

Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni MBR i analiza ryzyka przyrodniczego ich wykorzystania

Mobility of Heavy Metals in Sewage Sludge from MBR Wastewater Treatment Plants and the Ecological Risk Analysis of Their Environmental Utilization

Robert Kowalik, Agata Janaszek*

Słowa kluczowe: membrana, osad ściekowy, MBR, technologia membranowa, oczyszczanie ścieków, nawozy

Streszczenie

Technologia membranowa w oczyszczaniu ścieków jest uważana za najlepszą dostępną metodę. Jednak wysoka wydajność oczyszczania ścieków powoduje wzrost zanieczyszczeń w osadach ściekowych, będących produktem ubocznym procesów oczyszczania ścieków. Osady ściekowe mają właściwości glebotwórcze i nawozowe. Najlepszą metodą zagospodarowania osadów ściekowych jest wykorzystanie ich jako nawozu. Jednak głównym kryterium możliwości ich wykorzystania jako nawozów jest zawartość metali ciężkich i jaj pasożytów. W niniejszym badaniu porównano zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych z trzech różnych oczyszczalni ścieków przed i po modernizacji do technologii MBR. Przeprowadzono analizę specjacyjną metali i obliczono wskaźniki ryzyka, w celu oszacowania rzeczywistego ryzyka zanieczyszczenia, związanego z wykorzystaniem osadów ściekowych jako nawozów. Głównym problemem badawczym artykułu jest odpowiedź na pytanie: czy podwyższona zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni MBR może rzeczywiście powodować ryzyko skażenia środowiska?

Keywords: membrane, sludge, MBR, membrane technology, wastewater treatment, fertilizers

Abstract

Membrane technology in wastewater treatment is considered the best method available. However, the high efficiency of wastewater treatment results in increased contaminants in sewage sludge, a byproduct of wastewater treatment processes. Sewage sludge with have soil-forming and fertilizing properties. The best method of managing sludge is to use it as fertilizer. However, the main criterion for the possibility of using them as fertilizers is determined by the content of heavy metals and parasite eggs. This study compared the heavy metal content of sludge from three different wastewater treatment plants before and after upgrading to MBR technology. A speciation analysis of the metals was performed, and risk indicators were calculated to estimate the actual risk of contamination from the use of sewage sludge as fertilizers. The main research problem of the paper is to answer the question: whether the elevated heavy metal content of sludge from MBR treatment plants can indeed cause a risk of environmental contamination.

1. WSTĘP

Wprowadzenie coraz bardziej rygorystycznych wymagań, dotyczących jakości oczyszczanych ścieków odprowadzanych do rzek, wymusza zastosowanie nowych rozwiązań technologicznych, w celu osiągnięcia większej efektywności oczyszczania ścieków niż w systemach konwencjonalnych. W ostatnich latach nastąpił spadek kosztów kapitałowych membran, co zaowocowało wzrostem liczby sprzedanych jednostek [4,10]. Współczesne systemy oczyszczania ścieków i wody muszą spełniać coraz wyższe wymagania ekologiczne i technologiczne.

W szczególności poszukuje się odzyskiwania i ponownego wykorzystania wartościowych składników i surowców. Jednym z elementów przemysłowych oczyszczalni ścieków są systemy membranowe [1,14,16]. Technologia membranowa w oczyszczaniu ścieków jest obecnie uznawana za BAT (*Best Available Technology*), czyli najlep-

szą dostępną technologię. Technologia MBR jest często uważana za Technologię BAT w oczyszczalniach ścieków, zwłaszcza w przypadku oczyszczalni ścieków, które mają wyższe wymagania dotyczące jakości oczyszczenia i spełniania norm środowiskowych. Są to m.in. :

- **Oczyszczalnie ścieków komunalnych**

Technologia MBR jest często preferowana w oczyszczalniach komunalnych, które obsługują większą liczbę ludzi lub obszary o dużej gęstości zaludnienia, ponieważ pozwala na uzyskanie wyższej jakości oczyszczenia ścieków.

- **Oczyszczalnie ścieków przemysłowych**

W przypadku oczyszczalni ścieków przemysłowych, które muszą spełniać rygorystyczne normy emisji i pozbywać się toksycznych zanieczyszczeń, technologia MBR jest często uważana za BAT, ze względu na jej zdolność do skutecznego usuwania zanieczyszczeń z odprowadzanych ścieków.

* Robert Kowalik, Agata Janaszek, Kielce University of Technology, Faculty of Environmental, Geomatic and Energy Engineering, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, email: rkowalik@tu.kielce.pl (R.Kowalik), ajanaszek@tu.kielce.pl (A.Janaszek)

- **Oczyszczalnie ścieków w obszarach o szczególnie wrażliwym środowisku**

Tam gdzie istnieje potrzeba ochrony środowiska naturalnego, technologia MBR może być uważana za BAT, ze względu na jej zdolność do wysoce efektywnego oczyszczania wody, co minimalizuje wpływ na ekosystemy wodne [2,3,11].

Celem przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych jest odzyskanie ich cennych właściwości agronomicznych oraz potencjału nawozowego. Jednak wprowadzenie osadów ściekowych do gleby powinno być zgodne z ogólnymi zasadami nawożenia, przy jednoczesnym poszanowaniu środowiska. Ryzyko związane z wykorzystaniem osadów ściekowych w środowisku wiąże się głównie z wprowadzeniem dodatkowych zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w ich składzie. Dlatego decyzja o przyrodniczym wykorzystaniu osadów musi być poprzedzona dokładną analizą osadu oraz miejsca jego potencjalnego zastosowania [5,14,17].

