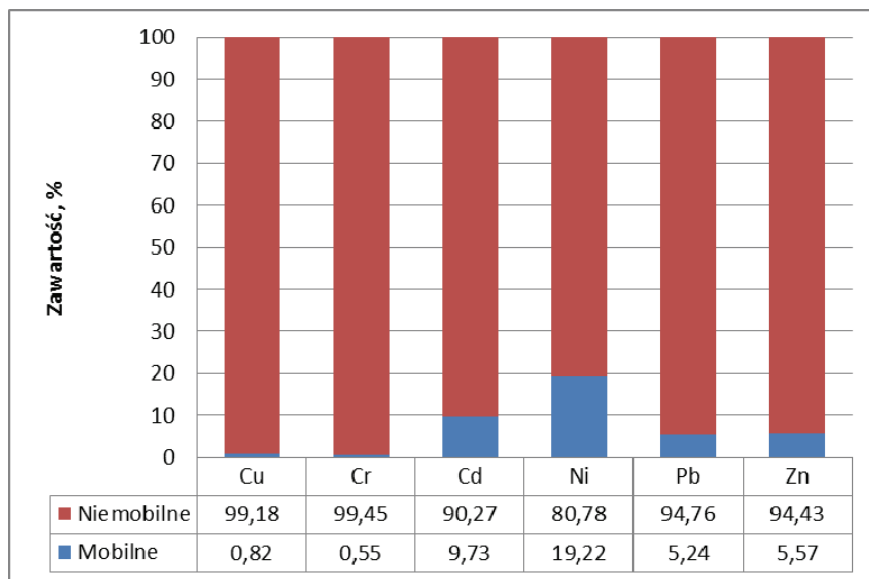
Wpływ ekspozycji promieniowaniem UV oraz wpływ niskich temperatur na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O20 przedstawiono na rysunku 8.12÷8.16.

Ekspozycji środowiskowej nie towarzyszył istotny wzrost mobilności metali ciężkich. Jedynie dla chromu i miedzi w próbach poddanych ekspozycji promieniowaniem UV mobilność metali ciężkich nieznacznie wzrosła. W próbach poddanych zamrażaniu mobilność metali ciężkich nie różni się istotnie od wartości uzyskanych w próbie referencyjnej. Podobne rezultaty uzyskano w pracy [205].

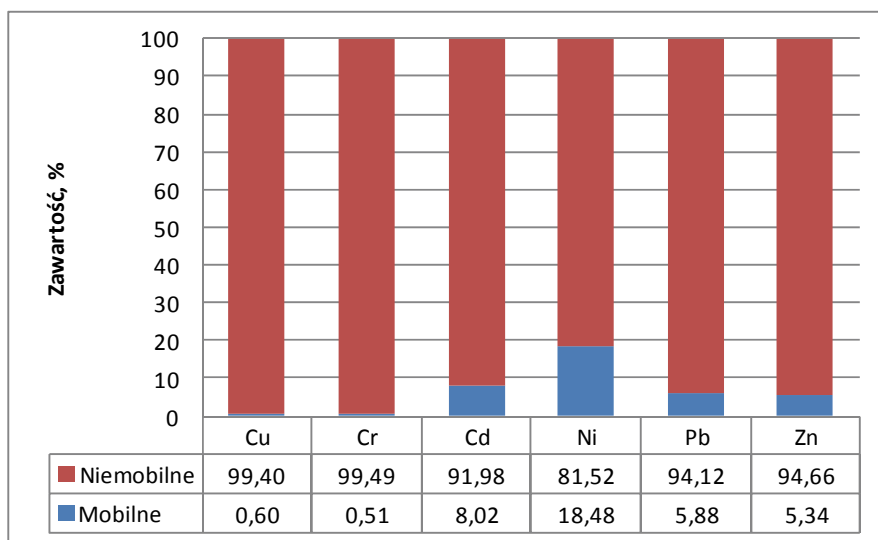
W odróżnieniu od osadów z oczyszczalni O20, dla osadów z oczyszczalni ścieków O23 nie odnotowano istotnych zmian mobilności metali ciężkich. Jedynie dla miedzi, w próbie poddanej ekspozycji promieniowaniem UV odnotowano przyrost mobilności równy ok. 0,41%. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że metale związane z glinokrzemianami oraz ich struktury krystaliczne są trwałe i nie mają istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym.



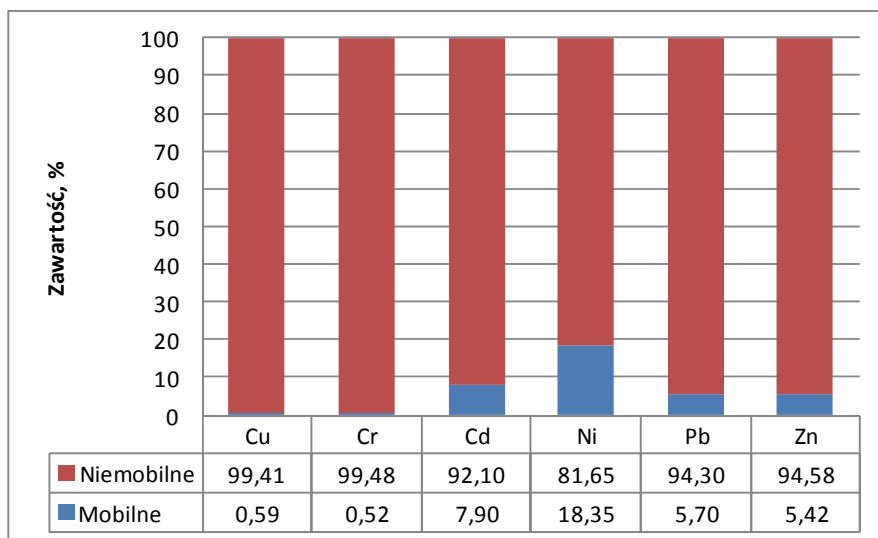
Rys. 8.12. Analiza mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych poddanych stagnacji w temperaturze 283K (próba referencyjna)



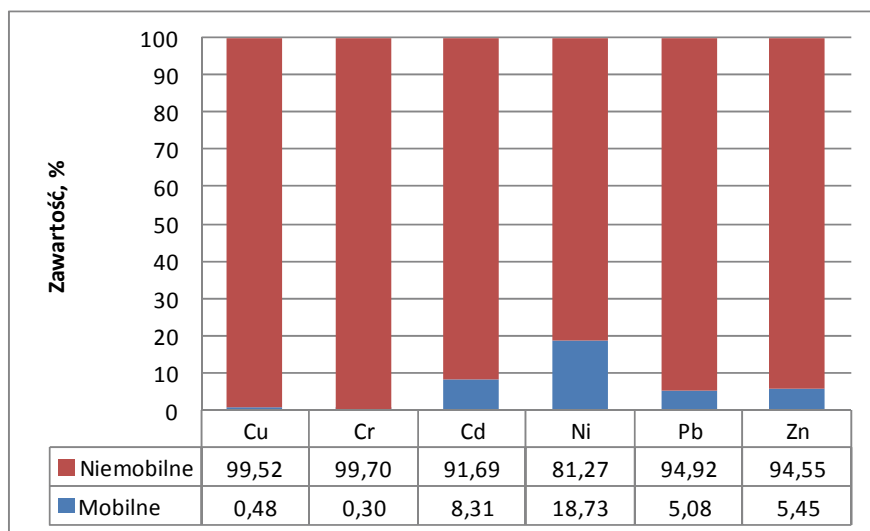
Rys. 8.13. Analiza mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych poddanych ekspozycji UV (próbna 1)



Rys. 8.14. Analiza mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych poddanych ekspozycji UV oraz ekspozycji temperaturą 253K (próbna 2)



Rys. 8.15. Analiza mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych poddanych UV oraz ekspozycji temperaturą 253K (próbą 3)



Rys. 8.16. Analiza mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych poddanych ekspozycji temperaturą 253K (próbą 4)

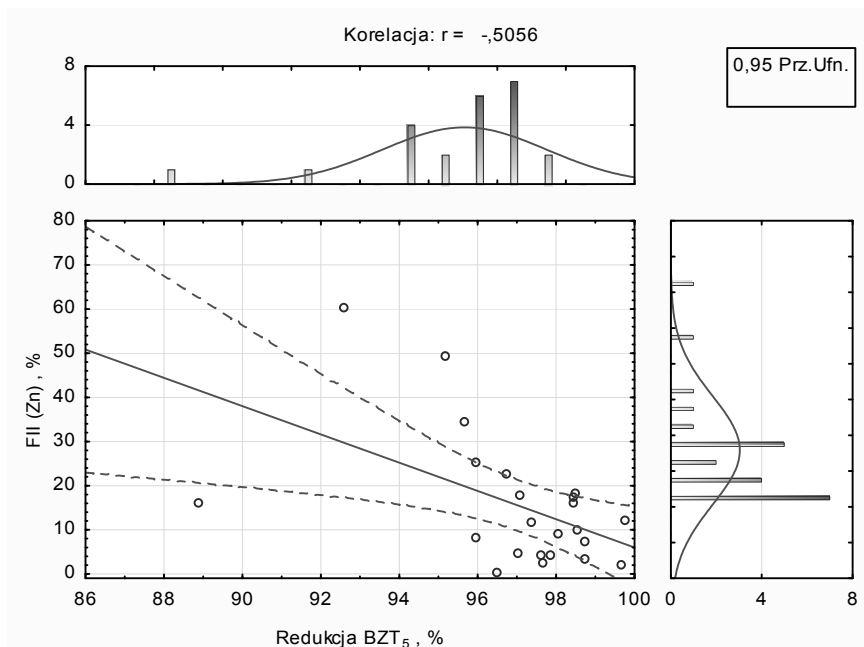
Nieznaczny wzrost mobilności miedzi i chromu w próbach osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków O20 można tłumaczyć wpływem absorpcji promieniowania ultrafioletowego na mineralizację materii organicznej [206]. Obserwowany efekt

może prowadzić do transferu miedzi oraz w mniejszym stopniu chromu – z utleniającej frakcji FIII do redukowalnej frakcji FII.

8.5. Wpływ składu ścieków na mobilność metali ciężkich w badanych osadach ściekowych

W środowisku wodnym metale ciężkie występują w różnych postaciach. Obok formy jonowej, mogą występować w połączeniach kompleksowych, w formie zawiesiny lub w postaci koloidów [89, 167, 168]. Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych zależy od udziału ścieków przemysłowych w ogólnej ilości ścieków komunalnych poddawanych oczyszczaniu [73, 74, 207]. Wyniki badań ścieków surowych, oczyszczonych wraz z obniżką wybranych wskaźników przedstawiono w załączniku 24. W załączniku 25 przedstawiono wartości współczynników korelacji pomiędzy wynikami badań ścieków surowych lub oczyszczonych oraz wynikami badań specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych na obiektach O1÷O23. Kolorem czerwonym oznaczono tylko te korelacje, które są istotne dla $\alpha = 0,05$.

Na rysunkach 8.17÷8.20 przedstawiono graficznie wybrane korelacje pomiędzy zawartością metali ciężkich oraz wskaźnikami fizyczno-chemicznymi w ściekach.



