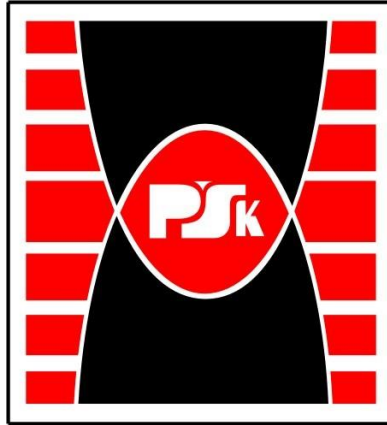


Politechnika Świętokrzyska

Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki
Odnawialnej



ROZPRAWA DOKTORSKA

Model specjacyjny w analizie ryzyka
translokacji metali ciężkich w osadach
ściekowych

mgr inż. Robert Kowalik

promotor: dr hab. inż. Jarosław Gawdzik, prof. PŚk

Kielce 2023

Podziękowania:

Szczególne wyrazy wdzięczności kieruje do mojego promotora dr hab. inż. Jarosława Gawdzika, prof. PŚk, za naukową opiekę, życzliwość, wyrozumiałość, czas poświęcony na dyskusje oraz cenne wskazówki udzielane podczas badań i opracowywaniu wyników.

Dziękuję również przyjaciołom oraz rodzinie za nieustanne wsparcie i motywację.

Niniejszą pracę pragnę zadedykować mojej śp. Babci Janinie, oraz śp. Dziadkowi Bolesławowi.

Spis treści

Spis treści.....	2
1 WSTĘP.....	1
2 OSADY ŚCIEKOWE.....	7
2.1 Charakterystyka ilościowa osadów ściekowych.....	7
2.2 Charakterystyka jakościowa osadów ściekowych.....	12
2.3 Metody przetwarzania osadów ściekowych.....	13
2.4 Aspekty formalno-prawne w zakresie komunalnych osadów ściekowych.....	14
2.4.1 Przepisy dotyczące nawozów i nawożenia.....	15
3 METALE CIĘŻKIE.....	17
3.1 Remediacja gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi.....	19
3.2 Toksyczność metali ciężkich.....	24
4 MOBILNOŚĆ METALI CIĘŻKICH.....	32
4.1 Oznaczanie metali ciężkich w osadach ściekowych.....	32
4.1.1 Analiza sekwencyjna BCR.....	33
4.2 Cykl biogeochemiczny metali ciężkich.....	36
4.3 Parametry fizykochemiczne gleby wpływające na mobilność metali ciężkich.....	40
4.3.1 Wartość pH.....	40
4.3.2 Potencjał redox.....	40
4.3.3 Pojemność sorpcyjna.....	41
5 WSKAŹNIKI RYZYKA ZANIECZYSZCZENIA GLEBY METALAMI CIĘŻKIMI.....	44
5.1 Wskaźnik geoakumulacji (Igeo).....	45
5.2 Kod oceny ryzyka (RAC).....	46
5.3 Wskaźnik potencjalnego ryzyka ekologicznego (PERI).....	47
5.4 Współczynnik indywidualnego skażenia (ICF).....	48
5.5 Ekologiczny czynnik ryzyka (ERF).....	49
5.6 Autorski wskaźnik - Środowiskowy czynnik ryzyka (ERD).....	49
6 CHARAKTERYSTYKA OBIEKTÓW POBORU PRÓBEK OSADÓW ŚCIEKOWYCH.....	51
6.1 Technologie oczyszczania ścieków.....	51
6.1.1 Złoże biologiczne.....	51
6.1.2 Klasyczna metoda osadu czynnego.....	53
6.1.3 Sekwencyjne reaktory SBR.....	55
6.1.4 Membranowe Reaktory Biologiczne MBR (Membrane Biological Reactor).....	57
6.2 Obszar badań – oczyszczalnie ścieków komunalnych.....	60
7 PROBLEM, CEL PRACY ORAZ HIPOTEZA BADAWCZA.....	64
8 WYNIKI BADAŃ SPECJACJI METALI CIĘŻKICH W OSADACH ŚCIEKOWYCH.....	65

8.1	Wyniki badań specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych oczyszczalni ścieków O1-O14	66
8.2	Wyniki badania wpływu sezonowości na mobilność metali ciężkich	80
9	WYNIKI WSKAŹNIKÓW RYZYKA ZANIECZYSZCZENIA GLEBY METALAMI CIĘŻKIMI	87
9.1	Wskaźnik geoakumulacji (Igeo)	87
9.2	Wskaźnik potencjalnego ryzyka ekologicznego (PERI)	90
9.3	Kod oceny ryzyka (RAC)	94
9.4	Ekologiczny czynnik ryzyka (ERF)	98
9.5	Współczynnik indywidualnego skażenia (ICF)	101
9.6	Środowiskowy czynnik ryzyka (ERD)	105
9.7	Podsumowanie wyników wskaźników	109
10	OPRACOWANIE MATEMATYCZNEGO MODELU SIECI BAYESA	111
10.1	Wykorzystanie analizy Bayesa do testowania hipotez	113
10.2	Opracowanie modelu sieci Bayesa w programie GeNIe 3.0	115
10.3	Weryfikacja modelu Bayesa	122
11	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	124
	BIBLIOGRAFIA	127
	ZAŁĄCZNIKI	146
	SPIS RYSUNKÓW	156
	SPIS TABEL	159

1 WSTĘP

Od ubiegłego stulecia obserwujemy postęp cywilizacyjny, który znacznie zmienił oblicze współczesnej gospodarki i przyczynił się do poprawy jakości życia ludzi. Konsekwencją tych zmian jest zwiększenie zapotrzebowania na wodę, przy równoczesnym zwiększeniu ładunków zanieczyszczeń w odprowadzanych ściekach. Skutkiem tych zmian jest zwiększone zapotrzebowanie na wodę oraz wzrost ilości zanieczyszczeń w ściekach, co wymaga ciągłej rozbudowy i modernizacji infrastruktury w zakresie odprowadzania i oczyszczania ścieków. Dotychczas nie opracowano skutecznego rozwiązania, które pozwoliłoby na całkowite wyeliminowanie osadów ściekowych ze środowiska [1,2]. Idea ciągłej modernizacji systemów oczyszczania ścieków jest także związana z koniecznością dostosowania standardów ochrony środowiska w Polsce do wymogów Unii Europejskiej [1]. W świetle obowiązujących norm prawnych dotyczących gospodarki odpadami, racjonalne zagospodarowanie osadów ściekowych stanowi duże wyzwanie. Strategie postępowania z osadami ściekowymi przyjmowane są w oparciu o akty prawne i przepisy właściwe dla tego rodzaju odpadów, sposobu ich wytwarzania, przetwarzania, a także stopnia zagrożenia dla środowiska. Dlatego o wyborze sposobu unieszkodliwiania lub wykorzystania osadów ściekowych decydują ściśle określone kryteria prawne dotyczące ich jakości [1,3]. Na rysunku 1.1. przedstawiono kierunki zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce.



Rysunek 1.1 Kierunki zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce [3]

Zgodnie z założeniami „Strategii postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019–2022” [4], coraz więcej uwagi w gospodarce osadami ściekowymi należy poświęcać ich przyrodniczemu i rolniczemu wykorzystaniu. Takie podejście jest uzasadnione zarówno z ekonomicznego, jak i środowiskowego punktu widzenia. Jednak jak w przypadku każdej metody, istnieją pewne możliwości i ograniczenia [5]. Celem przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych jest odzysk cennych właściwości agronomicznych oraz ich potencjału nawozowego. Pomimo to, wprowadzanie osadów ściekowych do gleby powinno wpisywać się w ogólnie obowiązujące zasady nawożenia przy jednoczesnym respektowaniu zasad ochrony środowiska. Ryzyko związane z wykorzystaniem osadów ściekowych w przyrodzie wiąże się przede wszystkim z dostarczeniem dodatkowych zanieczyszczeń, które mogą się znajdować w ich składzie. Z uwagi na to decyzja o ich przyrodniczym wykorzystaniu musi być oparta na dokładnej analizie osadu oraz miejsca jego potencjalnego wykorzystania [6-8]. Komunalne osady ściekowe mogą być stosowane na gruntach jedynie w przypadku spełnienia wymagań określonych w *Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych* [9], które mają zagwarantować ich wykorzystanie w sposób bezpieczny dla środowiska oraz ludzkiego zdrowia. Jednym z kryteriów, które decydują o wyborze sposobu wykorzystania osadów ściekowych jest ich skład chemiczny, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości metali ciężkich [1,5]. Oznaczenie średniego stężenia pierwiastków śladowych nie pozwala jednak na precyzyjną analizę potencjalnych zagrożeń

związanych z przyrodniczym wykorzystaniem osadów ściekowych. Metale ciężkie mogą migrować pomiędzy warstwami gleby, przenikając do wód gruntowych i powierzchniowych, a w konsekwencji do roślin, które poprzez spożycie stanowią źródło tych związków dla człowieka [10]. Mobilność metali ciężkich jest uwarunkowana formami chemicznymi, w jakich występują w środowisku [11].

Istnieje szereg sposobów dających możliwość określenia zdolności migracyjnych metali. Większość z nich opiera się na ekstrakcji za pomocą różnego rodzaju odczynników, pozwalających na wyodrębnienie z badanej próbki określonych frakcji pierwiastków. Metody chemicznego ługowania metali można podzielić na jedno- lub wieloetapowe. Procedury wieloetapowe cieszą się większą popularnością ze względu na większą dokładność. Są one jednak bardziej czasochłonne i wymagają większych ilości odczynników ekstrakcyjnych [11,12,13]. Najpowszechniej stosowaną obecnie metodą specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych jest procedura BCR (Community Bureau of Reference). Ocena mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych pozwala oszacować ryzyko migracji pierwiastków toksycznych do biosfery, i dalszego ich obiegu w środowisku [8].

W badaniach Ociepy i wsp. [14], dotyczących niekonwencjonalnego nawożenia gleb, wykazano, że zastosowanie mieszaniny osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołu zmniejsza biodostępność cynku, kadmu i ołowiu. Zarówno nawożenie samym osadem ściekowym, jak i w postaci mieszaniny z węglem i popiołem podnosi pojemność sorpcyjną gleby, która jest jednym z czynników decydujących o obecności mobilnych form metali w glebie. Mimo to we wszystkich przypadkach tego typu zabiegów, osady ściekowe muszą spełniać określone wymagania chemiczne i higieniczne [9]. Przede wszystkim, powinny być one poddane procesom stabilizacji i higienizacji. Stabilizację osadów ściekowych można osiągnąć poprzez procesy biologiczne, chemiczne i termiczne, co prowadzi do zmiany składu chemicznego i biologicznego osadów [3]. Warunki, jakie powinny spełniać osady ściekowe przeznaczone do przyrodniczego wykorzystania zostały określone w *Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (poz. 257)* [14].

W przypadku kryterium składu chemicznego analiza dotyczy przede wszystkim całkowitych stężeń metali ciężkich. Wartości graniczne metali ciężkich w aspekcie stosowania osadów ściekowych na cele przyrodnicze w krajach Europy przedstawiono w tabeli 1.1.

Tabela 1.1 Dopuszczalne wartości dla metali ciężkich i związków organicznych w osadach ściekowych przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego [mg/kg s.m.].

Podstawa prawna	Metale ciężkie								Związki organiczne					Literatura
	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	As	PCB	AOX	LAS*	PAH	dioksyne	
Polska	20	500	1000	16	300	750	2500	-	-	-	-	-	-	[9,15,16]
Niemcy	10	900	800	8	200	900	4000	-	0.1	400	-	-	100	[17]
Hiszpania	20-40	1500	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000	-	-	-	-	-	-	[18]
Francja	20	1000	1000	10	200	800	3000	-	0.8	-	-	2-5	-	[19]
Włochy	20	200	1000	10	300	750	2500	20	0.8	-	-	6	25	[20]
Holandia	1.25	75	75	0.75	30	100	300	15	-	-	-	-	-	[21]
Austria	2-10	50-500	70-500	0.4-10	25-100	45-500	200-2000	20	0.2-1	500	-	6	50-100	[22]
Szwecja	0.75	40	300	1.5	25	25	600	-	0.4	-	-	3	-	[23]
Portugalia	20	1000	1000	16	300	750	2500	-	0.8	-	5000	6	100	[24]
Finlandia	1.5	300	600	1	100	100	1500	25	-	-	-	-	-	[25]
Dania	0.8	100	1000	0.8	30	120	4000	25	0.2	-	1500	3	-	[26]
Irlandia	20	-	1000	16	300	750	2500	-	-	-	-	-	-	[27]
Grecja	20-40	500	1000-1750	16-25	300-400	750-1200	2500-4000	-	-	-	-	-	-	[28]
Belgia	6-10	100-150	600-800	1-1.6	100	300-500	1500-2000	20-150	0.6-0.8	-	-	3-20	20	[29]
Luxemburg	2.5	100	700	1.6	80	200	3000	-	0.2	-	-	20	20	[30]
Węgry	10	1000	1000	10	200	750	2500	75	1	-	-	10	-	[31]
Czechy	5	200	500	4	100	200	2500	30	0.6	500	-	10	-	[32]
Rumunia	10	500	500	5	100	300	2000	10	0.8	500	-	5	-	[33]
Słowacja	10	1000	1000	10	300	750	2500	20	0.8	500	-	6	-	[34]
Bułgaria	30	500	1600	16	350	800	3000	25	-	-	-	-	-	[35]
Malta	5	800	800	5	200	500	2000	-	-	-	-	-	-	[36]
Chorwacja	5	500	600	5	80	500	2000	-	0.2	-	-	-	100	[37]

*LAS liniowe alkilobenzenosulfoniowy

Pod względem higieniczno-sanitarnym osady ściekowe mogą być wykorzystane w rolnictwie, jeżeli nie zawierają bakterii z rodzaju *Salmonella* oraz jaj pasożytów jelitowych, takich jak glista ludzka (*Ascaris lumbricoides*), Włosogłówka (*Trichuris vulpis*), glista psia (*Toxocara canis*) lub glista kocia (*Toxocara cati*). W przypadku rekultywacji terenów zdegradowanych dopuszczalna liczba żywych jaj pasożytów w 1 kg s.m. osadów ściekowych wynosi 300 [14]. Istotnym problemem w zakresie wykorzystania osadów ściekowych w przyrodzie są również zanieczyszczenia mikroorganiczne. Należą do nich głównie fenole, chlorofenole, heksachlorobenzen, polichlorowane bifenyle, nitrozaminy oraz pozostałości pestycydów. Obecność tych substancji w osadach ściekowych, które są stosowane jako nawóz, niesie ze sobą ryzyko dla zdrowia i życia ludzi w przypadku spożycia roślin uprawianych na terenach nawożonych tymi osadami [1].

Rozporządzenie [14] określa również dopuszczalne ilości osadów ściekowych, które mogą być stosowane w ciągu roku na jednostkę powierzchni gruntu, pod warunkiem nieprzekroczenia dopuszczalnych stężeń metali ciężkich [9]. W przypadku stosowania osadów ściekowych w rolnictwie i w rekultywacji gruntów na cele rolnicze, dopuszczalny poziom wynosi 3 Mg s.m./ha/rok, natomiast w przypadku rekultywacji gruntów na cele nie rolne oraz

do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz, dopuszczalna dawka wynosi 15 Mg s.m./ha/rok [14]. W aspekcie strategii gospodarki odpadami polegającej na wykorzystaniu osadów ściekowych w przyrodzie, należy indywidualnie przeanalizować korzyści oraz zagrożenia wynikające z ich stosowania. Nawet jeśli jakość osadów ściekowych spełnia odpowiednie normy prawne, istnieje ryzyko przedostania się do środowiska związków niebezpiecznych. W przypadku wielu substancji nie są znane ich długofalowe oddziaływania na organizmy żywe. Co więcej, dla niektórych dobrze zbadanych związków toksycznych nie zostały jeszcze określone regulacje prawne, które zapewniałyby odpowiednie bezpieczeństwo ekologiczne. Przykładem są poziomy mobilnych frakcji metali ciężkich, które ze względu na swoje właściwości mogą stwarzać ryzyko rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń, ale nie są uwzględnione w ustawie o gospodarce odpadami.

Pierwiastki śladowe mogą występować w środowisku w różnych formach chemicznych jako związki organiczne, minerały lub jony. Niektóre formy mają większą zdolność migracji, podczas gdy inne są mniej mobilne, a jeszcze inne są całkowicie stabilne [8]. Pojęcie mobilności metali ciężkich powinno być rozumiane jako zdolność pierwiastka lub formy chemicznej do przemieszczania się w środowisku. Określenie takich właściwości mikroelementów ma decydujące znaczenie dla oceny ryzyka związanego z odprowadzaniem osadów ściekowych do środowiska glebowego [8]. Mobilne frakcje metali ciężkich w osadach ściekowych mogą migrować w głąb ośrodka glebowego, a w konsekwencji stawać się bardziej dostępne dla roślin [38]. Z prawnego punktu widzenia analiza jakości osadów ściekowych, może być oparta jedynie na porównaniu do całkowitych dopuszczalnych stężeń metali określonych w rozporządzeniu [14]. W Polsce do tej pory, nie wprowadzono przepisów odnoszących się bezpośrednio do zjawiska mobilności. Określenie stężeń tych związków nie daje jednak kompleksowej informacji o zagrożeniach związanych z wykorzystaniem osadów ściekowych na cele rolnicze. Potencjalne ryzyko zanieczyszczenia obszaru poddanego nawożeniu osadami ściekowymi, można przewidzieć jedynie na podstawie oceny mobilności metali i możliwości ich akumulacji w organizmach żywych [39,40].

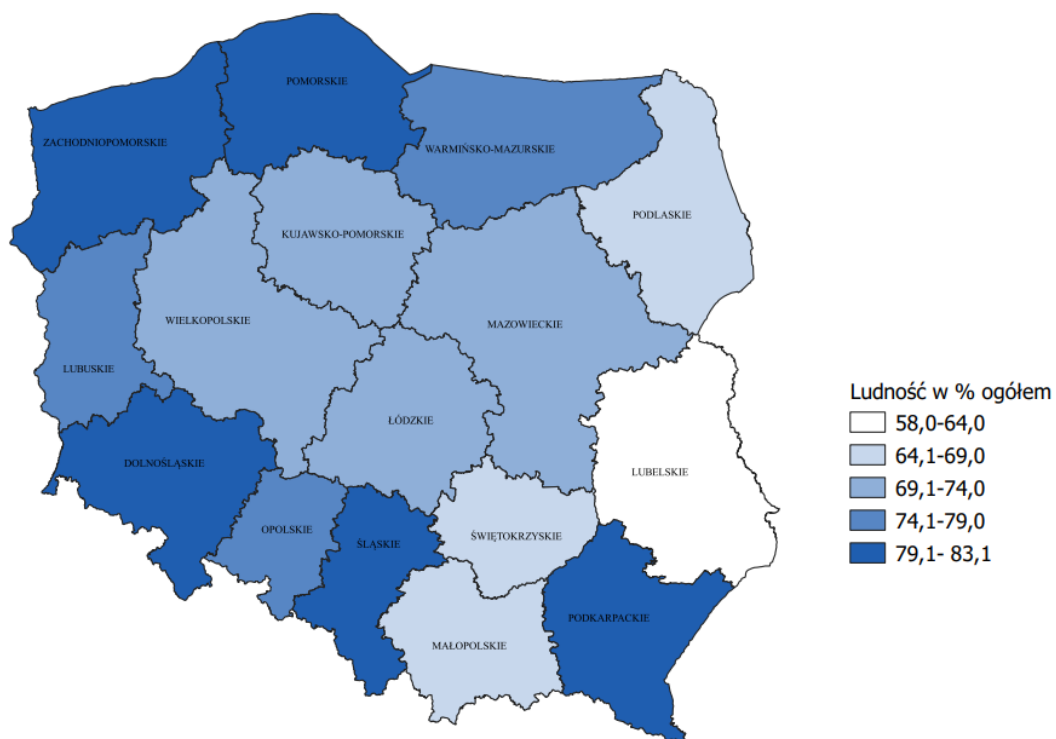
Największym zagrożeniem dla środowiska są rozpuszczalne sole metali, które są mobilne i łatwo dostępne. Mikroelementy uwolnione do wód gruntowych i powierzchniowych trafiają do wyższych ogniw łańcucha troficznego. Aby określić ryzyko rozprzestrzeniania się pierwiastków śladowych w środowisku, warto przeprowadzić nie tylko ocenę jakości osadów ściekowych pod względem składu chemicznego, ale także dokonać analizy fizykochemicznej gleby przeznaczonej do rekultywacji [40,41].

Wykorzystanie przyrodnicze i rolnicze osadów ściekowych w pełni wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym. Pomimo dużego zainteresowania tym obszarem badań przez naukowców, dostępna jest niewielka literatura na ten temat. Kluczowym problemem jest fakt, iż osady ściekowe jako mieszanina niejednorodna, za każdym razem posiadają inny skład fizyko-chemiczny, co za tym idzie różne stężenia metali ciężkich. Trudno jest zatem, jednoznacznie określić możliwość wykorzystania osadów ściekowych, jeżeli nie ma pewności, iż stężenie substancji toksycznych utrzyma się na jednakowym poziomie. Z kolei, wykonywanie każdorazowo badań na zawartość metali ciężkich w osadach, jest podejściem czasochłonnym i nieekonomicznym. Kluczowe zatem byłoby poznanie korelacji poszczególnych składowych na zawartość metali ciężkich w osadach. W przypadku posiadania takiej wiedzy, można opracować model matematyczny symulujący zawartość metali ciężkich oraz ich form specjacyjnych w osadzie, opierając się na technologii pracy oczyszczalni, formie przeróbki osadu, pH, sezonowości oraz liczbie RLM. Dodatkowo posiadanie takich informacji, umożliwiłoby kontrolowanie pracy oczyszczalni oraz jej dalszą modernizacją, tak aby minimalizować obecność form mobilnych w powstających osadach. Choć toksyczność metali ciężkich jest oczywista, zaniedbanie kwestii migracji mikroelementów może prowadzić do poważnych zagrożeń dla środowiska. Skutki pochopnych decyzji o stosowaniu osadów ściekowych w przyrodzie, bez wcześniejszej analizy specjacyjnej metali ciężkich w osadach mogą przynieść efekt odwrotny do zamierzonego.

2 OSADY ŚCIEKOWE

2.1 Charakterystyka ilościowa osadów ściekowych

Ilość oraz skład osadów ściekowych uzależniony jest od sposobu i stopnia oczyszczania ścieków. Suma generowanych osadów przez oczyszczalnie ścieków wynosi zaledwie około 1-3% objętości dopływających ścieków. Jednakże, w przypadku niewłaściwego wykorzystania, osady mogą stanowić zagrożenie dla środowiska ze względu na zawartość metali ciężkich i organizmów chorobotwórczych. Z drugiej strony, stanowią one bogate źródło substancji organicznej oraz pierwiastków biogennych, przez co mogą zostać wykorzystane praktycznie. Osady ściekowe są stosowane do: celów rolniczych, rekultywacji terenów zdegradowanych, nawożenia gleb i roślin, a także produkcji kompostu. Prawidłowa gospodarka osadami ściekowymi jest niezwykle istotna w aspekcie gospodarki o obiegu zamkniętym, która zakłada efektywne wykorzystanie zasobów na wszystkich etapach życia produktu. W systemach ściekowo-osadowych, oprócz ich tradycyjnej roli, jaką jest oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych, nową rolą staje się produkcja zasobów, jak na przykład odzysk substancji biogennych. Mogą być również wykorzystane do odzysku substancji biogennych oraz do produkcji energii poprzez odzysk energetyczny z osadów ściekowych. Należy także podkreślić, że osady ściekowe powstające w oczyszczalniach ścieków komunalnych, a także przemysłowych, stanowią niezwykle bogate źródło fosforu. Na rysunku 2.1 został przedstawiony procentowy udział ludności w Polsce korzystającej z oczyszczalni ścieków [42].



Rysunek 2.1 Ludność korzystająca z oczyszczalni ścieków według województw w 2019 r., opracowanie własne na podstawie [42]

Od 2010 roku zaobserwowano stały wzrost ilości generowanych osadów ściekowych zarówno w Polsce, jak i na całym świecie. Pomimo tymczasowego zahamowania tej tendencji w 2020 z powodu pandemii COVID-19, na podstawie demograficznych prognoz można przewidywać dalsze pogłębianie trendu wzrostowego. W 2020 r. w oczyszczalniach ścieków przemysłowych i komunalnych wytworzono 989,5 tys. suchej masy osadów ściekowych. kompostu o 3,9%. Stwierdzono, że ilość osadów ściekowych przetwarzanych termicznie wzrosła o 10,8% w stosunku do roku poprzedniego, a ilość osadów wykorzystywanych do celów rolniczych zwiększyła się o 11,5%. Z drugiej strony, zaobserwowano spadek ilości osadów stosowanych do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji.

