

LIDIA DĄBROWSKA*

FRAKCJONOWANIE METALI CIĘŻKICH W OSADACH ŚCIEKOWYCH USTABILIZOWANYCH BEZTLENOWO

Streszczenie

Fracjonowanie metali ciężkich w osadach ściekowych umożliwia ocenę mobilności metali, co jest szczególnie istotne, gdy osady miałyby być stosowane w rolnictwie. Wykazano, że we frakcji mobilnej wymiennowęgłanowej osadów występowało najwięcej niklu. Miedź, kadm oraz chrom były obecne głównie we frakcji organiczno-siarczkowej, natomiast ołów we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych. Z kolei cynk występował zarówno we frakcji organiczno-siarczkowej, jak i tlenków żelaza i manganu.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, frakcjonowanie, mobilność, osady ściekowe, fermentacja

WSTĘP

Ustabilizowane osady ściekowe, oprócz określonych wymagań sanitarnych, przy wykorzystaniu do celów rolniczych i rekultywacyjnych muszą spełniać wymagania dotyczące dopuszczalnych zawartości metali ciężkich [Rozporządzenie 2015]. Istotne jest jednak nie tylko oznaczenie całkowitych zawartości metali ciężkich w osadach, ale również form ich występowania, które decydują o mobilności i biodostępności metali. Transfer metali ciężkich z osadów ściekowych do łańcucha pokarmowego następuje przez rośliny uprawiane na glebach nawożonych tymi osadami. Pomimo, że niektóre metale ciężkie w ilościach śladowych (jako mikroelementy) są niezbędne do metabolizmu roślin i zwierząt, to jednak w stężeniach ponadprogowych mogą wykazywać działanie toksyczne i stanowić zagrożenie zarówno dla roślin, jak i zwierząt [Dai i in. 2006; Nagajyoti i in. 2010].

* Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków

Do oznaczania frakcji biodostępnej oraz oceny zdolności migracyjnych metali ciężkich związanych z fazą stałą osadów ściekowych wykorzystuje się ekstrakcję pojedynczą, natomiast dla uzyskania informacji pozwalającej na poznanie form występowania metali, sposobu związania ze składnikami matrycy oraz możliwości ich uruchamiania i transportu, prowadzi się ekstrakcje wieloetapowe [Świetlik i Trojanowska 2008]. Ekstrakcja wieloetapowa realizowana jest roztworami o stopniowo wzrastającej agresywności. Dla każdego etapu dobiera się reagenty, które są zdolne wyekstrahować grupę połączeń metali o znanych właściwościach. Na przebieg ekstrakcji mają wpływ takie czynniki jak: rodzaj badanej próbki, jej pH, stopień rozdrobnienia, czas ekstrakcji, stosunek masy ciała stałego do roztworu, temperatura, właściwości chemiczne i selektywność wybranych ekstrahentów jak również kolejność poszczególnych etapów ekstrakcji. Nie identyfikuje się konkretnych indywiduów chemicznych w danej frakcji, tylko frakcję jako całość. Podczas frakcjonowania metali w osadach ściekowych z użyciem ekstrakcji sekwencyjnej najczęściej wyróżnia się frakcje: wymienną, węglanową, tlenków żelaza i manganu, organiczną i siarczkową oraz pozostałościową [Fuentes i in. 2008; Lasheen i in. 2009; Barałkiewicz i Bulska 2009; Wilk i Gworek 2009]. Za mobilne uważa się metale występujące we frakcji wymiennie-węglanowej, z której uwalnianie następuje pod wpływem zmiany pH oraz składu jonowego cieczy. Metale związane we frakcji tlenków Fe(III) i Mn(III/IV) oraz z materią organiczną są czasowo unieruchomione. Frakcja tlenkowa jest wrażliwa na zmiany potencjału redoks, natomiast metale związane z substancją organiczną są uwalniane w procesie mineralizacji substratu. Za metale unieruchomione uważa się te, które są zgromadzone w pozostałości rozpuszczalnej dopiero w stężonych kwasach mineralnych.

Celem badań było wykazanie, w jakich formach chemicznych występują metale w wybranych ustabilizowanych i odwodnionych osadach ściekowych. Wiedza uzyskana na podstawie wyników frakcjonowania metali ciężkich w osadach ściekowych jest szczególnie istotna w przypadku osadów, które miałyby być stosowane w rolnictwie.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Jako materiał do badań wykorzystano wysuszone osady ściekowe, dwukrotnie pobrane z oczyszczalni ścieków komunalnych w województwie śląskim – osad (1) w listopadzie 2014 roku i osad (2) w marcu 2015 roku. Stabilizacja osadów w tej oczyszczalni prowadzona jest w procesie mezofilowej fermentacji metanowej. Ustabilizowane osady odwadniane są mechanicznie na prasie taśmowej, a następnie poddawane suszeniu w suszarce kolumnowej.