Rys. 8.17. Korelacja pomiędzy stopniem redukcji BZT₅ ścieków na oczyszczalniach O1÷O23 oraz względną zawartością cynku w redukowalnej frakcji FII

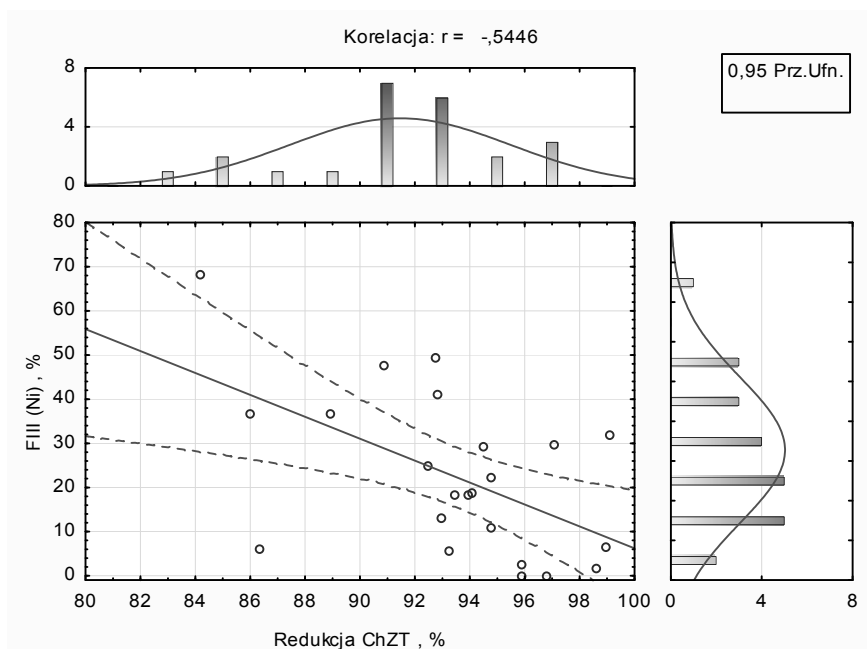
Na rysunku 8.17 przedstawiono korelację pomiędzy stopniem redukcji BZT₅ ścieków na oczyszczalniach O1÷O23 oraz względną zawartością cynku w reduk-

walnej frakcji FII. Współczynnik Pearsona $r = -0,506$ świadczy o ujemnej korelacji pomiędzy zmiennymi. Zawartość cynku w mobilnej frakcji FII spada ze wzrostem skuteczności usuwania substancji biologicznie rozkładalnych [118, 168].

Dobrą korelację odnotowano również pomiędzy stopniem redukcji ChZT oraz względną zawartością cynku w redukowalnej frakcji FII ($r = -0,547$).

Obniżce zawartości mobilnego cynku we frakcji FII odpowiada przyrost zawartości cynku w utlenialnej frakcji FIII (zał. 25).

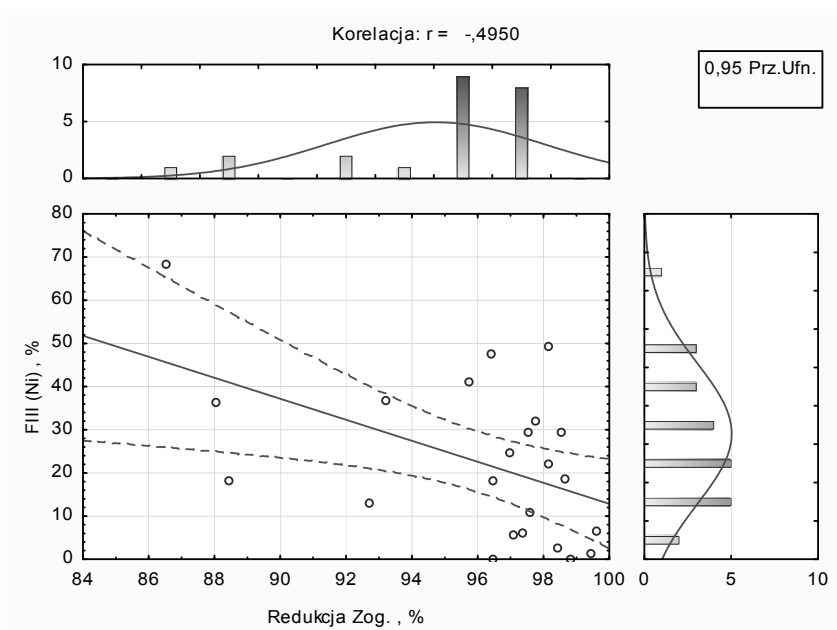
Na rysunku 8.18 przedstawiono korelację pomiędzy stopniem redukcji ChZT ścieków na oczyszczalniach O1÷O23 oraz względną zawartością niklu w utlenialnej frakcji FIII. Współczynnik Pearsona $r = -0,545$ świadczy o ujemnej korelacji pomiędzy zmiennymi. Nieznacznie niższą wartość współczynnika korelacji ($r = -0,454$) uzyskano pomiędzy stopniem redukcji BZT₅ ścieków surowych oraz względną zawartością Ni(FIII).



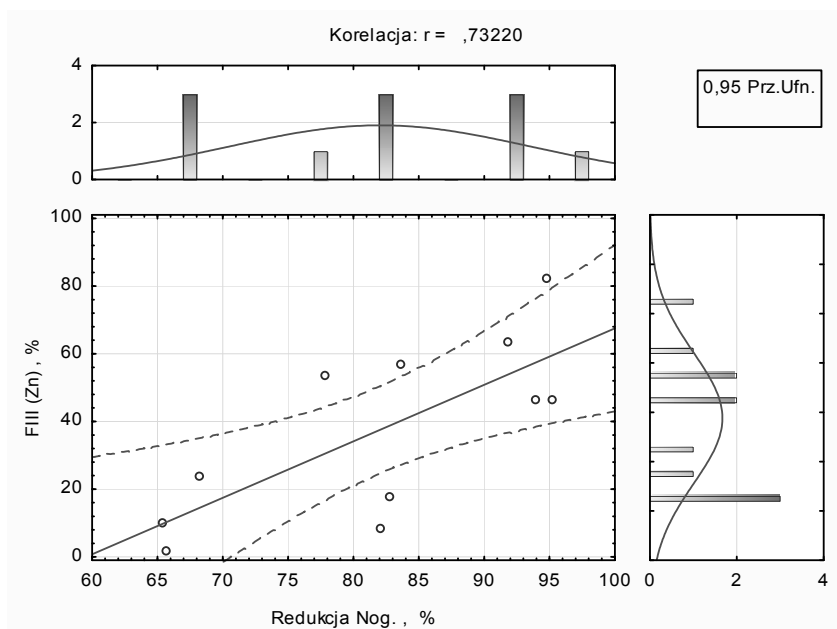
Rys. 8.18. Korelacja pomiędzy stopniem redukcji ChZT ścieków na oczyszczalniach O1÷O23 oraz względną zawartością niklu w utlenialnej frakcji FIII

Zawartość niklu w czasowo niemobilnej frakcji FIII spada wyraźnie ze wzrostem stopnia redukcji zawiesiny ogólnej. Wykazano statystycznie istotny związek pomiędzy tymi zmiennymi, a współczynnik korelacji Pearsona $r = -0,495$ (rys. 8.19).

Na zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych może wpływać skuteczność usuwania pierwiastków biogennych ze ścieków w trakcie procesów zachodzących na oczyszczalni ścieków [73, 135].



Rys. 8.19. Korelacja pomiędzy stopniem redukcji zawiesiny ogólnej w ściekach na oczyszczalniach O1÷O23 oraz względną zawartością niklu w utlenialnej frakcji FIII



Rys. 8.20. Korelacja pomiędzy stopniem redukcji azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych na obiektach O1÷O23 oraz względną zawartością cynku w utlenialnej frakcji FIII

Na rysunku 8.20 przedstawiono graficznie korelację pomiędzy stopniem redukcji azotu ogólnego w ściekach oczyszczonych na obiektach O1÷O23 oraz względną zawartością cynku w utlenialnej frakcji FIII. Współczynnik korelacji liniowej $r = 0,732$ świadczy o silnej korelacji liniowej pomiędzy zmiennymi. Jednocześnie wyraźnie zmniejsza się zawartość niemobilnego cynku w rezydualnej frakcji FIV ($r = -0,748$).

Na zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych wpływają procesy usuwania fosforu zawartego w ściekach surowych [73, 203, 208]. Fosfor usuwany jest ze ścieków metodami chemicznymi i biologicznymi. W procesie chemicznego strącania fosforu ze ścieków powstaje zawiesina kłaczkowata, która adsorbuje mikro-zanieczyszczenia, w tym metale ciężkie [209]. Jednak biorąc pod uwagę wartości współczynników Pearsona zebrane w załączniku 25 należy podkreślić, iż nie odnotowano istotnych korelacji pomiędzy zawartością fosforu w ściekach surowych, oczyszczonych, procentową redukcją fosforu oraz zawartością metali ciężkich we frakcjach uzyskanych metodą BCR dla $\alpha = 0,05$. Tylko przy poziomie istotności $\alpha = 0,09$ odnotowano słabą korelację ($r = 0,549$) pomiędzy zawartością fosforu ogólnego w ściekach oczyszczonych oraz względną zawartością kadmu w utlenialnej frakcji FIII.

Rozdział 9

Podsumowanie

Negatywne skutki oddziaływania ścieków na środowisko należy ograniczać poprzez ich skuteczną dekontaminację w oczyszczalniach ścieków. Ważnym elementem oceny funkcjonowania oczyszczalni ścieków jest ciągle analizowanie i sprawdzanie efektywności oczyszczania ścieków zgodnie z obowiązującymi normami i przepisami. Podczas procesu oczyszczania ścieków metale są z nich usuwane i kumulują się w osadach ściekowych. Proces ten może mieć wpływ na dalszy przebieg beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych, a tym samym może uniemożliwić ich przyrodnicze oraz rolnicze wykorzystanie. Znajomość całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie obrazuje jednak potencjalnego zagrożenia jakie stwarzają. Toksyczność metali ciężkich zależy od formy fizyczno-chemicznej w jakiej one występują. W osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowanej lub zasocjowanej na cząstkach biologicznych. Ponadto mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi. Obowiązujące w Polsce przepisy określające maksymalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych stosowanych do celów rolniczych i przyrodniczych dotyczą całkowitej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, miedzi oraz chromu. Celem przeprowadzonych badań była ocena mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych na terenie centralnej Polski. Ustabilizowane osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków poddano analizie ekstrakcyjnej według metodyki proponowanej przez Community Bureau of Reference (BCR). Cynk, kadm, ołów i nikiel oznaczono metodą dodawania wzorca na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 FAAS-BG (przy włączonym korektorze tła BG). Chrom oraz miedź badano techniką FAAS. Analiza sekwencyjna wykazała obecność metali ciężkich we wszystkich frakcjach BCR (FI, FII, FIII, FIV). Należy podkreślić, iż dominującymi formami występowania analizowanych metali są połączenia metaloorganiczne oraz glino-krzemiany, które w metodzie BCR stanowią odpowiednio frakcję FIII i frakcję FIV. Wynika z tego, że przeważające formy występowania badanych metali ciężkich są niemobilne. Wykazano, że sumaryczna zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych nie jest obiektywnym kryterium oceny zagrożenia środowiska.

Otrzymane wyniki badań mogą być pomocne przy ocenie mobilności metali, czasu i tempa ich uwalniania do środowiska gruntowo-wodnego, oraz potencjalnie negatywnego wpływu na glebę, a także rośliny. W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków O1÷O23 metale ciężkie występowały głównie w formach

uznawanych za niemobilne. Były to metale związane z glinokrzemianami oraz ich siarczki, a także trwałe połączenia metaloorganiczne. Formy te nie stanowią istotnego zagrożenia toksykologicznego. Poziomy zawartości metali ciężkich w badanych osadach ściekowych nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego (za wyjątkiem oczyszczalni O20) i/lub rolniczego (za wyjątkiem oczyszczalni O7 i O22). Procedura ekstrakcji progresywnej proponowana przez European Community Bureau of Reference umożliwia określenie udziału mobilnych form metali w osadach ściekowych, w stosunku do ich sumarycznej zawartości, co może być pomocne przy ocenie zdolności migracji badanych metali z osadów ściekowych do środowiska gruntowo-wodnego.

Dzięki wykorzystaniu procedur symulujących przebieg naturalnych zjawisk przyrodniczych (np. kwaśne deszcze) ekstrakcja sekwencyjna BCR ułatwia określenie biodostępności i mobilności metali. Pierwiastki śladowe, które występują w osadach ściekowych mogą stanowić źródło substancji odżywczych dla roślinności. Jednak w dużych stężeniach mogą być zagrożeniem zarówno dla roślin, jak i dla środowiska gruntowo-wodnego.