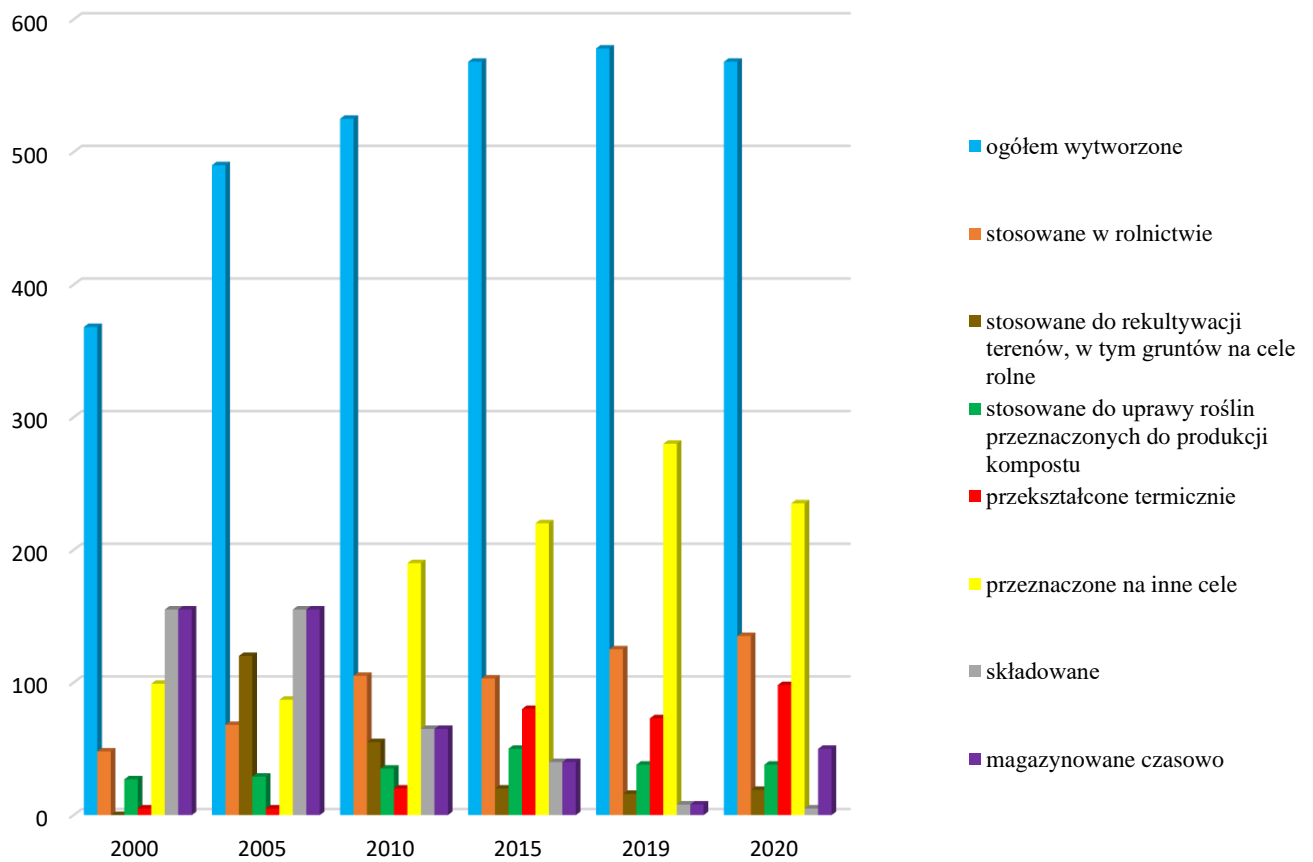
Postępowanie z osadami z przemysłowych oczyszczalni ścieków w 2020 r. [%]



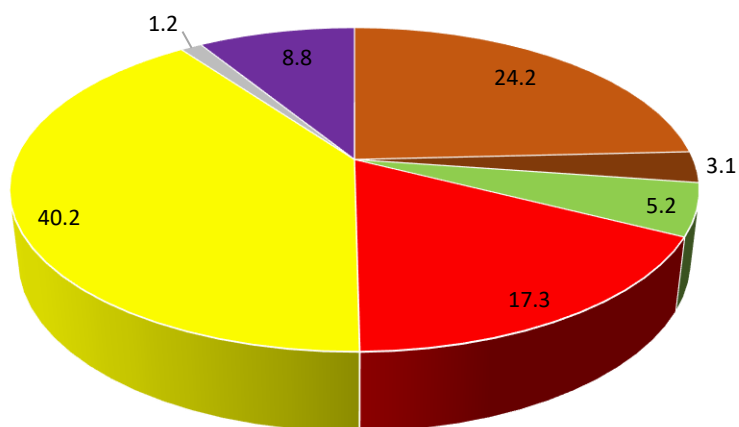
Rysunek 2.2 Postępowanie z osadami z przemysłowych oczyszczalni ścieków w 2020r. podane w % [42]

Od wielu lat obserwuje się wzrost ilości generowanych osadów ściekowych, co jest związane z poprawą jakości życia ludzi. W efekcie, zwiększa się ilość ścieków kierowanych do oczyszczalni. Od 2000 r. do 2020 r. odnotowano zwiększenie ilości wytworzonych osadów ściekowych przez komunalne oczyszczalnie ścieków o około 58%, w odniesieniu do roku 2000.

Ilość komunalnych osadów ściekowych wytworzonych w 2020 roku wynosiła 568,8 tys. ton s.m., co stanowiło 58% całkowitej masy osadów powstałych w danym roku [42].



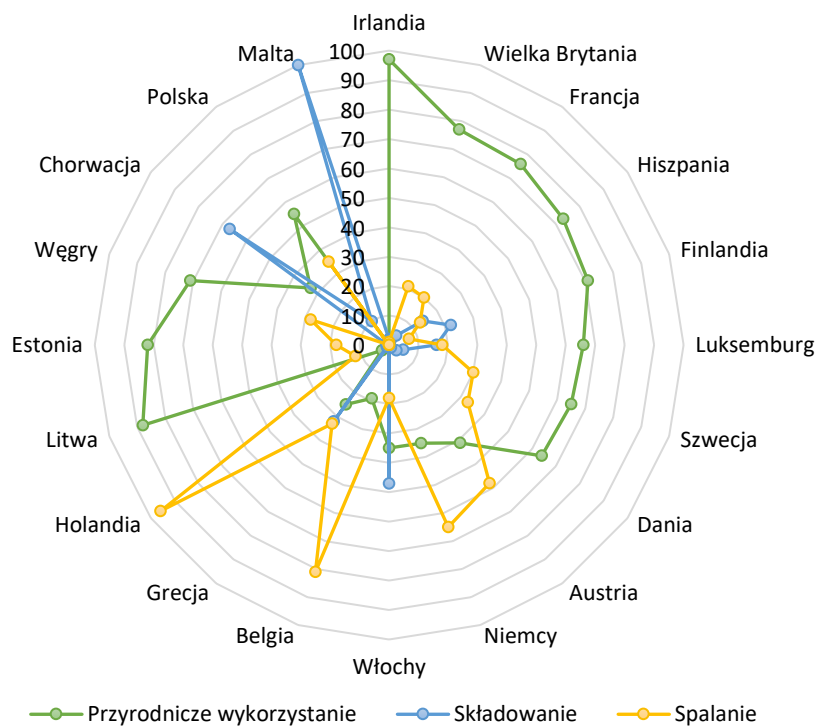
Rysunek 2.3 Postępowanie z osadami z komunalnych oczyszczalni ścieków w Polsce, wartości podane w tys. ton s.m. osadu (opracowanie własne na podstawie [42])



- stosowane w rolnictwie
- stosowane do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne
- stosowane do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu
- przekształcone termicznie
- przeznaczone na inne cele
- składowane
- magazynowane czasowo

Rysunek 2.4 Postępowanie z osadami z komunalnych oczyszczalni ścieków w 2020 r w Polsce (opracowanie własne na podstawie [43])

Postępowanie z osadami ściekowymi w krajach EU wyrażone w %, stan na rok 2019



Rysunek 2.5 Postępowanie z osadami ściekowymi w krajach EU wyrażone w %, stan na rok 2019 [43]

2.2 Charakterystyka jakościowa osadów ściekowych

Skład osadów jest wypadkową jakości ścieków dopływających do oczyszczalni, a także przyjętej technologii ich oczyszczania i późniejszej przeróbki. Poprzez analizę chemiczną ścieków oraz źródła ich pochodzenia, można przewidzieć skład osadów ściekowych. Osady ściekowe charakteryzują się specyficznymi cechami, takimi jak [44,45,46]:

- Wysokie uwodnienie, 99% (osady surowe), 80-55% (osady odwodnione), poniżej 10% (osady wysuszone termicznie),
- Wysoka zawartość związków organicznych, od 75% suchej masy (osady surowe) do 45-55% suchej masy (osady ustabilizowane),
- Wysoka zawartość związków azotowych (2-7% suchej masy),
- Niejednorodna zawartość metali ciężkich, z reguły wyższa w przypadku oczyszczalni o wysokim RLM,
- Niska zawartość organicznych substancji niebezpiecznych (WWA, PCB),
- Zróżnicowanym stopniem zagrożenia sanitarnego - największe zagrożenie stanowią osady surowe wstępne, najmniejsze zaś osady ustabilizowane i po procesie higienizacji.

Charakterystyka osadów ściekowych, jest jednym z podstawowych parametrów narzucającym sposób ich dalszej obróbki. W tabeli 2.1. podano parametry osadów ściekowych, które należy uwzględnić podczas opracowywania właściwych metod przeróbki osadów.

Tabela 2.1 Parametry osadów ściekowych uwzględniane przy opracowaniu metody ich przeróbki [47,48,49,50]

Parametry fizyczne	Parametry chemiczne	Parametry biologiczne
Stężenie suchej masy – s.m.	pH	Podatność na fermentację kwasową.
Stężenie suchej masy organicznej – s.m.o.	Zawartość azotu	Podatność na rozkład biologiczny i tlenowy.
Indeks osadu	Zawartość fosforu	Zawartość biologicznie nierozkładanej materii organicznej.
Wielkość cząstek i ich charakter	Zawartość węgla organicznego	Biologiczne zapotrzebowanie tlenu BZT.

Rozkład wody w kłaczk osadu	ChZT	Zawartość bakterii Salmonella.
Właściwości reologiczne, decydujące o możliwości transportu hydraulicznego rurociągami		Zawartość żywych jaj pasożytów.
Czas ssania kapilarnego		
Ścisłość		
Odsączalność		

Mimo że osady ściekowe stanowią źródło mikro- i makroelementów, to jednocześnie stanowią one także źródło zanieczyszczeń mineralnych (metali ciężkich) oraz związków organicznych, takich jak WWA, PCB czy dioksyny.

Właściwości osadów ulegają dynamicznej zmianie w trakcie procesów ich przeróbki. Osady świeże, pobrane bezpośrednio z oczyszczalni komunalnej, mają charakterystyczną szarą lub żółtawą barwę, wykazują znaczną lepkość, nieprzyjemny zapach, tendencję do rozwarstwiania się, a ciecz jest mętna. [48]. Osady po procesie fermentacji zmieniają barwę na czarną (od siarczku żelaza (II)), posiadają specyficzny zapach oraz niższą lepkość, przez co są łatwe do przepompowania [47]. Natomiast osady po tlenowej stabilizacji są koloru brązowego i charakteryzują się zapachem świeżej gleby [50].

2.3 Metody przetwarzania osadów ściekowych

Przeróbka osadów ściekowych jest jednym z kluczowych aspektów, które należy zaplanować przy tworzeniu i eksploatacji oczyszczalni ścieków [45]. Aktualnie nie jest to, już zadanie drugorzędne w stosunku do samego 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 wykorzystanie osadów ściekowych w rolnictwie tak, aby zapobiec ich negatywnemu oddziaływaniu na glebę, roślinność, a także zwierzęta i ludzi [51].

Osady ściekowe poddawane są procesom przeróbki i unieszkodliwiania, a następnie zostają składowane lub usunięte z terenu oczyszczalni ścieków. Głównym celem tych procesów jest redukcja objętości, utrzymywanie stałego składu chemicznego i przeprowadzenie procesu higienizacji, który polega na eliminacji patogenów i uniemożliwieniu ich działania [52,53].

Unieszkodliwianie osadów ściekowych prowadzi się w ramach różnych operacji, takich jak: zagęszczanie, kondycjonowanie, stabilizacja, odwadnianie, higienizacja, suszenie [54,55]. Najbardziej rozpowszechnionymi sposobami końcowego usuwania unieszkodliwionych osadów są: kompostowanie, spalanie, składowanie i wykorzystanie przyrodnicze [54,56].

2.4 Aspekty formalno-prawne w zakresie komunalnych osadów ściekowych

Gospodarka osadami ściekowymi jest regulowana przez wiele przepisów dotyczących ich przetwarzania oraz zagospodarowania. Komunalne osady ściekowe podlegają dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów, tzw. ramowej dyrektywie w sprawie odpadów, która określa zasady gospodarki odpadami, w tym komunalnymi osadami ściekowymi, od momentu, w którym stają się one odpadami. Zgodnie z dyrektywą osady są sklasyfikowane jako odpady i podlegają hierarchii postępowania z odpadami, zgodnie z którą, w pierwszej kolejności należy zapobiegać powstawaniu odpadów, następnie przygotować je do ponownego użycia, poddać recyklingowi, innym metodom odzysku, np. odzysk energii, a ostatecznie unieszkodliwianiu, stanowiącemu najmniej pożądane rozwiązanie. Wszystkie postanowienia tej dyrektywy odnoszą się do komunalnych osadów ściekowych, o ile spełniają one definicję odpadu. Dyrektywy szczegółowe odnoszące się do konkretnych odpadów (np. osadów ściekowych) należy stosować łącznie. Regulacje prawne Unii Europejskiej w zakresie zagospodarowania osadów ściekowych to przede wszystkim dyrektywa Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska w szczególności gleby, w przypadku wykorzystania osadów ściekowych w rolnictwie, tzw. dyrektywa osadowa, która skutkuje istotnymi ograniczeniami dla rolniczego i przyrodniczego wykorzystania osadów. Dyrektywa ma na celu promowanie wykorzystywania osadów w rolnictwie, jednocześnie zapobiegając ich szkodliwym skutkom dla zdrowia ludzi, środowiska, gleby i organizmów żywych. Określa ona wymagania dotyczące jakości osadów ściekowych, które muszą spełniać osady stosowane w rolnictwie, jakości gleby, na której mają

zostać zastosowane oraz ograniczenia w stosowaniu osadów do wybranych celów i w pewnych okresach. W dyrektywie zostały ustalone dopuszczalne wartości metali ciężkich dla gleby, na której stosuje się osady ściekowe oraz maksymalne roczne ilości tych metali, które mogą być wprowadzone do gleby poprzez stosowanie osadów w rolnictwie.

Podstawowym aktem prawnym regulującym kwestie termicznego przekształcania odpadów, w tym spalania komunalnych osadów ściekowych z odzyskiem energii jest dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola). Przepisy te mają na celu zapobieganie lub maksymalne ograniczenie negatywnych skutków dla środowiska, zwłaszcza zanieczyszczenia powietrza, gleby, wód powierzchniowych i gruntowych, wynikających z emisji spowodowanej spalaniem i współspalaniem odpadów, a także zagrożeń dla zdrowia ludzkiego. Przepisy dyrektywy stosuje się również do spalania komunalnych osadów ściekowych. Aby spełnić wymagania określone w dyrektywie dla spalarni lub współspalarni odpadów, instalacja służąca do termicznego przekształcania osadów ściekowych powinna być odpowiednio zaprojektowana, wyposażona i eksploatowana. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE wyznacza obowiązkowe do osiągnięcia poziomy energii pochodzące z odnawialnych źródeł energii, do której zaliczane są również komunalne osady ściekowe. Dyrektywa Rady 99/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów, tzw. dyrektywa składowiskowa, wprowadza ograniczenia odnośnie składowania odpadów, w tym komunalnych osadów ściekowych i pośrednio stymuluje rozwój innych metod ich zagospodarowania. Dyrektywa składowiskowa określa rygorystyczne wymagania operacyjne i techniczne. Dyrektywa składowiskowa wprowadza surowe normy dotyczące sposobu przetwarzania i przechowywania odpadów, co stanowi wyzwanie dla składowania osadów ściekowych na terenach przeznaczonych do składowania.

2.4.1 Przepisy dotyczące nawozów i nawożenia

Wykorzystanie ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych do produkcji nawozu lub środka wspomagającego uprawę roślin znajduje się w kompetencji ministra właściwego do spraw rolnictwa i jest regulowane przez ustawę z dnia 10 lipca 2007r. o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2018 r. poz. 1259) oraz wydane na jej podstawie akty wykonawcze – rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 roku

w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 nr 129, poz. 76). Komunalne osady ściekowe mogą być wykorzystywane jako substrat do produkcji nawozów organicznych lub środków wspomagających uprawę roślin. Produkty wytworzone z komunalnych osadów ściekowych mogą być wprowadzone do obrotu po uzyskaniu zezwolenia ministra właściwego do spraw rolnictwa. W celu uzyskania takiego zezwolenia należy przedłożyć wyniki badań przeprowadzonych przez akredytowane laboratoria dotyczące właściwości fizykochemicznych, chemicznych i biologicznych produktów oraz opinie właściwych instytutów badawczych odnośnie ich jakości i przydatności do zastosowań rolniczych.

Z uwagi na obecność w składzie osadów, zanieczyszczeń toksycznie oddziałujących na środowisko, kraje takie jak Niemcy, Szwecja czy Norwegia wprowadziły dodatkowe normy zaostrzające stosowanie osadów w rolnictwie. Szwajcaria natomiast wprowadziła całkowity zakaz [57]. Liczne badania [57] wskazują, że gleby użyźniane osadami ściekowymi mają tendencje do podwyższonej zawartości metali ciężkich, które są łatwo dostępne dla roślin. Należy jednak zauważyć, że ten efekt występuje tylko w przypadku stosowania dużej ilości osadów, które przekraczają zalecane dawki. Na ogół stosowaniu osadów do gleby przypisuje się poprawę jakości oraz zwiększenie zasobów próchnicy, a także wzrost pojemności sorpcyjnej [58].

3 METALE CIĘŻKIE

Metale ciężkie to pierwiastki metaliczne, które charakteryzują się dużą gęstością w porównaniu z wodą [59]. Ze względu na fakt, że gęstość tych pierwiastków jest związana z ich toksycznością, do metali ciężkich zalicza się także metaloidy, takie jak arsen, które są toksyczne nawet przy niskim poziomie narażenia [60]. W ostatnich latach obserwuje się rosnące ekologiczne i globalne obawy dotyczące zdrowia publicznego związane z zanieczyszczeniem środowiska metalami ciężkimi i ich wpływ na zdrowie człowieka. Metale ciężkie pod względem fizyko-chemicznym to pierwiastki o masie właściwej większej niż $4,5\text{g/cm}^3$, które w reakcjach chemicznych mają tendencję do oddawania elektronów, tworząc w ten sposób proste kationy. Charakteryzują się wysoką temperaturą wrzenia oraz topnienia, są ciągliwe i kowalne, w stanie gazowym najczęściej jednoatomowe. Wykazują silne właściwości redukujące. Do metali ciężkich możemy zaliczyć: Cu, Co, Cr, Cd, Fe, Zn, Pb, Sn, Hg, Mn, Ni, Mo, V, W oraz niemetal – Se [61].

Grupa metali ciężkich obejmuje zarówno pierwiastki niezbędne dla organizmów żywych, jak i te, których rola fizjologiczna dla roślin jest nieznana [60]. Stwierdzono, że metale takie jak kobalt (Co), miedź (Cu), chrom (Cr), żelazo (Fe), magnez (Mg), mangan (Mn), molibden (Mo), nikiel (Ni), selen (Se) i cynk (Zn) są niezbędnymi składnikami odżywczymi, które są wymagane dla różnych funkcji biochemicznych i fizjologicznych [62]. Niedostateczna podaż tych mikroskładników pokarmowych powoduje występowanie różnych chorób lub zespołów niedoborowych [62].

Metale ciężkie są również uważane za pierwiastki śladowe ze względu na ich obecność w stężeniach śladowych (od ppb do mniej niż 10ppm) w różnych matrycach środowiskowych [61]. Biodostępność metali ciężkich zależy od różnych czynników fizycznych, takich jak temperatura, asocjacja fazowa, adsorpcja i sekwestracja, a także od czynników chemicznych, które wpływają na równowagę termodynamiczną, kinetykę kompleksowania, rozpuszczalność w lipidach oraz współczynniki podziału oktanol/woda [63].

Metale ciężkie które pełnią funkcje biochemiczne i fizjologiczne roślin oraz zwierząt, są składnikami kilku kluczowych enzymów, a także odgrywają istotną rolę w różnych reakcjach utleniania-redukcji [62]. Dla przykładu miedź (Cu) jest kofaktorem dla niektórych enzymów związanych ze stresem oksydacyjnym, w tym katalazy, dysmutazy ponadtlenkowej, peroksydazy, oksydazy cytochromu c, ferroksydazy, oksydazy monoaminowej

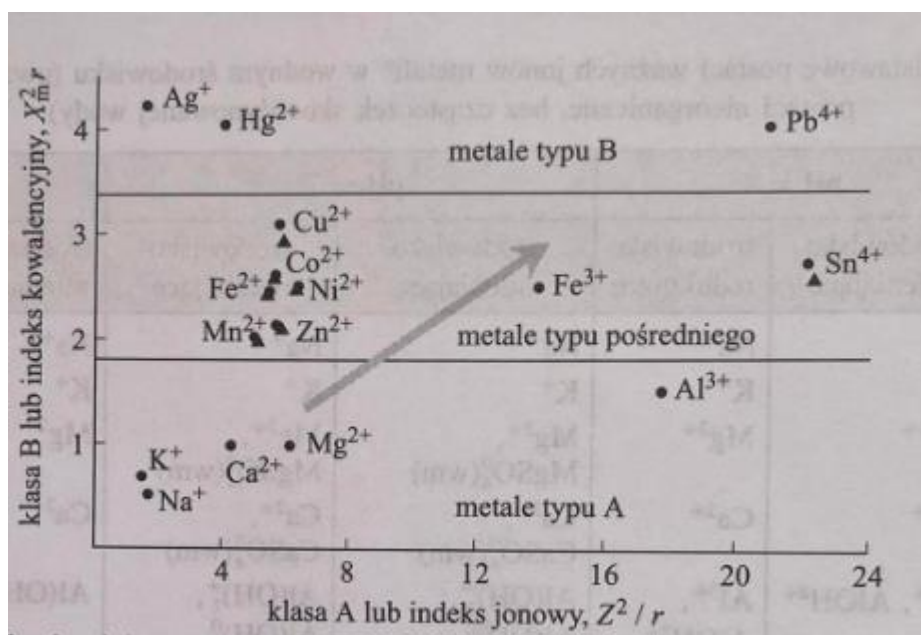
i β -monoooksygenazy dopaminowej [64,65]. Jest to zatem niezbędny składnik odżywczy, który wchodzi w skład wielu metaloenzymów biorących udział w tworzeniu hemoglobiny, metabolizmie węglowodanów, biosyntezie katecholamin oraz sieciowaniu kolagenu, elastyny i keratyny włosów. Zdolność miedzi do przechodzenia między stanem utlenionym, Cu(II), a stanem zredukowanym, Cu(I), jest wykorzystywana przez miedziowe aminokwasy biorące udział w reakcjach redoks [64,65]. Jednak właśnie ta właściwość miedzi sprawia, że jest ona potencjalnie toksyczna, ponieważ przejścia między Cu(II) i Cu(I) mogą powodować powstawanie rodników ponadtlenkowych i hydroksylowych [49]. Ponadto nadmierna ekspozycja na miedź jest związana z uszkodzeniem komórek prowadzącym do choroby Wilsona u ludzi [66]. Podobnie jak w przypadku miedzi, kilka innych pierwiastków jest niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych, jednak ich nadmiar może powodować uszkodzenia komórek i tkanek, prowadząc do różnych negatywnych skutków i chorób u ludzi. W przypadku niektórych metali, takich jak chrom i miedź, istnieje wąski zakres stężeń, w którym ich działanie jest korzystne, a powyżej którego stają się toksyczne [67]. Inne metale, takie jak glin (Al), antymon (Sb), arsen (As), bar (Ba), beryl (Be), bizmut (Bi), kadm (Cd), gal (Ga), german (Ge), złoto (Au), ind (In), ołów (Pb), lit (Li), rtęć (Hg), nikiel (Ni), platyna (Pt), srebro (Ag), stront (Sr), tellur (Te), tal (Tl), cyna (Sn), tytan (Ti), wanad (V) i uran (U) nie mają ustalonych funkcji biologicznych i są uważane za metale nieistotne [67].

Pomimo swojej toksyczności metale ciężkie stanowią nieodłączną część geosfery. Termin "metale ciężkie" jest powszechnie stosowany w literaturze środowiskowej w odniesieniu do metali i metaloidów związanych z zanieczyszczeniem środowiska, toksycznością i niekorzystnym wpływem na faunę i florę. Określenie to było różnie definiowane, głównie pod względem gęstości, masy atomowej i liczby atomowej. Ta różnorodność definicji wywołała pytania dotyczące nomenklatury tych pierwiastków. Początkowo termin dotyczył jedynie takich pierwiastków jak rtęć oraz ołów. Nazwano je metalami ciężkimi z uwagi na wysokie masy molowe, są to odpowiednio 200,59 g/mol (rtęć) oraz 207,2 g/mol (ołów). Jednakże dalsze nazewnictwo oraz dodawanie kolejnych pierwiastków do grupy metali ciężkich nie było już uzasadnione ze względu na ich wysoką masę molową. Metale ciężkie to pierwiastki o masie właściwej większej od 4,5 g/cm³. Niemniej jednak, występuje kolosalna różnica w masie między poszczególnymi metalami ciężkimi - na przykład, glin, który jest zaliczany do metali ciężkich, ma prawie dziesięciokrotnie mniejszą masę molową niż ołów [68]. Oprócz problemu semantycznego, obecnie nie istnieje żadne kryterium chemiczne, które pozwalałoby określić, który z metali powinien być zaliczany do tej

grupy pierwiastków. Ważną kwestią jest również zaklasyfikowanie arsenu i selenu do metali ciężkich. Niektórzy uważają, że termin "metale ciężkie" jest bezsensowny, nieprecyzyjny i słabo zdefiniowany, i sugerują, aby zrezygnować z jego stosowania. Nie sam termin jest problematyczny, ale jego nieostrożne i niekonsekwentne stosowanie doprowadziło do zamieszania co do jego znaczenia. Można kontynuować używanie tego terminu, ale powinien on zostać zdefiniowany w sposób bardziej wszechstronny i naukowy. Istotne jest wprowadzenie bardziej precyzyjnej definicji pojęcia "metali ciężkich" [68].

Ahrland wprowadził klasyfikację metali na metale typu A, typu B, a także metale przejściowe. Jony metalu A posiadają konfigurację elektronową gazu obojętnego. Jony metali typu B z kolei mają konfigurację elektronową typu nd^{10} i $nd^{10}(n+1)s^2$ [69].

Nieboer i Richardson w swoich badaniach zaproponowali środowiskową klasyfikację metali. Podział ten bazuje na poprzednich koncepcjach Ahrlanda, jednakże uwzględnia również wiązania wynikające z oddziaływań kowalencyjnych i jonowych [70]. Zależność indeksu kowalencyjnego od indeksu jonowego przedstawiono na rysunku 3.1.



Rysunek 3.1 Klasyfikacja niektórych metali o znaczeniu środowiskowym. Podział oparty na klasyfikacjach zaproponowanych przez Ahrlenda został zaznaczony liniami poziomymi. Trwałość kompleksów wzrasta wraz ze wzrostem indeksu jonowego i/lub kowalencyjnego [71]

3.1 Remediacja gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi

Mimo że metale ciężkie są pierwiastkami występującymi naturalnie w skorupie ziemskiej, większość zanieczyszczeń środowiska nimi wynika z działalności człowieka, takiej

jak górnictwo, hutnictwo, produkcja przemysłowa, stosowanie metali i związków zawierających metale w gospodarstwach domowych oraz rolnictwie [72]. Zanieczyszczenie środowiska metalami ciężkimi może również wynikać z korozji metali, depozycji atmosferycznej, erozji gleby, wymywania metali ciężkich, resuspensji osadów oraz translokacji zasobów wodnych do gleby i wód gruntowych [73]. Ponadto, naturalne zjawiska takie jak wietrzenie i erupcje wulkaniczne także w znacznym stopniu przyczyniają się do zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi [73, 74]. Akumulacja metali ciężkich w glebie jest szczególnie niebezpieczne, ponieważ znacząco wpływa na obieg pierwiastków w środowisku naturalnym [75]. Naturalnym źródłem metali ciężkich dla ludzi i zwierząt są spożywane rośliny, tak więc metale ciężkie w nich zawarte stanowią istotne zagrożenie dla jakości płodów rolnych.

Ważnym aspektem związanym z metalami ciężkimi jest zdolność organizmów roślinnych i zwierzęcych do akumulowania ich w swoich tkankach. Można wyróżnić bioakumulację oraz biomagnifikację. Bioakumulacja rozpoczyna się na pierwszym poziomie łańcucha pokarmowego, gdzie następuje wzrost stężenia substancji zanieczyszczającej ze środowiska do pierwszego konsumenta (np. zanieczyszczenia do planktonu do filtra). Biomagnifikacja zachodzi, gdy stężenie substancji zanieczyszczającej wzrasta w kolejnych ogniwach łańcucha pokarmowego, co skutkuje nagromadzeniem się tej substancji w organizmach żywych na wyższych poziomach troficznych. Ostatecznie, osobnik zajmujący najwyższe miejsce w sieci pokarmowej może mieć najwyższe stężenie substancji zanieczyszczającej. Aby doszło do biomagnifikacji, zanieczyszczenie musi być długotrwałe, mobilne, rozpuszczalne w tłuszczach, a także biologicznie aktywne. Przykłady tego typu zanieczyszczeń obejmują DDT, polichlorowane bifenylole (PCB), metale ciężkie (rtęć, ołów, chrom, kadm itp.) i β -metylamino-L-alaninę (BMAA). W odpowiednio wysokich stężeniach toksyny te mogą prowadzić do poważnych problemów zdrowotnych dla fauny morskiej i ludzi [76].