Osady ściekowe mogą być stosowane w glebie jedynie wtedy, gdy spełniają określone wymagania zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. ,dotyczącym komunalnych osadów ściekowych [20,21]. Te wymagania mają na celu zagwarantowanie bezpiecznego wykorzystania osadów dla środowiska i zdrowia ludzkiego. Wybór sposobu wykorzystania osadów zależy m. in. od ich składu chemicznego, zwłaszcza zawartości metali ciężkich [12,22,29].

Jednak ustalenie jedynie średniego stężenia pierwiastków śladowych nie wystarcza do dokładnej analizy potencjalnych zagrożeń, związanych z przyrodniczym wykorzystaniem osadów ściekowych. Metale ciężkie mogą przenikać między warstwami gleby, dostawać się do wód gruntowych i powierzchniowych, a w konsekwencji trafiać do roślin, które przez spożycie stanowią źródło tych związków dla ludzi [12]. Mobilność metali ciężkich zależy od ich chemicznych form obecnych w środowisku [14,19]

2. Membrany w oczyszczaniu ścieków

Technologia membranowa w oczyszczaniu ścieków stanowi usprawnienie popularnej metody osadu czynnego. Wykorzystuje ona komorę osadu czynnego, która została połączona z modulem ultrafiltracji membranowej, odpowiadającym osadnikowi wtórnemu i oddziela zawieszinę biomasy od biologicznie oczyszczonych ścieków, oraz komorę biologiczną, do której powraca skoncentrowana biomasa [9,13,15]. Reaktory membranowe stanowią udoskonalenie metody osadu czynnego. Główna różnica polega na tym, że w klasycznej metodzie osadu czynnego występują osadniki wtórne, które zastępuje się systemem mikroporowatych membran filtracyjnych, umieszczonych bezpośrednio w napowietrzanej komorze osadu czynnego lub jako urządzenie występujące w oddzielnym zbiorniku [8,18,27]. Bioreaktory membranowe (MBR) są połączeniem ciśnieniowych technik membranowych UF (ultrafiltracja) lub MF (mikrofiltracja) z biologiczną metodą oczyszczania, taką jak osad czynny. Istnieją dwie konfiguracje technologii MBR.

W pierwszej z nich moduł membranowy jest zanurzony w reaktorze biologicznym (membrana połączona z reaktorem – w tej sytuacji osad czynny pozostaje w reaktorze, a permeat wypływa na zewnątrz). W drugim przypadku moduł membranowy jest oddzielony od reaktora (oprócz permeatu występuje retentat, który jest zawracany do reaktora) [25,26]. Membrana zasadniczo stanowi barierę dla bakterii, wirusów i pierwotniaków, stąd jej nieocenione zastosowanie w dezynfekcji zarówno ścieków, jak i wody [28,30]. Efektem działania reaktorów membranowych jest oddzielenie osadu czynnego od oczyszczonych ścieków.

W wyniku nieprzepuszczalności niektórych związków przez membrany, na membranie tworzy się osad czynny, który przyczynia się do usuwania zanieczyszczeń. Dlatego też obserwuje się zmniejszenie wartości ChZT i BZT5, zgodnie z danymi literaturowymi redukcja wartości wskaźników ChZT, BZT5 zawiesiny ogólnej, (zawiesiny lotnej) i zżemnienia wynosiły odpowiednio 82%, 89%, 98%, 99% i 98% [18,31]. Z drugiej strony, w wyniku zatrzymania związków wielkocząsteczkowych

przez membranę i wydłużenia czasu przebywania osadu czynnego w reaktorze, pojawia się możliwość usuwania pestycydów, farmaceutyków i substancji hormonalnych (są to mikrozanieczyszczenia trudne do biodegradacji) [9,13,16]. Struktura membran w reaktorze MBR składa się głównie z włókien kapilarnych o średnicy porów 0,03-0,04µm. Jako pojedyncze elementy tworzą one wiązki, które po zanurzeniu

w osadzie czynnym kształtują moduł. Filtracja odbywa się od zewnątrz do wewnątrz rury, dzięki podciśnieniu wytworzonym przez pompę filtratu. Regularne czyszczenie chemiczne, a także napowietrzanie lub płukanie wsteczne permeatem to automatyczne procedury, mające na celu ochronę membran przed niepotrzebnym zatykaniem, które mogłyby spowodować złą pracę całego reaktora [10,16,28].

3. Materiały i metody

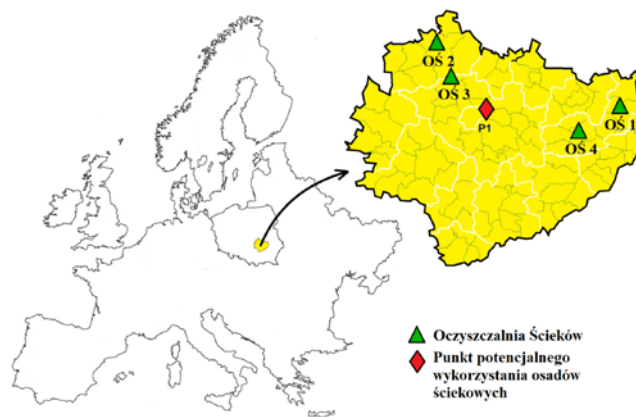
Próbki osadów zostały pobrane cyklicznie z oczyszczalni komunalnej ścieków, działającej w technologii bioreaktora membranowego (MBR). Oczyszczalnia ścieków znajduje się w województwie świętokrzyskim, w centralnej Polsce. Oczyszczalnia ścieków została zmodernizowana i przekształcona na technologię MBR, w celu uzyskania lepszych wyników oczyszczania ścieków. Wykorzystana technologia membranowa ma zapewnić zgodność również w zakresie oczyszczania fosforu i azotu. Jest to bardzo istotne ze względu na położenie oczyszczalni ścieków, która znajduje się w Obszarze Chronionego Krajobrazu Świętokrzyskiego, w bezpośrednim sąsiedztwie Świętokrzyskiego Parku Narodowego. Odbiorcą oczyszczonych ścieków jest rowek melioracyjny, wpływający do rzeki Grabowej, a następnie zasilający zbiornik wodny używany jako kąpielisko. Technologia MBR (membranowa) zapewni odpowiednią jakość wody, co jest istotne dla korzystających z kąpieliska.