Osady ściekowe posiadają dużą zasobność w składniki nawozowe. Jednak występujące w nich metale ciężkie, ograniczają lub nawet uniemożliwiają ich przyrodnicze wykorzystanie. W analizowanych osadach ściekowych O1÷O23 metale ciężkie występują w różnych formach fizyczno-chemicznych, co w dużej mierze decyduje o ich toksyczności, i tak:

Miedź. Zawartość miedzi w badanych osadach ściekowych zmieniała się w zakresie od 7,6 mg/kg s.m. do 583,3 mg/kg s.m. Najwyższą zawartość miedzi odnotowano w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O2. Za wyjątkiem osadów ściekowych z oczyszczalni O16, wszystkie badane osady ściekowe charakteryzowała niska zawartość mobilnych frakcji miedzi. Miedź w osadach ściekowych związana była najczęściej z materią organiczną (64,5%), a w połączeniach z glinokrzemianami odnotowano średnio 27,1% Cu.

Chrom. Zawartość chromu w badanych osadach była bardzo zróżnicowana (12,3÷2760 mg/kg s.m.). Najwyższą zawartość chromu odnotowano w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O20. W osadach O8, O15, O20 i O23 przeważała frakcja FIV, a w osadach O4 – frakcja FI, tj. chrom mobilny. W osadach O20 zawartość mobilnych połączeń chromu nie przekroczyła 0,3%.

Kadm. Zawartość kadmu w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O1÷O23 zmieniała się w zakresie 0,4÷16,7 mg/kg s.m. Najwyższą zawartość kadmu odnotowano w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O15. Frakcja niemobilna FIV kadmu dominowała w osadach O8, O15, O20 (88% – 93,6%). Najwięcej czasowo niemobilnej frakcji FIII kadmu zawierał osad O23. Osady O4 natomiast cechowała przewaga frakcji kadmu przyswajalnych i związanych z węglanami (FI) – 63,8%. Odmienny udział frakcji kadmu wystąpił w osadach O5, gdzie przeważały frakcje niemobilne FIII i FIV.

Nikiel. Analizowane próbki cechowała zróżnicowana zawartość niklu ($1,3 \div 83,5$ mg/kg s.m.). Najwyższą zawartość niklu odnotowano w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O2. Przeważającą frakcją niklu była frakcja niemobilna FIV, która stanowiła 94,5%. Wyjątkiem są osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków O8, dla których sumaryczna mobilność niklu (FI+FII) przekracza 57%.

Ołów. Zawartość ołowiu w próbkach osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych O1–O23 zmieniała się w zakresie $16,2 \div 427,1$ mg/kg s.m. Najwyższą zawartość ołowiu odnotowano w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O7. Wysoką zawartość ołowiu odnotowano ponadto w osadach ściekowych O16. Należy podkreślić, że przeważającą formą występowania ołowiu w badanych osadach ściekowych były połączenia z glinokrzemianami (83,8%).

Cynk. Zawartość cynku w badanych osadach ściekowych cechowało największe zróżnicowanie ($249,9 \div 5351,14$ mg/kg s.m.). Najwyższą zawartość cynku odnotowano w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O20. Najwyższy udział odnotowano dla frakcji niemobilnych FIV (37,1%). Frakcja czasowo niemobilna (FIII) stanowiła średnio 33,9%. Średni udział mobilnych połączeń cynku w badanych osadach ściekowych nie przekroczył 19%.

Zastosowanie analizy specjacyjnej do badania zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z 23 oczyszczalni ścieków centralnej Polski umożliwiło określenie udziału form mobilnych, w tym również rozpuszczalnych w wodzie, w stosunku do ich sumarycznej zawartości. Informacja ta jest pomocna przy ocenie zdolności migracji metali z osadów ściekowych do środowiska gruntowo-wodnego. W przypadku analizowanych metali procentowy udział poszczególnych frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych zależał od pH osadów. Również wskaźnik LOI wpływał na mobilność metali ciężki. Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że udział frakcji mobilnych metali ciężkich w badanych osadach ściekowych maleje ze wzrostem RLM oczyszczalni ścieków. Wykazano, że oczyszczalnie relatywnie duże generują osady ściekowe, w których metale ciężkie występują głównie w połączeniach niemobilnych, nie mających istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym. Jednak obniżce mobilności często towarzyszy wzrost zawartości ogólnej metali ciężkich w osadach ściekowych. Efekt ten można zaobserwować na przykładzie oczyszczalni O7, O20 czy O22. W ocenie autora projektowane zmiany limitów zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych powinny uwzględniać formy występowania metali ciężkich w osadach ściekowych (kryterium jakościowe). Uwzględnienie frakcji metali ciężkich w normatywach regulujących przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych pozwoliłoby na optymalne wykorzystanie właściwości nawozowych osadów ściekowych.

Bibliografia

1. Gruca-Królikowska S. , Waclawek W.: Metals in the environment part II. Effect of heavy metals on plants, *Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia* 11(2006), s. 41–55.
2. Dziadek K., Waclawek W.: Metals in the environment part I heavy metals (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) in the soil environment, *Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia* 10(2005), s. 33–44.
3. Karczewska A., Bogda A., Wolszczak M., Gałka B., Szopka K., Kabala C., Copper, lead, and zinc in soils within the industrial part of Różanka district in Wrocław, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41 (2009), s. 516–522.
4. Kalembsa D., Majchrowska-Safaryan A.: Fraction of heavy metals in the beds after the cultivation mushroom from mushroom factor, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41(2009), s. 572–577.
5. Gworek B., Rateńska J: Migracja rtęci w układzie powietrze – gleba – roślina, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41 (2009), s. 614–623.
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. Nr 137, poz. 924).
7. Working document on sludge. 3rd Draft – EC DG XI, ENV/E.3/LM, 2000.
8. Quevauviller Ph.: Methodologies for soil and sediment fractionation studies Royal Society of Chemistry. Cambridge 2002.
9. Ustawa z dnia 7 lipca 1994 r. Prawo budowlane (Dz.U. z 1994 Nr 89, poz. 414 z późniejszymi zmianami).
10. Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (Dz.U. Nr 62, poz. 627 z późniejszymi zmianami).
11. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. Nr 0, poz. 21).
12. Ustawa z dnia 27 marca 2003 r. o planowaniu i zagospodarowaniu przestrzennym (Dz.U. z 2003 Nr 80, poz. 717 z późniejszymi zmianami).
13. Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne (Dz.U. Nr 115, poz. 1229 z późniejszymi zmianami).
14. Ustawa z dnia 22 kwietnia 2005 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzeniu ścieków (Dz.U. z 2005 Nr 85, poz. 729 z późniejszymi zmianami).
15. Ustawa z dnia 3 października 2008 r. o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz ocenach oddziaływania na środowisko (Dz.U. Nr 199, poz. 1227).
16. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. Nr 112, poz. 1206).
17. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących prowadzenia procesu termicznego przekształcania odpadów (Dz.U. z 2002 Nr 37, poz. 2339, z późniejszymi zmianami).
18. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 12 kwietnia 2002 r. w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. z 2002 Nr 75, poz. 690).

19. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 17 grudnia 2002 r. w sprawie śródlądowych wód powierzchniowych lub ich części stanowiących własność publiczną (Dz.U. Nr 16, poz. 149).
20. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 marca 2003 r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących lokalizacji, budowy, eksploatacji i zamknięcia, jakim powinny odpowiadać poszczególne typy składowisk odpadów (Dz.U. z 2003 Nr 61, poz. 549).
21. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 kwietnia 2003 r. w sprawie sporządzania planów gospodarki odpadami (Dz.U. z 2003 Nr 66, poz. 620, z późniejszymi zmianami).
22. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 7 kwietnia 2004 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz.U. z 2004 Nr 109, poz. 1156).
23. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. z 2006 Nr 136, poz. 964).
24. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. Nr 137, poz. 984).
25. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dn. 12 czerwca 2007 r. zmieniające Rozporządzenie w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczenia odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu (Dz.U. z dnia 6 lipca 2007 r.).
26. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 28 stycznia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U. z 2009 Nr 27, poz. 169).
27. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 9 listopada 2010 r. w sprawie przedsięwzięć mogących znacząco oddziaływać na środowisko (Dz.U. Nr 213, poz. 1397).
28. Łomotowski J., Szpindor A.: Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Arkady. Warszawa 2002.
29. Sadecka Z., Myszograj P.: Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych. Oficyna Wydaw. Uniwersytetu Zielonogórskiego 2007, s. 99–106.
30. Kalinowska E., Bonar G., Duma J.: Zasady i praktyka oczyszczania ścieków, LEMTECH Konsulting. Kraków 2005.
31. Heidrich Z., Kozak T.: Jednostkowe ładunki zanieczyszczeń charakteryzujące ścieki miejskie. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 12(2009), s. 20–22.
32. Miksch K., Sikora J.: Biotechnologia ścieków. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2012, s. 238.
33. Bernacka J., Pawłowska L.: Wdrażanie wysokoefektywnych oczyszczalni ścieków w drodze Polski do Unii Europejskiej. *Inżynieria Ekologiczna* 6(2002), s. 181–186.
34. Sadecka Z.: Ocena efektywności pracy wybranych oczyszczalni hydrobotanicznych. *Ochrona Środowiska* 1(2003), s. 13–16.

35. Długosz J., Gawdzik J.: Validation of the operations of municipal wastewater treatment plant in Piaseczno. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 4(2012), s. 31–40.
36. Sikorski M.: Gospodarka ściekami bytowymi na wsi jako czynnik ochrony środowiska. Wydawnictwo Imuz Falenty 1998.
37. Anielak A.M.: Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. Politechnika Koszalińska. Koszalin 1998.
38. Mizera A.: Osady ściekowe odpadem (nie)bezpiecznym. *Ekotechnika* 3(2003), s. 22–25.
39. Bień J.B.: Osady ściekowe – teoria i praktyka. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2002.
40. Rocznik statystyczny województw 2011, GUS, Warszawa, grudzień 2011.
41. Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2014, Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 roku w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2014. Monitor Polski nr 101, poz. 1183.
42. van Loon G.W., Duffy S. J.: Chemia Środowiska. Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2008.
43. Oleszkiewicz J.: Gospodarka osadami ściekowymi. Poradnik decydenta, LEM s.c., Kraków 1998.
44. Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M.: Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po 2013. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 14(2011), s. 375–384.
45. Dańczuk M., Łomotowski J.: Wykorzystanie energii mikrofal w procesie higienizacji osadów ściekowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 11(2008), s. 95–104.
46. Piaskowski K.: Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych. Politechnika Koszalińska. Koszalin 2005.
47. Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J., Sozański M.: Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków. Poznań 1997.
48. Obarska-Pempkowiak H., Butajło W., Staniszewski A.: Możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych ze względu na zawartość metali ciężkich. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 6(2003), s. 179–190.
49. Wolski P., Wolny L., Zawieja I.: Kondycjonowanie osadów nadmiernych poddanych stabilizacji a ich odwadnialność. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 13(2010), s. 67–77.
50. Jalali M., Khanlari Z.V.: Mobility and Distribution of Zinc, Cadmium and Lead in Calcareous Soils Receiving Spiked Sewage Sludge. *Soil & Sediment Contamination* 15(2006), s. 603–620.
51. Szulc W., Rutkowska B., Łabętowicz J.: Ocena wpływu wapnowania na ograniczenie pobierania metali ciężkich przez rośliny w warunkach stosowania osadu ściekowego z warszawskiej oczyszczalni ścieków „Czajka”. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 476(2001), s. 319–325.
52. Czyżyk F.: Wpływ ścieków na skład chemiczny gleb. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 418(1995), s. 571–576.
53. Rosik-Dulewska C.: Podstawy gospodarki odpadami. Wyd. naukowe PWN. Warszawa 2005.