Badania przeprowadzone przez Falkowską i współpracowników (2011) wykazały, że we wszystkich badanych próbkach tkanek i narządów ryb z południowego rejonu Bałtyku odnotowano obecność rtęci i kadmu [77]. Kasper i in. dowiedli, że stężenie rtęci w mięśniach ryb rośnie wraz ze wzrostem udziału pokarmu zwierzęcego w diecie (Kasper i in., 2009). Stąd ryby z niższych poziomów troficznych, takie jak śledzie, w odróżnieniu od pozostałych badanych gatunków charakteryzują się niższym o około 80% udziałem rtęci organicznej w mięśniach [78].

Metale ciężkie dzieli się na dwie grupy. Pierwsza z nich, do której zaliczają się kadm, ołów i rtęć, charakteryzuje się wysoką toksycznością dla ludzi i zwierząt, ale ma mniejszy wpływ na wzrost i rozwój roślin. Z kolei metale z drugiej grupy, tj. miedź, cynk i nikiel, są bardziej szkodliwe dla roślin niż dla organizmów zwierzęcych i ludzkich, zwłaszcza w nadmiarze. Wzrost zawartości metali ciężkich w glebie może negatywnie wpływać na jej właściwości biologiczne, zakłócać łańcuch pokarmowy, powodować toksyczne skutki dla roślin oraz zanieczyszczać wody gruntowe. Jeśli poziom metali ciężkich w glebie przekroczy dopuszczalny poziom, może to prowadzić do zmniejszenia żyzności gleby, hamowania aktywności enzymatycznej oraz zmiany jej kwasowości [79]. Metale ciężkie mogą być usuwane z osadów ściekowych metodami chemicznymi lub biologicznymi. Metody chemiczne obejmują wymianę jonową, adsorpcję, elektrochemiczną i filtrację membranową. Metody biologiczne obejmują procesy osadu czynnego i biosorpcję. Chociaż metody biologiczne są tanie i przyjazne dla środowiska, wymagają jednak znacznych powierzchni oraz odpowiedniej konserwacji i eksploatacji [80].

Toksyczność metali zależy głównie od rodzaju metalu, formy chemicznej, a także stopnia utlenienia. Metale ciężkie występują w środowisku w formie stabilnej (trwale związanej z matrycą), w formie warunkowo mobilnej (pod wpływem zmian czynników środowiskowych, mogą ulec przekształceniu z formy stabilnej na mobilną) oraz w formie mobilnej (jonowymiennej). Metale ciężkie mogą tworzyć różnorodne połączenia mineralne oraz metaloorganiczne [79].

W osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci związków chelatowych, siarczków, węglanów, a także mogą być sorbowane na powierzchni minerałów wytrączanych w procesach oczyszczania ścieków - głównie związków żelaza [79].

W tabeli 3.1 przedstawiono sposoby immobilizacji metali ciężkich w gruncie.

Tabela 3.1 Sposoby immobilizacji metali ciężkich w gruncie [79,80]

Metal	Podstawowa forma występowania metalu w roztworze glebowym	Mechanizm immobilizacji metali w gruncie
Chrom	Cr^{3+} , Cr^{6+} , $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$	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⁺ , Cu(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

Remediację gleb można przeprowadzić metodą in-situ lub ex-situ. Metoda in-situ polega na przeprowadzaniu procesów oczyszczania środowiska gruntowo-wodnego w miejscu występowania zanieczyszczenia bez konieczności przemieszczania i transportu odpadu niebezpiecznego w postaci zanieczyszczonej ziemi. Z kolei remediacja ex-situ polega na wydobyciu skażonej gleby, następnie przetransportowaniu jej do miejsca, w którym zostanie ona oczyszczona [81].

Najczęściej stosowanymi metodami remediacji gleb skażonych metalami ciężkimi są:

Stabilizacja/solidyfikacja (immobilizacja) – unieszkodliwianie substancji rozpuszczalnych poprzez obniżenie rozpuszczalności oraz stałe wiązanie zanieczyszczeń za pomocą substancji wiążącej. Metoda najczęściej stosowana do gruntów zanieczyszczonych metalami ciężkimi, rzadziej do gruntów zanieczyszczonych ropopochodnymi [82].

Witryfikacja - jest najnowszą metodą termicznej stabilizacji podłoża. Grunt, podgrzewany jest do temperatury w zakresie 1600 ÷ 2000°C, z wykorzystaniem energii elektrycznej. W podłożu umieszczone są grafitowe elektrody, służące do wywołania przepływu prądu przez grunt. Energia elektryczna zamienia się w energię cieplną, co powoduje topienie się gruntu, od strefy przypowierzchniowej aż do głębokości zasięgu elektrod. Po ostygnięciu, powstałe w procesie

topienia gruntu, tlenki glinu oraz krzemu tworzą szkło i produkty krystaliczne, które charakteryzują się wysoką wytrzymałością, jak również szczelnością. Dlatego też witrafikacja stosowana jest do neutralizacji różnego rodzaju zanieczyszczeń podłoża, jak również w celu uszczelniania składowisk odpadów niebezpiecznych [83].

Przemywanie - za pomocą przemywania można usunąć zanieczyszczenia zaabsorbowane na cząstkach gruntu. Metoda ta jest skutecznie stosowana w celu oczyszczania gruntów o niewielkiej zawartości frakcji pyłowej i iłowej. Dobrze nadaje się do usuwania półlotnych związków organicznych (SVOCs), metali ciężkich, PCB, WWA, ropy naftowej i pozostałości paliwa, a także pestycydów [84,85]. Do przemywania gruntu stosuje się wodę z dodatkiem surfaktantów, które obniżają napięcie międzyfazowe pomiędzy wodą a zanieczyszczeniami organicznymi. Surfaktanty powinny być łatwo biodegradowalne o stosunkowo niskiej toksyczności. Niekiedy stosowane są rozpuszczalniki, dobierane pod kątem skuteczności rozpuszczania konkretnych zanieczyszczeń [85].

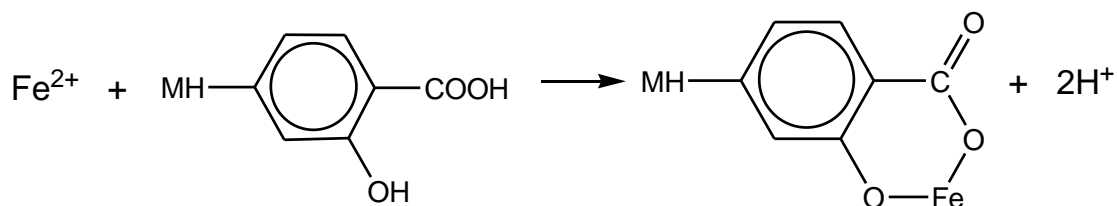
Wymywanie – jest procesem ex-situ zbliżonym do przemywania, jednakże polega on na wydobywaniu skażonej gleby, umieszczeniu jej w izolowanym zbiorniku i okresowym lub ciągłym płukaniu roztworem myjącym [85].

Chemiczne strącanie – może być wykorzystane do strącania metali takich jak kadm, ołów, cynk i rtęć w postaci siarczków z wykorzystaniem gazowego siarkowodoru lub alkalicznego roztworu siarczku sodu. Strącone w ten sposób metale ciągle pozostają w glebie, pomimo tego, że są unieruchomione, powinny być zatem usunięte z gruntu metodami ex-situ, ponieważ w obecności tlenu mogą zostać utlenione do siarczków, co za tym idzie, ponownie zmobilizowane [86].

Chemiczne utlenienie – metoda stosowana do gleb skażonej związkami, które w formie utlenionej nie wykazują właściwości toksycznych. Zanieczyszczenia gleby, które są usuwane z wykorzystaniem utlenienia to między innymi, fenole, aldehydy, aminy, alkohole, ketony, estry, węglowodory oraz kwasy organiczne. Niektóre związki wymagają użycia kombinacji różnych utleniaczy. Do usunięcia polichlorowodnych bifenyli zwanych PCB, stosuje się promieniowanie UV połączone z ozonem, z uwagi na brak reakcji przy wykorzystaniu samego ozonu [86].

Chelatowanie – materiał huminowy, zawiera w sobie grupy funkcyjne, które mogą być ligandami w tworzących się kompleksach z metalami. Niektóre metale, jak np. metale ziem alkalicznych, reagują tworząc stosunkowo słabe wiązania jonowe z ujemnymi centrami

zdeprotonowanych cząsteczek huminowych. Z kolei metale takie jak Cu(II), Fe(III), Pb(II) oraz Al(III), posiadają duże stałe trwałości. Kompleksowanie w takim przypadku związane jest z powstaniem wiązań kowalencyjnych oraz utworzeniem kompleksów chelatowych z dwukleszczowymi ligandami. Możliwą reakcje pomiędzy jonami żelaza i częścią cząsteczki materiału huminowego ilustruje równanie przedstawione na rysunku 3.2 [86,71].



Rysunek 3.2 Reakcja tworzenia związków chelatowych między jonami żelaza i materiałem huminowym [71]

Fitoremediacja z wykorzystaniem roślin:

Fitoekstrakcja (fitoakumulacja) – odnosi się do wykorzystania roślin w celu zmniejszenia toksycznego wpływu zanieczyszczeń w środowisku. Polega na wykorzystaniu zjawiska akumulacji metali ciężkich w korzeniach lub częściach nadziemnych roślin, a następnie ich zebraniu razem z biomasą. Rośliny, które charakteryzują się zdolnością do akumulacji wysokich stężeń danego metalu, nazywane są hiperakumulatorami, i są często stosowane w fitoremediacji [86].

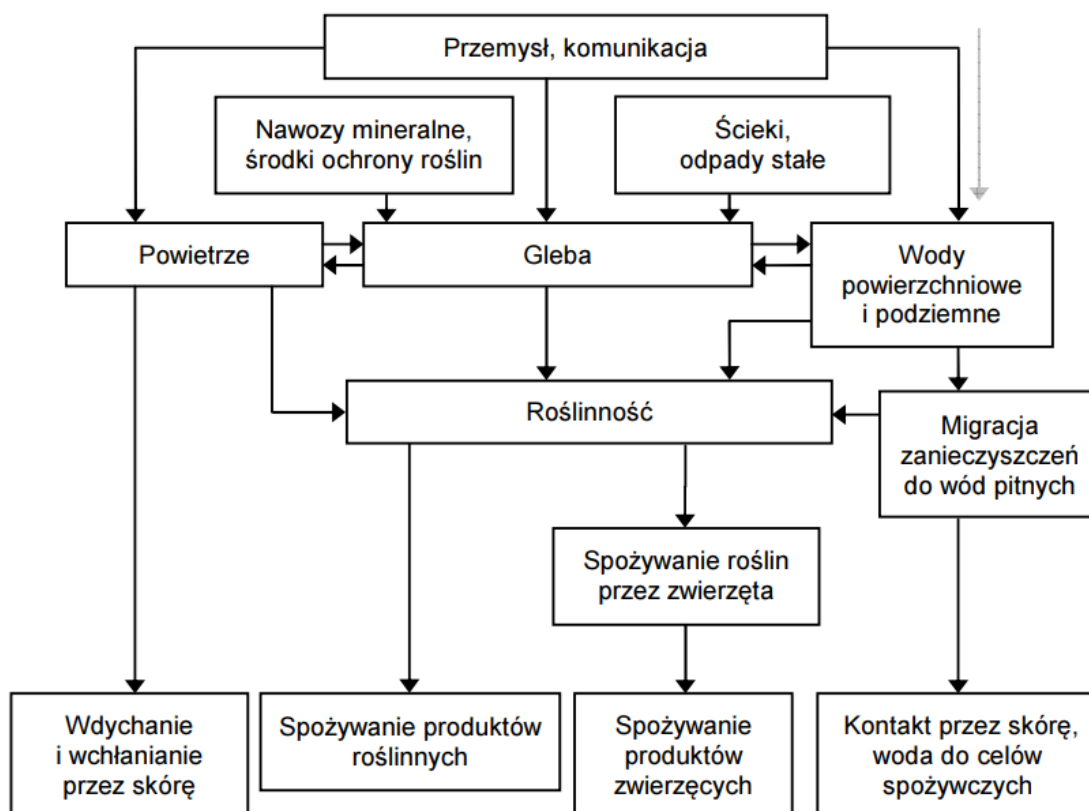
Fitotransformacja – rośliny podczas tego procesu pobierają metale ciężkie z gleby, a następnie przekształcają je do form bardziej stabilnych lub mniej toksycznych, przykładem jest redukcja Cr(VI), do dużo mniej toksycznego Cr(III) [86].

Fitostabilizacja – jest to proces, w którym rośliny produkują substancje chemiczne w celu unieruchomienia zanieczyszczeń w glebie oraz ograniczeniu jej dalszego rozprzestrzeniania się. Zanieczyszczenia mogą być ustabilizowane w ryzosferze lub w korzeniach roślin [86].

3.2 Toksyczność metali ciężkich

Zagrożenie ze strony metali ciężkich wynika bezpośrednio z ich przemieszczania się w łańcuchu troficznym gleba - roślina - zwierzę - człowiek i z możliwości kumulacji w ostatnim ogniwie, czyli organizmie człowieka (rys. 3.3). Ze względu na wysoki stopień toksyczności, arsen, kadm, chrom, ołów i rtęć należą do metali, które mają największy wpływ na ludzkie

zdrowie. Te pierwiastki metaliczne wywołują uszkodzenia wielu organów, nawet przy niższych poziomach narażenia. Są one również klasyfikowane jako czynniki rakotwórcze dla ludzi (znane lub prawdopodobne) według Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska oraz Międzynarodowej Agencji Badań nad Rakiem. W ostatnich latach obserwuje się rosnący ekologiczny i globalny niepokój o zdrowie publiczne związany z zanieczyszczeniem środowiska metalami ciężkimi [87].



Rysunek 3.3 Transport metali ciężkich w środowisku [88]

Kadm jest uwalniany do atmosfery w wyniku działalności naturalnej lub prowadzonej przez człowieka. Zanieczyszczenie środowiska wodnego kadmem następuje poprzez absorpcję, odpady przemysłowe i spływy powierzchniowe do gleby i osadów. Zatrucie kadmem może być spowodowane spożyciem pokarmu, oddychaniem powietrzem lub picie wody bogatej w związki tego metalu. Kadm nie posiada żadnych właściwości, które są pomocne we wzroście roślin i procesach metabolicznych [89]. W komórkach roślinnych kadm jest rozmieszczony we wszystkich organellach. Jeden z mechanizmów toksyczności kadmu polega na reakcjach jonów Cd^{2+} ze składnikami komórkowymi, powoduje to zakłócenia homeostazy. Pierwiastek ten ma również zdolność do reagowania z obecnymi w komórkach jonami cynku, żelaza, magnezu, miedzi, seleniu oraz wapnia, które są kluczowe dla funkcji biologicznych roślin.

Zaobserwowano, że 80% kadmu jaka trafia do organizmu człowieka, następuje poprzez spożywanie skażonych upraw zbożowych i warzyw [90]. Rak, dysfunkcja kanalików nerkowych, niska gęstość kości, niewydolność serca, zapalenie nerek i nefroza to podstawowe choroby spowodowane toksycznością kadmu [91]. Kadm może utrzymywać się w środowisku gruntowym przez ponad 20 lat [92].

Szczególnym przypadkiem schorzenia powodowanego przez kadm jest choroba „Itai-Itai”. Schorzenie to odnotowano po raz pierwszy w 1964 roku w Japonii w prowincji Toyama. Doszło tam do masowego zatrucia kadmem, a zatrute osoby cierpiały na silne bóle kręgosłupa oraz stawów. Mieszkańcy prowincji nazwali chorobę, japońskim słowem „Itai-Itai” oznaczające silny ból. Do zatrucia doszło przez jedzenie zanieczyszczonego ryżu (nawet do 1 μg Cd/g ryżu). Objawami choroby Itai-Itai są silne bóle w okolicy lędźwiowej, bóle mięśni, stawów, ubytek związków mineralnych w kościach i ich nadmierną łamliwość, kaczy chód oraz uszkodzenia nerek. W prowincji Toyama na terenach skażonych kadmem przeciętna przyjęta przez człowieka dzienna dawka tego metalu wynosiła 600 μg /dobę, dla porównania dawka przyjęta w ciągu życia przeciętnego człowieka szacowana jest na 1580–2000 mg Cd [93]. Odnotowano, że osoby dorosłe dziennie w różnych krajach przyjmują wraz z pożywieniem od 25 do nawet 200 μg kadmu (w Polsce wynosi ono 11–30 μg) [94]. Wchłanianie kadmu przez przewód pokarmowy u ludzi wynosi około 5%, ale może być zwiększone przez czynniki żywieniowe, np. do 15% przy niedoborze żelaza. Obecnie według zaleceń WHO dopuszczalne i względnie bezpieczne dawka dzienna kadmu wynosi 60–70 μg . [95,96].

Rtęć jest niezwykle niebezpiecznym metalem ciężkim, który może występować w biosferze. Ze względu na działalność człowieka stała się ona również szeroko rozpowszechnionym zanieczyszczeniem i jej stężenie w atmosferze wzrasta. Związki rtęci przedostają się do środowiska głównie ze źródeł antropogenicznych, w tym elektrowni węglowych, przemysłu papierniczego, chemicznego i farmaceutycznego, wydobywania złota, a także spalania odpadów [97]. Rocznie w wyniku powyższych procesów, do środowiska dostaje się od 4400 do 7500 ton Hg [98]. Rtęć do środowiska uwalniana jest również w wyniku naturalnych procesów, w tym: emisji wulkanicznych, wietrzenia skał, odparowania z powierzchni lądów i oceanów, wyziewów podwodnych, procesów geotermicznych oraz spalania biomasy [98]. W kontakcie z osadami wodnymi rtęć przekształca się w wysoce toksyczną metylortęć [99]. Metylortęć dostaje się do organizmu człowieka poprzez łańcuch pokarmowy za pośrednictwem ryb, owoców morza i dzikich zwierząt, które ulegają skażeniu po spożyciu toksycznych mikroorganizmów. Po wchłonięciu do organizmu człowieka przenika do krążenia i powoduje

szereg problemów neurologicznych [100]. Ma ona zdolność bioakumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu troficznym, a także może ona przenikać przez bariery biologiczne, w tym barierę łożyskową i wpływać na prawidłowy rozwój płodu. Ponadto ze względu na rozpuszczalność w lipidach MeHg może mieć negatywny wpływ na układy nerwowy, rozrodczy oraz wątrobę [98].

Głównymi miejscami akumulacji rtęci w organizmie człowieka jest kora mózgowa i mózdzek. Pierwszym objawem neurotoksyczności Hg jest samoistne drżenie kończyn lub głowy. Innymi opisywanymi zaburzeniami neurologicznymi są ataksja, depresja, zaburzenia snu, częścią utrata wzroku i słuchu, wybuchy gniewu, osłabienie odruchów oraz utrata pamięci [101]. Niektóre zespoły badawcze sugerują, że Hg wpływa na powstawanie lub zaostrzenie objawów stwardnienia zanikowego bocznego, stwardnienia rozsianego, choroby Parkinsona, a także choroby Alzheimera [102]. Skutki działania rtęci odczuli na sobie w latach pięćdziesiątych XX wieku mieszkańcy zatoki Minamata w Japonii. Do wód tej zatoki odprowadzane były ścieki z fabryki chlorku winylu, które zawierały niewielkie ilości rtęci, wykorzystywanej jako katalizator przy produkcji. Rtęć gromadziła się w wodach zatoki, a także w osadach dennych - tam dochodziło do przemian rtęci przez mikroorganizmy ze związków nieorganicznych do metylortęci i dimetylortęci, które są znacznie lepiej przyswajalne przez organizmy. Wystąpiło zjawisko biomagnifikacji. Pierwiastek kumulował się w rybach i owocach morza, które były głównym składnikiem diety mieszkańców tego regionu. Doszło do masowego zatrucia ludności. Łącznie odnotowano 2265 przypadków rtęcy, z czego aż 1784 były śmiertelne. Urodziło się dużo dzieci z objawami zatrucia rtęcią, a także z niedorozwojem umysłowym [103].

Ołów jest nie biodegradowalnym metalem, występującym w przyrodzie w stosunkowo niewielkich ilościach. Obecność ołowiu w przyrodzie wynika głównie ze stosowania nawozów azotowych zawierających związki ołowiu oraz uwalniania do wód ścieków przemysłowych. Ołów w środowisku nie ulega biodegradacji i pozostaje w nim przez długi okres czasu. 80% ołowiu dostaje się do organizmu człowieka poprzez żywność pochodzenia roślinnego: najwięcej ołowiu gromadzą w sobie warzywa liściaste i korzeniowe. Ołów jest niezwykle toksycznym pierwiastkiem dla organizmu ludzkiego. We krwi jest wiązany przez erytrocyty, w ten sposób przedostaje się do płuc, serca, wątroby oraz nerek. Następnie przenika do mięśni, a z czasem także i kości. Dopuszczalne stężenie ołowiu we krwi to dla mężczyzn wynosi 50 $\mu\text{g}/\text{dl}$, natomiast dla kobiet jest to 30 $\mu\text{g}/\text{dl}$. Działanie ołowiu na organizm zaburza pracę układu krwiotwórczego, nerwowego, sercowo-naczyniowego. Zatrucie tym pierwiastkiem powoduje

uszkodzenie wątroby oraz nerek, ma negatywny wpływ na układ immunologiczny, co może wiązać się z wywoływaniem chorób nowotworowych. Ołów zaliczany jest do metali rakotwórczych. Związek zatrucia ołowiem z nowotworami nie jest do końca poznany, ale badania na zwierzętach wykazały jego działanie mutagenne. Dzieci są w grupie podwyższonego ryzyka zatrucia ołowiem [104]. Z przygotowanego w 2022 roku przez UNICEF raportu - "Miejsca i przestrzenie: Wpływ środowiska na dobrostan dzieci" - wynika, że ponad 260 tysięcy polskich dzieci ma podwyższony poziom ołowiu we krwi. Organizacja analizowała poziom zatrucia ołowiem u dzieci w bogatych krajach. W rankingu 43 państw UE i OECD, pokazującym, w których krajach dzieci są najbardziej narażone na szkodliwe działanie ołowiu, Polska zajęła 29 miejsce [105]. Ołów ma negatywny wpływ na struktury odpowiedzialne za planowanie i rozwiązywanie problemów. Może powodować wśród dzieci agresywne i antyspołeczne zachowania. Zatrucie ołowiem u chłopców prowadzi do uszkodzenia mózgu i zaburzenia funkcji poznawczych. Z kolei narażenie dziewcząt na działanie ołowiu we wczesnym okresie życia, może prowadzić do zaburzeń hormonalnych, co wiąże się z opóźnionym dojrzewaniem płciowym [104].

Mangan, najbardziej rozpowszechniony spośród toksycznych metali ciężkich, występuje w przyrodzie w różnych stanach utlenienia. Podczas spalania trikarbonylku metylcyklopentadienylku manganu (MMT), dodatku do benzyny, do atmosfery emitowane są tlenki manganu. Chociaż mangan jest niezbędny do wielu czynności fizjologicznych, jego nadmierne spożycie jest wysoce toksyczne [106,107]. Zatrucie manganem po raz pierwszy w historii zostało opisane w 1837 roku przez Jamesa Coupera [108]. Badaniom poddano dwóch pacjentów, którzy zostali narażeni na ekspozycję tlenkiem manganu. Jeden z nich doznał nieuleczalnego porażenia dwóch kończyn, natomiast u drugiego zostały zaobserwowane objawy podobne do tych występujących w chorobie Parkinsona. Były to zaburzenia mowy, uboga mimika twarzy i specyficzny dla tej choroby chód. Kolejne badania toksyczności manganu przeprowadził w 1955 roku marokański lekarz Rodier wśród górników, którzy pracowali przy wydobywaniu manganu. Stwierdzono u nich parkinsonizm, czyli zespół objawów towarzyszących chorobie Parkinsona [109]. Neurotoksyczność manganu wiąże się z jego akumulacją w tkance mózgowej. Powoduje to upośledzenie funkcji mózgu i skutkuje postępującymi zaburzeniami w jego obrębie [110]. Ekspozycja na mangan wywołuje objawy podobne do tych występujących w chorobie Parkinsona [111]. Wdychanie pyłów manganu może również wywołać stan zapalny płuc, który w efekcie skutkuje ostrym zapaleniem oskrzeli [112].

Chrom jest pierwiastkiem, który występuje w dwóch postaciach. Cr (III), czyli chrom na III stopniu utlenienia, to mikroelement uważany za ważny składnik diety. Bierze on udział w wielu procesach metabolicznych i nie odkłada się w organizmie. Druga postać pierwiastka to chrom na VI stopniu utlenienia, niezwykle toksyczny dla człowieka. Ekspozycja na Cr(VI) kwalifikowana jest jako zawodowy czynnik ryzyka – pierwiastek ten ma potwierdzone działanie rakotwórcze [113]. Na sześciowartościowym stopniu utlenienia nawet niewielkie jego ilości mogą wywierać szkodliwy wpływ na zdrowie człowieka. Kontakt z chromem powoduje występowanie reakcji uczuleniowych. Pierwiastek ten jest składnikiem występującym w popularnych środkach wybielających, niektórych garbowanych skórkach, a także farbach i lakierach [114].

Kobalt występuje w dużych ilościach w całym środowisku, np. w roślinności, glebie, skałach i wodzie. Chociaż kobalt pełni biologicznie niezbędną rolę jako metaliczny składnik witaminy B₁₂, wykazano, że nadmierna ekspozycja wywołuje różne niekorzystne skutki zdrowotne [115]. Ogólnoustrojowe skutki zdrowotne charakteryzują się złożonym zespołem klinicznym, obejmującym głównie deficyty neurologiczne (np. upośledzenie słuchu i wzroku), sercowo-naczyniowe i endokrynologiczne. Niewielkie ilości kobaltu zwykle nie mają negatywnych skutków, ale masowe uwolnienia do środowiska mogą powodować ofiary śmiertelne [116]. Wykazano, że kobalt prowadzi do produkcji reaktywnych form tlenu, co może powodować uszkodzenia mitochondriów i DNA w neuronach [117].

Nikiel ma szerokie zastosowanie przemysłowe. Jest on emitowany do atmosfery zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych [118]. W zależności od dawki i długości ekspozycji, jako czynnik immunotoksyczny i rakotwórczy, Akumulacja niklu w organizmie poprzez przewlekłą ekspozycję, może być odpowiedzialna za szereg niekorzystnych skutków dla zdrowia ludzi, takich jak zwłóknienie płuc, choroby nerek i układu krążenia oraz nowotwory dróg oddechowych [119, 120,121]. Zaobserwowano wysoką zachorowalność na raka nosa i płuc u pracowników narażonych na nikiel i związki niklu [121,122]. Nikiel może dostać się do organizmu poprzez drogi oddechowe, spożycie z pokarmem oraz przez skórę [123]. Około 10–15% populacji Ziemi cierpi na alergię na nikiel, a wielu z nich nie jest w stanie nosić biżuterii ani posługiwać się monetami i innymi przedmiotami zawierającymi nikiel [122].