W tab. 1 przedstawiono oczyszczalnie ścieków, z których pobrano próbki osadów przed modernizacją, gdy działały w technologii osadu czynnego, oraz po modernizacji na technologię membranową. Jako punkt pomiaru zawartości metali ciężkich w glebach przyjęto miejscowość Masłów, znajdującą się w pobliżu wszystkich oczyszczalni ścieków. Zawartość metali ciężkich w glebach punktów pomiaru została zbadana i udokumentowana przez Monitoring Chemii Gleb w Polsce [7] (rys.1).

Tabela 1. Charakterystyka oczyszczalni ścieków (przed i po modernizacji)

Table 1. Characteristics of wastewater treatment plants (before and after modernization)

Oczyszczalnia	Oczyszczalnia A		Oczyszczalnia B		Oczyszczalnia C	
Lokalizacja	Święta Katarzyna		Pawłów		Kunów	
RLM (Równoważna liczba mieszkańców)	Przed modernizacją	Po modernizacji na MBR	Przed modernizacją	Po modernizacji na MBR	Przed modernizacją	Po modernizacji na MBR
	1256	2605	2235	3 863	5120	6687



Rys. 1. Lokalizacja oczyszczalni ścieków (opracowanie własne)

Fig. 1. Location of wastewater treatment plants (own research)

3.1 Specjacja metali ciężkich

Analizę osadu przeprowadzono dla czterech różnych niezależnych próbek, dla każdej oczyszczalni. Badania wykonano zgodnie z normami PN-EN 12880:2004 i PN-EN 12879:2004. Specjacje metali ciężkich przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru emisyjnego Perkin Elmer Optima 8000.

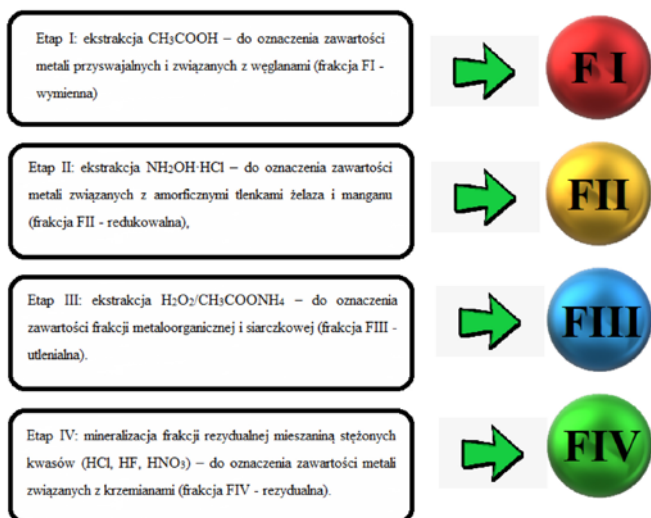
3.2. Mobilność metali ciężkich

Formy chemiczne metali obecnych w osadach ściekowych można zidentyfikować za pomocą ekstrakcji sekwencyjnej lub specjacji opartej na frakcjonowaniu związków. Zastosowanie tej procedury analitycznej zapewnia rozdzielanie badanego materiału na frakcje, charakteryzujące się różnym stopniem mobilności [5,14]. Obecnie stosowane są różne odmiany ekstrakcji sekwencyjnej, ale wszystkie opierają się na powtarzalnym procesie ługowania form metali, przy użyciu odczynników chemicznych o rosnącej agresywności. Badany osad, po rozpuszczeniu w zastosowanym eluencie, jest odwirowywany w celu oddzielenia fazy stałej próbki od roztworu z zaadsorbowanymi metalami ciężkimi, a następnie wymywany przez inny ekstraktor, aż do określenia wszystkich badanych frakcji mobilności. Faza ciekła, z poszczególnymi formami pierwiastków śladowych, jest następnie poddawana analizie ilościowej. Metody analizy sekwencyjnej zasadniczo różnią się liczbą ekstrahowanych frakcji metali i stosowanymi odczynnikami. Zdolność poszczególnych eluentów do wymywania metali zależy od ich formy i reaktywności danego roztworu ekstrakcyjnego [17,22].

W badaniach przeprowadzonych na osadach ściekowych zastosowano metodę BCR.

W metodzie BCR podczas analizy można wyróżnić cztery frakcje metali ciężkich: jonowymiennie (węglanowe), związane z tlenkami żelaza i manganu z tlenkami żelaza (redukowalne), związane z materią organiczną (utleniaalne) oraz pozostałości [5,14].