54. Wolski P., Zawieja I., Stańczyk-Mazanek E.: Termiczna utylizacja i rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych w Polsce. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 14(2011), s. 411–418.
55. Singh R.P., Agrawal M.: Potential benefits and risk of land application of sewage sludge. *Waste Management* 28(2008), s. 347–358.
56. 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.
57. Fijałkowski K., Kacprzak M.: Wpływ dodatku osadów ściekowych na wybrane fizyczno-chemiczne parametry gleb zdegradowanych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 12(2009), s. 133–141.
58. <http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/index.htm>
59. http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/pdf/FATE_SEES_pres.pdf
60. Gromiec M.J., Gromiec T.M.: Podstawy strategii zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w Polsce. Praca zbiorowa pod red. Heidricha Z.: Kierunki przeróbki i zagospodarowania osadów ściekowych, Wyd. Seidel-Przywecki, Warszawa 2010, s. 7–14.
61. Pająk T.: Komunalne osady ściekowe jako biomasa w świetle prawa i praktyk krajów UE. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 11(2008), s. 287–300.
62. Gupta A.K., Sinha S. : Phytoextraction capacity of the plants growing on tannery sludge dumping sites. *Bioresource Technology* 98(2007) s. 1788–1794.
63. Hillman J.P., Hill J., Morgan E., Wilkinson J.M.: Recycling of sewage sludge to grassland: a review of the legislation to control of localization and accumulation of potential toxic metals in grazing systems. *Grass and Forage Science* 58(2003) s. 101–111.
64. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 19 października 2004 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2004 Nr 236, poz. 2369).
65. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2007 Nr 147, poz. 1033).
66. Bauman-Kaszubska H., Sikorski M.: Charakterystyka ilościowa i jakościowa osadów ściekowych pochodzących z małych oczyszczalni ścieków w powiecie płońskim, *Inżynieria Ekologiczna* 25(2011), s. 20–29.
67. Czekala J.: Osady ściekowe źródłem materii organicznej i składników pokarmowych. *Fol. Univ. Agric. Stetin Agricultura* 77(1999), s. 33–38.
68. Bodzek D., Janoszka B., Dobosz C., Warzecha L., Bodzek M.: Determination of polycyclic aromatic compounds and heavy metals in sludges from biological sewage treatments plants. *J. Chromatogr. A* 774(1997), s. 177–192.
69. Smernik R.J., Oliver I.W., Merington G.: Characterization of sewage sludge organic matter using solid state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of Envir. Quality* 32(2003), s. 1516–1522.
70. Gong C., Donahoe R.J.: An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. *Appl. Geochem.* 12(1997), s. 243–253.
71. Kabata-Pendias A., Piotrowska M.: Impact of Zn and Pb smelter flue dust on Cd, Zn, and Pb speciation in soil and their availability to crop plants. *Bull. Acad. Serbe Sci. Arts.* 1999.

72. Wilk M., Gworek B.: Metale ciężkie w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 39(2009), s. 40–59.
73. Goldstone M.E., Kirk P.W.W., Lester J.N.: The behavior of heavy metals during wastewater treatment I. Cadmium, chromium and copper. *Science of the Total Environment* 95(1990), s. 233–252.
74. Goldstone M.E., Kirk P.W.W., Lester J.N.: The behavior of heavy metals during wastewater treatment II. Lead, nickel and zinc. *Science of the Total Environment* 95(1990), s. 253–270.
75. Latosińska J., Gawdzik J.: The effect of incineration temperatures on mobility of heavy metals in sewage sludge ash. *EPE Journal* 3(2012), s. 31–44.
76. Siuta J.: Przyrodnicze użytkowanie odpadów. Monografia. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa 2002, s. 6–77.
77. Piotrowska M., Dudka S.: Frakcje metali śladowych w osadach ściekowych jako kryterium ich przydatności w rolnictwie. *Archiwum Ochrony Środowiska* 2(1987), s. 65–72.
78. Snyman H.G.: Characterisation of sewage sludge metals for classification purposes using the potentially leachable metal fraction. *Water Science and Technology* 44(2001), s. 107–114.
79. Szulc W., Rutkowska B.: Ocena możliwości wykorzystania w rolnictwie osadu ściekowego z miejskiej oczyszczalni ścieków. *Acta Agrophysica* 70(2002), s. 317–323.
80. Bień J., Chlebowska-Ojrzynska M., Zabochnicka-Świątek M.: Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych. *Proceedings of Ecopole* 5(2011), s. 173–178.
81. Pitt R., Clark S., Field R.: Groundwater contamination potential from stormwater infiltration practices. *Urban Water* 1(1999), s. 217–236.
82. Pérez-Cid B., Fernández Alborés A., Fernández Gómez E., Falqué López E.: Metal fractionation in olive and urban sewage sludge using three stage BCR sequential extraction method and microwave single extractions. *Analyst* 126(2001), s. 1304–1311.
83. Wong J.C., Li K., Fang M., Su D.C.: Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong. *Environment International* 27(2001), s. 373–380.
84. Namieślnik J., Jamrógiewicz Z., Pilarczyk M., Torres L.: Preparation of environmental samples for analysis, WNT, Warszawa 2000.
85. Żygadło M., Gawdzik J., Radosz M.: Wpływ metody mineralizacji próbki odcieków składowiskowych na wyniki oznaczeń metali ciężkich uzyskane metodą ASA. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 6(2006), s. 34–35.
86. Namieślnik J., Rabajczyk A.: The speciation and physic-chemical forms of metals in surface waters and sediments. *Chemical speciation and bioavailability* 22(2010), s. 1–24.
87. Bezak-Mazur E., Dąbek L., Gawdzik J.: Wpływ sposobu mineralizacji i metody oznaczania na wynik analizy zawartości metali ciężkich w ściekach przemysłowych, *Pol. J. Environ.*, 10(2001), s. 63–66.
88. Perez B., Fernadez A., Fernandez E., Falque E.: Use of microwave single extractions for metal fractionation in sewage sludge samples. *Anal. Chim. Acta* 431(2001), s. 209–218.

89. Rabajczyk A.: Zakwaszenie lub alkalizacja środowiska a specjacja wybranych metali ciężkich w osadach dennych rzeki Bobrzy. Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce 2011, s. 44.
90. de Matosa A.T., Fontesb M.P.F, da Costab L.M., Martineza M.A.: Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution* 111(2001), s. 429–435.
91. Boruszko D., Margel L., Wierzbicki T.: Wpływ wybranych jonów metali ciężkich na procesy fermentacji statycznej osadów ściekowych, Pod redakcją B.J. Bień, Problemy gospodarki osadowej w oczyszczalni ścieków, Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Wyd. UNi-SERVICE Sp. z o.o., Częstochowa 1995.
92. Porębska G., Gworek B.: Ocena przydatności roślin w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 17(1999), s. 81–89.
93. Bergback B., Johansson K., Mohlander U.: Urban metal flows – a case study of Stockholm. *Water Air Soil Pollut.: Focus* 1(2001), s. 3–24.
94. Bernacka J., Pawłowska L.: Substancje szkodliwe i ich obecność w osadach ściekowych Pod redakcją Bień J.B., Osady ściekowe – przepisy i rozporządzenia, Konferencja Naukowo-Techniczna, Częstochowa 1999.
95. Bielicka A., Ryłko E., Bojanowska I.: Zawartość pierwiastków metalicznych w glebach i warzywach z ogrodów działkowych Gdańska i okolic. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 40(2009), s. 209–216.
96. Bezak-Mazur E.: Specjacja w ochronie i inżynierii środowiska, Polska Akademia Nauk, Kielce 2004.
97. Paluch J., Pulikowski K., Trybała M.: Ochrona wód i gleb, Wyd. Akademii Rolniczej. Wrocław 2001.
98. Bezak-Mazur E.: Elementy toksykologii środowiskowej. Politechnika Świętokrzyska. Kielce 2001.
99. Księżopolska A., Żukowski G., Flis-Bujak M.: Wpływ nawożenia osadami ściekowymi na powierzchni właściwą gleby lekkiej i wydzielonych z niej kwasów humusowych. *Acta Agrophysica* 73(2002), s. 221–229.
100. Kwapisz J., Gworek B.: Rola składników gleby w wiązaniu metali ciężkich oraz możliwości ich określenia. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 19(2000), s. 51–61.
101. Renoux A.Y., Rocheleau S., Sarrazin M., Sunahara G.I., Blais J.F.: Assessment of a sewage sludge treatment on cadmium, copper and zinc bioavailability in barley, ryegrass and earthworms. *Environmental Pollution* 145(2007), s. 41–50.
102. Qiao L.: The mobility of heavy metals in clay amendment sewage sludge and solid waste compost. Murdoch University 1996, s. 542.
103. Scancar J., Milacic R., Strazar M., Burica O.: Total metal concentrations and partitioning of Cd, Cu, Fe, Ni and Zn in sewage sludge. *Sci. Total Environ.* 250(2000), s. 9–19.
104. Gardea-Torresday J.L., Tang L., Salvador J.M.: Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances. *J. Hazard. Mater.* 48(1996), s. 191–206.

105. Wiater J., Łukowski A.: The influence of mineral fertilization on heavy metal fraction contents in soil. Part II Copper and nickel. *Pol. J. Environ. Stud.* 18(2009), s. 645–650.
106. Jingyong L., Shuiyu S., Yanbin X., Li Z., Shaosong H.: Influence and mechanism of different pH values of extractant on the leachability of heavy metals in industrial sewage sludge. *Advanced Materials Research* 197–198(2011), s. 1000–1004.
107. Ociepa E.: Substancje odpadowe w rekultywacji gleb. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Seria: Monografie nr 247. Częstochowa 2012, s. 172.
108. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Naukowe PWN. Warszawa 1999.
109. PN-EN 1233:2000. Jakość wody. Oznaczanie chromu. Metody absorpcyjnej spektrometrii atomowej.
110. Świetlik R., Trojanowska M.: Fractionation of chromium in soil heavily polluted by tannery wastes. Case of the Radomka. *Pol. J. Environ. Stud.* 13(2004) s. 19–29.
111. Czekala J.: Chrom w glebie i roślinie – występowanie, sorpcja i pobieranie w zależności od jego formy, dawki, właściwości środowiska i nawożenia. *Rozp. Nauk. AR Poznań* 274(1997), s. 90.
112. http://www.kobize.pl/materialy/Inwentaryzacje_krajowe/2012/Raport_LRTAP_2010.pdf
113. Seńczuk W.: Toksykologia współczesna. Wydawnictwo Lekarskie PZWL. Warszawa 2006.
114. Ernst W.H.O.: Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. *Appl. Geochem* 11 (1996), s. 163–167.
115. Jakubus M., Czekala J.: Heavy metals speciation in sewage sludge. *Pol. J. of Envir. Studies* 10(2001), s. 245–250.
116. Kuang-Chuang Yu, Li-Jyur Tsai, Shih-Hsiung Chen, Shien-Tsong Ho.: Correlation analyses on binding behavior of heavy metals with sediment matrices, *Wat. Res.* 35(2001), s. 2417–2428.
117. Chen M., Li X.M., Yang Q., Zeng G.M., Zhang Y., Liao D.X., Liu J.J., Hu J.M., 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* 160(2008), s. 324–329.
118. Wang Ch., Hu X., Chen M.L., Wu Y.H.: Total concentrations as fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials.* 119(2005), s. 245–249.
119. Huang J., Huang R., Jiao J.J. Chen K.: Speciation and mobility of heavy metals in mud in coastal reclamation areas in Shenzhen, China. *Environ Geol.* 53(2007), s. 221–228.
120. Timbrell J.: Paradoks trucizn. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne Warszawa 2008, s. 139–146.
121. Alloway B.J.: Heavy metals in soil. Blackie Acad. London 1995, s. 368.
122. Alloway B.J., Ayres D.C.: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska. PWN, Warszawa 1999.
123. Bieszczad S., Sobota J.: Zagrożenia, ochrona i kształtowanie środowiska przyrodniczo-rolniczego. Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Wrocław 1993.