Miedź jest uważana za niezbędny mikroelement dla organizmów żywych. Odgrywa ona rolę w funkcjach fizjologicznych roślin, takich jak tworzenie chlorofilu, fotosynteza oraz

metabolizm węglowodanów i białek. Niedobór miedzi zakłóca ważne procesy metaboliczne, a podwyższone narażenie na jej działanie powoduje toksyczność [124].

Miedź jest niezbędna jako kofaktor katalityczny w reakcjach redoks dla wielu białek, jednakże nadmiar wolnych jonów miedzi może prowadzić do uszkodzeń składników komórkowych. Delikatna równowaga między wychwytem a wpływem jonów miedzi determinuje ilość miedzi w komórkach [125]. Nadmiar miedzi wywołuje nie tylko stres oksydacyjny, ale także uszkodzenia DNA i zmniejszoną proliferację komórek [126]. Spożycie więcej niż 1 g siarczanu miedzi powoduje objawy zatrucia. Ryzyko zatrucia miedzią jest wyższe u noworodków i niemowląt, ponieważ mają one niedojrzały system wydalania z żółcią i zwiększone wchłanianie jelitowe. W najcięższych postaciach toksyczność miedzi prowadzi do rabdomiolizy, niewydolności serca i nerek, methemoglobinemii, hemolizy wewnątrznaczyniowej, martwicy wątroby, encefalopatii, a ostatecznie śmierci [127].

Cynk jest ważnym kofaktorem w organizmie, a także jest niezbędny do produkcji setek enzymów w całym organizmie, jednak zwiększony poziom cynku może stać się toksyczny [128]. Dostarczanie większych ilości cynku (200 do 800 mg/dzień), zwykle poprzez spożywanie kwaśnej żywności lub picie z galwanizowanego (pokrytego cynkiem) pojemnika, może powodować anoreksję, wymioty i biegunkę [129]. Badanie kurcząt przewlekłe zatrutych Zn wykazało utratę pigmentacji piór, odmowę karmienia i utratę masy ciała, prawdopodobnie związaną z wadliwą funkcją komórek groniastych trzustki. U kilku gatunków odnotowano deformacje kości i stawów, w szczególności obrzęk nasadowej okolicy kości długich u koni, prowadzący do kulawizny. Uważa się, że te efekty są związane z niedoborem Cu wywołanym przez Zn [130].

Obecnie największe narażenie środowiska na działanie toksycznych metali ciężkich, powoduje działalność człowieka. Źródłami antropogenicznego skażenia środowiska metalami ciężkimi są różnego rodzaju gałęzie przemysłowe, komunikacja, gospodarka komunalna, energetyka, nawozy oraz składowanie odpadów. W tabeli 3.2 przedstawiono źródła zanieczyszczeń metalami ciężkimi.

Tabela 3.2 Źródła zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi powodowane działalnością człowieka [131]

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 galwanizacyjny, 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 galwanizacyjny, papierniczy, rafinerie, stalownie, fabryki nawozów sztucznych
Cynk (Zn)	Produkcja baterii, farb, przemysł tekstylny, tworzyw sztucznych, stabilizatorów polimerów, zakłady drukarskie i graficzne

4 MOBILNOŚĆ METALI CIĘŻKICH

4.1 Oznaczanie metali ciężkich w osadach ściekowych

Poprzez zastosowanie metody ekstrakcji sekwencyjnej, czyli specjacji, polegającej na frakcjonowaniu związków, możliwe jest zidentyfikowanie form metali ciężkich obecnych w osadach ściekowych. Specjacje można zdefiniować jako proces identyfikacji form fizykochemicznych metali ciężkich w badanym materiale oraz wzajemne proporcje tych form [132,133]. Współcześnie istnieje wiele różnych metod ekstrakcji sekwencyjnej, ale każda z nich polega na cyklicznym procesie ługowania różnych form metali za pomocą odczynników chemicznych o zwiększonej agresywności. W celu oznaczenia kolejnych frakcji, badane osady ściekowe są rozpuszczane w eluencie specyficznym dla danej frakcji, po czym mieszanina jest odwirowywana, aby oddzielić fazę stałą od roztworu zawierającego wyekstrahowane metale ciężkie. Następnie faza stała poddawana jest kolejnej ekstrakcji, aż do uzyskania wszystkich pożądanych frakcji. Faza ciekła poddawana jest analizie ilościowej. Metody analizy sekwencyjnej różnią się między sobą liczbą wydzielanych frakcji metali oraz stosowanymi do tego celu odczynnikami chemicznymi. Zdolność poszczególnych eluentów do wymywania metali zależy od ich postaci i reaktywności danego roztworu ekstrakcyjnego [134,135].

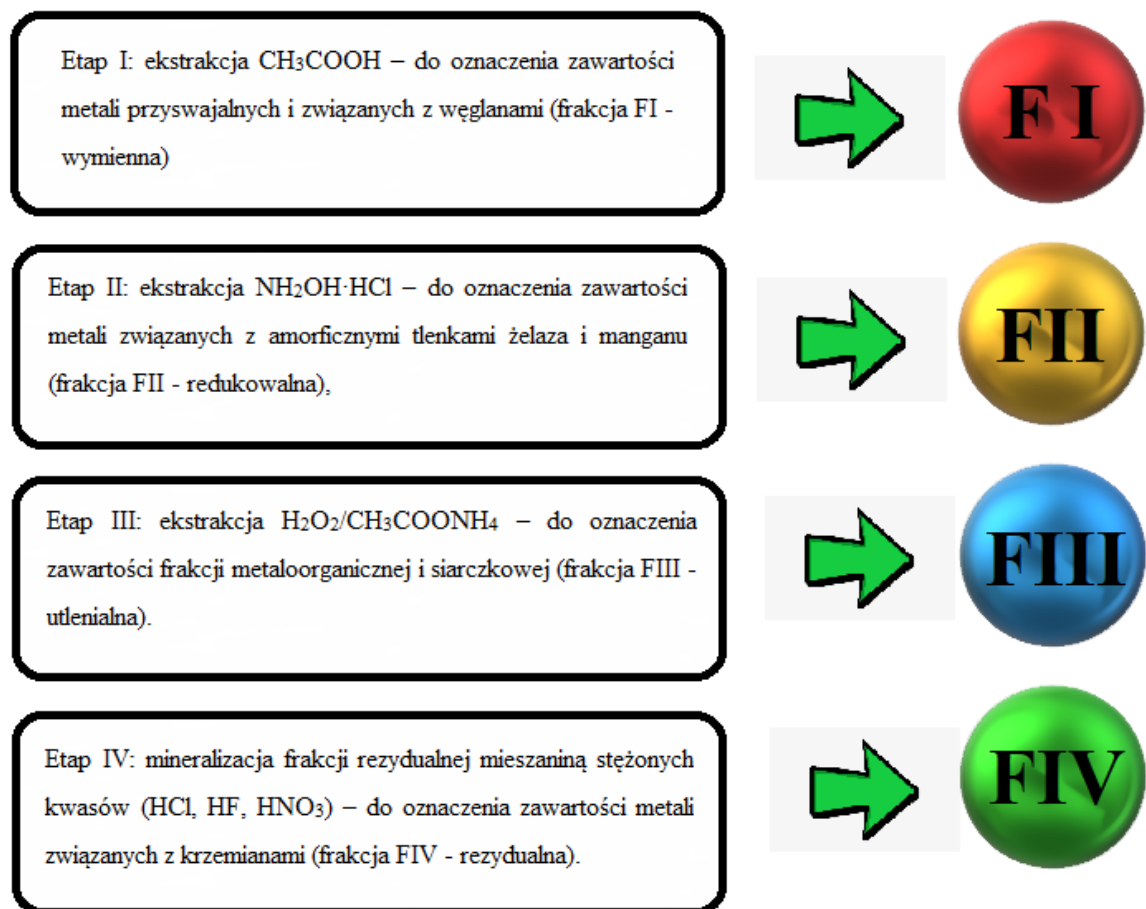
Chociaż analiza sekwencyjna jest popularnym narzędziem badawczym, to ze względu na zróżnicowanie składu badanych próbek, może wystąpić problem z porównaniem wyników uzyskanych przez różne zespoły badawcze.

Pierwsza metoda ekstrakcji sekwencyjnej dla osadów ściekowych została zaproponowana przez Stover'a i współautorów w roku 1976 [136]. W przeprowadzonych badaniach Stover zaproponował podział metali ciężkich na sześć frakcji, były to kolejno: jonowymienna, zaadsorbowana, organiczna, węglanowa, siarczanowa oraz rezydualna [136].

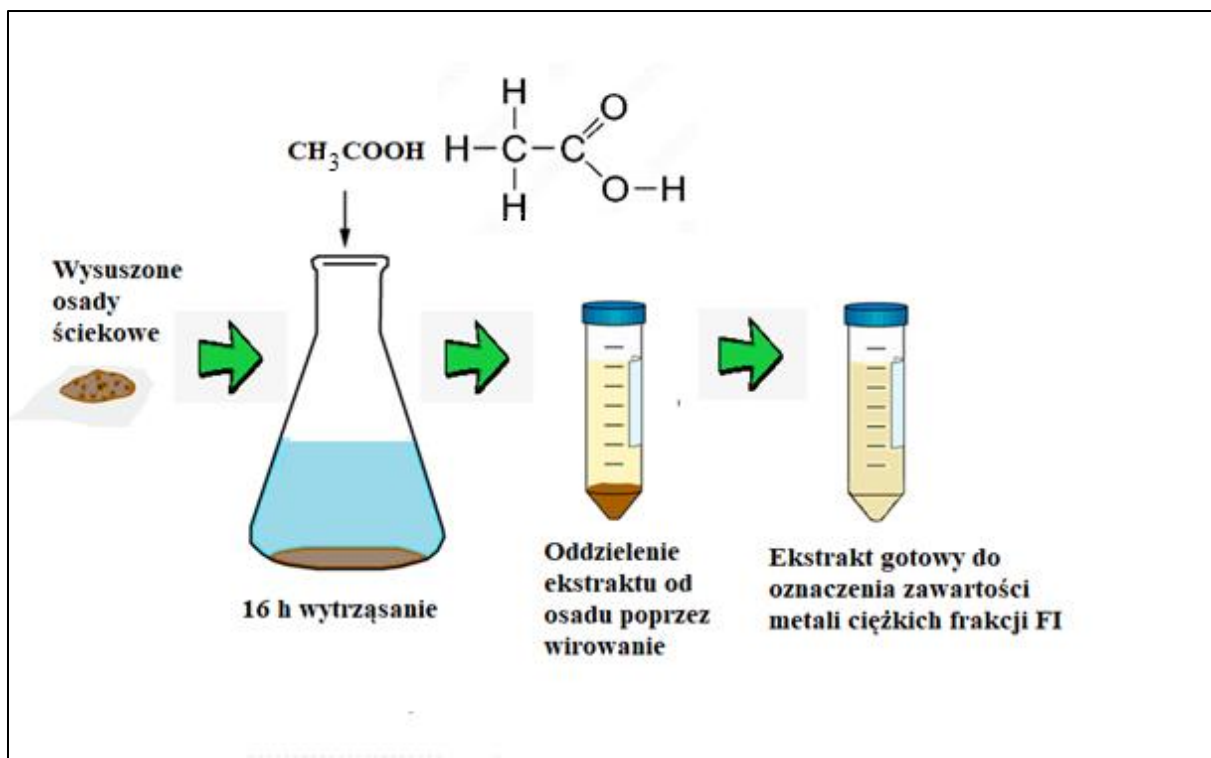
Metoda Tessiera (1979) jest uznawana za jedną z najbardziej skutecznych metod specjacji, służącą do identyfikacji pięciu frakcji pierwiastków śladowych. Początkowo została opracowana w celu oznaczania metali ciężkich w osadach dennych, ale z czasem okazała się również przydatna w badaniach próbek gleby oraz osadów ściekowych [137]. Mimo wysokiej popularności wykorzystywania, metoda ta nie została w pełni zaakceptowana jako metodyka uniwersalna. Sama procedura była kilkakrotnie modyfikowana, w celu poszukiwania bardziej efektywnego rozwiązania.

4.1.1 Analiza sekwencyjna BCR

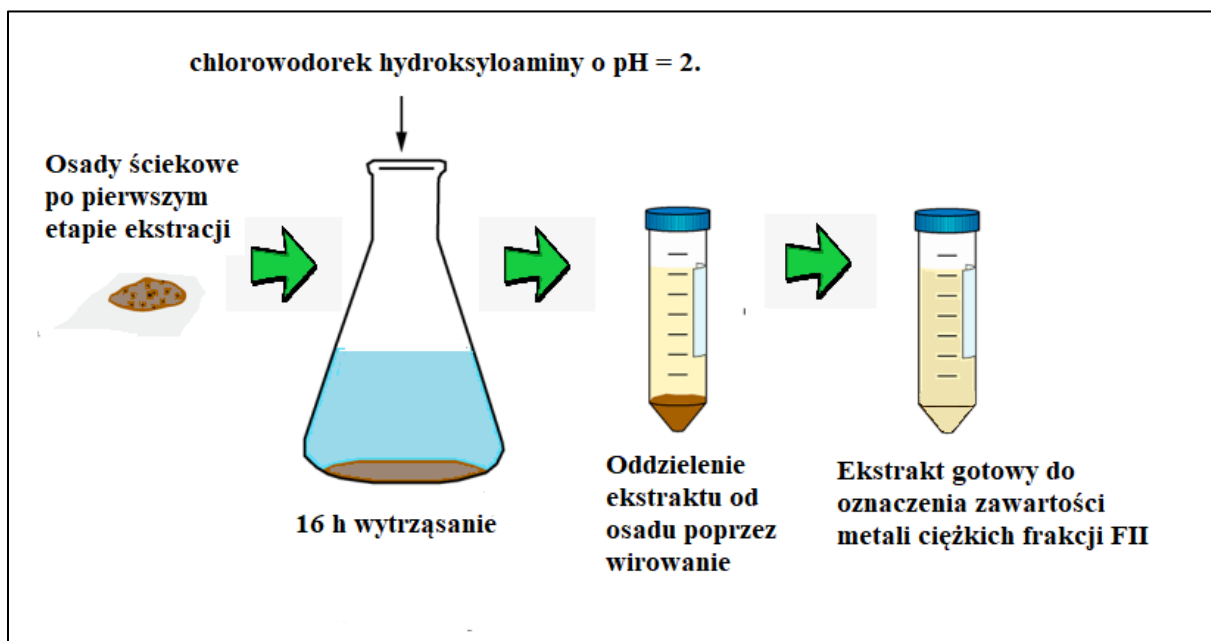
W ostatnich latach zauważa się tendencję do uproszczenia procedur analitycznych, co skutkuje wzrostem popularności metody BCR (European Community Bureau of Reference). Metoda ta została opracowana w ramach Programu Pomiarów i Badań, który zajmuje się standaryzacją badań opartych na ekstrakcji. W metodzie BCR, w odróżnieniu od metody Tessiera, frakcje wymienną i związaną z węglanami zostały połączone. Klasyczny proces BCR składał się pierwotnie z trzech etapów. Obecnie po modyfikacji metody przez dodanie mineralizacji wodą królewską, można wyodrębnić cztery frakcje: jonowymienną (węglanowa), związaną z tlenkami żelaza i manganu (redukowalna), związaną z materią organiczną (utleniająca się) oraz materię rezydualną [132, 138, 139]. Metoda BCR jest szeroko wykorzystywana w badaniach jakości osadów ściekowych oraz gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Dzięki tej technice możliwe jest ocenienie stopnia mobilności metali w badanej matrycy oraz oszacowanie ryzyka związanego z potencjalnym rozprzestrzenieniem się zanieczyszczeń do środowiska [140]. Przebieg procedury BCR przedstawiono na rysunku 4.1, natomiast schemat poszczególnych etapów ekstrakcji na rysunkach 4.2-4.5.



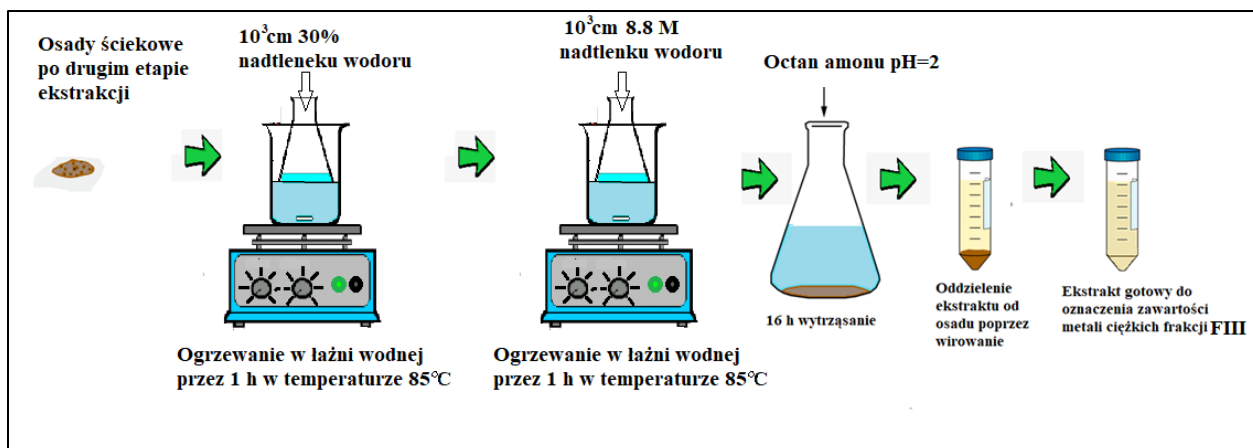
Rysunek 4.1 Schemat przebiegu analizy specjacji metali ciężkich metodą BCR. (opracowanie własne)



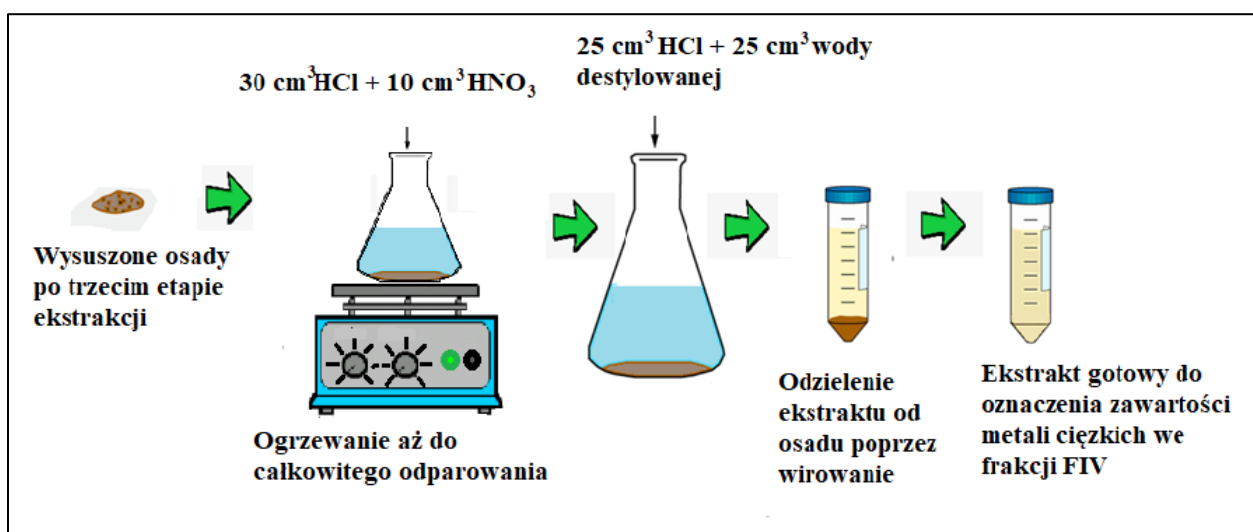
Rysunek 4.2 Przebieg pierwszego etapu ekstrakcji sekwencyjnej BCR (opracowanie własne)



Rysunek 4.3 Przebieg drugiego etapu ekstrakcji sekwencyjnej BCR (opracowanie własne)



Rysunek 4.4 Przebieg trzeciego etapu ekstrakcji sekwencyjnej BCR (opracowanie własne)



Rysunek 4.5 Przebieg czwartego etapu ekstrakcji sekwencyjnej BCR – mineralizacja wodą królewską (opracowanie własne)

4.2 Cykl biogeochemiczny metali ciężkich

Działalność człowieka znacznie przyspieszyła cykl biogeochemiczny metali ciężkich i metaloidów. Nagromadzenie jonów tych metali i metaloidów w różnych przedziałach biosfery, a także ich potencjalna mobilność w zmiennych warunkach środowiskowych, powoduje zaburzenia w strukturze i funkcjonowaniu ekosystemów, co może prowadzić do niekorzystnych skutków zdrowotnych dla flory i fauny [141]. Metale ciężkie i metaloidy dostają się do ekosystemu zarówno poprzez procesy naturalne, jak i antropogeniczne. Thornton i in. wykazali, że w niektórych glebach występuje wysoka zawartość pierwiastków śladowych, które są toksyczne dla roślin i fauny, ze względu na wysokie stężenia tych pierwiastków w materiałach macierzystych [142]. Procesy antropogeniczne obejmują wprowadzanie metali ciężkich poprzez stosowanie nawozów, nawozów organicznych, odpadów przemysłowych

i komunalnych, nawadnianie oraz osady mokre i/lub suche. Tylko niewielka część metali ciężkich i metaloidów znajdujących się w glebie jest biodostępna. Mobilność i dostępność tych zanieczyszczeń jest kontrolowana przez wiele procesów chemicznych i biochemicznych, takich jak wytrącanie-rozpuszczanie, sorpcja-desorpcja, kompleksowanie-dysocjacja oraz utlenianie-redukcja. Różne czynniki wpływają na mobilność metali ciężkich i metaloidów w glebie, a w zależności od danego pierwiastka, poszczególne procesy mają większy lub mniejszy wpływ. Jednak wartość pH oraz procesy biologiczne są kluczowe dla biodostępności wszystkich tych zanieczyszczeń [143]. Dlatego ważne jest zrozumienie głównych reakcji, które kontrolują uwalnianie tych pierwiastków w glebie i środowisku, aby rozwiązać problemy związane z ich niedoborem lub zanieczyszczeniem. Samo określenie całkowitej zawartości metali w glebie nie jest dobrą miarą biodostępności. Całkowite stężenie metali w glebie jest słabym wskaźnikiem ich toksyczności, ponieważ metale występują w różnych formach w fazie stałej, które mogą się znacznie różnić pod względem potencjalnej biodostępności [144,145]. Większość przepisów i wytycznych stosowanych do ochrony gleby przed zanieczyszczeniem metalami nadal opiera się jedynie na ocenie całkowitego stężenia metali obecnych w glebie [146,147]. Ostatnio niektóre kraje zaczęły wprowadzać pojęcie biodostępności do swoich regulacji dotyczących ochrony środowiska i rekultywacji [132]. Lepsze zrozumienie biodostępności metali ciężkich i metaloidów, sposobu ich akumulacji przez organizmy oraz toksycznych skutków na rośliny i zwierzęta w glebie, wymaga uwzględnienia ich specjacji chemicznej [148]. Mobilność i biodostępność tych zanieczyszczeń, a co za tym idzie, ich potencjalna toksyczność, zależy od stężenia w roztworze glebowym, charakteru asocjacji z innymi rozpuszczalnymi substancjami oraz zdolności gleby do uwalniania związków metali z fazy stałej w celu uzupełnienia tych, które zostały usunięte z roztworu glebowego przez rośliny [148, 149].

Identyfikacja i kwantyfikacja metali związanych z określonymi fazami lub składnikami gleby jest określana jako "analiza frakcjonowania" zgodnie z zaleceniami JUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [150]. Ekstrahenty stosowane w procedurach sekwencyjnej ekstrakcji mają symulować warunki, w których mogą być uwalniane metale związane z określonymi fazami mineralogicznymi [141]. Frakcjonowanie kationów metali ciężkich na operacyjnie zdefiniowane formy pod wpływem sekwencyjnego działania danych odczynników o rosnącej agresywności jest powszechnym podejściem do rozróżniania pierwiastków śladowych według ich fizykochemicznej mobilności i potencjalnej biodostępności (Tabela 4.1) [141, 151, 152]. Sekwencyjne schematy ekstrakcji do podziału

metali w stałych próbkach środowiskowych zostały podsumowane w kompleksowym przeglądzie przez Filgueiras i in. [153] oraz w raporcie technicznym JUPAC [150]. Krishnamurti i wsp. [144,145] zaproponowali bardziej zaawansowany model, który znacznie poprawił specyficzność i wydajność ekstrakcji poprzez starannie zaprojektowane połączenie różnych ekstrahentów w celu zidentyfikowania konkretnych gatunków przyczyniających się do biodostępności.

Tabela 4.1 Zdefiniowana frakcja oraz odpowiadające jej wyodrębnione składniki [141]

Frakcja	Wyekstrahowane składniki	Mobilność fizykochemiczna	ekstrahenty
Rozpuszczalna w wodzie	Wolne jony	Mobilna	Woda dejonizowana
Wymienna	Jony wymienne (metale zatrzymywane przez słabe oddziaływania elektrostatyczne)	Mobilna	Ca(NO ₃) ₂ , Mg(NO ₃) ₂ , CaCl ₂ , MgCl ₂ , CH ₃ COONH ₄
Rozpuszczalne w kwasie	Węglany	Łatwo ulegająca mobilizacji	CH ₃ COOH, CH ₃ COONa (pH < 6.0)
Łatwo redukowalne	Oksyhydroksydy Mn	Łatwo ulegająca mobilizacji	NH ₂ OH · HCl
Łatwo utleniaalna	Kompleksy metalo-organiczne	Łatwo ulegająca mobilizacji	K ₄ P ₂ O ₇ , Na ₄ P ₂ O ₇ , NaOH
Umiarkowanie redukowalna	Amorficzne tlenohydroksydy Fe i Al	Łatwo ulegająca mobilizacji	Bufor szczawianowy, NH ₂ OH · HCl
Umiarkowanie i słabo podatne na utlenianie	Ogniotrwałe związki organiczne i siarczki	Słabo ulegająca mobilizacji	H ₂ O ₂ /CH ₃ COONH ₄
Słabo redukowalne	Krystaliczne oksyhydroksydy Fe i Al	Słabo ulegająca mobilizacji	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ / kwas askorbinowy
Rezydualna	Siatka mineralna (metale zachowane w strukturze krystalicznej)	Całkowicie niemobilna	HF, HNO ₃ , HClO ₄

Zróznicowanie metali ciężkich związanych z kompleksami metaloorganicznymi, w odróżnieniu od innych pierwiastków związanych organicznie, stanowiło innowację w zaproponowanym przez autorów schemacie selektywnej ekstrakcji sekwencyjnej. Związane kompleksy metaloorganiczne ekstrahowano selektywnie przy użyciu 0,1 M pirofosforanu sodu (pH 10) jako ekstrahenta w schemacie ekstrakcji sekwencyjnej.

Później Krishnamurti i Naidu [154] zmodyfikowali schemat ekstrakcji sekwencyjnej opracowany przez Krishnamurti i wsp. [144], podfrakcjonując pierwiastki śladowe związane z kompleksami metaloorganicznymi, wyekstrahowane za pomocą 0,1 M pirofosforanu sodu.