Schemat procedury BCR przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat procedury BCR (opracowanie własne)
Fig. 2. A scheme of the BCR procedure (own research)

3.3. Wskaźniki ryzyka akumulacji metali ciężkich

Risk Assessment Code (RAC) to metoda wykorzystująca zawartość metali ciężkich w najbardziej mobilnej frakcji I oraz całkowitą zawartość metali w celu określenia ryzyka skażenia środowiska [6,23,24]. Ponieważ wymienna frakcja pierwsza jest uważana za najbardziej mobilną, jest ona uważana za jedyne źródło metali dostających się do gleby we wskaźniku RAC. RAC został wprowadzony przez Perina

i współautorów w 1985 roku [24] jako procentowy stosunek pierwszej frakcji do całkowitej zawartości metali. Ustalono pięć kategorii ryzyka dla wartości od 1 do 50%, które przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Klasyfikacja RAC i wartość δ [6,24]
Table 2. Classification of RAC and δ value [6,24]

RAC	Poziom zanieczyszczenia	δ
<1	Brak	1.0
1÷10	Niskie	1.0
11÷30	Średnie	1.2
31÷50	Wysokie	1.4
>50	Bardzo wysokie	1.6

Potential environmental risk indicator (PERI)

Indeks PERI został sformułowany w 1980 r. przez Hakansona [6]. Służy on do oceny ryzyka zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. Jest to jeden z najczęściej stosowanych przez naukowców i badaczy wskaźników do analizy ryzyka zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego. Jego główną zaletą jest wykorzystanie wyszczególnionego stopnia toksyczności dla poszczególnych metali, jednak nie uwzględnia on ich mobilności. Wskaźnik ten opisują następujące wzory [6]:

$$C_f^i = \frac{c_D^i}{c_R^i} \quad (3)$$

gdzie:

C_f^i – współczynnik zanieczyszczenia,

C_D^i – stężenie metali ciężkich w osadach ściekowych, mg/kg s.m.,

C_R^i – przedprzemysłowe stężenie metali ciężkich w glebie, mg/kg s.m.

$$E_r^i = T_r^i \cdot C_f^i \quad (4)$$

gdzie:

E_r^i – wskaźnik potencjalnego zagrożenia ekologicznego i-tego pierwiastka z grupy metali ciężkich,

T_r^i – współczynnik toksyczności i-tego pierwiastka z grupy metali ciężkich,

W oparciu o podejście Hakansona [6] współczynniki toksyczności dla Pb, Cu, Cd i Zn wynoszą odpowiednio 5, 5, 30 i 1.

Klasyfikacja ryzyka została podzielona na kategorie pod względem ER i jest zestawiona w tab. 3.

Tabela 3. Klasyfikacja wskaźników ER [6]
Table 3. ER indicator classification [6]

E_r^i	Poziom ryzyka
<40	Niskie
40–80	Średnie
80–320	Wysokie
>320	Bardzo wysokie

Modified index of potential ecological risk (MRI)

Chociaż indeks RAC, który uwzględniał frakcję mobilną, nie był doskonały i został ulepszony przez Zhu i współautorów [38] w 2012 r. Przedstawiono zmodyfikowany wskaźnik potencjału, zależny od wartości RAC i δ . Wzór do obliczania MRI przedstawiono poniżej [32,33]:

$$\Omega = \text{RAC} \cdot \delta + B \quad (5)$$

Where:

Ω – zmodyfikowany wskaźnik stężenia metali ciężkich,

δ – indeks toksyczności odpowiadający różnym proporcjom frakcji wymiennej i węglanowej,

B – wartość RAC – 1

The classification of risk has been categorized in terms of MRI and is tabulated in Table 3.

Tabela 4. Klasyfikacja wskaźnika MRI [3]

Table 4. MRI indicator classification [3]

MRI	Poziom zanieczyszczenia
<1	Brak zanieczyszczeń
1÷20	Niskie zanieczyszczenie
21÷60	Umiarkowane zanieczyszczenie
61÷100	Wysokie zanieczyszczenie
>100	Bardzo duże zanieczyszczenie

Metal mobility risk factor (MRF)

Biorąc pod uwagę mobilność metali ciężkich, można zauważyć, że tylko frakcja IV jest całkowicie stabilna i nie migruje do środowiska glebowego i wodnego. Frakcja ulegająca redukcji i utlenianiu może w pewnym stopniu i w odpowiednich warunkach środowiskowych stać się mobilna i migrować do gleby, stwarzając zagrożenie ekologiczne. Biorąc pod uwagę powyższe informacje, zasadne jest wprowadzenie wskaźnika uwzględniającego pierwsze trzy frakcje mobilności, jednak w odpowiedniej skali wagowej. W ramach niniejszej pracy zaproponowano zastosowanie następującego wzoru:

$$MRF = 1 \cdot \%F1 + 0,7 \cdot \%F2 + 0,2 \cdot \%F3 \quad (6)$$

gdzie: %F(X) – procentowa zawartość danej frakcji w stosunku do całkowitej sumy zawartości.

Klasyfikacja wyników MRF jest następująca: $0 < MRF \leq 0,35$ – niskie ryzyko; $0,35 < MRF \leq 0,6$ – średnie ryzyko; $0,6 < MRF \leq 0,8$ – wysokie ryzyko; $0,8 < MRF$ – bardzo wysokie ryzyko.