124. Laskowski R., Migula P.: Ekotoksykologia. Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne. Warszawa 2004.
125. Małuszyńska I., Popena A., Małuszyński M.J.: Mercury in the Environment. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* (49)2011, s. 484–493.
126. O'Neill P.: Chemia Środowiska. PWN. Warszawa – Wrocław 1998.
127. Morita H., Tsuboi H.: Basic investigation on the chemical forms of heavy metals in a sewage treatment plant. *Wat. Sci. Tech.* 42(2000), s. 159–165.
128. Bahaminyakamwe L., Simunek J., Dane J.H., Adams J.F., Odom J.W.: Copper mobility in soils as affected by sewage sludge and low molecular weight organic acid. *Soil Science* 171(2006), s. 29–38.
129. Bień J., Wystalska K.: Thermal processes in sewage sludge neutralisation (in Polish), Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2008.
130. Hulanicki A.: Współczesna chemia analityczna. Wybrane zagadnienia. PWN. Warszawa 2001.
131. Jamali M.H., Kazi T.G., Afridi H.I., Arain M.B., Jalbani N., Memon A.R.: Speciation of heavy metals in untreated domestic wastewater sludge by time saving BCR sequential extraction method. *Journal of Environmental Science and Health.* 42(2007), s. 649–659.
132. Szumska M., Gworek B.: Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41(2009), s. 42–63.
133. Dąbrowska L.: Porównanie procedur stosowanych do analizy specjacyjnej metali ciężkich w osadach ściekowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 11(2008), s. 105–113.
134. Fernandez A.A., Perez C.B., Fernandez G.E., Falque L.E.: Comparison between sequential extraction procedures and single extraction for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst* 125(2000), s. 1353–1357.
135. Kazi T.G., Jamali M.K., Kazi G.H., Arain M.B., Afridi H.I., Siddiqui A.: Evaluating the mobility of toxic metals in untreated industrial wastewater sludge using a BCR sequential extraction procedure and a leaching test. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 383(2005), s. 297–304.
136. Stover R.C., Sommers L.E., Silveira D.J.: Evaluation of metals in wastewater sludge. *Journal Water Pollut. Control Fed.* 48(1976), s. 2165–2175.
137. Rudd T., Lake D.J., Mehrota J., Sterritt R.M., Kirk P.W.W., Campbell J.A., Lester J.: Characterization of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. *Science of the total Environment* 74(1988), s. 149–175.
138. Oake R.J., Booker C.S., Davis R.D.: Fractionation of heavy metals in sewage sludge. *Water Science and Technology* 17(1984), s. 587–598.
139. Elliot H.A., Dempsey B.A., Maille P.J.: Content and fractionation of heavy metals in water treatment sludge. *Journal of Environmental Quality* 19(1990), s. 330–334.
140. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry* 51(1979), s. 844–851.
141. Alvarez Alonso E., Mochon Callejon M., Sanchez Jimenez J.C.: Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere* 47(2002), s. 112–119.

142. 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* 3(2002), s. 191–201.
143. Mossop K.F., Davidson C.M.: Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soil and sediments. *Anal. Chim. Acta* 478(2003), s. 111–118.
144. Pawlaczyk-Szpilowa M.: Biologia i ekologia. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 1997.
145. Fernández Alborés A., Pérez Cid B., Fernández Gómez E., Fa lque López E.: Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst* 125(2000), s. 1353–1357.
146. Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C.: Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4(2002), s. 823–857.
147. http://europa.eu/legislation_summaries/agriculture/environment/128088_en.htm
148. Shrivastava S. K., Banerjee D.K.: Speciation of metals in sewage sludge and sludge – amended soils. *Water, Air and Soil Pollution* 152(2004), s. 219–232.
149. Gawdzik J., Gawdzik B.: Mobility of Heavy Metals in Municipal Sewage Sludge from Different Throughput Sewage Treatment Plant. *Polish Journal of Environmental Studies* 6(2012), s. 81–89.
150. Gawdzik J., Latosińska J.: Speciation of heavy metals in municipal sewage sludge from different capacity sewage treatment plants. CRC Press, Boca Raton, New York 2010, s. 285–290.
151. Dąbrowska L.: Wpływ zwiększonego stężenia jonów miedzi i ołowiu na proces fermentacji osadów ściekowych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 13(2010), s. 211–220.
152. Gawdzik J.: Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej. *Ochrona Środowiska* 4(2010), s. 15–19.
153. Ito A., Kusangai J., Matsukura T., Aizawa J., Umita T.: Relationship between partition of heavy metals in sewage sludge and elution of heavy metals. *Water Sci. Technol.* 46(2002), s. 25–32.
154. Tam N.F.Y., Wong Y.S.: Retention and distribution of heavy metals mangrove soils receiving wastewater, *Environmental Pollution* 94(1996), s. 283–291.
155. Pempkowiak J., Sikora A., Biernacka E.: Speciation of heavy metals in marine sediments vs. their bioaccumulation by mussels, *Chemosphere* 39(1999), s. 313–321.
156. Hristensen E.R.: Metals, acid-volatile sulfides organics, and particle distributions of contaminated sediments, *Wat. Sci. Tech.* 37(1998), s. 149–156.
157. Patrick W.H., Verloo M.: Distribution of soluble heavy metals between ionic and complexed forms in a saturated sediments as affected by pH and redox conditions, *Wat. Sci. Tech.* 37(1998), s. 165–172.
158. De La Guardia M., Morales-Rubio A.: Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 15(1996), s. 311–318.
159. Garcia G., Zanutzi A.L., Faz A.: Evaluation of heavy metal availability prior to an in situ soil phytoremediation program, *Biodegradation* 16(2005), s. 187–194.

160. Seidel H., Ondruschka J., Morgenstern P., Stottmeister U.: Bioleaching of heavy metals from contaminated aquatic sediments using indigenous sulfur-oxidizing bacteria: a feasibility study, *Wat. Sci. Tech.* 37(1998), s. 387–394.
161. Shiwatana J., Tantidanai N., Nookabkaew S., Nacapricha D.: A flow system for the determination of metal speciation in soil by sequential extraction, *Environment International* 26(2001), s. 381–387.
162. Garcia-Delgado M., Rodriguez M.S., Lorenzo L.F., Arienzo M., Sanchez-Martin M.J.: Seasonal and time variability of heavy metal content and of its chemical forms in sewage sludge from different wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 382(2007), s. 82–92.
163. Merian E., Clarkson T.W.: Metals and their compounds in the Environment: occurrence, analysis and biological relevance. VCH Weinheim 1991.
164. Wilson M.J., Bell N.: Acid deposition and heavy metals mobilization, *Applied Geochemistry* 11(1996), s. 133–137.
165. Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rabio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P.: Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit.* 1(1999), s. 57–61.
166. Krogmann U., Boyles L.S., Bamka W.J., Chaiprapat S., Martel C.J.: Biosolids and sludge management. *Water Environ. Res.* 71(1999), s. 692–714.
167. Larner B.L., Sean A.J., Townsend A.T.: Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 271. *Analytica Chimica Acta* 556 (2006), s. 444–449.
168. Chipasa K.B.: Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system. *Waste Manage* 23 (2003), s. 135–143
169. Arain M.B., Kazi T.G., Jamali M.K., Jalbani N., Afridi H.I., Baig J.A.: Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials* 154(2008), s. 998–1006.
170. Chwastowska J., Sterlińska E.: Ocena zalecanej przez BCR, metody trzystopniowej sekwencyjnej ekstrakcji do oznaczania metali ciężkich w kompostach. *Chemia Analityczna* 45(2000), s. 395–401.
171. Rao C.R.M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez F.: A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in solids and related materials. *Water, Air, and Soil Pollution* 189(2008), s. 291–333.
172. Sahuquillo A., Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G., Thomas R.P., Davidson C.M., Ure A.M.: Use of a certified reference material for extractable trace metals to assess sources of uncertainty in the BCR three-stage sequential extraction procedure. *Anal. Chim. Acta* 382(1999), s. 317–327.
173. Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B.: Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51(1993), s. 135–151.

174. Jacob D.L., Otte M.L.: Conflicting processes in the wetland plant rhizosphere: Metal retention or mobilization? *Water, air and Soil Pollution* 3(2003), s. 91–104.
175. Pérez-Cid B., La villa I., Bendicho C.: Analytical assessment of two sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludge. *Analyst* 121(1996), s. 1474–1484.
176. Li-Jyur Tsai, Kuang-Chuang Yu, Shu-Fen Chen, Pei-Yi Kuang, Chia-Yuan Chang, Chao-Hsien Lin.: Partitioning variation of heavy metals in contaminated river sediment via bioleachnig: effect of sulfur added to total solids ratio, *Water Research* 37(2003), s. 4623–4630.
177. Zoumis T., Schmidt A., Grigorova L., Calmano W.: Contaminations in sediments: remobilisation and demobilisation, *The Scince of Total Environment* 226(2001), s. 195–202.
178. Merrington G., Oliver I., Smernik R.J., McLaughlin M.J.: The influence of sewage sludge properties on sludge – borne metal availability. *Advances in Environmental Research* 8(2003), s. 21–36.
179. Scouller R.C.L.: Geochemistry of marine sediments adjacent to Casey and Wilkes Stations, Antarctica; an empirical study of the distribution and potential impact of station-derived heavy-metal contaminants, MScthesis, Department of Physical Geography, Macquarie University, Sydney, 2004.
180. Li R., Yaxg H., Zhou Z., Lu J., Shao X., Jin F.: Fractionation of heavy metals in sediment from Dianchi Lake, China. *Pedosphere* 17(2007), s. 265–272.
181. Einax J.W., Nischwitz V.: Inert sampling and sample preparation- the influence of oxygen on heavy metal mobility in river sediments, *Fresenius J. Anal Chem.* 371(2001), s. 643–651.
182. Kacperczak M.: Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Seria: Monografie nr 128. Częstochowa 2007, s. 161.
183. Qiao L., Ho G.: The effect of clay amendment on speciation of heavy metals in sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.* 34(1996), s. 413–420.
184. Piotrowska M.: Metody oceny przydatności osadów ścieków bytowych w rolnictwie. Wybrane zagadnienia związane z chemicznym zanieczyszczeniem gleb – zbiór studiów pod redakcją Aliny Kabaty-Pendias. Wyd. PAN 1989, s. 83–100.
185. <http://kzgw.gov.pl/pl/Krajowy-program-oczyszczania-sciekow-komunalnych.html>
186. Pozwolenie wodno-prawne/zintegrowane na wprowadzanie ścieków do wód lub do ziemi R.oś. I-6223-16/2004/AK Opatów 2004 r.
187. Długosz J., Gawdzik J.: Analiza i ocena funkcjonowania oczyszczalni ścieków na przykładzie wybranego obiektu „N”. Inżynieria Procesowa w Ochronie Środowiska, Monografia Uniwersytetu Opolskiego. Wydawnictwo Uniwersytetu Opolskiego. Opole 2011, s. 27–43.
188. Bień J.D., Bień B., Nowak W.: Możliwości słonecznego suszenia osadów ściekowych w świetle polskich doświadczeń. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 11(2008), s. 45–54.
189. Pozwolenie wodno-prawne RS. II-622/23/2/2007. Starosta Ostrowiecki, Ostrowiec Świętokrzyski 2007.