Wydzielona frakcja może zawierać metale, które są związane z kwasami humusowymi i fulwami, znajdującymi się w materii organicznej gleby. Metale te mogą być połączone w kompleksy metaloorganiczne. Naukowcy dowiedli, że zmodyfikowany schemat ekstrakcji sekwencyjnej, składający się z 8 etapów ekstrakcji, umożliwia rozdzielenie Cd związanego w kompleksie metaloorganicznym na Cd związany w kompleksie fulwowym i Cd związany w kompleksie humusowym. W związku z tym schemat dzieli składniki stałe na określone "specjacje" o operacyjnie zdefiniowanych mechanizmach wiązania, tj. wymienne, specyficznie sorbowane/węglanowe, związane z kompleksem fulwianu metalu, związane z kompleksem huminianu metalu, związane z łatwo redukowalnym tlenkiem metalu, związane z materia organiczną, związane z amorficznym tlenkiem metalu, związane z krystalicznym tlenkiem Fe oraz resztkowe (związane z siecią glinokrzemianów). Dane te wskazują, że schemat ekstrakcji może być stosowany do identyfikacji konkretnych - operacyjnie zdefiniowanych "specjacji" przyczyniających się do biodostępności pierwiastka śladowego. Szczegóły dotyczące schematu ekstrakcji przedstawiono w Tabeli 4.1.

Rośliny pobierają pierwiastki śladowe z roztworu, ale ich zdolność do akumulacji zależy także od interakcji między jonami w fazie stałej a jonami w roztworze. Pobieranie pierwiastków przez rośliny zachodzi w odpowiedzi na gradienty stężeń wywołane selektywnym pobieraniem jonów przez korzenie lub dyfuzją pierwiastków w glebie. Poziom akumulacji metali ciężkich jest zróżnicowany w zależności od gatunku rośliny [155, 156]. Baker [157] zasugerował, że rośliny można podzielić na dwie kategorie: wykluczające: te, które rosną w glebie skażonej metalami i utrzymują stężenie w pędzie na niskim poziomie aż do krytycznej wartości w glebie, powyżej której transport z korzenia do pędu jest względnie nieograniczony, akumulujące: te, których pobieranie i transport metali do pędu jest regulowane w taki sposób, aby wewnętrzne stężenie odzwierciedlało poziomy zewnętrzne, aż do momentu wystąpienia toksyczności. W roślinach narażonych na działanie metali ciężkich/metaloidów zachodzi szereg reakcji biochemicznych. Większość z tych reakcji zachodzi w wyniku przemieszczenia centrów kationowych białek lub zwiększenia ilości reaktywnych form tlenu (rys. 8). Rośliny o lepszych zdolnościach adaptacji do efektów toksyczności są w stanie przetrwać w miejscach oddziaływania metali ciężkich/metaloidów i są lepszymi kandydatami do celów fitoremediacji.

4.3 Parametry fizykochemiczne gleby wpływające na mobilność metali ciężkich

Do czynników które w znaczący sposób wpływają na ma mobilność metali ciężki można zaliczyć przed wszystkim pH gleby, pojemność sorpcyjną oraz warunki oksydacyjno-redukcyjne [158,159]. Poza wymienionymi czynnikami na mobilność może wpływać również aktywność różnych form życia znajdujących się w glebie. Na przykład obecność niektórych grzybów prowadzi do generowania w ekosystemie szczawianu wapnia, co z kolei sprzyja powstawaniu trudno rozpuszczalnych szczawianów metali ciężkich [160].

4.3.1 Wartość pH

Wartość pH gleby decyduje o procesach sorpcji i desorpcji kationów wodorowych oraz jonów metali ciężkich. W Polsce rozpowszechnione są gleby kwaśne, zawierające więcej form mobilnych w porównaniu ze środowiskiem o mniejszej zawartości jonów wodorowych, w których następuje stopniowe rozpuszczanie tlenków metali i uwalnianie pierwiastków toksycznych. Kadm należy do metali najszybciej rozpuszczalnych i uaktywnia się przy pH 6,5 [158]. Pozostałe metale uwalniane są w następującej kolejności: Ni > Zn > Mn > Cu > Pb. Zawartość miedzi i ołowiu w niewielkim stopniu skorelowana z odczynem pH [160].

Zakwaszenie gleby spowodowane jest zarówno naturalnymi zjawiskami zachodzącymi w środowisku, jak i działalnością człowieka. Wysokie poziomy zakwaszenia są szczególnie obserwowane na obszarach, gdzie stosowane są nawozy mineralne. Dodatkowo, na terenach zdominowanych przez przemysł, spalanie paliw może prowadzić do emisji tlenków siarki i azotu, co przyczynia się do obniżenia poziomu jonów wodorowych w glebie. W celu zneutralizowania kwaśnego odczynu gleby i immobilizacji rozpuszczalnych frakcji metali, wapnowanie jest podstawową metodą redukcji zakwaszenia [158, 159].

4.3.2 Potencjał redox

Potencjał redukcji tlenków w glebie zależy od pH i decyduje o obecności metali ciężkich w formach podatnych na redukcję i utlenianie. Niedobór tlenu prowadzi do dominacji w środowisku organizmów beztlenowych, dla których utlenione formy różnych pierwiastków mogą stanowić akceptory elektronów. Procesy redukcyjne warunkują uwalnianie jonów Mn^{2+} i Fe^{2+} z uwodnionych tlenków do roztworu glebowego. Zjawiska te sprzyjają zwiększeniu mobilności metali w wyniku ich redukcji, a w konsekwencji zmianie wartościowości. Zmiana warunków tlenowych może mieć odwrotny wpływ na pierwiastki w przypadku redukcji

siarczanów. Chemisorpcja prowadzi do tworzenia się trudno rozpuszczalnych siarczków metali, takich jak CdS, ZnS, MnS lub CuS. Przy takim schemacie, manipulowanie parametrem potencjału redoks w celu uzyskania form metali o określonej mobilności jest trudne [161,162].

4.3.3 Pojemność sorpcyjna

Pojemność sorpcyjna oznacza całkowitą ilość kationów, które mogą być związane w środowisku glebowym. Parametr ten związany jest z zawartością substancji mineralnej i próchnicy oraz obecnością uwodnionych tlenków glinu i żelaza [162,163]. Gleby o dużej pojemności sorpcyjnej i uziarnieniu są w stanie w znacznym stopniu ograniczyć migrację metali ciężkich. Jedną z metod immobilizacji jonów toksycznych jest dodawanie do środowiska różnego rodzaju sorbentów. Dodatek nawet niewielkiej ilości (1÷2%) sorbentu organicznego zapobiega przenikaniu ksenobiotyków do głębszych poziomów gleby [164]. Pojemność sorpcyjna gleby warunkuje również pobieranie mikroelementów, które są potrzebne roślinom do wzrostu. Potencjał kompleksowania pierwiastków przez materiał glebowy można ocenić za pomocą różnych badań fizyko-chemicznych, np. oznaczenia zawartości materii organicznej metodą suszarkowo-wagową czy analizy granulometrycznej. Należy jednak pamiętać, że w przypadku wyjątkowej zdolności do wiązania pierwiastków przez ośrodek, może wystąpić zjawisko konkurencyjne polegające na wypieraniu jednego z kationów z roztworu [50].

Mobilność metali ciężkich w środowisku glebowym zależy od formy ich występowania oraz mechanizmów ich wiązania z organicznymi i nieorganicznymi składnikami gleby [165]. Możliwość rozprzestrzeniania się tych zanieczyszczeń w środowisku glebowym i przenikania do roztworu glebowego stwarza ryzyko przedostawania się metali ciężkich do wód gruntowych i łańcucha pokarmowego [166]. Zdolność taką posiada materia organiczna. Ta substancja jest w stanie tworzyć proste lub złożone związki chelatowe z metalami ciężkimi, które hamują migrację zanieczyszczeń poprzez ich immobilizację w glebie. Należy jednak zaznaczyć, że zdolność próchnicy glebowej do wiązania metali ciężkich jest zależna od liczby aktywnych punktów wiązania w tym medium. W przypadku substancji humusowych nieznanym jest dokładny charakter procesu wiązania metali ciężkich, ale możliwość ich pobrania przez rośliny można określić poprzez analizę zmian rozpuszczalności w środowisku glebowym zawierającym substancje organiczne. Dzięki silnym właściwościom sorpcyjnym gleby, wynikającym z obecności materii organicznej, metale ciężkie są głównie zatrzymywane w górnych, próchnicznych warstwach. Pierwsza warstwa gleby o głębokości do 5 cm zawiera najwięcej Cd i Pb. Istotną rolę odgrywa również odczyn gleby, który wykazuje silny wpływ na

adsorpcję metali ciężkich. Na przykład wytrącanie Pb w postaci węglanów i fosforanów przy $\text{pH} > 6,5$ jest ważnym procesem dla jego immobilizacji w warstwie ornej gleby. Gleba składa się z różnych rodzajów minerałów i drobnych cząstek, takich jak tlenki i gliny, których rozmiary określają jej strukturę. W procesie adsorpcji metali ciężkich na powierzchni gleby, cząstki tlenków i ilów odgrywają kluczową rolę jako nośniki i powierzchnie adsorpcyjne. Gleba gliniasta zatrzymuje dużą ilość metali w porównaniu z glebą piaszczystą. Mobilność metali może być kontrolowana przez proces sorpcji [167,168].

Sekwencyjne ekstrakcje chemiczne mogą być stosowane do określania specjacji metali ciężkich w zanieczyszczonych glebach, a tym samym dostarczać przydatnych informacji na temat potencjalnego ryzyka ekologicznego związanego z mobilnością metali [169]. Kontrowersyjna pozostaje kwestia czy ekstrakcja ciągła może rzeczywiście odzwierciedlać biodostępność metali ciężkich w glebie, ponieważ wykorzystywane ekstrahenty zastępują składniki występujące w środowisku glebowym, upraszczając w ten sposób problemy związane ze złożonością matrycy gruntowej [170]. Spośród różnych metod stosowanych do oznaczania zawartości metali, najczęściej wykorzystywana jest metoda BCR, a także metody zaproponowane przez Tessier i in. [137] oraz Sposito i in. [171]. W tabeli 4.2 zaprezentowanie porównanie wszystkich metod stosowanych do oznaczenia zawartości metali. Niemniej jednak poziomy zanieczyszczenia metalami i podstawowe właściwości gleb (np. pojemność wymiany kationów, właściwości materii organicznej i pH) nie są jednakowe w różnych podłożach gruntowych. Dlatego też szybkość ekstrakcji pierwiastków może się różnić w zależności od rodzaju gleby, a wyniki uzyskane za pomocą tych metod mogą nie być odpowiednie do porównywania rzeczywistego rozmieszczenia form metali w poszczególnych miejscach. Aby ocenić rozmieszczenie specjacji metali ciężkich w oksysołach o wysokiej zawartości tlenków żelaza i manganu, Silveira i in. [172] zaproponowali ulepszenie metody Tessiera, poprzez wyodrębnienie oddzielnej frakcji związanej z tlenkami Mn oraz frakcji amfoterycznie związanej z Fe. Metoda rozcieńczania izotopów jest nową techniką stosowaną do badania specjacji metali ciężkich w glebie. Metale, które mogą wymieniać izotopy z innymi jonami, są uważane za aktywne. W przeciwieństwie do metody ciągłej ekstrakcji, metoda rozcieńczania izotopowego nie zakłóca równowagi jonów metali pomiędzy heterogenicznymi składnikami gleby, chociaż czułość i dokładność tej ostatniej metody są wyższe w przypadku oznaczania aktywnych metali w glebie. Na przykład zawartość Cd wyekstrahowana z jednego lub kilku składników w glebie zanieczyszczonej kadmem przy zastosowaniu metody ciągłej ekstrakcji nie odpowiadała dobrze izosterycznej zawartości

aktywnego Cd [173]. Ponadto wyniki uzyskane metodą rozcieńczenia izotopowego wykazywały wysoce istotną dodatnią korelację z zawartością aktywnych metali ciężkich ekstrahowanych przy użyciu EDTA. Procedura ta została wykorzystana do zidentyfikowania szeregu mechanizmów kontrolujących mobilność i specjację metali ciężkich w zanieczyszczonych glebach, które różnią się pod względem zawartości metali, pH i warunków redoks [174,175].

Tabela 4.2 Porównanie metod do oznaczenia zawartości metali ciężkich w matrycach środowiskowych [137,170-175]

Etap	Metoda							
	Tessier		Sposito		BCR		Siveira	
	Fracja	eksrahenty	Fracja	eksrahenty	Fracja	eksrahenty	Fracja	eksrahenty
1	Wymienna	1 mol/m ³ MgCl ₂ (pH 7)	Wymienna	0.5 mol/m ³ KNO ₃	Wymienna	0.11 mol/m ³ CH ₃ COOH	Wymienna	0.1 mol/m ³ CaCl ₂
2	Związana z węglanami	1 mol/m ³ NaOAc (pH 5)	Związana z materią organiczną	0.5 mol/m ³ NaOH	redukowalna	0.5 mol/m ³ NH ₂ OH·HCl	Związana z węglanami	1 mol/m ³ NaOAc (pH 5)
3	Związana z tlenkami Fe/Mn	0.04 mol/m ³ NH ₂ OH·HCl w 25% NaOAc	Związana z tlenkami Fe/Mn	0.05 mol/m ³ Na ₂ EDTA	utleniająca	8.8 mol/m ³ H ₂ O ₂ /CH ₃ COONH ₄	Związana z materią organiczną	NaOCl (pH 8.5)
4	Związana z materią organiczną	0.2 mol/m ³ HNO ₃ , 30% H ₂ O ₂ , pH 2	Rezydualna	4 mol/m ³ HNO ₃	Rezydualna	1 mol/m ³ HNO ₃ , HCl	Związana z tlenkami Mn	0.05 mol/m ³ NH ₂ OH·HCl
5	Rezydualna	HNO ₃ , HCl					Amorficznie związana z Fe	0.2 mol/m ³ H ₂ C ₂ O ₄ 0.2 mol/m ³ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (pH 3)
6							Krystalicznie związana Fe	6 mol/m ³ HCl
7							Rezydualna	HNO ₃ , HCl

5 WSKAŹNIKI RYZYKA ZANIECZYSZCZENIA GLEBY METALAMI CIĘŻKIMI

Wysokie stężenia metali ciężkich, szczególnie w glebach wykorzystywanych do celów rolniczych, są globalnym problemem środowiskowym, ponieważ mają kluczowe znaczenie dla produkcji żywności [176]. Zwiększająca się świadomość związana z rozwijającą się industrializacją oraz intensywnym użytkowaniem gleb rolniczych i ich wpływem na zawartość metali ciężkich w glebie wymaga właściwej oceny oraz identyfikacji zagrożeń ekologicznych [177]. Obecność zanieczyszczeń metalami ciężkimi można zaobserwować nie tylko w centrach miast oraz w okolicach obszarów rolniczych znajdujących się blisko źródeł zanieczyszczeń, ale także poza nimi [178]. Analiza badań dotyczących zawartości metali ciężkich wskazuje na stałą tendencję do wzrostu akumulacji metali w glebach [177]. Z uwagi na ten fakt, konieczne jest zatem stosowanie dokładnych i precyzyjnych instrumentów w celu wykrycia i w miarę możliwości, powstrzymania postępującej degradacji gleby [179]. Jednakże, pomimo tego, analiza całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie nie zawsze jest wystarczająca jako metoda oceny ryzyka [180]. Dlatego do oceny zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi stosuje się wiele narzędzi obliczeniowych. W przypadku porównania zawartości metali ciężkich z wartościami dopuszczalnymi podawanymi w literaturze możliwe jest jedynie przybliżone określenie prawdopodobieństwa zanieczyszczenia, co nie dostarcza całościowych informacji o stanie jakości gleby. Kluczem do skutecznej oceny zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi jest zastosowanie wskaźników zanieczyszczeń. Jedne z pierwszych wskaźników zostały stworzone przez Mullera [181] i Hakansona [182]. Indeksy zanieczyszczeń mogą być traktowane jako narzędzie do kompleksowej geochemicznej oceny stanu środowiska glebowego. Ponadto wskaźniki zanieczyszczeń mają duże znaczenie dla monitorowania jakości gleby, zwłaszcza w przypadku agroekosystemów. Początkowo wskaźniki bazowały jedynie na całkowitej zawartości metali w glebie. W 1985 Perin i współautorzy wprowadzili wskaźnik, który uwzględniał formy specjacyjne w jakich występują metale ciężkie [182]. Był to pierwszy wskaźnik, który wykorzystywał pojęcie mobilności metali. Niestety, miał on spore niedociągnięcia, ponieważ brał pod uwagę jedynie frakcje FI. Wiele zespołów naukowców próbowało udoskonalać wskaźnik zaproponowany przez Perina [183] lub stworzyć własny uwzględniający mobilność metali ciężkich. W badaniach przeprowadzonych przez Zhao [184], nie uwzględniono różnic w zdolności migracyjnych poszczególnych frakcji, ponieważ bezkrytycznie zsumowano wartości FI + FII + FIII, traktując je jako równoważne. Jednakże, takie podejście jest niewłaściwe, ponieważ każda z tych frakcji różni się pod względem

zdolności migracyjnych. Tytła zaproponowała wskaźnik bazujący na różnicy sumy frakcji mobilnych (FI+FII) do frakcji stabilnych (FIII +FIV). Frakcja FIII została tutaj potraktowana na równi z frakcją rezydualną, jednak jak wiadomo, jest to frakcja warunkowo mobilna [185].

Zatem aby w całości wykorzystać potencjał mobilności metali i odwzorować faktyczne ryzyko migracji, należy dodatkowo wprowadzić wagi dla poszczególnych frakcji. Tym samym frakcja FI, FII i FIII, nie mogą mieć tożsamy wartości, aczkolwiek żadna z nich nie może zostać całkowicie pominięta. Biorąc to pod uwagę w niniejszej pracy zaproponowano nowy wskaźnik ryzyka zanieczyszczenia metalami ciężkimi. Poniżej omówiono ważniejsze wskaźniki wraz z autorskim.

5.1 Wskaźnik geoakumulacji (Igeo)

Metoda ta została zaproponowana przez Mullera [181], pozwala określić i sklasyfikować stan zanieczyszczenia osadów/gleby na pięciu poziomach, od niezanieczyszczonych do bardzo zanieczyszczonych. Wskaźnik geoakumulacji (Igeo) jest narzędziem pozwalającym na określenie stopnia zanieczyszczenia osadów lub gleby substancjami organicznymi i nieorganicznymi, odpadami i innymi substancjami szkodliwymi dla środowiska. Wartości Igeo odnoszą aktualne stężenie tych substancji do stężeń, jakie występowały przed wprowadzeniem cywilizacji lub w przypadku substancji syntetycznych, które nie występowały w przyrodzie, do wartości referencyjnych, wynikających z założonego jednolitego globalnego rozpowszechnienia tych substancji [181]. Do oceny antropogenicznego zanieczyszczenia osadów metalami ciężkimi wartością odniesienia ("wartością zerową") jest stężenie metali ciężkich określone na podstawie dystrybucji geochemicznej w niezanieczyszczonych osadach gliniastych: "tło geochemiczne" [186]. Aby móc uwzględnić naturalne fluktuacje, a nawet bardzo niskie zanieczyszczenie antropogeniczne, odpowiednie stężenie tła mnoży się przez współczynnik 1,5 w celu uzyskania górnej granicy najniższej klasy zanieczyszczenia 0 ("praktycznie niezanieczyszczone"). Podwojenie tej wartości wyznacza górną granicę kolejnej wyższej klasy, a każde następne podwojenie prowadzi do górnej granicy wyższej klasy. Wskaźnik ten został zdefiniowany w następujący sposób [181]:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5 \cdot B_n} \quad (1)$$

gdzie:

C_n – stężenie danego pierwiastka z grupy metali ciężkich w osadach ściekowych, mg/kg s.m.

B_n - wartość tła geochemicznego dla danego pierwiastka z grupy metali ciężkich, mg/kg s.m.

1,5 - współczynnik korekcyjny wartości tła ze względu na zróżnicowanie litologiczne.

W tabeli 5.1. przedstawiono klasyfikację wskaźnika geokumulacji metali ciężkich.

Tabela 5.1 Klasyfikacja wskaźnika geokumulacji metali ciężkich w glebie [181,187]

I_{geo} [mg/kg s.m.]	Klasa zanieczyszczenia metalami ciężkimi
$I_{geo} \leq 0$	Brak zanieczyszczenia
$0 < I_{geo} \leq 1$	Brak zanieczyszczenia, zanieczyszczenie umiarkowane
$1 < I_{geo} \leq 2$	Zanieczyszczenie umiarkowane
$2 < I_{geo} \leq 3$	Zanieczyszczenie umiarkowane lub wysokie
$3 < I_{geo} \leq 4$	Zanieczyszczenie wysokie
$4 < I_{geo} \leq 5$	Zanieczyszczenie wysokie lub bardzo wysokie
$5 < I_{geo}$	Zanieczyszczenie bardzo wysokie

5.2 Kod oceny ryzyka (RAC)

Kod oceny ryzyka (RAC) jest ilościową metodą oceny stopnia mobilności i biodostępności metali ciężkich na podstawie całkowitego stężenia metalu i specjacji chemicznej. Perin i jego współpracownicy wprowadzili ten wskaźnik w 1985 roku [183], zakładając, że frakcja FI, która zawiera węglany, jest najbardziej mobilna. Z tego powodu, jedynie metale ciężkie znajdujące się w tej frakcji zostały uwzględnione jako potencjalne źródła ryzyka zanieczyszczenia. Wskaźnik tylko w częściowym stopniu oddaje faktyczne ryzyko migracji metali w matrycy gruntowej, z uwagi na fakt, iż metale ciężkie znajdujące się we frakcji redukowalnej i utleniającej też mają tendencje do mobilizacji [188]. Kod oceny ryzyka został sklasyfikowany w pięciu kategoriach ryzyka co przedstawia tabela 5.2.

Tabela 5.2 Klasyfikacja kodu oceny ryzyka (RAC) [183,189]

Wartość RAC [%]	Poziom ryzyka
<1	Brak ryzyka
1÷10	Niskie ryzyko
11÷30	Średnie ryzyko
31÷50	Wysokie ryzyko
>50	Bardzo wysokie ryzyko

Określa się go wzorem:

$$Rac = \frac{F1}{HM} \cdot 100\% \quad (2)$$

Gdzie:

F1 - stężenie metalu ciężkiego w kwasie - frakcja rozpuszczalna/zamienna; frakcja F1, mg/kg,

HM - całkowite stężenie pojedynczego metalu ciężkiego, mg/kg.

5.3 Wskaźnik potencjalnego ryzyka ekologicznego (PERI)

Metoda wskaźnika potencjalnego ryzyka ekologicznego (PERI), opracowana przez Hakansona (1980) [182], opiera się na zasadach sedymentologii. Jest ona powszechnie stosowana przez naukowców do oceny zanieczyszczenia i potencjalnego ryzyka ekologicznego związanego z obecnością metali ciężkich w osadach. Metoda ta łączy ekologiczne i środowiskowe skutki metali ciężkich z toksykologią środowiska [190]. Wadą tego wskaźnika jest brak uwzględnienia poszczególnych form mobilności metali ciężkich, a jedynie branie pod uwagę stężenia całkowitego. Opisany został następującymi formułami [182,190]:

$$C_f^i = \frac{C_D^i}{C_R^i} \quad (3)$$

gdzie:

C_f^i – współczynnik zanieczyszczenia,

C_D^i – stężenie i-tego pierwiastka z grupy metali ciężkich znajdującego się w osadach ściekowych, mg/kg s.m.

C_R^i - stężenie i-tego pierwiastka z grupy metali ciężkich znajdującego w glebie, mg/kg s.m.

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

gdzie:

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

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

Metale ciężkie różnią się stopniem toksyczności, co uwzględnia współczynnik toksyczności (T_r^i): ołów -5, kadm -30, chrom -2, miedź - 5, nikiel - 5, cynk -1 [190].

Suma wskaźników potencjalnego ryzyka ekologicznego metali ciężkich z osadów ściekowych w gruncie jest definiowana równaniem [190]:

$$PERI = \sum_{i=1}^n E_r^i \quad (5)$$

W tabeli 5.3. przedstawiono stopień potencjalnego ryzyka zagrożenia ekologicznego w stosunku do wartości wskaźnika PERI.

Tabela 5.3 Interpretacja wartości wskaźnika potencjalnego ryzyka ekologicznego [182,190]

ER	PERI	Potencjalne ryzyko ekologiczne
< 40	< 150	Niskie
40 - 80	151 - 300	Umiarkowane
81 - 320	301 - 600	Wysokie
> 320	> 600	Bardzo wysokie

5.4 Współczynnik indywidualnego skażenia (ICF)

Określenie współczynnika skażenia metali jest ważnym aspektem wskazującym na stopień zagrożenia danego metalu dla środowiska w zależności od czasu jego retencji. Indywidualne współczynniki zanieczyszczenia (ICF) dla różnych próbek osadów uzyskano, dzieląc sumę frakcji nie reszkowych (F1+F2+F3) przez frakcję reszkową (F4) każdej próbki [184]. Klasyfikacje indywidualnych współczynników zanieczyszczenia (ICF) zostały zinterpretowane zgodnie z sugestią Zhao : $ICF \leq 1$ - oznacza niskie, $1 < ICF \leq 3$ - umiarkowane, $3 < ICF \leq 6$ - znaczne oraz $ICF > 6$ - wysokie zanieczyszczenie [184].

$$ICF = \frac{F1+F2+F3}{F4} \quad (6)$$

Gdzie:

F1, F2, F3, F4—zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach.

Jednym z ważnych problemów związanych z wskaźnikiem ICF jest to, że traktuje on wszystkie frakcje równorzędnie, co prowadzi do możliwości uzyskania nieskończenie wysokiej wartości, gdy zawartość metalu w frakcji FIV jest równa zero. Przykładem takiej sytuacji było wystąpienie nieskończenie wysokiej wartości wskaźnika ICF dla chromu w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni O4. (rys. 9.17).

5.5 Ekologiczny czynnik ryzyka (ERF)

Wskaźnik zaproponowany przez Tytła, porównujący zawartość metali ciężkich we frakcjach mobilnych do zawartości metali we frakcjach stabilnych. Opisany został następującym wzorem [185]:

$$\text{ERF} = \frac{F1+F2}{F3+F4} \quad (6)$$

Gdzie:

F1, F2, F3, F4—zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach.

Autorka zaproponowała następującą klasyfikację dla wartości wskaźnika $0 < \text{ERF} \leq 0.4$ – niskie ryzyko, $0.4 < \text{ERF} \leq 1$ średnie ryzyko, $1 < \text{ERF}$ wysokie ryzyko [185]. Wskaźnik zaproponowany przez Tytła podobnie jak wskaźnik ICF może mieć ten sam problem, gdy zawartość metali ciężkich we frakcjach FIII i FIV jest bliska zeru. W takim przypadku można otrzymać nieskończenie wysokie wartości wskaźnika, co sugeruje wysokie ryzyko zanieczyszczenia, nawet pomimo niskiej sumarycznej zawartości masowej danego pierwiastka.