Tabela 5. Specjacja chemiczna metali ciężkich w osadach ściekowych, mg/kg s.m. (zawartość metali ciężkich z odchyleniem standardowym obliczona dla 4 próbek przy użyciu testów statystycznych Grubbsa)

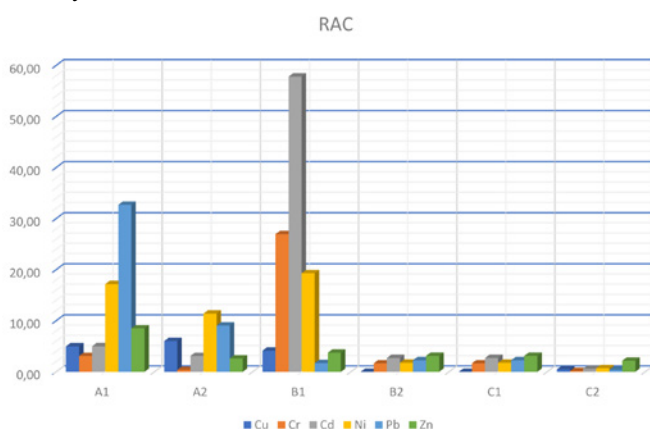
Table 5. Chemical speciation of heavy metal in sewage sludge, mg/kg d.m. (heavy metal content with standard deviation calculated for 4 samples using Grubbs' statistical tests)

Frakcja	Metale ciężkie [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Oczyszczalnia ścieków						
Osad ściekowy z OŚ Święta Katarzyna–A1 (przed modernizacją)						
Frakcja I	5.21±0.1	0.9±0.1	0.1±0.1	4.5±0.2	5.2±0.2	62.2±1.0
Frakcja II	2.45±0.1	1.0±0.1	0.1±0.1	0.2±0.1	0.4±0.1	123.5±0.6
Frakcja III	82.7±0.9	10.8±0.9	1.1±0.1	3.2±0.1	3.2±0.1	432.1±5.8
Frakcja IV	14.1±0.1	16.4±2.8	0.7±0.1	18.3±0.3	7.1±0.2	111.4±1.5
ΣFI...IV	104.46±0.9	29.1±2.9	2±0.2	26.2±0.6	15.90±0.05	729.2±10.1
Osad ściekowy z OŚ Święta Katarzyna –A2 (po modernizacji na MBR)						
Frakcja I	7.53±0.1	0.37±0.1	1.19±0.1	4.59±0.2	7.97±0.2	26.2±1.2
Frakcja II	0.44±0.1	0.21±0.1	0.24±0.1	0.31±0.5	0.83±0.1	8.45±0.8
Frakcja III	101.92±0.9	17.8±0.9	3.48±0.1	10.35±0.1	17.05±0.3	795.87±9.8
Frakcja IV	15.14±0.1	82.18±2.8	33.55±0.2	25.03±0.3	62.15±0.3	176.14±2.0
ΣFI...IV	125.03±0.9	100.56±2.9	38.46±0.2	40.28±0.6	88.00±0.05	1006.66±10.1
Osad ściekowy z OŚ Pawłów–B1 (przed modernizacją)						
Frakcja I	3.3±0.1	3.1±0.1	3.7±0.1	1.1±0.1	1.0±0.2	11.5±9.3
Frakcja II	6.8±0.1	3.2±0.2	0.9±0.1	0.3±0.2	0.1±0.2	19.7±9.1
Frakcja III	67.4±0.6	1.5±0.1	1.5±0.1	1.4±0.2	2.3±0.2	143.4±9.8
Frakcja IV	2.3±0.1	3.7±0.4	0.3±0.1	2.9±0.2	55.2 ±4.5	131.5±7.1
ΣFI...IV	79.8±0.6	11.5±1.0	6.4±0.5	5.7±0.6	58.6±5.5	306.1±13.8
Osad ściekowy z OŚ Pawłów –B2 (po modernizacji na MBR)						
Frakcja I	5.49±0.1	0.44±0.1	2.19±0.1	1.91±0.2	1.2±0.1	8.04±3.3
Frakcja II	14.38±0.1	0.13±0.1	0.28±0.1	1.15±0.1	0.01±0.2	10.38±9.1
Frakcja III	125.79±0.3	7.88±0.3	1.8±0.1	5.04±0.2	7.1±0.1	96.01±7.1
Frakcja IV	109.45±0.1	11.85±0.4	5.26±0.1	16.22±0.3	153.52±3.3	108.55±9.1
ΣFI...IV	255.11±0.6	20.30±2.6	9.53±0.4	24.32±0.6	161.83±9.3	222.98±15.1
Osad ściekowy z OŚ Kunów–C1 (przed modernizacją)						
Frakcja I	0.0±0.1	1.34± 0.2	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.2	1.5 ± 0.2	59.9 ± 9.0
Frakcja II	1.3±0.1	1.2 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.0 ± 0.1	47.3 ± 9.5
Frakcja III	156.6 ± 0.9	19.4 ± 1.6	3.7 ± 0.1	6.1 ± 0.5	16.2 ± 0.3	1219 ± 15
Frakcja IV	66.5 ± 0.4	59.1 ± 2.3	3.0 ± 0.1	9.7 ± 0.6	48.4 ± 9.1	593.2 ± 8.4
ΣFI...IV	224.4±0.9	81.04±2.9	7.4±0.2	17±0.8	66.1±3.8	1919.4±21,6
Osad ściekowy z OŚ Kunów –C2 (po modernizacji na MBR)						
Frakcja I	2.72±0.1	0.16±0.1	0.07±0.1	0.76±0.5	0.4±0.1	53.93±1.1
Frakcja II	7.39±0.6	0.09±0.1	0.00±0.1	0.54±0.5	0.00±0.2	29.13±1.2
Frakcja III	298.64±0.9	18.89±0.9	2.04±0.2	30.64±0.1	12.57±0.2	1544.97±15
Frakcja IV	255.62±0.2	79.71±2.7	9.88±0.1	75.60±0.1	91.60±1.3	835.44±4.2
ΣFI...IV	564.36±0.4	98.84±2.8	11.99±0.2	107.53±0.7	104.57±0.3	2463.46±15.6