190. Długosz J., Gawdzik J.: Ocena poprawności funkcjonowania miejskiej oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Świętokrzyskim. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 4(2011), s. 1–12.
191. PN-EN ISO 5667-13:2004. Jakość wody-Pobieranie próbek-Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody.
192. PN-EN 13346:2002. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie pierwiastków śladowych i fosforu. Metody ekstrakcji wodą królewską.
193. PN-ISO 8288:2002. Jakość wody. Oznaczanie kobaltu, niklu, miedzi, cynku, kadmu i ołowiu. Metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu.
194. Hyk W., Stojek Z.: Analiza statystyczna w laboratorium analitycznym. Komitet Chemii Analitycznej PAN. Warszawa 2000.
195. Dąbrowska L.: Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych stabilizowanych procesem fermentacji termofilowo-mezofilowej. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 12(2009), s. 271–280.
196. Dąbrowska L., Papis D.: Specjacja metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych w procesie fermentacji metanowej. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 9(2006), s. 365–377.
197. Drösser C., Matematyka. Daj się uwieść. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2012, s. 116–122.
198. Andracka D.: Prognozowanie niezawodności oczyszczalni ścieków na przykładzie miejskiej oczyszczalni w Grajewie. Materiały IX Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej z cyklu Problemy gospodarki wodno-ściekowej w regionach rolniczo-przemysłowych. Rajgród 16–24 czerwca 1997, s. 366–373.
199. Andracka D., Dzieńbis L.: Wymagany poziom niezawodności oczyszczalni ścieków w świetle przepisów polskich i europejskich. *Zesz. Nauk. Politechniki Białostockiej, Seria Inżynieria Środowiska*, 16(2003), s. 24–28.
200. Chmielewski K., Satora S., Wałęga A.: Ocena niezawodności działania oczyszczalni ścieków dla gminy Tuchów. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 9(2009), s. 63–72.
201. Wałęga A.: Ocena funkcjonowania oczyszczalni ścieków metodami statystycznymi. *Forum eksploatatora* 5(44), 2009, s. 30–34.
202. Heidrich Z., Kozak T.: Ocena wykorzystania przepustowości istniejących miejskich oczyszczalni ścieków w Polsce. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 12(2008), s. 16–19.
203. Budkowska A., Długosz J., Gawdzik J.: Validation of the operations of wastewater treatment plant in Starachowice. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 3(2012), s. 1–12.
204. PN-EN 12879:2004 Charakterystyka osadów ściekowych – oznaczenie strat przy prażeniu suchej masy osadu.
205. Woźniak M., Żygadło M., Latosińska J.: Ocena chemicznej stabilności osadów ściekowych w naturalnych warunkach środowiskowych. *Ochrona Środowiska* 1(2004), s. 25–31.
206. Kochany J., Maguire R.J.: Abiotic transformations of polynuclear aromatic nitrogen heterocycles in aquatic environments. *Sci Total Environ.* 144(1994), s. 17–31.

207. Karvelas M., Katsoyiannis A., Samara C.: Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere* 53(2003), s. 1201–1210.
208. Alonso E., Callejon M., Jimenez J., Ternero M.: Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* 47(2002), s. 765–775.
209. Stańczyk-Mazanek E.: Zagrożenia środowiskowe w procesach przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Seria: Monografie nr 246. Częstochowa 2012, s. 182.

Załączniki

Objaśnienia do załączników 1-23

- FI/FII – frakcje mobilne
FIII – frakcja warunkowo niemobilna
FIV – frakcja niemobilna
ΣFI...IV – zawartość całkowita

Załącznik 1

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O1

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O1						
Frakcja I	3,1 ± 0,1	0,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2	21,0 ± 0,3	6,1 ± 0,7	41,3 ± 0,7
Frakcja II	29,4 ± 0,5	7,5 ± 0,2	0,0 ± 0,1	13,2 ± 0,2	6,8 ± 0,8	123,7 ± 0,9
Frakcja III	116,3 ± 0,9	23,0 ± 0,5	5,1 ± 0,3	33,2 ± 0,4	46,0 ± 5	83,4 ± 0,8
Frakcja IV	1,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1	1,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	24,5 ± 3	1,6 ± 0,1
ΣFI...IV	150,4	33,2	8,6	69,4	83,3	249,9

Załącznik 2

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O2

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O2						
Frakcja I	1,5 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1	2,6 ± 0,1	3,7 ± 0,4	328,9 ± 0,9
Frakcja II	25,6 ± 0,2	24,1 ± 0,3	4,2 ± 0,1	19,6 ± 0,3	14,0 ± 2	743,2 ± 2,3
Frakcja III	551,4 ± 0,9	45,1 ± 0,4	5,1 ± 0,1	57,0 ± 0,6	6,0 ± 0,7	152,3 ± 0,9
Frakcja IV	4,7 ± 0,1	4,7 ± 0,1	0,8 ± 0,1	4,3 ± 0,2	26,7 ± 3	3,1 ± 0,1
ΣFI...IV	583,3	74,0	10,1	83,5	50,3	1228

Załącznik 3

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O3

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O3						
Frakcja I	4,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,1 ± 0,1	3,4 ± 0,2	4,5 ± 0,6	64,0 ± 0,5
Frakcja II	2,4 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,1 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,2 ± 0,1	124,0 ± 1,2
Frakcja III	82,5 ± 0,3	10,6 ± 0,2	1,1 ± 0,2	3,7 ± 0,3	3,2 ± 0,5	348,0 ± 2,3
Frakcja IV	15,3 ± 0,2	16,4 ± 0,3	0,7 ± 0,2	18,9 ± 0,5	8,3 ± 0,8	161,0 ± 1,1
ΣFI...IV	104,2	29,0	2,0	27,8	16,2	697,0

Załącznik 4

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O4

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O4						
Frakcja I	0,3 ± 0,1	20,0 ± 0,9	4,7 ± 0,4	1,1 ± 0,1	0,0 ± 0,2	111,5 ± 9,3
Frakcja II	0,0 ± 0,1	3,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,05	0,0 ± 0,2	109,7 ± 9,1
Frakcja III	6,7 ± 0,6	1,5 ± 0,1	1,5 ± 0,2	1,4 ± 0,2	0,0 ± 0,2	143,4 ± 9,6
Frakcja IV	2,3 ± 0,1	3,7 ± 0,4	0,3 ± 0,1	2,9 ± 0,2	275,2 ± 9,5	231,5 ± 7,1
ΣFI...IV	9,3	28,4	7,3	5,7	275,2	596,0

Załącznik 5

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O5

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O5						
Frakcja I	0,5 ± 0,1	1,9 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	262,1 ± 2,3
Frakcja II	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,1 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,1 ± 0,3	402,0 ± 3,8
Frakcja III	3,9 ± 0,2	5,3 ± 0,4	0,0 ± 0,1	0,2 ± 0,1	7,1 ± 0,8	311,4 ± 4,1
Frakcja IV	1,7 ± 0,1	4,8 ± 0,4	0,1 ± 0,1	1,9 ± 0,2	8,1 ± 0,8	183,0 ± 2,6
ΣFI...IV	7,6	12,3	0,4	3,6	16,4	1159

Załącznik 6

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O6

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O6						
Frakcja I	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,1	2,0 ± 0,3	5,7 ± 0,5	111,6 ± 2,0
Frakcja II	1,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	4,6 ± 0,4	215,2 ± 3,3
Frakcja III	79,5 ± 0,3	11,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	2,7 ± 0,1	4,3 ± 0,5	556,6 ± 4,2
Frakcja IV	23,0 ± 0,2	17,1 ± 0,5	1,5 ± 0,1	3,1 ± 0,2	49,8 ± 0,7	457,9 ± 4,1
ΣFI...IV	105,0	28,6	2,8	9,2	64,4	1341

Załącznik 7

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O7

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O7						
Frakcja I	0,0 ± 0,1	13,0 ± 0,9	1,2 ± 0,1	2,0 ± 0,2	2,5 ± 0,2	509,9 ± 9,0
Frakcja II	0,0 ± 0,1	4,2 ± 0,2	1,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,0 ± 0,2	447,3 ± 9,5
Frakcja III	14,6 ± 0,9	29,4 ± 1,6	3,7 ± 0,1	6,1 ± 0,5	16,2 ± 0,3	1119 ± 15
Frakcja IV	6,5 ± 0,4	59,1 ± 2,3	3,0 ± 0,1	7,7 ± 0,6	408,4 ± 9,1	693,2 ± 8,4
ΣFI...IV	21,1	105,7	9,4	16,7	427,1	2770

Załącznik 8

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O8

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O8						
Frakcja I	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,1	1,3 ± 0,2	0,0 ± 0,1	211,1 ± 2,4
Frakcja II	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,4 ± 0,3	0,0 ± 0,2	56,3 ± 0,3
Frakcja III	49,2 ± 0,3	9,1 ± 0,3	0,4 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,1 ± 0,1	195,2 ± 0,8
Frakcja IV	28,7 ± 0,1	19,5 ± 0,5	8,8 ± 0,3	2,0 ± 0,4	67,8 ± 7,3	783,3 ± 4,1
ΣFI...IV	79,4	28,9	9,4	4,7	67,9	1246

Załącznik 9

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O9

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O9						
Frakcja I	1,7 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,1 ± 0,1	1,5 ± 0,2	5,4 ± 0,5	6,7 ± 0,6
Frakcja II	2,0 ± 0,1	0,9 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,3 ± 0,2	5,6 ± 0,5	86,7 ± 1,3
Frakcja III	68,3 ± 0,3	10,5 ± 0,1	0,0 ± 0,1	2,6 ± 0,2	1,0 ± 0,3	311,2 ± 2,5
Frakcja IV	34,0 ± 0,2	33,8 ± 0,3	2,5 ± 0,3	38,0 ± 0,3	75,6 ± 0,9	656,3 ± 5,9
ΣFI...IV	105,9	45,2	2,8	43,4	87,6	1061

Załącznik 10

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O10

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O10						
Frakcja I	0,2 ± 0,1	7,7 ± 0,3	1,2 ± 0,1	1,9 ± 0,1	7,0 ± 0,7	244,0 ± 0,8
Frakcja II	0,2 ± 0,1	4,2 ± 0,2	1,5 ± 0,2	3,0 ± 0,3	11,0 ± 0,9	335,2 ± 0,9
Frakcja III	10,4 ± 0,4	20,0 ± 0,9	3,9 ± 0,2	8,0 ± 0,6	16,0 ± 0,9	169,0 ± 0,8
Frakcja IV	5,9 ± 0,3	54,0 ± 3,3	5,0 ± 0,4	9,0 ± 0,5	335,1 ± 9,9	726,1 ± 7,9
ΣFI...IV	16,7	85,9	11,6	21,9	369,1	1474

Załącznik 11

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O11

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O11						
Frakcja I	3,3 ± 0,2	1,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	2,6 ± 0,2	9,4 ± 0,9	99,2 ± 2,2
Frakcja II	1,6 ± 0,1	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	6,1 ± 0,5	11,1 ± 1,3	123,2 ± 2,9
Frakcja III	36,1 ± 0,3	14,3 ± 0,3	1,7 ± 0,1	9,1 ± 0,7	9,9 ± 1,1	499,9 ± 8,2
Frakcja IV	22,1 ± 0,3	19,1 ± 0,4	1,4 ± 0,1	4,3 ± 0,3	98,5 ± 9,9	324,5 ± 8,1
ΣFI...IV	63,1	36,5	3,8	22,1	128,9	1047

Załącznik 12

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O12

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O12						
Frakcja I	2,1 ± 0,2	4,9 ± 0,3	1,1 ± 0,1	1,6 ± 0,2	4,2 ± 0,5	121,2 ± 1,1
Frakcja II	3,7 ± 0,1	0,1 ± 0,05	1,6 ± 0,1	3,8 ± 0,5	3,7 ± 0,4	111,2 ± 1,4
Frakcja III	33,2 ± 0,2	16,1 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,2 ± 0,1	4,6 ± 0,5	329,0 ± 3,1
Frakcja IV	2,3 ± 0,3	17,1 ± 0,5	0,9 ± 0,1	8,1 ± 0,6	58,0 ± 6,1	350,5 ± 2,1
ΣFI...IV	41,3	38,2	4,4	13,7	70,5	911,9

Załącznik 13

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O13

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O13						
Frakcja I	3,3 ± 0,2	2,0 ± 0,3	0,3 ± 0,1	3,5 ± 0,1	5,2 ± 0,1	79,4 ± 0,7
Frakcja II	1,8 ± 0,1	1,1 ± 0,1	0,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,5 ± 0,2	122,8 ± 2,6
Frakcja III	57,1 ± 1,1	16,1 ± 0,7	1,9 ± 0,1	5,9 ± 0,1	7,8 ± 0,1	323,8 ± 1,5
Frakcja IV	22,8 ± 0,7	22,0 ± 0,7	1,1 ± 0,8	9,2 ± 0,3	54,7 ± 9,4	170,8 ± 1,3
ΣFI...IV	85,0	41,2	3,6	20,0	68,2	696,8

Załącznik 14

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O14

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O14						
Frakcja I	0,2 ± 0,1	5,2 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,1 ± 0,1	161,3 ± 2,0
Frakcja II	1,1 ± 0,1	0,8 ± 0,2	0,6 ± 0,1	0,4 ± 0,1	0,6 ± 0,2	71,7 ± 0,7
Frakcja III	47,4 ± 0,8	12,1 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	7,4 ± 0,8	356,0 ± 3,5
Frakcja IV	18,3 ± 0,4	18,9 ± 0,4	0,6 ± 0,1	2,1 ± 0,3	9,1 ± 0,8	899,0 ± 9,2
ΣFI...IV	67,0	37,0	1,8	2,8	17,2	1488

