

Promotor: dr hab. Stanisław Wołkowicz, prof. instytutu
Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Manczarski

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr Paulina Kostrz-Sikora

Studium zawartości pierwiastków śladowych oraz ziem rzadkich w osadach ściekowych wybranych oczyszczalni ścieków w Polsce

Osady ściekowe są organiczno- mineralną fazą stałą powstającą w procesie oczyszczania ścieków. Szacuje się, że stanowią one około 1-2%, a nawet 3% ogólnej objętości ścieków dopływających do oczyszczalni i zawierają ponad połowę całego ładunku zanieczyszczeń w nich zawartego. Procesy przeróbki, stabilizacji, odwadniania i zagospodarowania osadów są istotnym elementem pracy oczyszczalni, ale jednocześnie następczą wielu problemów, a niewłaściwie i nieefektywnie prowadzona gospodarka osadowa może stanowić realne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi.

Dotychczas większość prac badawczych poświęconych osadom ściekowym koncentrowała się na badaniu ich wartości nawozowej (azotu, fosforu), rozpoznaniu składu materii organicznej, a także określeniu całkowitej zawartości metali ciężkich (w tym przede wszystkim kadmu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku, rtęci i chromu) oraz form ich występowania, które warunkują ich mobilność i biodostępność. Występowaniem innych pierwiastków śladowych oraz pierwiastków ziem rzadkich w osadach ściekowych praktycznie nie zajmowano się.

Podjęte w niniejszej pracy badania miały na celu przede wszystkim rozszerzenie wiadomości na temat występowania pierwiastków śladowych w osadach ściekowych, a także dostarczenie danych o występowaniu REE w osadach pochodzących ze zróżnicowanych – zarówno pod względem rodzajów oczyszczanych ścieków, jak i stosowanych procesów technologicznych – oczyszczalni ścieków. Cele szczegółowe obejmowały porównanie zróżnicowania zawartości pierwiastków śladowych oraz REE w osadach ściekowych wytwarzanych w instalacjach komunalnych i zakładowych, ocenę zanieczyszczenia osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi i REE na podstawie wartości ich wskaźników geoakumulacji I_{geo} , opracowanie normalizacji uzyskanych wyników REE względem skał osadowych oraz gleb i podglebia z obszaru Polski i omówienie wzbogacenia/zubożenia osadów ściekowych w tę grupę pierwiastków, a także określenie zależności (korelacji) między oznaczonymi pierwiastkami głównymi, śladowymi oraz REE w komunalnych i przemysłowych osadach ściekowych.

W badaniach wykorzystano 49 próbek osadów (11 z oczyszczalni ścieków przemysłowych oraz 38 z oczyszczalni ścieków komunalnych) pobranych w latach 2013-2014 podczas realizacji projektu *Zmienność składu fazowego i zawartości pierwiastków śladowych oraz ziem rzadkich w osadach ściekowych wybranych oczyszczalni ścieków* sfinansowanego ze środków przeznaczonych na działalność statutową PIG-PIB. Oznaczenia zawartości

pierwiastków głównych (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P i S) oraz pierwiastków śladowych (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V i Zn) wykonano metodą emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnej (ICP-OES). Rtęć badano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), a w przypadku próbek, dla których uzyskano wyniki poza zakresem pomiarowym metody, zastosowano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej w połączeniu z generowaniem zimnych par (CV-AAS). Ogólny węgiel organiczny (OWO) oznaczano metodą miareczkowania kulometrycznego, natomiast badania zawartości pierwiastków ziem rzadkich wykonano metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS).

W osadach z przemysłowych oczyszczalni ścieków najwyższymi przeciętnymi zawartościami wśród pierwiastków głównych charakteryzowały się wapń (mediana 15,84%) oraz ogólny węgiel organiczny (mediana 2,07%), najmniejsze wartości mediany odnotowano natomiast dla potasu (0,08%) i sodu (0,177%). W komunalnych osadach ściekowych najwyższe średnie wartości stężeń wykazywały ogólny węgiel organiczny (mediana 21,30%) oraz wapń (mediana 3,54%), podczas gdy najniższe wartości drugiego kwartyła stwierdzono dla sodu (0,093%) i potasu (0,23%).

Na podstawie analizy wyników zawartości pierwiastków śladowych stwierdzono, że osady pochodzące z przemysłowych oczyszczalni ścieków zawierały przeciętnie najwięcej manganu (mediana 1 112 mg/kg), cynku (mediana 466 mg/kg) i miedzi (mediana 225 mg/kg). Z kolei w badanych osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków najwyższe wartości mediany wykazywały cynk (829 mg/kg), mangan (284 mg/kg) oraz miedź (215 mg/kg).