3. Wyniki

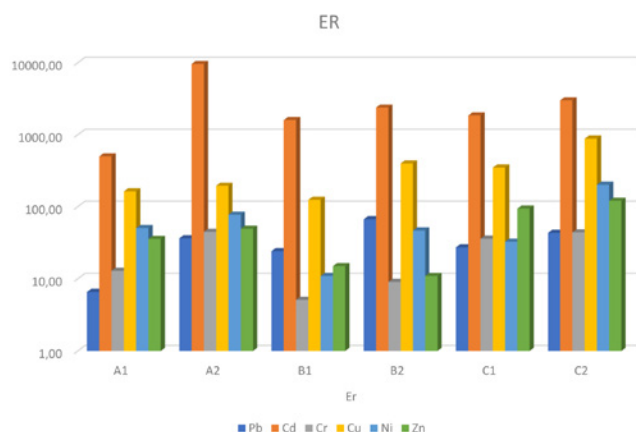
W tab. 5 przedstawiono wyniki analizy specyjacyjnej metali ciężkich w osadach ściekowych. Jak widać, z wyjątkiem kadmu, dla oczyszczalni ścieków B (przed modernizacją do MBR), spełniły one wszystkie kryteria, dotyczące maksymalnej zawartości metali ciężkich w osadach przeznaczonych do celów przyrodniczych, rolniczych lub rekultywacyjnych. Co istotne, najwyższą zawartość metali ciężkich zaobserwowano dla frakcji resztkowej, zwłaszcza dla osadów z technologii MBR. Frakcja wymienna była na niskim poziomie i wykazywała bardzo podobne wartości stężenia dla osadów zebranych z oczyszczalni przed i po modernizacji.

Pierwszym analizowanym wskaźnikiem był kod oceny ryzyka RAC. Uwzględniał on stosunek zawartości metalu w pierwszej frakcji do całkowitej zawartości metalu. W większości przypadków wskaźnik RAC nie wykazuje wysokiego ryzyka. Jak widać na rys. 3, w każdym przypadku wartości wskaźnika RAC dla danej oczyszczalni były wyższe przed modernizacją do technologii MBR, pomimo faktu, że całkowita zawartość metali ciężkich wzrosła, co można wytłumaczyć faktem, że zwiększona zawartość metali była głównie we frakcjach stabilnych.



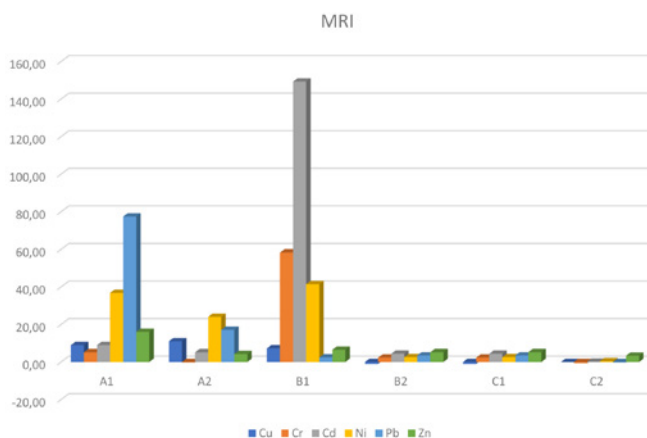
Rys. 3. Wartość wskaźnika RAC metali ciężkich w osadach ściekowych
Fig 3. Value of RAC Indicator of heavy metals in sewage sludge

Wskaźnik PERI okazał się krytyczny dla analizowanych osadów, zwłaszcza dla kadmu. Okazał się on wysoce toksyczny we wszystkich analizowanych próbkach, niezależnie od technologii. Może to wyjaśniać fakt, że przypisano mu wysoki wskaźnik toksyczności (rys 4). Wynika to z faktu, że sam wskaźnik Er analizuje jedynie całkowitą zawartość metali w osadzie i porównuje ją z zawartością w podłożu geologicznym. Jest to dość surowy wskaźnik, głównie ze względu na fakt, że niektóre z tych metali nie mają tendencji do migracji.



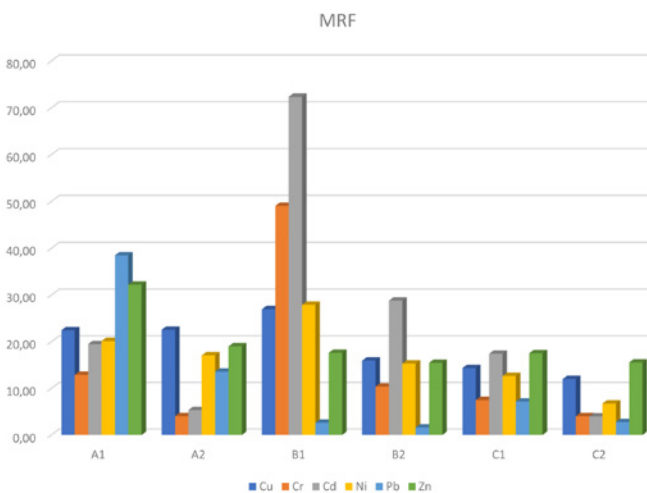
Rys. 4. Wartość wskaźnika Er metali ciężkich w osadach ściekowych
Fig 4. Value of Er Indicator of heavy metals in sewage sludge

Analizując wskaźnik MRI, który jest modyfikacją wskaźnika RAC, można zauważyć, że dał on bardzo podobne wyniki jak wskaźnik RAC, co wynika z faktu, że tylko kadm dla osadu z oczyszczalni B1 i ołów dla oczyszczalni A1 wykazywały podwyższone wartości (rys. 5).