Załącznik 15

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O15

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O15						
Frakcja I	0,7 ± 0,3	0,6 ± 0,3	0,4 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1	152,6 ± 0,7
Frakcja II	1,0 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,4 ± 0,2	75,8 ± 2,6
Frakcja III	57,4 ± 1,1	7,3 ± 0,7	0,9 ± 0,2	0,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1	151,5 ± 1,5
Frakcja IV	20,7 ± 0,7	26,6 ± 0,7	14,8 ± 0,8	1,3 ± 0,3	322,1 ± 9,4	460,8 ± 1,3
ΣFI...IV	79,8	35,2	16,7	1,3	322,4	840,7

Załącznik 16

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O16

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O16						
Frakcja I	47,8 ± 0,5	9,7 ± 0,3	4,6 ± 0,5	16,1 ± 0,3	103,4 ± 8,0	699,0 ± 7,0
Frakcja II	86,9 ± 0,8	54,3 ± 0,9	2,5 ± 0,2	22,4 ± 0,5	177,3 ± 8,5	280,0 ± 3,0
Frakcja III	83,3 ± 0,8	38,5 ± 0,7	1,3 ± 0,1	11,1 ± 0,3	73,1 ± 0,7	91,0 ± 0,8
Frakcja IV	6,2 ± 0,1	23,7 ± 0,5	1,5 ± 0,1	9,8 ± 0,2	45,5 ± 0,4	31,0 ± 0,4
ΣFI...IV	224,3	126,2	9,9	59,3	399,4	1101

Załącznik 17

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O17

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O17						
Frakcja I	4,2 ± 0,3	5,3 ± 0,2	0,5 ± 0,1	5,6 ± 0,3	5,7 ± 0,6	34 ± 0,4
Frakcja II	3,3 ± 0,2	0,1 ± 0,05	0,5 ± 0,1	8,8 ± 0,5	9,9 ± 0,9	28,6 ± 0,3
Frakcja III	79,2 ± 0,6	22,2 ± 0,8	0,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1	7,1 ± 0,7	650 ± 5,7
Frakcja IV	32,1 ± 0,9	35,5 ± 0,9	0,6 ± 0,1	15,2 ± 0,7	49,4 ± 3,9	690 ± 5,8
ΣFI...IV	118,8	63,1	2,3	31,7	72,1	1403

Załącznik 18

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O18

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O18						
Frakcja I	0,1 ± 0,1	0,38 ± 0,3	0,1 ± 0,1	0,2 ± 0,1	0,2 ± 0,2	31,1 ± 0,3
Frakcja II	0,2 ± 0,1	0,18 ± 0,2	0,1 ± 0,1	3,3 ± 0,3	0,1 ± 0,1	32,1 ± 0,4
Frakcja III	11,1 ± 0,4	115,0 ± 0,9	3,0 ± 0,2	5,3 ± 0,5	2,1 ± 0,3	777 ± 9
Frakcja IV	6,2 ± 0,2	96,7 ± 0,8	2,1 ± 0,1	7,7 ± 0,6	15,2 ± 0,9	105 ± 0,9
ΣFI...IV	17,6	212,3	5,3	16,5	17,6	945,2

Załącznik 19

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O19

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O19						
Frakcja I	16,3 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,9 ± 0,3	5,0 ± 0,4	4,0 ± 0,3
Frakcja II	1,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,3 ± 0,2	3,6 ± 0,5	3,9 ± 0,3
Frakcja III	15,1 ± 0,3	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	1,8 ± 0,3	0,4 ± 0,2	20,5 ± 1,7
Frakcja IV	73,5 ± 0,7	82,8 ± 0,9	3,5 ± 0,3	4,8 ± 0,3	90,5 ± 9,2	1208 ± 13
ΣFI...IV	106,4	84,6	5,8	9,7	99,4	1237

Załącznik 20

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O20

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O20						
Frakcja I	0,0 ± 0,1	5,0 ± 0,4	0,3 ± 0,1	4,5 ± 0,1	0,7 ± 0,2	152,9 ± 0,7
Frakcja II	0,0 ± 0,1	2,3 ± 0,1	0,7 ± 0,2	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,2	144,5 ± 0,2
Frakcja III	9,5 ± 2,7	1284 ± 12	1,1 ± 0,3	14,1 ± 0,3	0,0 ± 0,1	537,5 ± 23,6
Frakcja IV	12,3 ± 1,9	1469 ± 47	10,0 ± 1,7	8,9 ± 0,1	29,6 ± 7,8	4516 ± 91
ΣFI...IV	21,8	2759,8	12,1	28,5	31,3	5351

Załącznik 21

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O21

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O21						
Frakcja I	3,1 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,0 ± 0,1	6,3 ± 0,3	5,7 ± 0,5	48,0 ± 0,5
Frakcja II	2,2 ± 0,2	0,9 ± 0,2	0,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,3 ± 0,3	57,0 ± 0,6
Frakcja III	123,2 ± 3,1	20,7 ± 0,7	0,5 ± 0,1	6,5 ± 0,3	7,1 ± 0,6	787,4 ± 5,5
Frakcja IV	58,2 ± 0,8	62,9 ± 0,9	1,9 ± 0,2	20,3 ± 0,9	47,0 ± 4,4	495,0 ± 5,1
ΣFI...IV	186,7	85,6	2,6	35,5	62,1	1387

Załącznik 22

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O22

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O22						
Frakcja I	0,9 ± 0,2	2,1 ± 0,2	0,1 ± 0,1	7,9 ± 0,3	7,8 ± 0,8	79 ± 1
Frakcja II	1,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	3,2 ± 0,2	1,0 ± 0,2	275 ± 3
Frakcja III	124 ± 0,8	78,1 ± 0,8	0,9 ± 0,2	9,8 ± 0,5	4,5 ± 0,5	1491 ± 21
Frakcja IV	69,9 ± 0,6	61,5 ± 0,5	1,1 ± 0,3	23 ± 0,9	43,5 ± 4,5	932 ± 82
ΣFI...IV	196,0	142,6	2,4	43,9	56,8	2777

Załącznik 23

Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR dla oczyszczalni O23

Specjacja	Metal [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Osady ściekowe – oczyszczalnia ścieków O23						
Frakcja I	0,8 ± 0,1	5,3 ± 0,6	0,3 ± 0,1	1,3 ± 0,2	3,5 ± 0,1	144,1 ± 15,9
Frakcja II	0,0 ± 0,1	2,8 ± 0,4	0,5 ± 0,1	0,0 ± 0,1	4,0 ± 0,4	98,3 ± 10,3
Frakcja III	60,9 ± 1,5	93,8 ± 1,7	2,5 ± 0,1	1,3 ± 0,3	3,4 ± 0,2	832,6 ± 24,6
Frakcja IV	21,7 ± 0,6	136,5 ± 9,5	2,3 ± 0,2	49,2 ± 5,1	56,8 ± 3,7	240,5 ± 24,4
ΣFI...IV	83,5	238,5	5,6	51,8	67,7	1315

Załącznik 24

Wyniki badań ścieków surowych, oczyszczonych i osadów ściekowych z obiektów O1÷O23

Lp.	pH osad	LOI osad	BZT ₅ ściek.sur. gO ₂ /m ³	BZT ₅ ściek.ocz. gO ₂ /m ³	Redukcja BZT ₅ %	ChZT ściek.sur. gO ₂ /m ³	ChZT ściek.ocz. gO ₂ /m ³	Redukcja ChZT %	Zaw.og. ściek.sur. g/m ³	Zaw.og. ściek.ocz. g/m ³	Redukcja zaw.og. %	Q _d m ³ /d	RLM	Nog. ściek.sur. g/m ³	Nog. ściek.ocz. g/m ³	Redukcja Nog. %	P ściek.sur. g/m ³	P ściek.ocz. g/m ³	Redukcja P %
O1	6,40	71,0	495	24	95,2	998	91	90,9	415	15	96,4	75	850	-	-	-	-	-	-
O2	7,60	79,9	162	12	92,6	265	42	84,2	163	22	86,5	210	1400	-	-	-	-	-	-
O3	7,64	69,6	339	10	97,1	1124	79	93,0	219	16	92,7	520	1444	-	-	-	-	-	-
O4	6,50	52,3	330	5	98,5	783	59	92,5	295	9	96,9	450	3333	-	-	-	-	-	-
O5	5,77	53,3	277	12	95,7	1033	70	93,2	443	13	97,1	1000	3496	-	-	-	-	-	-
O6	7,80	67,1	585	9	98,5	1090	60	94,5	450	11	97,6	850	3725	-	-	-	-	-	-
O7	6,50	69,5	611	68	88,9	1073	150	86,0	468	56	88,0	750	5000	-	-	-	-	-	-
O8	7,80	57,1	465	10	97,8	1392	57	95,9	752	9	98,8	1000	6770	-	-	-	-	-	-
O9	7,69	59,8	420	17	96,0	505	69	86,3	870	23	97,4	1200	8000	-	-	-	-	-	-
O10	7,41	62,2	185	6	96,8	270	30	88,9	220	15	93,2	1215	9466	-	-	-	-	-	-
O11	7,40	57,1	340	9	97,4	558	40	92,8	353	15	95,8	1200	9550	-	-	-	-	-	-
O12	6,81	77,8	1140	3	99,7	2270	31	98,6	1610	9	99,4	1080	9660	-	-	-	-	-	-
O13	7,50	59,1	521	8	98,5	1517	44	97,1	546	8	98,5	1200	15240	147	9	93,9	17	3	82,4
O14	7,61	52,1	402	12	97,0	876	46	94,7	374	9	97,6	3500	21594	91	29	68,1	10	2	80,0
O15	6,70	52,3	289,4	5,7	98,0	610,3	19,6	96,8	377,3	13,3	96,5	7400	26444	55,9	9,6	82,8	2,4	0,2	91,7
O16	5,92	53,3	422	17	96,0	925	55	94,1	448	6	98,7	7500	29550	106	19	82,1	11	0,3	97,3
O17	6,90	56,2	1126	4	99,6	3442	35	99,0	2703	10	99,6	4400	38522	208	10	95,2	101	1	99,0
O18	7,76	61,9	235	3	98,7	2034	19	99,1	224	5	97,8	6000	45000	95	5	94,7	10	1	90,0
O19	6,50	44,1	200	7	96,5	548	36	93,4	173	20	88,4	8620	48272	67	23	65,7	6	1	83,3
O20	6,90	49,2	213	5	97,7	509	37	92,7	214	4	98,1	24000	59500	52	18	65,4	6	0,1	98,3
O21	7,90	43,1	251	6	97,6	528	32	93,9	199	7	96,5	20000	87150	55	9	83,6	4	1	75,0
O22	7,67	56,1	277	4	98,6	693	36	94,8	434	8	98,2	14000	95000	63	14	77,8	11,3	1,3	88,5
O23	6,90	63,1	266	3,4	98,7	809	33,3	95,9	344	5,4	98,4	51000	172569	82,4	6,78	91,8	7,8	0,52	93,3

Załącznik 25

Korelacja wyników badań ścieków surowych, oczyszczonych i osadów ściekowych z zawartością metali we frakcjach uzyskanych metodą BCR przy $\alpha = 0,05$