Przeciętna zawartość sumy REE w osadach z przemysłowych oczyszczalni ścieków wynosiła 9,47 mg/kg, podczas gdy w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni komunalnych wartość średnia zawartości REE kształtowała się na poziomie 13,5 mg/kg (w obliczeniach nie uwzględniono pierwiastków, dla których odsetek wyników poniżej granicy oznaczalności wynosił co najmniej 50%). Mediana stężeń itru w osadach wytwarzanych w instalacjach zakładowych wynosiła 2,1 mg/kg, natomiast komunalne osady ściekowe zawierały ten pierwiastek przeciętnie w ilości 2,2 mg/kg.

Na podstawie obliczonych wartości współczynnika zmienności odchylenia ćwiartkowego stwierdzono, że osady z przemysłowych oczyszczalni ścieków charakteryzowały się znacznie większym zakresem zmienności występowania oznaczonych pierwiastków niż osady z instalacji komunalnych. Bardzo silne zróżnicowanie zawartości względem mediany w badanym zbiorze próbek osadów przemysłowych wykazywały żelazo, ogólny węgiel organiczny, arsen, kobalt, miedź, rtęć, mangan, molibden, nikiel, ołów, cyna, tytan, cynk, pierwiastki ziem rzadkich (z wyjątkiem ceru) oraz itr. W osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków dla żadnego z pierwiastków nie odnotowano bardzo silnego zróżnicowania zawartości. Zaobserwowane większe zróżnicowanie zawartości pierwiastków w osadach z przemysłowych oczyszczalni ścieków jest konsekwencją bardzo dużych różnic w składzie chemicznym ścieków generowanych przez zakłady przemysłowe (wynikających przede wszystkim z profilu działalności, jak też stosowanych technologii i surowców). Niższa

zmienność występowania pierwiastków w osadach komunalnych spowodowana jest przede wszystkim wprowadzaniem do kanalizacji ścieków bytowych.

Badane osady z komunalnych i przemysłowych oczyszczalni ścieków wykazywały istotne statystycznie zróżnicowanie przeciętnej zawartości (mediany) wapnia, potasu, magnezu, sodu, fosforu, ogólnego węgla organicznego, arsenu, baru, kadmu, manganu, ołowiu, strontu, tytanu i wanadu. W przypadku pozostałych pierwiastków, w tym REE, nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy medianami ich zawartości w komunalnych i przemysłowych osadach ściekowych.

Normalizacja zawartości REE w próbkach pochodzących zarówno z przemysłowych, jak i komunalnych oczyszczalni ścieków wykazała, że są one mniej zasobne w pierwiastki ziem rzadkich w porównaniu z zastosowanymi wzorcami: pakietem łupków australijskich (PAAS) oraz glebami i podglebiami z obszaru Polski. Niewielkie odstępstwo od tej reguły zaobserwowano jedynie w przypadku osadów pochodzących z Oczyszczalni ścieków Zakładów Chemicznych „Siarkopol” Tarnobrzeg S.A.

Wyniki normalizacji nie ujawniły prawidłowości dotyczących występowania anomalii europejskiej i cerowej dla żadnego z badanych zbiorów próbek osadów ściekowych. Stwierdzono również brak wyraźnego frakcjonowania na LREE i HREE w obu badanych zbiorach. Obliczone dla poszczególnych próbek pochodzących z instalacji przemysłowych wartości wskaźnika $La/Yb_{(PAAS)}$ mieściły się w zakresie od 0,55 do 1,45, natomiast dla próbek z komunalnych oczyszczalni ścieków od 0,74 do 3,14.

W 5 spośród badanych 38 próbek komunalnych osadów ściekowych oznaczono wyższe zawartości metali ciężkich niż wartości dopuszczalne umożliwiające wykorzystanie osadów dla celów rolniczych określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie stosowania komunalnych osadów ściekowych. W 4 z tych próbek przekroczenia dotyczyły jednego metalu (Zn), zaś w 1 próbce oznaczono ponadnormatywne zawartości dwóch metali (Zn i Cr).

Stwierdzono występowanie istotnych bardzo silnych dodatnich zależności między arsenem i kadmem, kadmem i ołowiem oraz miedzią i molibdenem w badanych osadach z przemysłowych oczyszczalni ścieków, podczas gdy w komunalnych osadach ściekowych żadne z pierwiastków głównych i śladowych nie korelowały ze sobą bardzo silnie. W obu grupach zaobserwowano bardzo silne i silne dodatnie korelacje między pierwiastkami ziem rzadkich oraz REE i itrem.