Rys. 5. Wartość wskaźnika MRI metali ciężkich w osadach ściekowych
Fig 5. Value of MRI Indicator of heavy metals in sewage sludge

Indeks MRF nie odnosi się do wartości całkowitej zawartości danego metalu ciężkiego, a jedynie do procentowej zawartości we frakcjach mobilnych, indeks w przejrzysty sposób ilustruje tendencję metali do bycia mobilnymi w glebie i ryzyko ich migracji. Jak widać na rys. 6, osady ściekowe pobrane z oczyszczalni ścieków, przed ich modernizacją do technologii membranowej, miały wyższe ryzyko, pomimo wzrostu całkowitej zawartości metali. W związku z tym można stwierdzić, że ilość metali ciężkich wzrasta w technologiach membranowych, jednak mają one tendencję do występowania w stabilnych frakcjach, które nie mogą migrować do środowiska wodnego gleby.



Rys. 6. Wartość wskaźnika MRF metali ciężkich w osadach ściekowych
Fig 6. Value of MRF Indicator of heavy metals in sewage sludge

4. Wnioski

W badaniu zbadano osady ściekowe z trzech komunalnych oczyszczalni ścieków w regionie świętokrzyskim w Polsce. Oczyszczalnie ścieków zostały zmodernizowane do technologii MBR, Osady ściekowe we wszystkich przypadkach zawierały znacznie większą ilość metali ciężkich, w porównaniu z zawartością przed modernizacją. Zgodnie z postanowieniem Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r., zawartość kadmu w osadach pochodzących z oczyszczalni ścieków A, pierwotnie spełniała wartości dopuszczalne przewidziane dla ich

rolniczego zastosowania. Jednakże, po przeprowadzonej modernizacji, w trakcie której zastosowano technologię MBR obecne wytyczne podyktowane przez rozporządzenie nie są już spełnione. Modernizacja oczyszczalni może wprowadzić różne technologiczne ulepszenia, które mają na celu zwiększenie efektywności procesu oczyszczania, ale jednocześnie mogą wpłynąć na skład chemiczny osadów. Modernizacja oczyszczalni ścieków z technologii osadu czynnego na technologię MBR, może wiązać się z większą zawartością metali ciężkich w osadach ściekowych z kilku powodów:

- **Wydajniejsza separacja**

Technologia MBR umożliwi efektywniejszą separację osadów od oczyszczanych ścieków niż tradycyjna technologia osadu czynnego. To oznacza, że większa ilość osadów jest usuwana i zbierana w procesie oczyszczania, co może zwiększyć ilość osadu zawierającego metale ciężkie.

- **Kondycjonowanie membran**

W oczyszczalniach MBR, procesy kondycjonowania membran mogą być używane do utrzymania ich skuteczności. Często stosuje się substancje chemiczne, takie jak kwas cytrynowy lub kwasy huminowe, które mogą wprowadzać metale ciężkie do osadu w wyniku reakcji chemicznych.

- **Akumulacja w systemie**

W przypadku dłuższego okresu eksploatacji oczyszczalni MBR, metale ciężkie mogą się akumulować w systemie, zwłaszcza jeśli nie ma odpowiednich procesów usuwania metali ciężkich.

Zwiększona ilość metali ciężkich w osadach ściekowych niekoniecznie musi dyskwalifikować osady, ze względu na ich przyrodnicze wykorzystanie. Istotne jest rozróżnienie między ilością metali ciężkich w osadach a ich mobilnością, która jest kluczowym czynnikiem decydującym o potencjalnym ryzyku dla środowiska i zdrowia publicznego. Metale ciężkie mogą występować w różnych formach chemicznych, które wpływają na ich zdolność do przenikania przez glebę, docierania do wód gruntowych i powierzchniowych, a następnie do roślin i organizmów żywych. Istnieją mniej mobilne formy metali ciężkich, które są mniej szkodliwe, oraz bardziej mobilne formy, które mogą być bardziej ryzykowne. Kluczowym czynnikiem jest zrozumienie mobilności tych metali i skoncentrowanie się na minimalizowaniu potencjalnych szkód dla ekosystemów i zdrowia ludzi.