Lp.	pH osad	LOI osad	BZT ₅ ściek.sur.	BZT ₅ ściek.oaz.	Redukcja BZT ₅	ChZT ściek.sur.	ChZT ściek.oaz.	Redukcja ChZT	Zaw.og. ściek.sur.	Zaw.og. ściek.oaz.	Redukcja Zaw.og.	Q _d	RLM	Nog. ściek.sur.	Nog. ściek.oaz.	Redukcja Nog.	P ściek.sur.	P ściek.oaz.	Redukcja P
		%	gO ₂ /m ³	gO ₂ /m ³	%	gO ₂ /m ³	gO ₂ /m ³	%	g/m ³	g/m ³	%	m ³ /d		g/m ³	g/m ³	%	g/m ³	g/m ³	%
FI(Cu)	-0,548	-0,294	0,034	-0,045	0,002	0,015	-0,038	0,130	0,017	-0,108	-0,029	-0,091	-0,072	0,111	0,371	-0,169	-0,026	-0,160	0,141
FI(Cr)	-0,344	-0,137	0,073	0,003	0,069	0,027	0,145	-0,023	0,019	-0,009	0,067	-0,202	-0,225	0,515	0,554	-0,063	0,380	0,392	-0,066
FI(Cd)	-0,784	-0,141	0,167	0,062	-0,026	0,131	0,215	0,026	0,134	-0,050	0,126	-0,231	-0,255	0,408	0,315	0,011	0,297	-0,169	0,397
FI(Ni)	-0,202	-0,127	0,238	0,086	0,061	0,138	0,255	0,106	0,124	-0,118	0,169	-0,167	-0,146	0,208	0,165	-0,120	0,213	0,009	0,105
FI(Pb)	0,041	0,143	0,052	-0,062	0,046	0,022	0,076	0,019	-0,001	-0,136	0,008	-0,005	0,038	0,176	0,072	0,114	0,083	-0,089	0,199
FI(Zn)	-0,518	0,134	-0,038	0,240	-0,327	-0,135	0,197	-0,166	-0,137	0,030	-0,046	-0,160	-0,242	0,067	0,177	0,067	-0,145	-0,244	0,316
FI(Cu)	-0,630	0,042	0,101	0,127	-0,168	0,042	0,167	-0,005	0,034	-0,129	0,167	-0,151	-0,188	0,148	0,227	0,031	-0,021	-0,250	0,333
FI(Cr)	-0,357	0,254	-0,133	0,192	-0,403	-0,224	0,165	-0,388	-0,180	0,042	-0,231	-0,169	-0,223	0,095	0,231	0,014	-0,088	-0,247	0,312
FI(Cd)	-0,239	0,246	0,272	0,037	-0,221	0,113	-0,060	-0,148	0,261	0,108	-0,237	-0,168	-0,147	0,345	0,750	-0,318	0,309	0,207	-0,039
FI(Ni)	-0,258	0,148	0,329	-0,065	0,004	0,386	-0,047	0,167	0,345	-0,163	0,138	-0,408	-0,373	0,555	0,215	0,171	0,468	-0,042	0,315
FI(Pb)	-0,306	0,140	0,053	0,033	-0,218	-0,023	-0,034	-0,195	0,100	-0,082	-0,066	-0,037	-0,065	0,280	0,213	0,070	0,186	-0,315	0,441
FI(Zn)	-0,261	0,568	-0,144	0,235	-0,506	-0,252	0,314	-0,547	-0,224	0,211	-0,391	-0,336	-0,409	0,148	-0,027	0,250	-0,179	0,135	0,154
FI(Cu)	0,383	0,701	0,251	0,067	-0,047	0,145	0,131	-0,132	0,136	0,090	0,006	-0,141	-0,164	0,206	-0,505	0,570	0,172	0,267	-0,105
FI(Cr)	0,135	0,560	0,088	0,012	-0,075	0,145	0,048	-0,022	0,040	-0,144	0,140	0,031	0,027	0,134	-0,326	0,311	0,103	0,115	0,332
FI(Cd)	0,325	0,575	0,008	0,118	-0,096	0,145	0,124	-0,038	-0,129	0,072	-0,170	-0,011	0,041	0,399	-0,530	0,692	0,151	0,549	-0,082
FI(Ni)	0,100	0,311	-0,328	0,232	-0,454	-0,345	0,152	-0,545	-0,405	0,233	-0,495	-0,164	-0,216	-0,183	0,069	-0,267	-0,242	0,079	0,056
FI(Pb)	-0,259	0,120	0,008	0,132	-0,176	0,055	0,261	-0,016	-0,074	-0,087	0,092	-0,209	-0,210	0,207	0,504	-0,101	0,027	0,468	-0,354
FI(Zn)	0,385	0,176	0,152	-0,063	0,277	0,398	-0,049	0,386	0,114	-0,123	0,297	0,264	0,393	0,202	-0,740	0,732	0,148	0,258	-0,152

cd. zał. 25

FIV(Cu)	0,145	-0,645	-0,323	-0,127	0,144	-0,176	-0,217	0,096	-0,163	0,017	-0,092	0,259	0,297	-0,363	0,237	-0,560	-0,160	-0,056	-0,164
FIV(Cr)	0,309	-0,432	-0,042	-0,107	0,211	-0,007	-0,211	0,225	0,051	0,086	-0,027	0,194	0,239	-0,271	-0,024	-0,227	-0,103	-0,014	-0,432
FIV(Cd)	0,382	-0,437	-0,234	-0,144	0,183	-0,243	-0,207	0,074	-0,106	-0,067	0,144	0,234	0,202	-0,694	-0,067	-0,426	-0,418	-0,424	-0,147
FIV(Ni)	0,115	-0,246	0,004	-0,169	0,304	0,026	-0,179	0,280	0,094	-0,052	0,235	0,361	0,375	-0,238	-0,205	0,119	-0,164	-0,028	-0,222
FIV(Pb)	0,289	-0,184	-0,045	-0,080	0,193	-0,034	-0,178	0,088	0,004	0,136	-0,034	0,152	0,151	-0,303	-0,381	-0,023	-0,136	-0,040	-0,116
FIV(Zn)	0,117	-0,548	-0,017	-0,215	0,249	-0,098	-0,251	0,104	0,113	-0,044	0,019	0,073	0,056	-0,257	0,550	-0,748	0,001	-0,115	-0,096
pH	1,000	0,124	-0,123	-0,276	0,248	-0,050	-0,284	0,016	-0,088	-0,159	0,040	-0,024	0,069	-0,079	-0,265	0,183	-0,086	0,548	-0,611
LOI	0,124	1,000	0,337	0,281	-0,300	0,186	0,319	-0,290	0,139	0,334	-0,263	-0,267	-0,316	0,425	-0,509	0,689	0,208	0,196	0,394

cd. zał. 26

FIV(Ni)	-0,240	0,051	-0,206	-0,567	-0,177	-0,352	-0,402	-0,583	-0,130	-0,559	-0,484	-0,588	0,080	-0,439	-0,319	-0,758	-0,236	0,216	0,225
FIV(Pb)	-0,460	0,157	-0,320	-0,239	-0,623	-0,573	-0,808	-0,701	-0,347	-0,517	-0,710	-0,574	-0,037	-0,462	-0,238	-0,140	-0,760	0,066	0,643
FIV(Zn)	-0,008	-0,011	-0,215	-0,015	-0,359	-0,497	-0,483	-0,557	-0,117	-0,301	-0,422	-0,665	-0,498	-0,580	-0,632	-0,287	-0,444	-0,436	0,786

	FIV(Cr)	FIV(Cd)	FIV(Ni)	FIV(Pb)	FIV(Zn)
FIV(Cr)	1,000	0,767	0,568	0,575	0,695
FIV(Cd)	0,767	1,000	0,428	0,538	0,661
FIV(Ni)	0,568	0,428	1,000	0,420	0,348
FIV(Pb)	0,575	0,538	0,420	1,000	0,586
FIV(Zn)	0,695	0,661	0,348	0,586	1,000

S t r e s z c z e n i e

Mobilność wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych

Podczas procesu oczyszczania ścieków metale są z nich usuwane i kumulują się w osadach ściekowych. Proces ten może mieć wpływ na dalszy przebieg stabilizacji osadów ściekowych, a tym samym może uniemożliwić ich przyrodnicze oraz rolnicze wykorzystanie. Znajomość całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych nie obrazuje jednak potencjalnego zagrożenia jakie stwarzają. Toksyczność metali ciężkich silnie zależy od formy fizyczno-chemicznej w jakiej one występują. W osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowanej lub zasocjowanej na cząstkach biologicznych. Ponadto mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi. Obowiązujące w Polsce przepisy określające maksymalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych stosowanych do celów rolniczych i przyrodniczych dotyczą całkowitej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, miedzi oraz chromu. Celem przeprowadzonych badań była ocena mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych na terenie centralnej Polski. Ustabilizowane osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków poddano ekstrakcji sekwencyjnej według metodyki proponowanej przez Community Bureau of Reference (BCR). Cynk, kadm, ołów i nikiel oznaczono metodą dodawania wzorca na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 FAAS-BG (przy włączonym korektorze tła BG). Chrom oraz miedź badano techniką FAAS. Analiza sekwencyjna wykazała obecność metali ciężkich we wszystkich frakcjach BCR (FI, FII, FIII, FIV). Zastosowanie analizy specjacyjnej do badania zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z 23 oczyszczalni ścieków centralnej Polski umożliwiło określenie udziału form mobilnych, w tym również rozpuszczalnych w wodzie, w stosunku do ich sumarycznej zawartości. Informacja ta jest pomocna przy ocenie zdolności migracji metali z osadów ściekowych do środowiska gruntowo-wodnego. W przypadku analizowanych metali procentowy udział poszczególnych frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych zależał od pH osadów. Również wskaźnik LOI wpływał na mobilność metali ciężkich. Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że udział frakcji mobilnych metali ciężkich w badanych osadach ściekowych maleje ze wzrostem RLM oczyszczalni ścieków. Wykazano, że oczyszczalnie relatywnie duże generują osady ściekowe, w których metale ciężkie występują głównie w połączeniach niemobilnych, nie mających istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym. Uwzględnienie frakcji metali ciężkich w normatywach regulujących przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych pozwoliłoby na optymalne wykorzystanie właściwości nawozowych osadów ściekowych.

A b s t r a c t

Mobility of selected heavy metals in sewage sludge

In wastewater treatment, metals are removed and they are accumulated in sewage sludge. The process may affect further stabilisation of sewage sludge, thus making it impossible to use sludge in agriculture and for land reclamation and other non-agricultural uses. The total content of heavy metals in sewage sludge, if known, does not, however, show the potential hazards they pose. The toxicity of heavy metals strongly depends on the physical and chemical forms in which they occur. In sewage sludge, heavy metals can be dissolved, precipitated, co-precipitated with metal oxides, adsorbed or associated on bio-particles. Heavy metals come as oxides, hydroxides, sulphides, sulphates, phosphates, silicates, organic connections in the form of humic complexes, and compounds with complex sugars. The regulations binding in Poland that define the maximum content of heavy metals in communal sewage sludge used in agriculture and for other non-agricultural uses concern the total content of lead, cadmium, mercury, nickel, zinc, copper and chromium. The aim of the investigations was to assess the mobility of heavy metals in sewage sludge from selected sewage treatment plants located in central Poland. Stabilised sewage sludge from sewage treatment plants was subjected to sequential extraction following the methodology recommended by Community Bureau of Reference (BCR). Zinc, cadmium and lead were determined with the standard addition method using Perkin-Elmer 3100 FAAS-BG atomic absorption spectrophotometer (with background correction BG switched on). Chromium and copper were examined using the FAAS technique. Sequence analysis showed the presence of heavy metals in all BCR fractions (FI, FII, FIII, FIV). The use of speciation analysis for examining the content of heavy metals in sewage sludge from 23 sewage treatment plants located in central Poland made it possible to determine the proportions of mobile forms, including those water-soluble, in the total content. The information is helpful when assessing the capability of metal migration from sewage sludge to soil and water environment.

As regards the metals being examined, the percentage content of individual fractions of heavy metals in sewage sludge depended on sludge pH. Limiting oxygen index (LOI) also affected the mobility of heavy metals. On the basis of the results of investigations it can be stated that the content of mobile fractions of heavy metals in sewage sludge decreases with an increase in population equivalent (PE) of the sewage treatment plant. It was shown that relatively large sewage treatment plants generate sewage sludge with heavy metals occurring most often in non-mobile connections, which are of minor importance from the toxicological standpoint. As regards the standards that cover the use of sewage sludge for land applications, taking into account heavy metal fractions would make it possible to optimally utilize the fertilizing properties of sewage sludge.