W celu ilościowego oznaczenia form występowania metali ciężkich w osadach ściekowych przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną stosując procedurę

BCR (tab. 1), zgodnie z wytycznymi zamieszczonymi w pracy [Rauret i in. 2000]. Przygotowano do ekstrakcji po trzy próbki każdego osadu, rozdrobionego i przesianego przez sito o średnicy oczek 0,4 mm.

W celu uzupełnienia badań dodatkowo przeprowadzono czwarty etap - oznaczenie zawartości metali we frakcji pozostałości (metoda BCR nie precyzuje warunków ługowania metali z tej frakcji). Wyznaczenie jej udziału może odbywać się metodą obliczeniową z różnicy między całkowitą zawartością metali, a sumą w poszczególnych frakcjach lub przez mineralizację frakcji pozostałościowej mieszaniną stężonych kwasów. W przeprowadzonych badaniach zastosowano mineralizację wodą królewską w temperaturze 120°C w czasie 2 godzin. Stężenia metali ciężkich (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr) w uzyskanych ekstraktach oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (spektrometr novAA 400, Analytik Jena) w czterokrotnym powtórzeniu.

Tab. 1. Procedura ekstrakcji sekwencyjnej nazywana BCR

Tab. 1. The BCR sequential extraction procedure

Etap	Stosowane ekstrahenty w odniesieniu do 1 g suchej masy osadu, warunki prowadzenia ekstrakcji	Formy metali
I	40 cm ³ 0,11 M CH ₃ COOH temp. 20°C, czas kontaktu 16 h	Wymienne, związane z węglanami
II	40 cm ³ 0,5 M NH ₂ OH·HCl (doprowadzone do pH=2 przy użyciu HNO ₃), temp. 20°C, czas kontaktu 16 h	Związane z tlenkami Fe i Mn
III	10 cm ³ 8,8 M H ₂ O ₂ (pH=2÷3), temp. pokojowa, czas kontaktu 1 h, temp. 85°C, czas kontaktu 1 h, 10 cm ³ 8,8 M H ₂ O ₂ , temp. 85°C, czas wytrząsania 1 h, 50 cm ³ 1 M CH ₃ COONH ₄ (doprowadzenie do pH=2, przy użyciu HNO ₃), temp. 20°C, czas wytrząsania 16 h	Związane z materią organiczną i siarczkami

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Osady ściekowe ze względu na zawartość metali ciężkich (cynku, miedzi, niklu, ołowiu, kadmu i chromu) spełniały wymagania stawiane przy wykorzystaniu osadów komunalnych do rekultywacji terenów na cele nierolne [Rozporządzenie 2015]. W przypadku wykorzystania w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne przekroczona została w osadach zawartość cynku.

Przeprowadzone frakcjonowanie metali ciężkich wykazało, że metale związane były głównie (z wyjątkiem ołowiu) we frakcji organiczno-siarczkowej osadów. Średnie zawartości metali ciężkich w poszczególnych frakcjach che-

micznych osadów ściekowych wraz ze średnią uzyskanych odchyłeń od tych wartości, przedstawiono w tab. 2 i 3.

Tab. 2. Zawartość metali ciężkich we frakcjach chemicznych osadu (1)

Tab. 2. Concentration of heavy metals in chemical fractions of sludge (1)

Metal	Unit	Concentration in fractions				Sum
		Exchangeable - carbonate	Fe/Mn oxides	Organic - sulfide	Residual	
Zn	mg/kg %	231,0±6 8,2	905,0±8 32,1	1527,0±11 54,3	152,0±5 5,4	2815,0 100
Cu	mg/kg %	1,9±0,4 0,7	1,3±0,3 0,5	226,0±7 87,7	28,5±0,8 11,1	257,7 100
Ni	mg/kg %	35,2±1,2 29,7	17,1±0,6 14,4	50,3±1,9 42,5	15,8±0,4 13,4	118,4 100
Pb	mg/kg %	8,5±0,8 7,3	9,2±0,7 7,8	13,0±1,1 11,1	86,5±2,5 73,8	117,2 100
Cd	mg/kg %	0,4±0,1 5,3	1,1±0,3 14,7	4,6±0,3 61,3	1,4±0,2 18,7	7,5 100
Cr	mg/kg %	3,8±0,4 0,9	3,4±0,3 0,8	307,0±9 70,9	118,4±3,1 27,4	432,6 100