LITERATURA

- [1] Al-Khafaji S., Al-Rekabi W., Mawat M. 2022. "Apply Membrane Biological Reactor (MBR) in Industrial Wastewater Treatment" *A Mini Review. Eurasian J. Eng. Technol.* (7): 98–106.
- [2] Deng L., Guo W., Ngo H., Zhang J., Liang S., Xia S., Zhang Z., Li J. 2014. "A comparison study on membrane fouling in a sponge-submerged membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor". *Bioresour. Technol.* (165): 69–74.
- [3] Di Bella G., Di Trapani D. 2019. "A Brief Review on the Resistance-in-Series Model in Membrane Bioreactors (MBRs)". *Membranes* (9) 24.
- [4] Du X., Shi Y., Jegatheesan V., Ul-Haq I. 2020. "A Review on the Mechanism, Impacts and Control Methods of Membrane Fouling in MBR System". *Membranes* (10) 24.
- [5] Gawdzik J. 2012. "Mobility of heavy metals in sewage sludge on the example of a selected sewage treatment plant". *Eng. Environ. Prot.* (15): 5–15.
- [6] Hakanson L. 1980. "An ecological risk index for aquatic pollution control. A sedimentological approach". *Water Res.* (14): 975–1101.
- [7] <http://www.gios.gov.pl/pl/stan-srodowiska/monitoring-jakosci-gleby-i-ziemi> (dostęp czerwiec 2023).
- [8] Hu Y., Cheng H., Ji J., Li Y. 2020. "A Review of Anaerobic Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment with a Focus on Multi-component Biogas and Membrane Fouling Control. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* (6): 2641–2663.
- [9] Jalilnejad E., Sadehpour P., Ghasemzadeh K. 2020. "Advances in Membrane Bioreactor Technology". *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. Ceramic Membrane Bioreactors; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands:* 1–29.
- [10] Judd S., Judd C. 2011. "The MBR Book. Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment". *Second Edition, Elsevier.*
- [11] Judd S. 2017. "Membrane Technology Costs and Me". *Water Res.* (122): 1–9.
- [12] Karwowska B., Dąbrowska L. 2017. "Bioavailability of heavy metals in the municipal sewage sludge". *Ecological Chemistry And Engineering A* (24): 75–86.
- [13] Konieczny K., Ćwikła J., Szoltysek M. 2014. "Zastosowanie reaktora membranowego w procesach separacji w oczyszczalni ścieków". *Monografia PAN: Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. Warszawa-Gliwice* (119): 79–92.
- [14] Kowalik R., Latosińska J., Metryka-Telka M., Porowski R., Gawdzik J. 2021. "Comparison of the Possibilities of Environmental Usage of Sewage Sludge from Treatment Plants Operating with MBR and SBR Technology". *Membranes* (11) 722.
- [15] Krzeminski P., Leverette L., Malamis S., Katsou E. 2017. "Membrane Bioreactors—A Review on Recent Developments in Energy Reduction, Fouling Control, Novel Configurations, LCA and Market Prospects". *J. Membr. Sci.* (527): 207–227.
- [16] Ladewig B., Al-Shaeli M. 2017. "Fundamentals of Membrane Bioreactors". *Springer Nature Singapore Pte Ltd.: Singapore.*
- [17] Latosińska J., Kowalik R., Gawdzik J. 2021. "Risk assessment of soil contamination with heavy metals from municipal sewage sludge". *Applied Sciences* (11): 548–561.
- [18] Environment Federation. 2012. "Membrane Bioreactors: WEF Manual of Practice No. 36. 1st ed." *New York: McGraw-Hill Education.*
- [19] Metcalf and Eddy. 1991. "Wastewater Engineering Treatment: Treatment, Disposal and Reuse, 3rd ed." *McGraw-Hill: Singapore.*
- [20] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. *Dz.U.* 2008 nr 119 poz. 765.
- [21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych. *Dz.U.* 2015 poz. 257
- [22] Mizerna K., Król A. 2018. "Sequential extraction of heavy metals in mineral-organic composite." *Ecol Eng Environ Technol.* (19): 23–29.
- [23] Muller G. 1969. "Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River." *Geol Journal* (2): 109–118
- [24] Perin G., Craboledda L., Lucchese M., Cirillo R., Dotta L., Zanetta M., Oro A. 1985. "Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination." *In Heavy Metals in the Environment; Lakkas, T.D., Ed.; CEP Consultants: Edinburgh, Scotland* (2): 454–456.
- [25] Pervez, M., Balakrishnan M., Hasan, S., Choo, K., Zhao Y., Cai Y., Zarra T., Belgiojorno V., Naddeo V. 2020. "A Critical Review on Nanomaterials Membrane Bioreactor (NMS-MBR) for Wastewater Treatment." *npj Clean Water* (3) 43.
- [26] Rahman T., Roy H., Islam M., Tahmid M., Fariha A., Mazumder A., Tasnim N., Pervez M., Cai Y., Naddeo V. 2023. "The Advancement in Membrane Bioreactor (MBR) Technology toward Sustainable Industrial Wastewater Management." *Membranes* (13) 181.
- [27] Robles A., Ruano M., Ribes J., Seco A., Ferrer J. 2013. "A filtration model applied to submerged anaerobic MBRs (SANMBRs)". *J. Membr. Sci.* (444): 139–147
- [28] Shin C., Bae J. 2018. "Current status of the pilot-scale anaerobic membrane bioreactor treatments of domestic wastewaters: A critical review." *Bioresour. Technol.* (247): 1038–1046.
- [29] Tytła M., Widziewicz-Rzońca K., Kernert J., Bernaś Z., Słaby K. 2023. "First Comprehensive Analysis of Potential Ecological Risk and Factors Influencing Heavy Metals Binding in Sewage Sludge from WWTPs Using the Ultrasonic Disintegration Process" *Water* (15) 666.
- [30] Vaccari M., Abbà A., Bertanza G., Collivignarelli C. 2022. "An Evidence-Based Survey on Full-Scale Membrane Biological Reactors: Main Technical Features and Operational Aspects." *Appl. Sci.* (12) 6559.
- [31] Xiao K., Liang S., Wang X., Chen C., Huang X. 2019. "Current State and Challenges of Full-Scale Membrane Bioreactor Applications: A Critical Review." *Bioresour. Technol.* (271): 473–481.
- [32] Zhang J., Tian Y., Zhang J., Li N., Kong L., Yu M., Zuo W. 2017. "Distribution and risk assessment of heavy metals in sewage sludge after ozonation." *Environ. Sci. Pollut. Res.* (24): 5118–5125.
- [33] Zhu H., Yuan X., Zeng G., Jiang M., Chen Y., Liang Z., Zeng G., Jiang H. 2012. "Ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Xiawan Port based on modified potential ecological risk index." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (22): 1470–1477.