5.6 Autorski wskaźnik - Środowiskowy czynnik ryzyka (ERD)

Biorąc pod uwagę mobilność metali ciężkich, można zauważyć, że tylko frakcja IV zachowuje stabilność w środowisku wodno-gruntowym. Za najbardziej mobilne uważa się frakcje mobilne (FI, FII), natomiast frakcja FIII może być mobilna w pewnych warunkach, tj., gdy materia organiczna w glebie jest przetworzona przez mikroorganizmy lub grzyby oraz na skutek wyładowań atmosferycznych, wody deszczowe mogą zawierać rozpuszczony ozon. Metale związane z tlenkami żelaza i manganu są uwalniane do środowiska znacznie wolniej. W pewnych warunkach pH i potencjału oksydacyjno-redukcyjnego metale związane z FII mogą wykazywać znaczną biodostępność. Ocenę ryzyka środowiskowego przeprowadza się w oparciu o pierwsze trzy frakcje, uwzględniając poziom indywidualnej predyspozycji każdej z nich do uwalniania metali ciężkich do środowiska glebowego. W ERD określa się zawartość pierwiastków z grupy metali ciężkich według ich zawartości w czterech frakcjach. Każdej frakcji przypisana jest odpowiednia waga w skali 0-1. Autor zasugerował wykorzystanie wskaźnika ERD, ponieważ żaden z istniejących wskaźników opartych na mobilności nie bierze pod uwagę indywidualnej wagi każdej frakcji. Warto zauważyć, że frakcje FI, FII i FIII są mobilne, ale frakcja FI cechuje się znacznie większą mobilnością w porównaniu do FII i FIII, co jest uwzględnione w formule wskaźnika ERD. Przedziały wagowe zostały ustalone na

podstawie analizy skali pozostałych wskaźników. Wszystkie metale zawarte w frakcji I są brane pod uwagę przy określaniu ryzyka zanieczyszczenia środowiska, natomiast frakcje FII i FIII, które są mniej mobilne, zostały zmniejszone przez podniesienie ich wartości odpowiednio do drugiej i trzeciej potęgi.

Wskaźnik opisany jest wzorem:

$$ERD = F_{p1} + F_{p2} + F_{p3} \quad (8)$$

$F_{p1} = F_1$; F_1 - zawartość metalu we frakcji FI w skali 0-1;

$F_{p2} = F_2^2$; F_2 - zawartość metalu we frakcji FII w skali 0-1;

$F_{p3} = F_3^3$; F_3 - zawartość metalu we frakcji FIII w skali 0-1.

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

6 CHARAKTERYSTYKA OBIEKTÓW POBORU PRÓBEK OSADÓW ŚCIEKOWYCH

6.1 Technologie oczyszczania ścieków

Dla przeprowadzonych badań osadów ściekowych wybrano obiekty (oczyszczalnie ścieków), z których pobierane były próbki pod względem wielkości oczyszczalni, a także technologii w jakiej pracują. Były to oczyszczalnie pracujące w technologii osadu czynnego, złoża biologicznego, reaktorów SBR, a także nowoczesnej technologii MBR, wszystkie systemy opisano poniżej.

6.1.1 Złóża biologiczne

W oczyszczalni pracującej w systemie złoża biologicznego na powierzchni materiału filtracyjnego znajdują się błona biologiczna, która składa się z mikroorganizmów. Przez złożo przepływają ścieki, które zostały wstępnie podczyszczone w osadniku. Ścieki są dostarczane z góry i przepływają przez wkłady filtracyjne, dzięki czemu substancje organiczne zawarte w ściekach są adsorbowane przez bakterie beztlenowe, tlenowe, a także glony, pierwotniaki i grzyby, które są przytwierdzone do strumienia w postaci warstwy śluzu lub błony biologicznej (o grubości od 0,1 do 0,2 mm). W ten sposób ilość zanieczyszczeń ulega zmniejszeniu aż o 99 procent [191].

Dodatkowy osadnik, zwany również wtórnym, który jest umieszczony za zbiornikiem ze złożem biologicznym, zwiększa efektywność oczyszczania, zatrzymując zawiesiny oraz resztki błony biologicznej. Gromadzący się w nim osad jest z powrotem pompowany do osadnika, gdzie miesza się ze ściekami i powtórnie trafia na złożo biologiczne.

W przeszłości do wypełnienia złoża biologicznego stosowano zwykle kamienie, a głębokość złoża wynosiła od 1,25 do 2 m. Współcześnie, jako wypełnienie złoża stosuje się nowoczesny materiał wykonany z tworzyw sztucznych, którego powierzchnia właściwa sięga $700\text{m}^2/\text{m}^3$. Materiał, z którego wykonano wypełnienie jest tak skonstruowany, że, 90-95% objętości zbiornika składa się z wolnej przestrzeni. Stała cyrkulacja powietrza obywająca się w wolnej przestrzeni za pomocą dmuchaw, dostarcza tlen do biofilmu [192]. Złóża wykorzystujące materiał wypełnienia z tworzyw sztucznych są budowane w formach owalnych, kwadratowych lub innych zbliżonych kształtach o głębokości od 4 do 12m, przy czym wysokość stanowi 0,9 do 2,5m [3]. Przekrój przez złożo biologiczne i schemat działania

został przedstawiony na rysunku 1. W skład błony biologicznej złoża wchodzi bakterie śluzowe, pierwotniaki osiadłe, wrotki oraz ameby. Na pracę złoża biologicznego mają wpływ następujące czynniki [193]:

- temperatura ścieków,
- obciążenie ładunkiem biologicznym,
- obecność zanieczyszczeń toksycznych,
- czas kontaktu ścieków ze złożem.

W zależności od czasu kontaktu możemy wymienić typy złożeń: zraszane, splukiwane oraz obrotowe. Natomiast w zależności od obciążenia ładunkiem wyróżniamy złoża nisko obciążone (poniżej 0,4 kg BZT₅/m³·d), średnio obciążone (0,4 – 0,65 kg BZT₅/m³·d) oraz wysoko obciążone (0,65 – 1,6 kg BZT₅/m³·d) [192]. Łomotowski podaje również wartość obciążenia złoża ładunkiem, wynoszącą odpowiednio 2 g BZT₅/m²·d, dla złoża z nityfikacją oraz 4 g BZT₅/m²·d, bez nityfikacji [194].

W porównaniu do metody osadu czynnego, ta metoda jest mniej skomplikowana, ale wymaga wysokich nakładów konserwacji i eksploatacji, głównie ze względu na zużycie energii elektrycznej. Ponadto niezbędna jest wykwalifikowana siła robocza, aby utrzymać proces przetwarzania i działanie filtra ściekowego bez żadnych problemów, takich jak zapobieganie zatykaniu, zapewnienie odpowiedniego płukania czy kontrola stanu filtrów. Larwy ćmianki zasiedlają często oczyszczalnie, z uwagi na fakt, iż są silnie przyciągana zapachem gnicia i fermentacji. Muszki owocowe są potencjalnym nosicielem jaj tasiemców i obleńców oraz cyst pełzaka czerwonej, pełzaka okrężnicy i lambii jelitowej. Ponadto na swoim ciele przenoszą zarodniki grzybów powodujących gnienie i pleśnienie owoców, przez co spada użyteczność tych produktów w przemyśle spożywczym [195].



Rysunek 6.1 Złoża biologiczne zraszane, fotografia własna.

6.1.2 Klasyczna metoda osadu czynnego

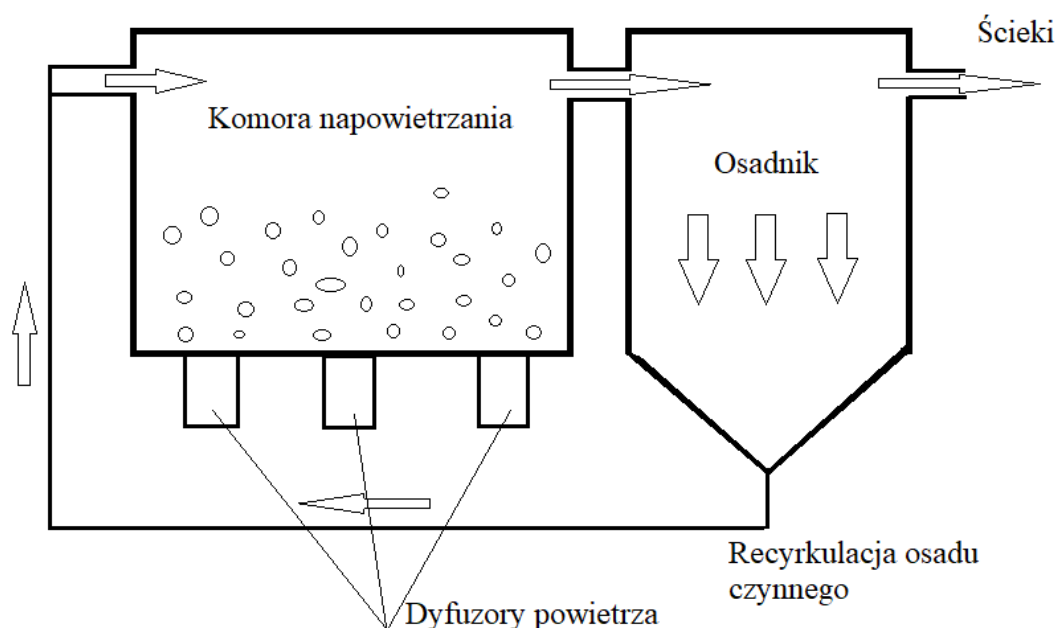
Proces osadu czynnego polega na działaniu biologicznym w warunkach tlenowych. W tym przypadku mikroorganizmy, poszukując pożywienia, rozkładają złożone substancje organiczne na proste, stabilne substancje [196]. W wyniku tego procesu usuwane są zanieczyszczenia organiczne rozpuszczone i zawieszone w ściekach. Wzrost mikroorganizmów w obecności rozpuszczonego tlenu przyczynia się do eliminacji większości zanieczyszczeń, a pierwotniaki rozwijają się i żywią tymi organizmami [197]. W efekcie powstaje żywa kultura w postaci osadu czynnego. Proces ten doskonale nadaje się do usuwania substancji węglowych i nityfikacji ze ścieków [197]. Główne elementy systemu to zbiornik napowietrzający, w którym ścieki są dokładnie mieszane z osadem czynnym i tlenem. Z tej części procesu ścieki przechodzą do zbiornika klarownika, gdzie osiadły szlam jest usuwany z osadnika i zawracany do obiegu przez pompy powrotnego osadu czynnego [198,199].

Jedną z ważniejszych właściwości osadu czynnego jest jego powierzchnia właściwa. Określana jest jako stosunek powierzchni kłaczków do ich suchej masy, wyrażana

w jednostkach $\text{m}^2/\text{g s.m.o.}$ [200,201]. Jest ona odpowiedzialna w znaczącym stopniu za dyfuzję substratów oraz tlenu do wnętrza kłaczków oraz wydalanie z nich produktów metabolicznych mikroorganizmów [202]. Powierzchnia właściwa zależy od kilku czynników między innymi od wielkości i porowatości kłaczków oraz składu pozakomórkowych biopolimerów wydzielanych poprzez bakterie formujące kłaczkę. Biopolimery tworzą strukturę przypominającą siatkę, która utrzymuje cząsteczki osadu w formie makroskopowych skupisk formujących kłaczkę. Biopolimery znajdujące się w kłaczkach można podzielić na dwa rodzaje: luźno związane z matrycą kłaczków oraz bardzo mocno związane [203]. Powierzchnia właściwa osadu czynnego znacząco wpływa na efektywność procesu oczyszczania.

Aby ten system mógł działać, należy spełnić dwa rygorystyczne wymagania. Urządzenie napowietrzające musi być zdolne do przenoszenia tlenu z otoczenia do cieczy oraz rozprowadzania tlenu w ściekach, aby dostarczyć go do żywych mikroorganizmów. Ten typ systemu jest odpowiedni dla ścieków o niskiej zawartości zanieczyszczeń, zazwyczaj wynoszącej od 50 do 200 mg/m^3 BZT₅ [197,202].

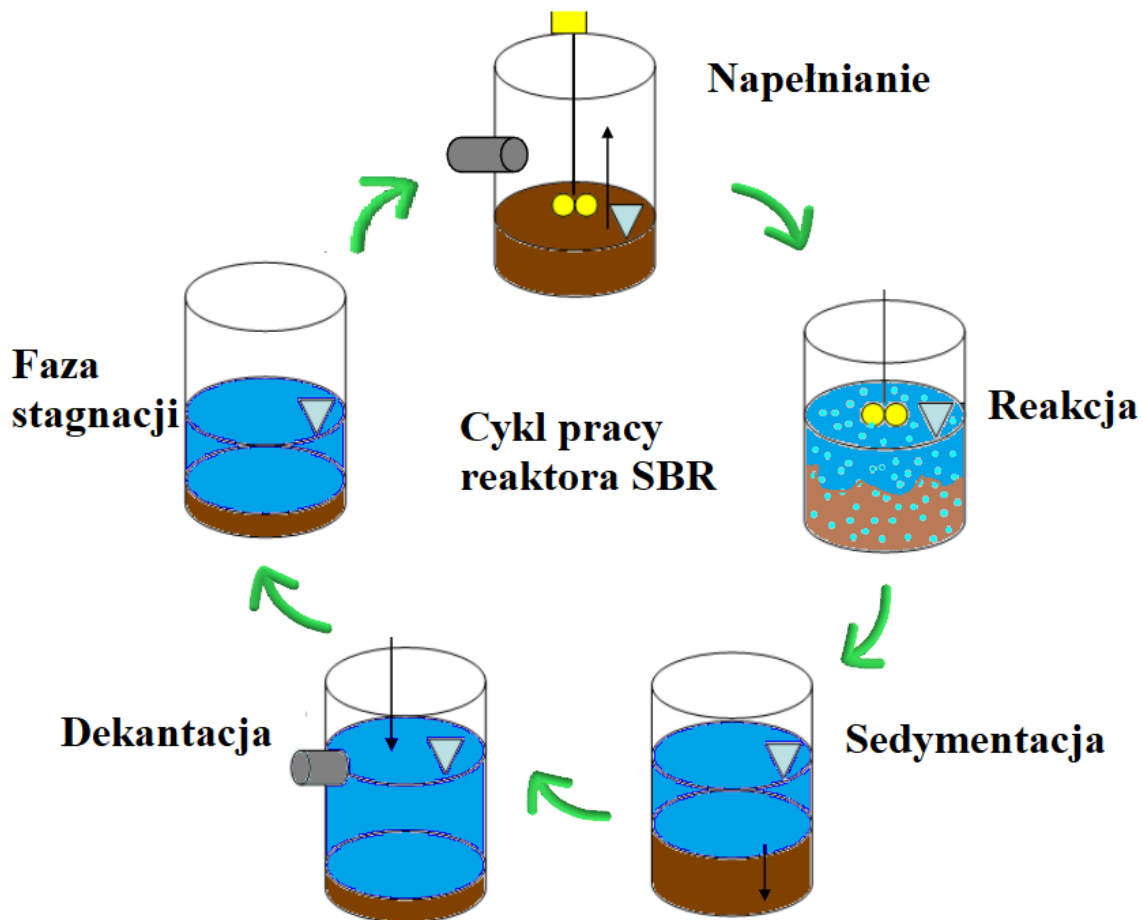
Można zwiększyć wydajność procesu oczyszczania i poprawić jakość oczyszczanych ścieków, dodając sproszkowany węgiel aktywny (PAC) bezpośrednio do zbiornika napowietrzającego lub przepuszczając biologicznie oczyszczone ścieki przez granulowany węgiel aktywny (GAC). Możliwe jest również stosowanie procesów wstępnego lub końcowego oczyszczania ścieków z wykorzystaniem ozonu. Wstępne oczyszczanie ozonem odbywa się w obecności związków biorefrakcyjnych, ponieważ ozon zwiększa stosunek BZT₅/ChZT [199,203].



Rysunek 6.2 Schemat działania oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego [opracowanie własne]

6.1.3 Sekwencyjne reaktory SBR

Technologia sekwencyjnego reaktora SBR (sequencing batch reactor) jest jedną z najpopularniejszych modyfikacji procesu osadu czynnego. Prekursorem idei oczyszczania ścieków osadem czynnym w systemach porcjowych były badania Irvine'a w latach 60 XX wieku. Irvine zaprojektował pierwszy jednozbiornikowy reaktor w 1969 r., w celu oczyszczania ścieków przemysłowych w Corpus Christi w Teksasie [44]. Jednakże początkowo wykorzystywano systemy SBR głównie w gminnych oczyszczalniach ścieków komunalnych, dopiero z czasem zaczęto stosować je również do ścieków przemysłowych, przyczyniło się do tego elastyczność projektowania oraz dużo sprawniejsza kontrola procesu oczyszczania [197,203]. Obecnie samo zautomatyzowanie pozwala na oszczędność rzędu 60-70% kosztów operacyjnych w porównaniu z konwencjonalnym procesem osadu czynnego [203]. Wszystkie warianty reaktorów SBR posiadają pięć odrębnych faz pracy: napełnienia, reakcji sedymentacji, dekantacji oraz fazy martwej. Czas trwania każdej z faz jest uzależniony od charakterystyki ścieków. Cykl pracy reaktora SBR przedstawiono na rysunku 6.3.



Rysunek 6.3 Cykl pracy reaktora SBR [opracowanie własne na podstawie 44]

Napelnienie - podczas pierwszej fazy zbiornik wypełnia się dostarczonymi ściekami surowymi, które wchodzą w kontakt z biomasą znajdującą się w reaktorze.

Reakcja - naprzemiennie stosuje się warunki tlenowe oraz beztlenowe.

Sedymentacja – rozpoczęcie procesu sedymentacji osadu oraz klarowania ścieków, praca urządzeń napowietrzających i mieszających zostaje wstrzymana.

Dekantacja – osad zgromadzony po zakończeniu sedymentacji tworzy warstwę sklarowanych ścieków w obszarach dna zbiornika, następuje pompowa lub statyczna dekantacja. Po procesie dekantacji z reaktora usunięty zostaje osad nadmierny.

Faza stagnacji – okres bezczynności między fazą dekantacji, a napelnieniem zbiornika. Konieczność tej fazy jest niezwykle istotna w przypadku równoległej pracy kilku reaktorów [194].

Stosunek pożywki do ilości mikroorganizmów też jest jednym z ważniejszych elementów procesu. Typowa wartość stosunku F/M (food/microorganism) podawana przez literaturę wynosi od 0,04g substratu/g biomasy na dobę, do 1.0 g/g·d w wysokowydajnych procesach [194].



Rysunek 6.4 Reaktor SBR na oczyszczalni ścieków w Daleszycach (fotografia własna)

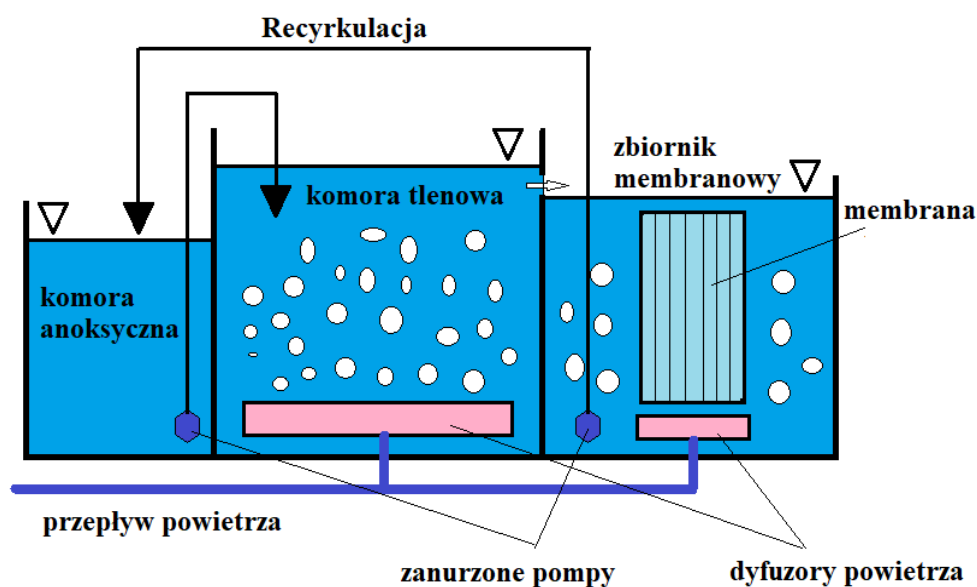
6.1.4 Membranowe Reaktory Biologiczne MBR (Membrane Biological Reactor)

W latach 70 ubiegłego wieku w Stanach Zjednoczonych wprowadzono nowoczesną technologię biologicznych reaktorów membranowych, a wraz z nimi ultrafiltrację i mikrofiltrację [204]. Membrany są wykorzystywane na trzy sposoby, tj. do usuwania zanieczyszczeń z rozpuszczalnika, usuwania rozpuszczalnika z roztworu oraz rozdzielania roztworu na składniki [205].

Technologia MBR wykorzystuje komorę osadu czynnego, która została połączona z modułem ultrafiltracji membranowej, odpowiadającym osadnikowi wtórnemu, i oddziela

zawiesinę biomasy od biologicznie oczyszczonego ścieku, oraz komorę biologiczną, do której powraca skoncentrowana biomasa [206]. 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 [207]. 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) [208]. Membrana zasadniczo stanowi barierę dla bakterii, wirusów i pierwotniaków, stąd jej nieocenione zastosowanie w dezynfekcji zarówno ścieków, jak i wody [209]. 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 ChZT i BZT₅. Zgodnie z danymi literaturowymi współczynniki usuwania ChZT, BZT₅ (biochemicznego zapotrzebowania na tlen), TSS (zawiesiny ogólnej), VSS (zawiesiny lotnej) i zmętnienia wynosiły odpowiednio 82%, 89%, 98%, 99% i 98% [210,211]. Dodatkowo, 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) [212]. Struktura membran w reaktorze MBR składa się głównie z włókien kapilarnych o średnicy porów 0,03-0,04 μm. Jako pojedyncze elementy tworzą one wiązki, które po zanurzeniu w osadzie czynnym kształtują moduł. Filtracja odbywa się od zewnątrz do wewnątrz rury dzięki podciśnieniu wytworzonymu 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 mogłoby spowodować złą pracę całego reaktora [213]. Schemat działania reaktora membranowego przedstawiono na rysunku 6.5.



Rysunek 6.5 Oczyszczanie ścieków w reaktorach MBR (Membrane Biological Reactor) (opracowanie własne)

6.1.4.1 Zalety reaktorów membranowych

W porównaniu z tradycyjnymi reaktorami z osadem czynnym reaktory z membraną mają wiele zalet. Pierwszą z nich jest to, że wykorzystują filtrację membranową (mikro- lub ultrafiltrację) do oddzielania oczyszczonych ścieków od mikroorganizmów osadu czynnego, co uniezależnia oczyszczanie ścieków od właściwości sedymentacyjnych osadu, tzn. charakteryzują się wysoką skutecznością separacji i jakością oczyszczonych ścieków [214]. Reaktory MBR posiadają jeszcze jedną korzyść, a mianowicie zajmują mało miejsca. Dlatego nowoczesne oczyszczalnie ścieków wymagają mniejszych powierzchni budowlanych, a istniejące obiekty można łatwo zmodernizować. Reaktory MBR usuwają większość bakterii i wirusów, co pozwala na wstępną dezynfekcję oczyszczonych ścieków i umożliwia ich wykorzystanie jako wody technologicznej. Technologia ta umożliwia również ominięcie osadnika wstępnego. Dzięki wysokiej koncentracji biomasy w reaktorze uzyskuje się krótszy czas retencji ścieków, co skutkuje trzykrotnym zmniejszeniem objętości komory osadu czynnego. Długie starzenie się osadu pozwala na uzyskanie lepszego procesu oczyszczania ścieków i ograniczenie ilości nadmiernego osadu, co zwiększa przepustowość. Dodatkowo, bez potrzeby zwiększenia nakładów finansowych, można przyjąć większe ładunki zanieczyszczeń w obszarze inwestycji [215]. Z technicznego punktu widzenia warto dodać, że wymiana

modułów membranowych jest prosta, szybka, a przede wszystkim tania. Należy jednak wziąć pod uwagę, że każda wdrażana technologia oprócz zalet ma również wady. Według informacji z działających już w Polsce oczyszczalni ścieków z reaktorami membranowymi, zgłaszane są różne nieprawidłowości wynikające z ich eksploatacji [216]. Najczęściej występującym problemem jest obniżenie skuteczności filtracji MBR pod wpływem czasu filtracji. Wynika to z osadzania się na i w membranie materiałów rozpuszczalnych i rozdrobnionych, co jest spowodowane interakcjami pomiędzy składnikami osadu czynnego, a membraną. Zawieszona biomasa nie ma stałego składu i dlatego trudno jest określić ogólne zachowanie membrany w MBR [217]. Zanieczyszczenie membrany powoduje wzrost oporu hydraulicznego, co wiąże się ze spadkiem strumienia permeatu lub wzrostem ciśnienia transmembranowego. Powoduje to wzrost energii potrzebnej do osiągnięcia wymaganego efektu filtracji. Wiąże się z tym konieczność alternatywnego czyszczenia membran, co znacznie zwiększa koszty operacyjne [218].

6.2 Obszar badań – oczyszczalnie ścieków komunalnych

Celem badań była ocena ryzyka zanieczyszczenia środowiska w przypadku przyrodniczego wykorzystania osadów, opierająca się na zjawisku mobilności metali ciężkich w osadach. Próbkę osadów były pobierane z wybranych oczyszczalni ścieków, które charakteryzowały się zróżnicowaną technologią, przepustowością oraz sposobem stabilizacji osadu. (tab. 6.1). Wszystkie oczyszczalnie ścieków są oczyszczalniami komunalnymi. Do badań wykorzystano ustabilizowane osady ściekowe pobrane zgodnie z PN-EN ISO 5667-13:2011 z 14 oczyszczalni ścieków zlokalizowanych na terenie województwa Świętokrzyskiego (rys. 6.6 – 6.9). W celu określenia mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych O1 - O14 zastosowano metodę ekstrakcji sekwencyjnej BCR według procedury opisanej w rozdziale 4. Z uwagi na zjawisko sezonowości wykonano również cykliczne osadów ściekowych pobranych w różnych porach roku.