Tab. 3. Zawartość metali ciężkich we frakcjach chemicznych osadu (2)

Tab. 3. Concentration of heavy metals in chemical fractions of sludge (2)

Metal	Unit	Concentration in fractions				Sum
		Exchangeable - carbonate	Fe/Mn oxides	Organic - sulfide	Residual	
Zn	mg/kg %	146,0±5 5,0	711,0±9 24,1	1660,0±14 56,4	426,0±7 14,5	2943,0 100
Cu	mg/kg %	3,6±0,8 1,3	6,5±1,1 2,3	237,0±6 85,1	31,4±2,1 11,3	278,5 100
Ni	mg/kg %	58,3±1,8 33,5	27,4±0,7 15,7	64,6±3,1 37,1	23,8±0,9 13,7	174,1 100
Pb	mg/kg %	10,1±0,4 9,3	6,3±0,4 5,8	9,5±0,5 8,7	83,0±2,3 76,2	108,9 100
Cd	mg/kg %	0,7±0,2 8,5	1,2±0,3 14,6	4,5±0,6 54,9	1,8±0,2 22,0	8,2 100
Cr	mg/kg %	3,6±0,7 0,9	6,5±0,9 1,7	296,0±4,4 75,3	87,0±2,6 22,1	393,1 100

Cynk w osadzie (1) występował we frakcji organiczno-siarczkowej w ilości 1527 mg/kg, a w osadzie (2) w ilości 1660 mg/kg, co stanowiło odpowiednio 54% i 56% całkowitej jego zawartości w osadach. Znaczne ilości tego metalu oznaczono również we frakcji tlenków żelaza i manganu – 905 mg/kg (32%) i 711 mg/kg (24%). Miedź i chrom występowały w osadach (1) i (2) we frakcji organiczno-siarczkowej w ilościach odpowiednio 226 i 237 mg/kg oraz 307 i 296 mg/kg, natomiast nikiel i kadm w ilościach 50 i 65 mg/kg oraz 4,6 i 4,5 mg/kg. Znaczące ilości niklu (30 i 34%) występowały również we frakcji wymiennie-węglanowej osadów, natomiast kadmu (15% całkowitej zawartości) we frakcji tlenków żelaza i manganu. Największą zawartość ołowiu zarówno w osadzie (1), jak i osadzie (2) stwierdzono we frakcji związków praktycznie nierozpuszczalnych, 87 i 83 mg/kg, co stanowiło odpowiednio 74 i 76% całkowitej jego zawartości. Uzyskane wyniki znajdują potwierdzenie w badaniach innych autorów badających osady ściekowe stabilizowane w procesie fermentacji metanowej [Alonso Alvarez i in. 2002; Fuentes i in. 2008; Walter i in. 2006].

Zestawienie przykładowych wyników badań analizy specjacyjnej metali ciężkich w osadach poddawanych stabilizacji beztlenowej, w których zastosowano do ekstrakcji metali procedurę BCR przedstawiono w tab. 4.

Jak wynika z tab. 4 badaniami [Fuentes i in. 2008] wykazano, że w osadach dominującą rolę w wiązaniu kadmu, chromu, miedzi i cynku odegrała frakcja organiczno-siarczkowa (55-85%). Natomiast nikiel i ołów występowały głównie we frakcji pozostałościowej osadów (42 i 89%). Znaczny udział tej frakcji uzyskano w wiązaniu kadmu i cynku (24 i 23%). W osadach analizowanych przez Walter i in. [2006] miedź i chrom występowały głównie we frakcji organiczno-siarczkowej (84 i 51%), ołów i nikiel we frakcji pozostałościowej (64 i 40%), cynk we frakcji tlenków Fe i Mn osadów (41%). W znacznych ilościach (ponad 42%) we frakcji pozostałościowej występował również chrom. Natomiast udział niklu, ołowiu oraz cynku we frakcji organiczno-siarczkowej wynosił odpowiednio 14, 26, 37% całkowitej zawartości.

Alonso Alvarez i in. [2006] przeprowadzili badania osadów pochodzących z procesu oczyszczania ścieków komunalnych prowadzonego w warunkach beztlenowych w stawach stabilizacyjnych (próbki pobrano z 10 oczyszczalni zlokalizowanych w południowej Hiszpanii). Badania wykazały, że dominującą rolę w wiązaniu wszystkich badanych metali: cynku, miedzi, niklu, ołowiu, kadmu i chromu odegrała frakcja pozostałościowa osadów (42-73%). Stwierdzono również znaczny udział frakcji organiczno-siarczkowej w wiązaniu tych metali (26-35%). Cynk występował także w znacznej ilości (13% całkowitej zawartości) we frakcji tlenków żelaza i manganu. Do badań przeprowadzonych przez Gawdzika i Latosińską [2010] wykorzystano osady stabilizowane beztlenowo, pobrane z terenu mechaniczno-biologicznej gminnej oczyszczalni ścieków w woj. świętokrzyskim. Przeprowadzona analiza specjacyjna wykazała, że wszystkie badane metale kumulowały się głównie we frakcji pozostałościowej

(49-98%). Stwierdzono odpowiednio 14 i 19% całkowitej zawartości miedzi i niklu we frakcji organiczno-siarczkowej.

Tab. 4. Procentowa zawartość metali ciężkich we frakcjach chemicznych osadów ściekowych stabilizowanych beztlenowo

Tab. 4. Percentage distribution of heavy metals in chemical fractions of sewage sludge after digestion

Zn	Cu	Ni	Pb	Cd	Cr	References
Concentration in exchangeable-carbonate fraction, %						
-	14,6	-	0,3	10,5	3,2	Hanay 2008
19,4	1,7	7,5	0,1	1,4	0,1	Solis 2002
11,2	0,8	11,0	0,3	0,8	0,7	Alonso 2006
15,7	1,1	37,5	7,8	19,2	7,6	Walter 2006
12,1	3,5	24,7	0,1	12,4	0,1	Fuentes 2008
0,3	15,3	19,6	5,0	19,3	1,7	Gawdzik 2010
Concentration in Fe/Mn oxides fraction, %						
-	24,0	-	43,0	18,5	9,9	Hanay 2008
24,2	0,4	2,6	0,1	13,9	0,1	Solis 2002
12,6	0,3	2,4	3,5	4,5	0,7	Alonso 2006
41,1	1,5	8,1	2,1	25,0	<0,1	Walter 2006
9,9	0,8	6,7	0,7	3,7	<0,1	Fuentes 2008
0,3	1,3	13,4	3,6	17,5	0,2	Gawdzik 2010
Concentration in organic matter-sulfide fraction, %						
-	42,2	-	<0,1	0,2	83,1	Hanay 2008
25,3	84,2	14,9	33,8	25,2	14,0	Solis 2002
33,8	34,7	25,6	31,2	27,2	25,7	Alonso 2006
36,6	83,9	14,4	25,7	33,3	50,8	Walter 2006
55,3	74,5	26,8	10,0	59,6	84,6	Fuentes 2008
1,7	14,2	18,5	0,4	1,8	0,1	Gawdzik 2010
Concentration in residual fraction, %						
-	19,2	-	56,7	70,8	3,8	Hanay 2008
31,0	13,7	74,9	66,0	59,3	85,8	Solis 2002
42,4	64,2	61,0	65,0	67,5	72,9	Alonso 2006
6,6	13,5	40,0	64,4	22,5	41,6	Walter 2006
22,7	21,2	41,8	89,2	24,3	15,3	Fuentes 2008
97,7	69,1	48,5	91,0	61,4	97,9	Gawdzik 2010

PODSUMOWANIE

Trudności związane z zagospodarowaniem osadów ściekowych mogą, między innymi, wynikać z obecności toksycznych metali ciężkich, które w kolejnych procesach mogą ulegać akumulacji w glebie i organizmach żywych. Znajomość całkowitej zawartości metali nie odzwierciedla w pełni zagrożenia, jakie mogą one stwarzać dla ekosystemu. Ich dostępność dla organizmów jest uwarunkowana mobilnością metali, co jest związane z formą ich występowania.

Z przedstawionych w artykule na podstawie literatury przykładów zastosowania frakcjonowania metali ciężkich w osadach ściekowych wynika, że metale występowały w różnych frakcjach chemicznych osadów. Cynk, kadm oraz chrom dominowały we frakcji organiczno-siarczkowej i pozostałościowej. Miedź w przeważającej większości związana była we frakcji organiczno-siarczkowej. Natomiast nikiel i ołów występowały przede wszystkim we frakcji pozostałościowej (związków praktycznie nierozpuszczalnych).