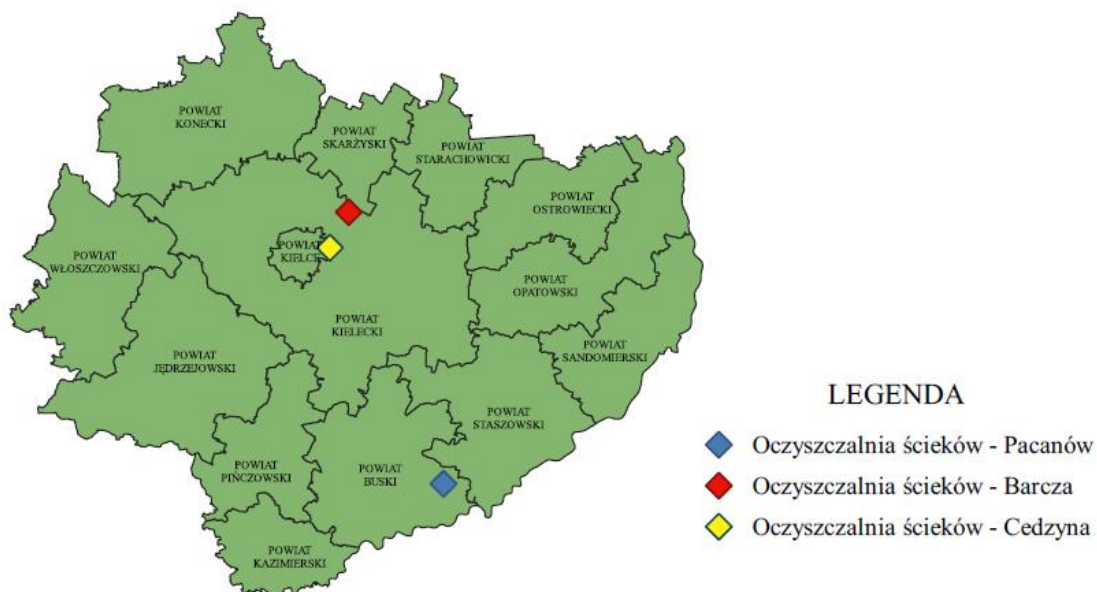
W przeprowadzonych badaniach wykorzystano osady pobrane z następujących oczyszczalni ścieków:

ZB: Pacanów, Barcza, Cedzyna,

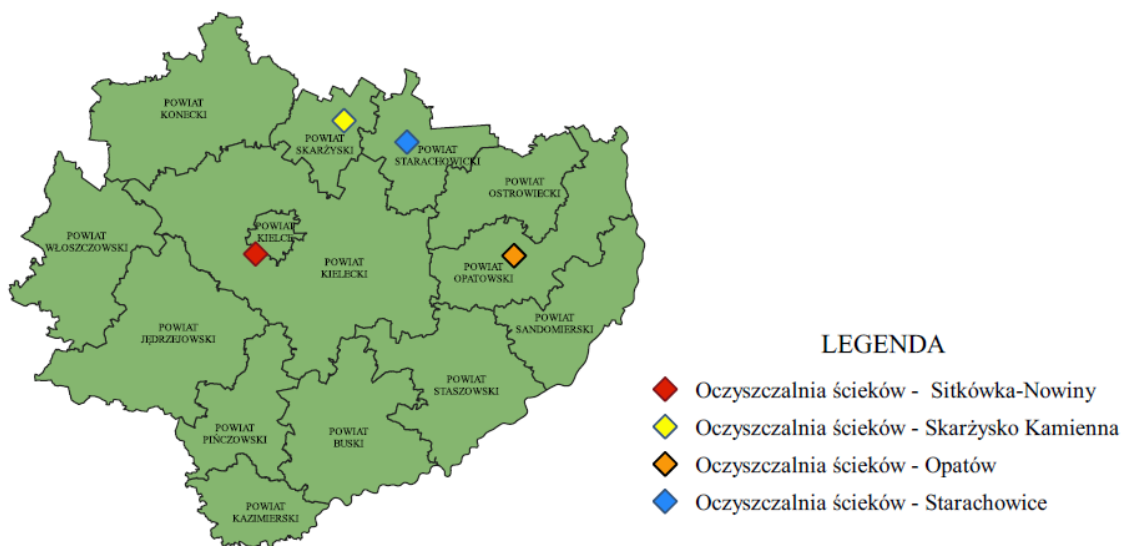
OC: Sitkówka-Nowiny, Skarżysko-Kamienna, Opatów, Starachowice,

SBR: Sobków, Daleszyce, Kostomłoty,

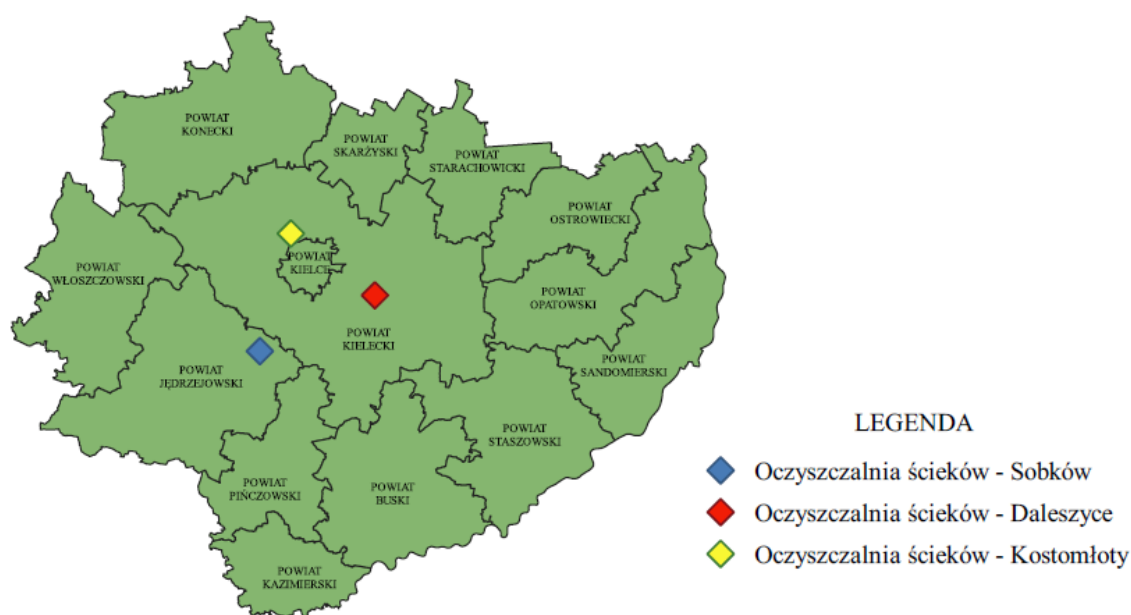
MBR: Kunów, Pawłów, Święta Katarzyna, Łomno.



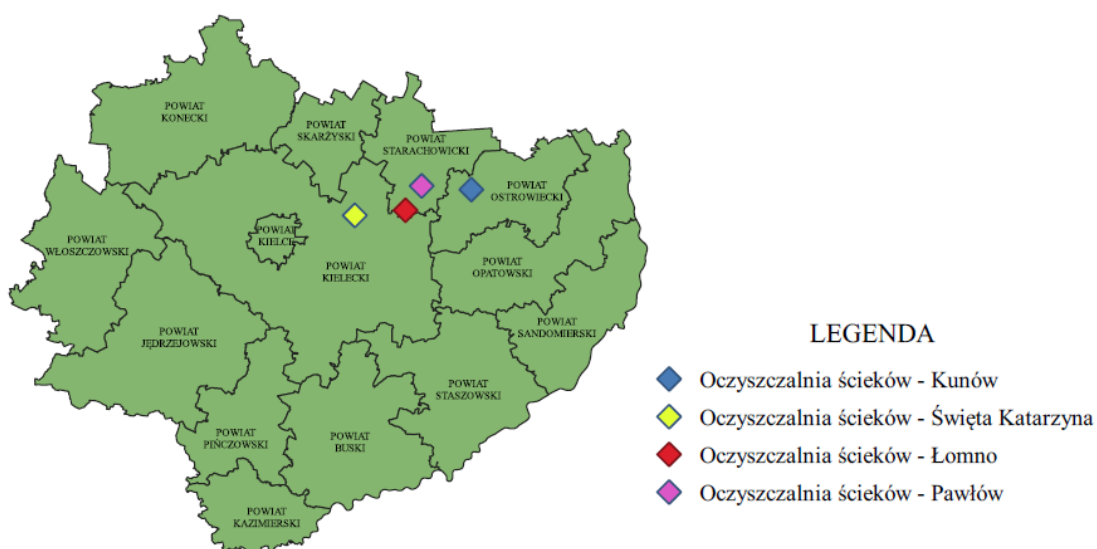
Rysunek 6.6 Lokalizacja oczyszczalni ścieków pracujących w technologii złoża biologicznego, z których pobierano próbki osadów, na terenie województwa Świętokrzyskiego



Rysunek 6.7 Lokalizacja oczyszczalni ścieków pracujących w technologii osadu czynnego, z których pobierano próbki osadów, na terenie województwa Świętokrzyskiego



Rysunek 6.8 Lokalizacja oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR, z których pobierano próbki osadów, na terenie województwa Świętokrzyskiego



Rysunek 6.9 Lokalizacja oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR, z których pobierano próbki osadów, na terenie województwa Świętokrzyskiego

Tabela 6.1. Charakterystyka miejsc poboru próbek osadów ściekowych

Oznaczenie	Miejscowość	Typ oczyszczalni Ścieków	Równoważna liczba mieszkańców RLM	Forma przeróbki osadów
O1	Pacanów	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	1400	Tlenowa stabilizacja osadów
O2	Barcza	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	1444	Tlenowa stabilizacja osadów
O3	Cedzyna	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	9466	Tlenowa stabilizacja osadów
O4	Sitkówka-Nowiny	Mechaniczno-biologiczna PUB	266000	Fermentacja w WKF
O5	Skarżysko-Kamienna	Mechaniczno-biologiczna hybrydowa	59500	Fermentacja w WKF
O6	Opatów	Mechaniczno-biologiczna	15240	Fermentacja w WKF
O7	Starachowice	Mechaniczno-biologiczna	95000	Fermentacja w WKF
O8	Sobków	Mechaniczno-biologiczna SBR	3725	System Draimad
O9	Daleszyce	Mechaniczno-biologiczna SBR	5000	Tlenowa stabilizacja osadów
O10	Kostomłoty	Mechaniczno-biologiczna SBR	3333	Odwadnianie na prasie
O11	Kunów	Mechaniczno-biologiczna MBR	6687	Solarna oczyszczalnia osadu
O12	Pawłów	Mechaniczno-biologiczna MBR	3863	Odwadnianie na prasie
O13	Święta Katarzyna	Mechaniczno-biologiczna MBR	2605	Tlenowa stabilizacja osadów
O14	Łomno	Mechaniczno-biologiczna MBR	2054	Tlenowa stabilizacja osadów

7 PROBLEM, CEL PRACY ORAZ HIPOTEZA BADAWCZA

Problemem badawczym niniejszej rozprawy doktorskiej jest analiza wpływu różnych czynników na zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilność w osadach ściekowych oraz analiza faktycznego ryzyka ich przyrodniczego wykorzystania opierając się na zjawisku mobilności metali ciężkich.

Główne uytylitarne cele przeprowadzonych badań to odpowiedź na pytania:

- W jaki sposób technologia oczyszczania ścieków, sposób przeróbki osadu oraz wielkość oczyszczalni wpływa na możliwość przyrodniczego i rolniczego wykorzystania osadów ściekowych.
- Jaki jest wpływ pory roku na całkowitą zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych oraz formy mobilność w jakiej występują.

Z kolei głównym celem naukowym jest:

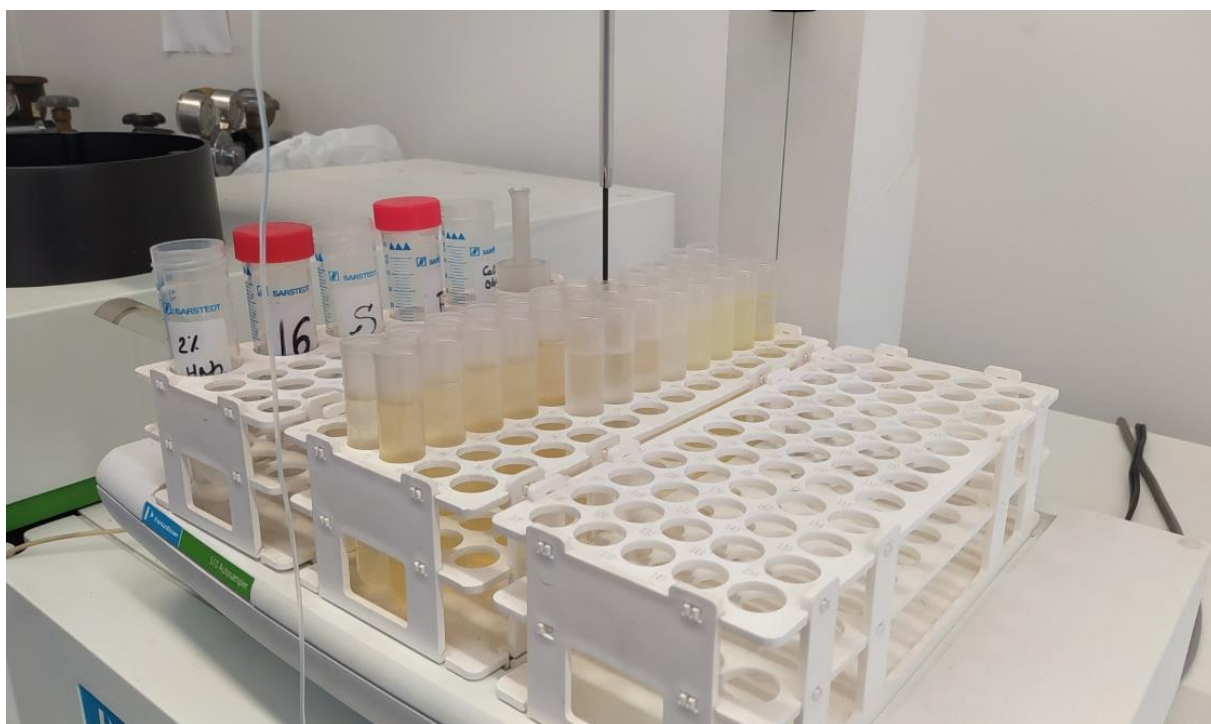
- Opracowanie wskaźnika ryzyka przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych opierającego się na mobilności metali ciężkich.
- Opracowanie modelu Bayesa z wykorzystaniem programu GENiE 3.0, do symulowania ryzyka przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych.

Biorąc powyższe pod uwagę, postawiono następujące hipotezy badawcze:

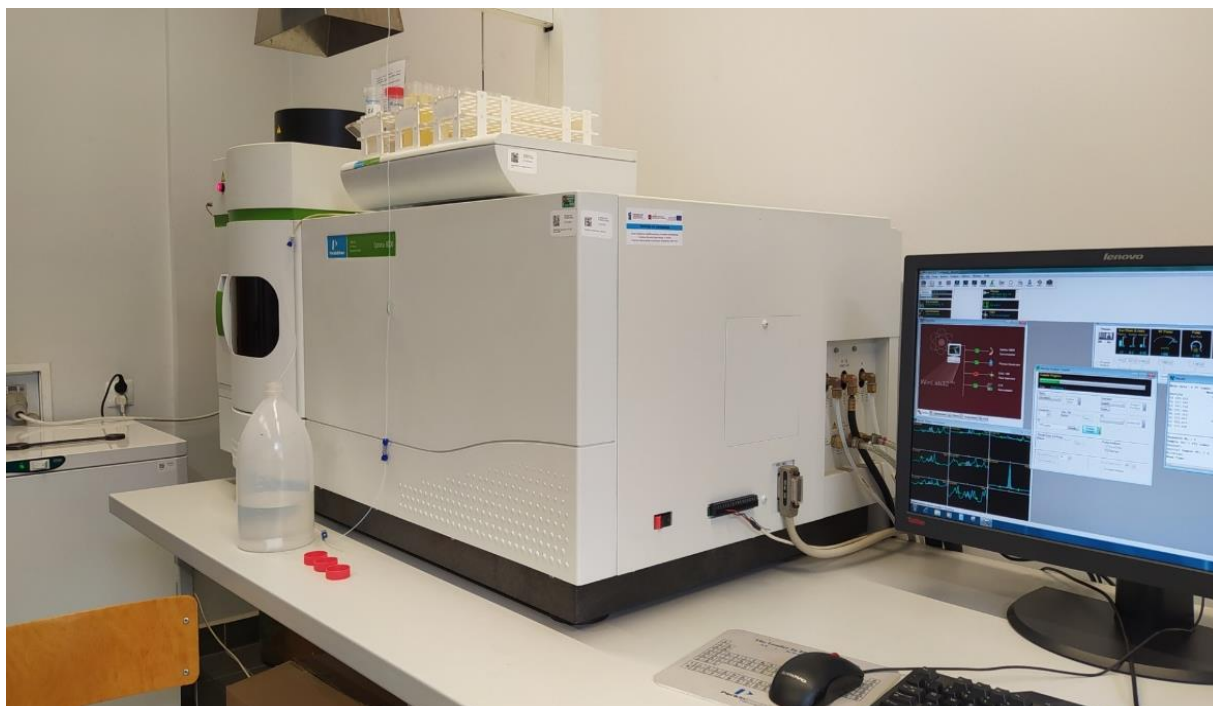
- Osady pobrane z oczyszczalni pracujących w systemach MBR, wykazują niższy stopień mobilności w stosunku do pozostałych technologii.
- Osady pobrane w sezonie letnim charakteryzuje wyższa zawartość metali we frakcjach mobilnych w odróżnieniu do osadów pobranych w sezonie zimowym.
- Osady ściekowe pobrane z dużych oczyszczalni (RLM>15000), charakteryzują się niższym poziomem mobilności metali ciężkich.

8 WYNIKI BADAŃ SPECJACJI METALI CIĘŻKICH W OSADACH ŚCIEKOWYCH

Badania dla osadów pobranych z 14 wytypowanych oczyszczalni ścieków, zostały przeprowadzone z wykorzystaniem metody BCR. Zawartość suchej masy i substancji organicznej analizowano zgodnie z wytycznymi podanymi w PN-EN 12880:2004 i PN-EN 12879:2004. Pomiaru pH i potencjału redoks (Eh) osadów ściekowych dokonano przy użyciu miernika wielofunkcyjnego CPR-411 (Elmetron, Zabrze, Polska). Zawartość metali ciężkich w ekstraktach oznaczano na spektrometrze emisji optycznej ICP-OES Perkin Elmer Optima 8000 ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (PerkinElmer, Waltham, MA, USA) (rys.8.1-8.2). Dla każdej próbki powtórzono czterokrotnie proces oznaczania, a następnie przeprowadzono analizę statystyczną oraz wykonano testy Grubbsa w celu wykrycia i usunięcia błędów grubych.



Rysunek 8.1 Ekstrakty przygotowane na badania na spektrometrze ICP-OES (fotografia własna)



Rysunek 8.2 Przebieg procesu analizy zawartości metali ciężkich z wykorzystaniem spektrometru ICP-OES (fotografia własna)

8.1 Wyniki badań specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych oczyszczalni ścieków O1-O14

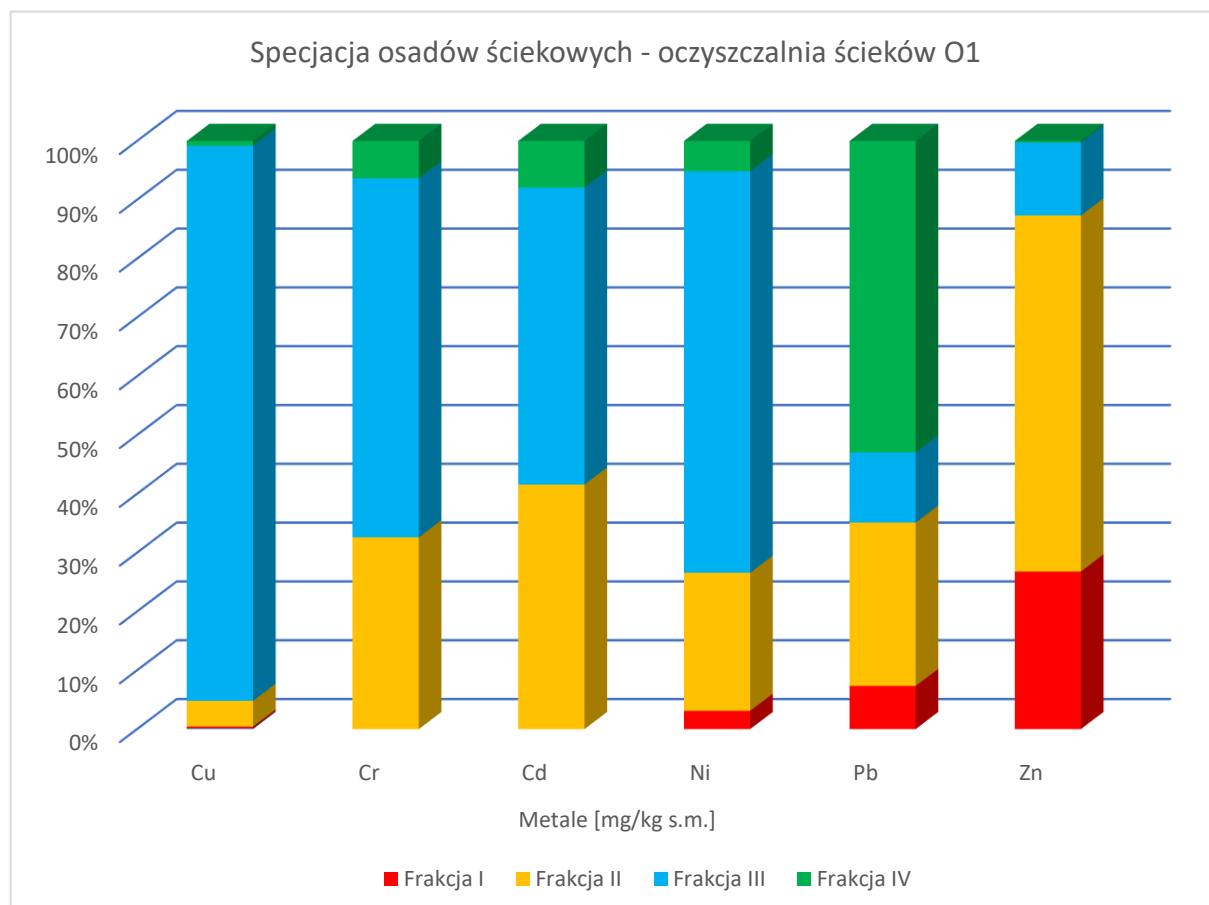
Analiza sekwencyjna wykazała zawartość metali ciężkich dla analizowanych osadów, we wszystkich frakcjach. Metale ciężkie w większości przypadku koncentrowały się we frakcjach stabilnych FIII oraz FIV. Dla każdej pobranej próbki osadów ściekowych, wykonano cztery niezależne próby, w celu wykluczenia błędów grubych. Dla oczyszczalni ścieków O7 w Sitkówce-Nowiny oraz oczyszczalni O13 Święta Katarzyna, wykonano cykliczne badania dla każdej pory roku – wiosna, lato, jesień, zima, w celu zbadania wpływu sezonowości na mobilność metali ciężkich w osadach.

Dokładne wartości wyników badań specjacji osadów ściekowych przedstawiono w załącznikach 1÷16.

Aby uzyskać wartości procentowej zawartości metali ciężkich w poszczególnych frakcjach, wykorzystano dane z załączników 1÷14 i obliczono wartości zgodnie z poniższym wzorem:

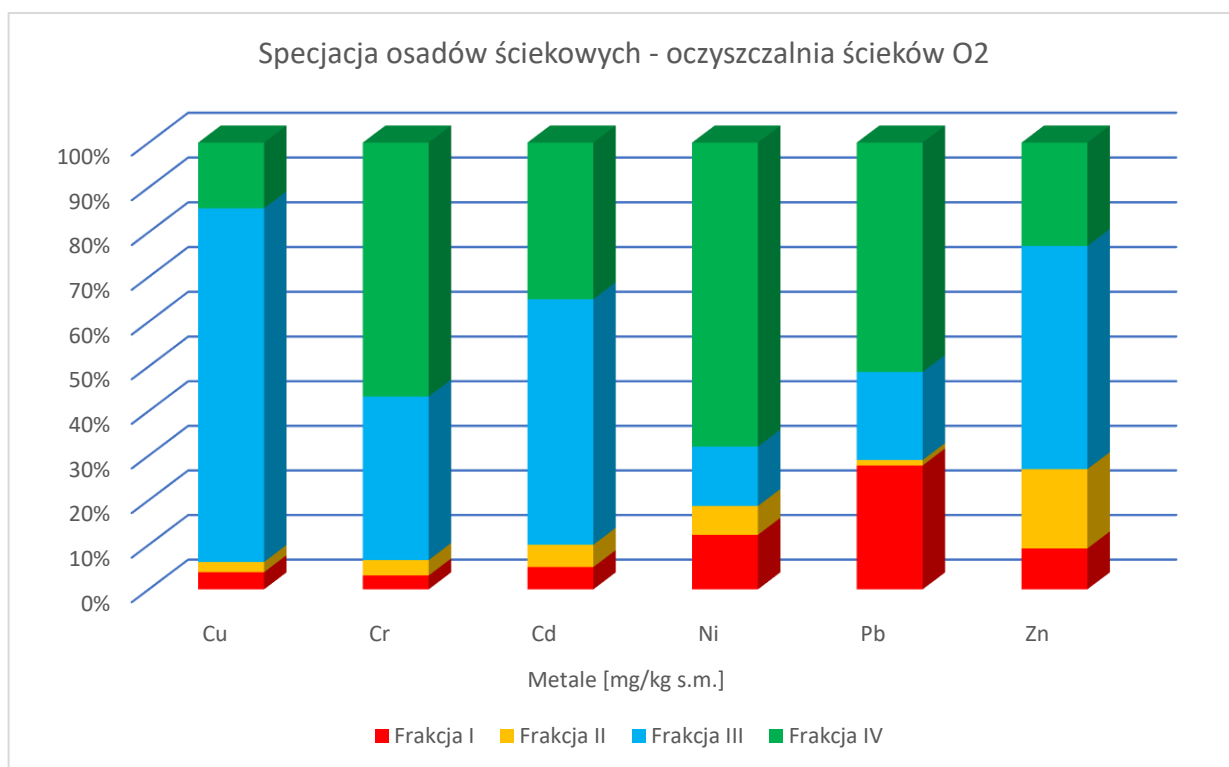
$$\% \text{ zawartość} = \frac{\text{zawartość metalu "x" we frakcji "y"}}{\text{suma zawartości metalu "x" we wszystkich czterech frakcjach}} \cdot 100\%$$

Analiza sekwencyjna wykazała, że w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków O1, metale ciężkie dominowały we frakcjach stabilnych FIII oraz FIV. Zawartość miedzi dla frakcji III osiągnęła wartość 551,4 mg/kg s.m. co stanowiło 94,5% całkowitej zawartości tego pierwiastka. (rys. 8.3). Wysokie zawartości dla frakcji FIII odnotowano również dla chromu, kadmu oraz niklu, było to odpowiednio 60,9% - Cr, 50,5 - Cd oraz 68,3% - Ni. Największa zawartość we frakcji FI i FII wykazał cynk, było to 26,8% oraz 60,5%, co daje łączną zawartość 87,3% we frakcjach mobilnych.