W badaniach własnych wykazało, że metale związane były głównie (z wyjątkiem ołowiu) we frakcji organiczno-siarczkowej osadów. Ołów występował w związkach praktycznie nierozpuszczalnych (frakcja pozostałościowa). Duże zawartości cynku stwierdzono we frakcji tlenków żelaza i manganu, natomiast niklu we frakcji wymiennie-węglanowej. Występowanie znacznych ilości niklu w tej mobilnej frakcji oznacza, że z badanych osadów na skutek zmiany warunków zewnętrznych, takich jak: równowaga w układzie sorpcja - desorpcja czy obniżenie się wartości pH, może nastąpić uwalnianie niklu do środowiska gruntowo-wodnego.

PRACĘ WYKONANO W RAMACH BS-PB-402-301/2011

LITERATURA

1. Alonso Alvarez, E., Callejon Mochon, M., Jimenez Sanchez, J.C., Ternero Rodriguez, M.; 2002. Heavy metal extractable forms in sewage sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* 47, pp. 765-775.
2. ALONSO ALVARES, E.; VILLAR, P.; SANTOS, A.; APARICIO, I.; 2006. Fractionation of heavy metals in sludge from anaerobic wastewater stabilization ponds in southern Spain. *Waste Management* 26, pp. 1270-1276.
3. BARAŁKIEWICZ, D.; BULSKA, E. i inni; 2009. Specjacja chemiczna – Problemy i możliwości. Wyd. Malamut, Warszawa.

4. DAI, J.; CHEN, L.; ZHAO, J.; MA, N.; 2006. Characteristic of sewage sludge and distribution of heavy metal in plants with amendment of sewage sludge. *Journal of Environmental Sciences* 18, pp. 1094-1100.
5. FUENTES, A., LLORENS M., SAEZ J., AGUILAR M.I., ORTUNO J.F., MESEGUER V.F.; 2008. Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals. *Bioresource Technology* 99, pp. 517-525.
6. GAWDZIK, J.; LATOSIŃSKA, J.; 2010. Ocena mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Jędrzejowie. *Ekologia i Technika* 18, s. 48-53.
7. HANAY, O.; HASAR, H.; KOCER, N.N.; ASLAN, S.; 2008. Evaluation for agricultural usage with speciation of heavy metals in a municipal sewage sludge. *Bulletin Environment Contamination and Toxicology* 81, pp. 42-46.
8. LASHEEN, M.R.; AMMAR, N.S.; 2009. Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment Plants, Greater Cairo, Egypt. *Journal of Hazardous Materials* 164, pp. 740-749.
9. NAGAJYOTI, P.C.; LEE, K.D.; SREEKANTH, T.V.M.; 2010. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters* 8, pp. 199-216.
10. RAURET, G.; LOPEZ-SANCHEZ, J.F.; SAHUQUILLO, A.; BARAHONA, E.; LACHICA, M.; URE, A.M. i inni; 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring* 2, pp. 228-233.
11. ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ŚRODOWISKA z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych; poz, 257.
12. SOLIS, G.J.; ALONSO, E.; RIESCO, P.; 2002. Distribution of metal extractable fractions during anaerobic sludge treatment in southern Spain WWTPs. *Water, Air and Soil Pollution* 140, pp. 139-156.
13. ŚWIETLIK, R.; TROJANOWSKA, M.; 2008. Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* 9, s. 29-36.
14. WALTER, I.; MARTINEZ, F.; CALA, V.; 2006. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environmental Pollution* 139, pp. 507-514.
15. WILK M.; GWOREK, B.; 2009. Metale ciężkie w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 39, s. 40-59.

FRACTIONATION OF HEAVY METALS IN SEWAGE SLUDGE AFTER DIGESTION

S u m m a r y

The speciation analysis of heavy metals in biochemically stabilized sewage sludge gives information important for determination of the rate at which heavy metals pass into soil solution and also, as a consequence, their uptake by plants. This information is especially important when considering agricultural usage of sludge. Literature data indicate that in sewage sludge after methane digestion heavy metals can occur in different forms, which determine their bioavailability. It was demonstrated that in sludge metals are mainly bound to organic-sulfide fraction. Zinc was also present in significant amounts in hydrated iron and manganese oxide fraction, nickel in exchangeable-carbonate fraction, whereas lead in residue fraction.

Key words: heavy metals, fractionation, mobility, sewage sludge, digestion