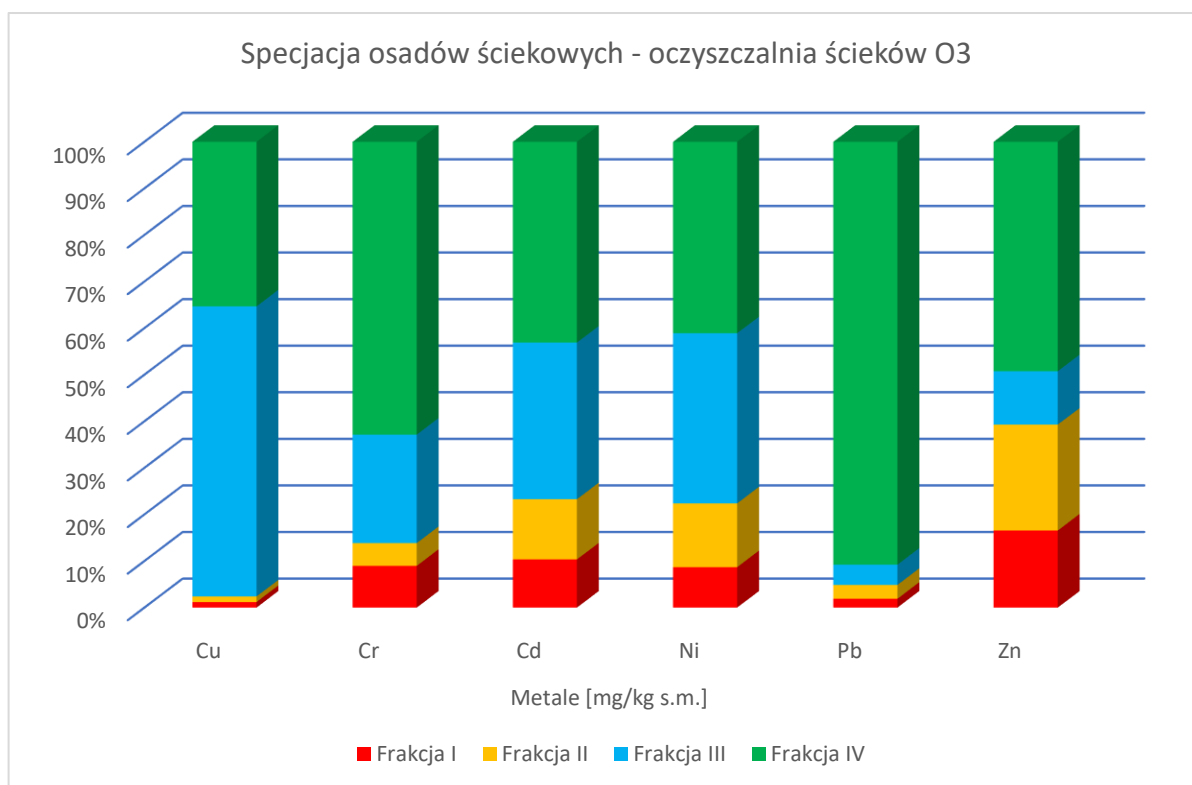
Rysunek 8.3 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O1

Metale ciężkie w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O2 znajdowały się głównie we frakcji utlenialnej FIII oraz rezydualnej FIV (rys.8.4). 68,0% niklu zawarte było we frakcji FIV. Miedź dominowała we frakcji FIII – 79,17%. Największą zawartość frakcji mobilnej FI odnotowano dla ołowiu – 4,5 mg/kg s.m. co stanowi 27,8%. Frakcja FII dla wszystkich metali ciężkich stanowiła niewielką procentową zawartość w granicach od 0,01% dla ołowiu, do 17,8% dla cynku. Sumaryczna zawartość frakcji mobilnych, dla żadnego z metali ciężkich nie przekroczyła 30%.



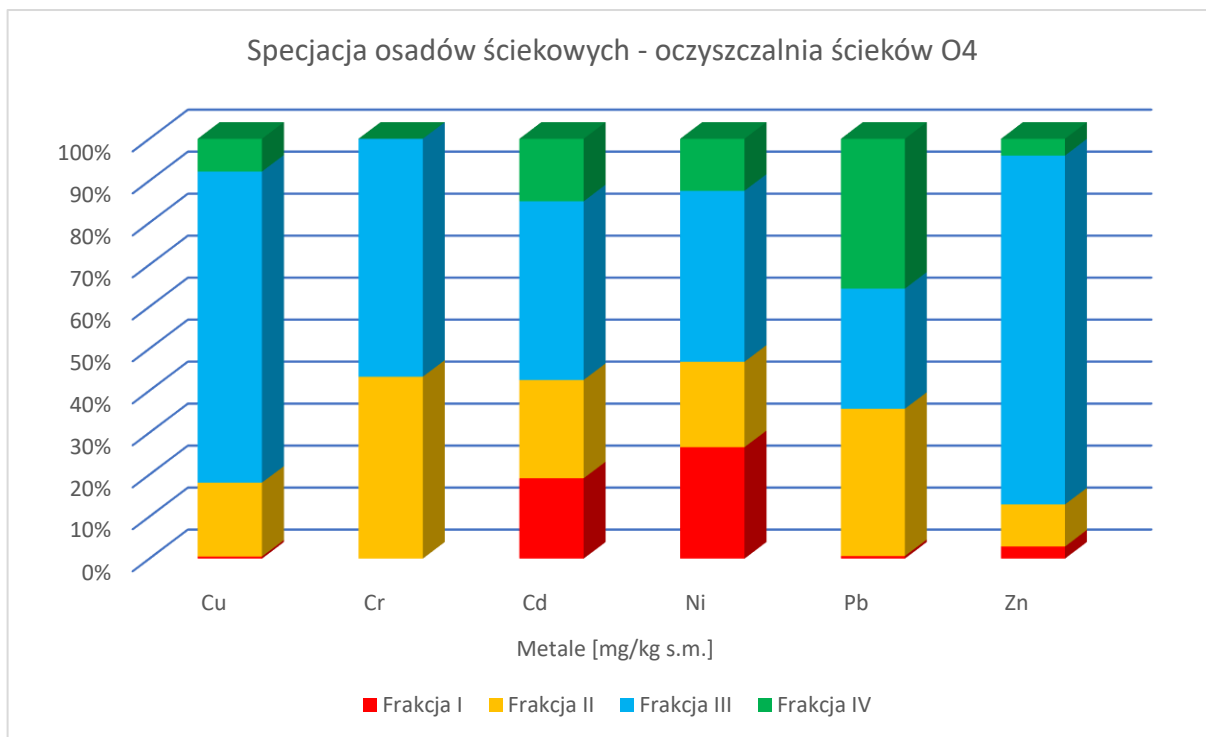
Rysunek 8.4 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O2

W otrzymanych wynikach badań osadu ściekowego z oczyszczalni O3 stwierdzono dominację metali ciężkich w frakcjach stabilnych. Największą zawartość metali ciężkich w frakcji rezydualnej FIV zanotowano dla ołowiu, osiągając wartość aż do 90,8%, natomiast dla miedzi wynosiła ona tylko 35,3%. Frakcja FI zawierała najwięcej cynku, stanowiąc 16,6% ogólnej ilości tego pierwiastka w osadach, podczas gdy suma wartości frakcji mobilnych (FI + FII) była największa dla cynku i wynosiła 39,3%. W przypadku miedzi, suma wartości frakcji FI i FII była najmniejsza i stanowiła jedynie 0,02% całkowitej zawartości tego pierwiastka w osadach.



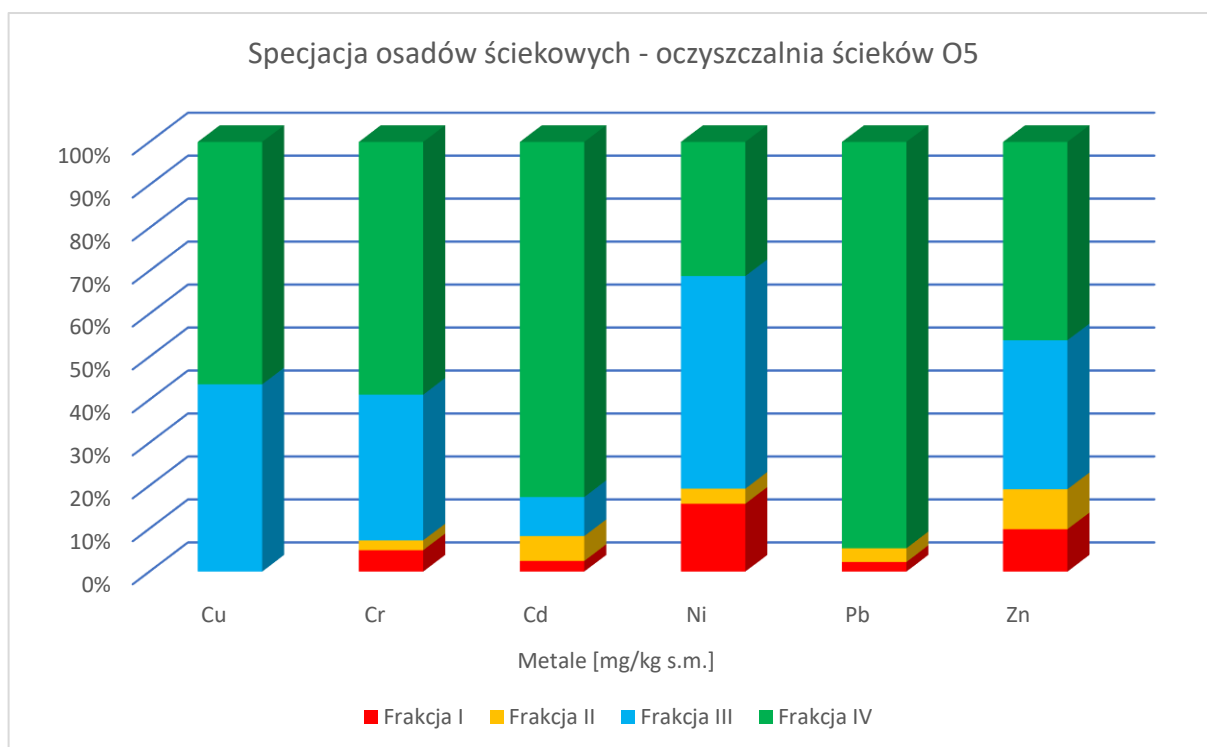
Rysunek 8.5 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych z oczyszczalni O3

Analiza sekwencyjna BCR wykazała, że w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków O4, metale ciężkie skumulowały się głównie we frakcji warunkowo mobilnej FIII (rys. 8.6), osiągając wartości od 28,7% dla ołowiu, aż do 79,9% dla cynku. Żaden z pierwiastków nie przekroczył wartości 50% w sumarycznej zawartości frakcji mobilnych. Największą mobilność wykazywał nikiel, którego zawartość w frakcji FI wyniosła 26,8%, a sumaryczna zawartość frakcji mobilnych FI + FII wyniosła 47,3%.



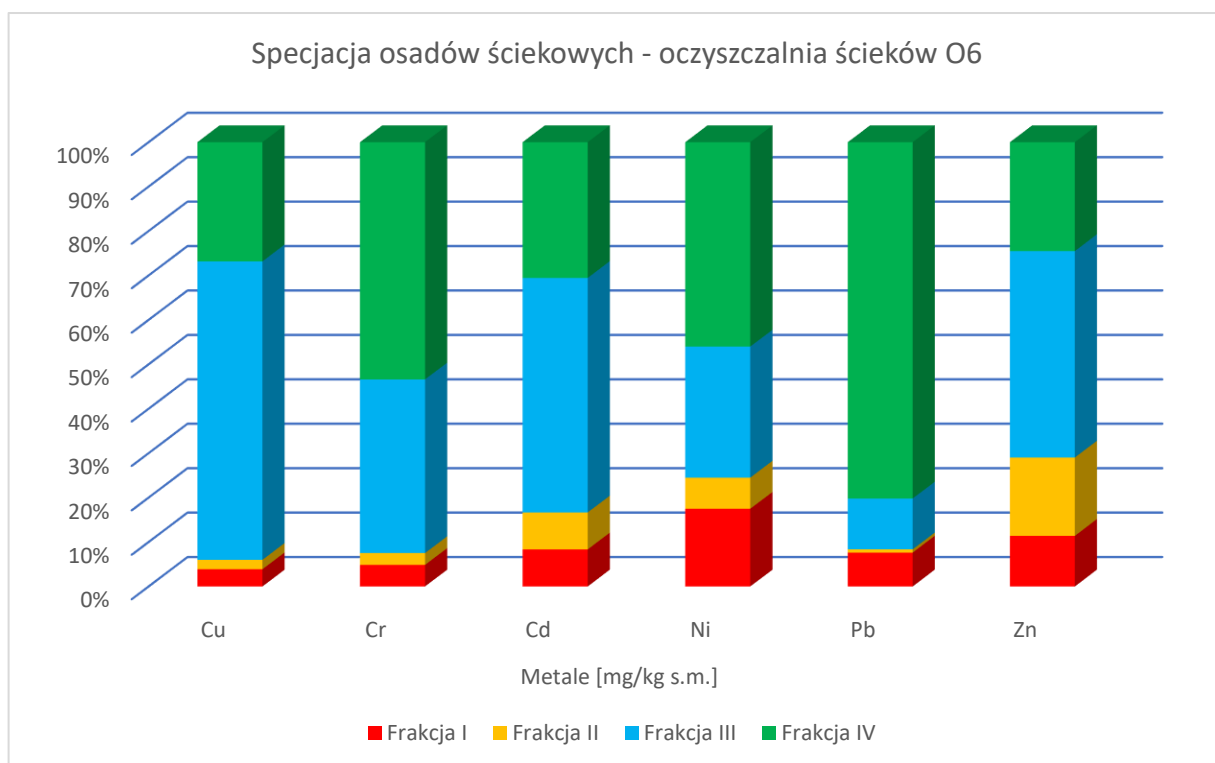
Rysunek 8.6 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O4

Badania przeprowadzone na osadach ściekowych z oczyszczalni O5 wykazały, że metale ciężkie występują głównie we frakcji utleniającej i rezydualnej (rys. 8.7). Ołów dominował w frakcji rezydualnej, stanowiąc aż 94,6% zawartości metali ciężkich. Suma frakcji FIII i FIV dla miedzi wynosiła 100%. Udział frakcji mobilnej FI był niewielki dla wszystkich metali ciężkich, a największą wartość, wynoszącą 15,8%, osiągnął nikiel.



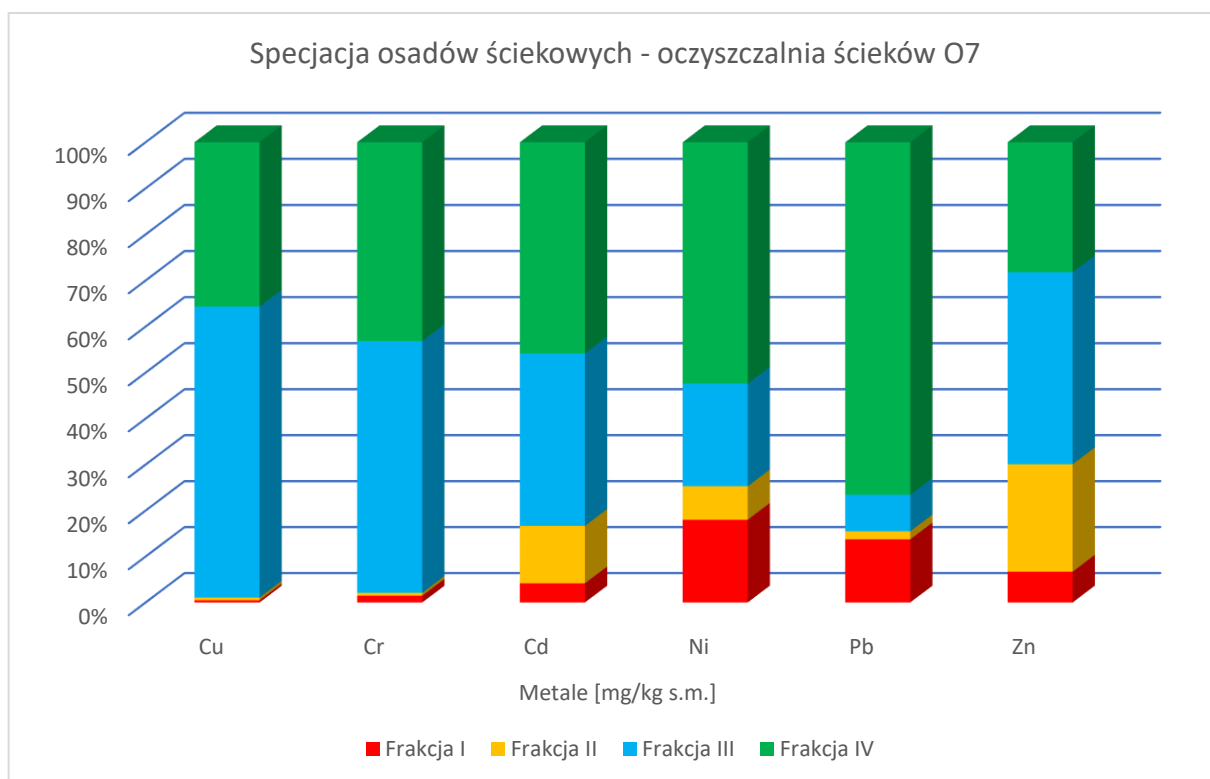
Rysunek 8.7 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O5

W osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków O6 przeważały frakcje stabilne (rys. 8.8). Największą zawartość we frakcji rezydualnej wykazał ołów, było to 43,5 mg/kg s.m. co dało 76,6% całkowitej zawartości Pb. Miedź natomiast dominowała we frakcji warunkowo mobilnej FIII, osiągając wartość 63,3%. Najniższą wartość frakcji mobilnej FI odnotowano dla miedzi, wynoszącą 0,9 mg/kg s.m. co stanowiło 0,4%. Całkowita zawartość frakcji mobilnych FI + FII dla miedzi wyniosła 1,1%.



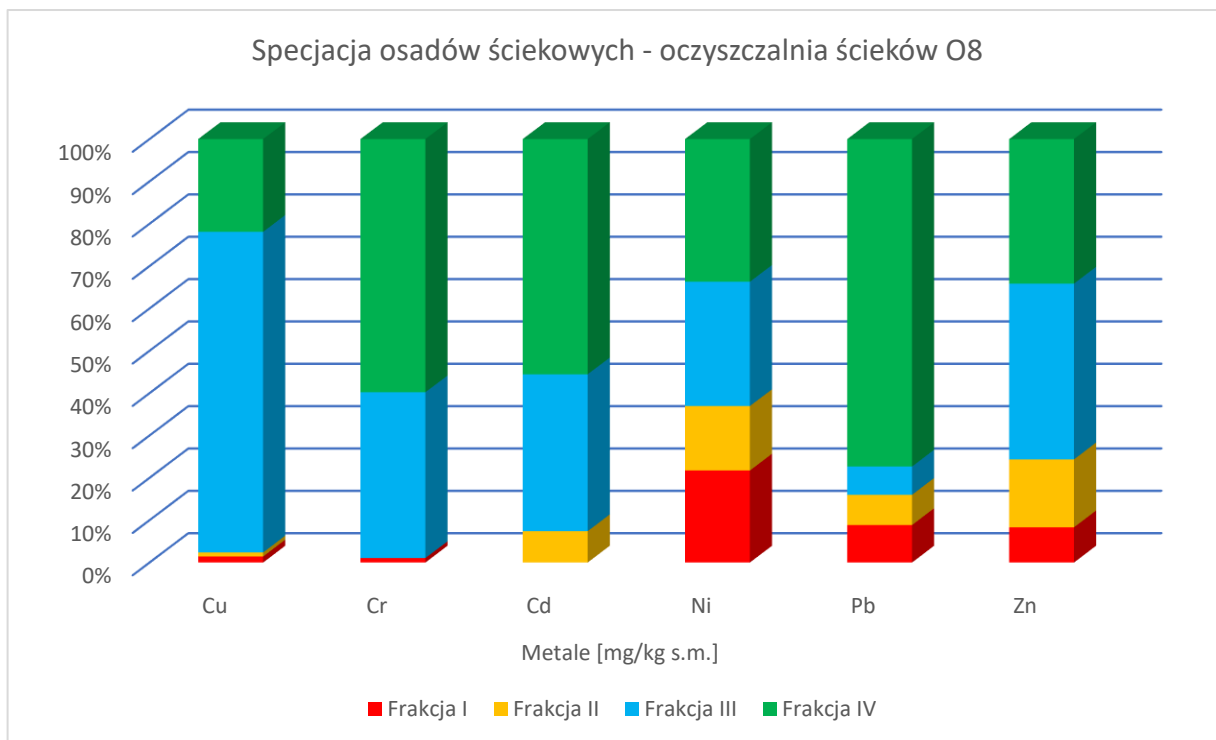
Rysunek 8.8 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O6

Metale ciężkie zawarte w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków O7 również skumulowane były we frakcjach stabilnych (rys. 8.9). Sumaryczna zawartość frakcji FIII i FIV dla miedzi i chromu osiągnęły wartość odpowiednio 99,0% i 98,0%, natomiast najmniejszy udział frakcji stabilnych odnotowano dla cynku – 70,0%. Przeważająca część ołowiu – 77,6% należała do frakcji FIV. W mobilnej frakcji FI najwyższą wartość osiągnął nikiel – 7,9 mg/kg s.m. Wartość ta odpowiada 18% całkowitej zawartości niklu w osadzie.



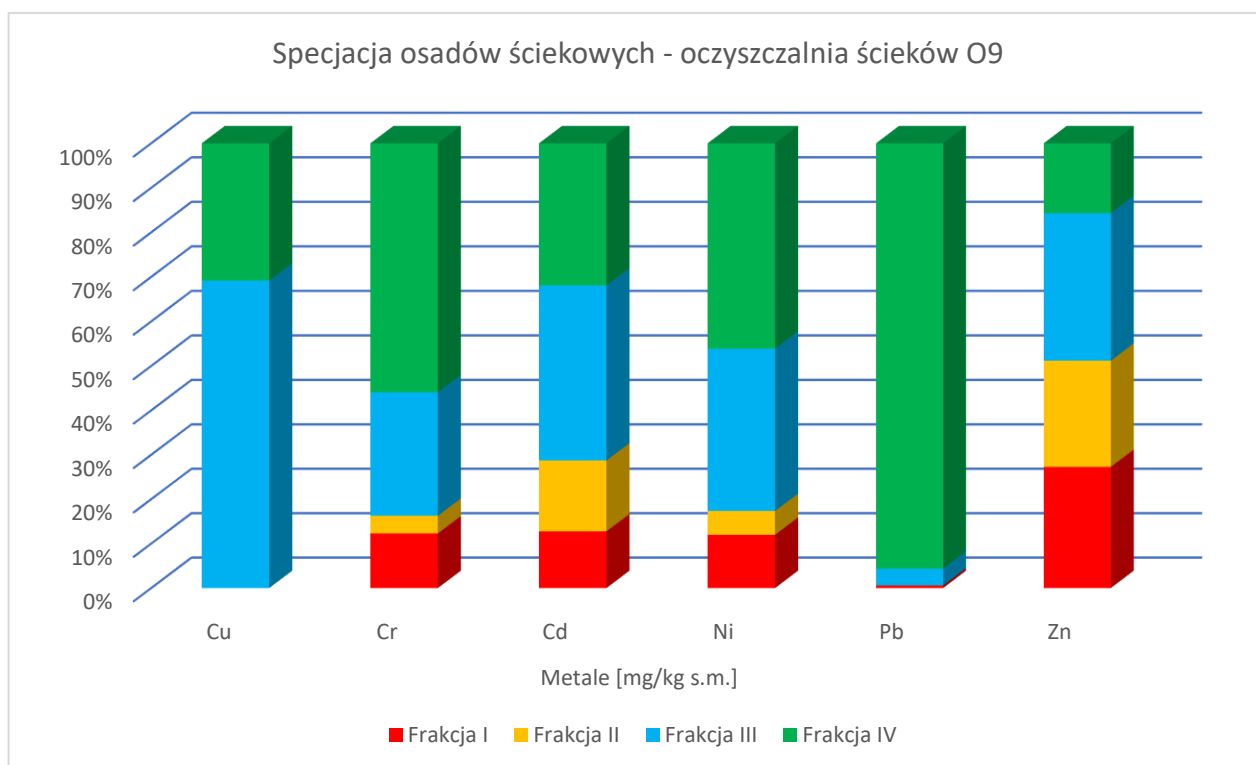
Rysunek 8.9 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O7

Badania przeprowadzone na osadach ściekowych z oczyszczalni O8 wykazały, kumulację metali ciężkich w połączeniach niemobilnych (rys. 8.10). Ponownie jak w przypadku oczyszczalni O7 największy udział we frakcji mobilnej FI odnotowano dla niklu, było to 21,7%. Sumaryczna zawartość we frakcjach mobilnych FI+FII, dla miedzi i chromu wynosiła odpowiednio 1% oraz 2%. Największy udział we frakcji FII wykazał cynku – 23,9%.



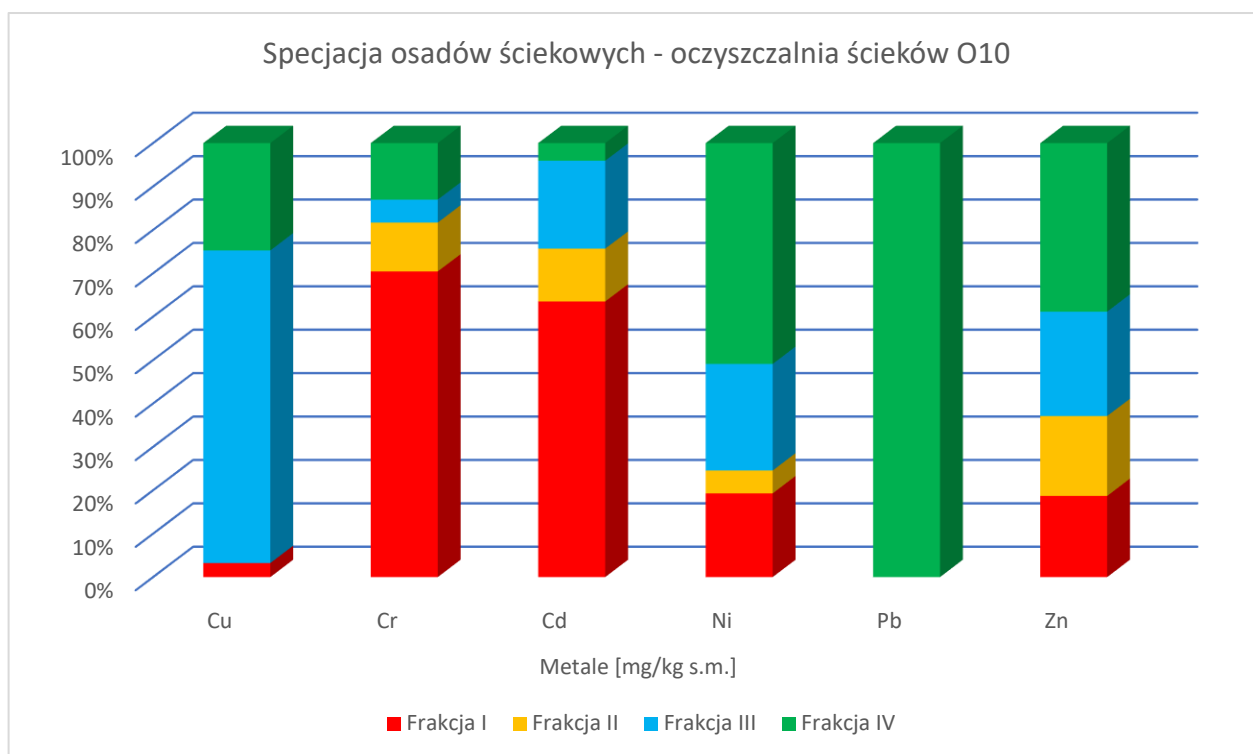
Rysunek 8.10 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O8

Analiza BCR przeprowadzona dla osadów z oczyszczalni O9 wykazała zróżnicowanie poziomu zawartości metali w poszczególnych frakcjach (rys. 8.11). Miedź znajdowała się w całości we frakcjach stabilnych FIII i FIV. Z kolei dla cynku odnotowano 27,3% zawartości we frakcji FI oraz 23,9% we frakcji FII, co daje sumarycznie 61,2% zawartości form mobilnych. Chrom, kadm i nikiel również charakteryzowały się wysoką zawartością frakcji wymiennej FI, było to odpowiednio 12,3%, 12,8% oraz 12%.



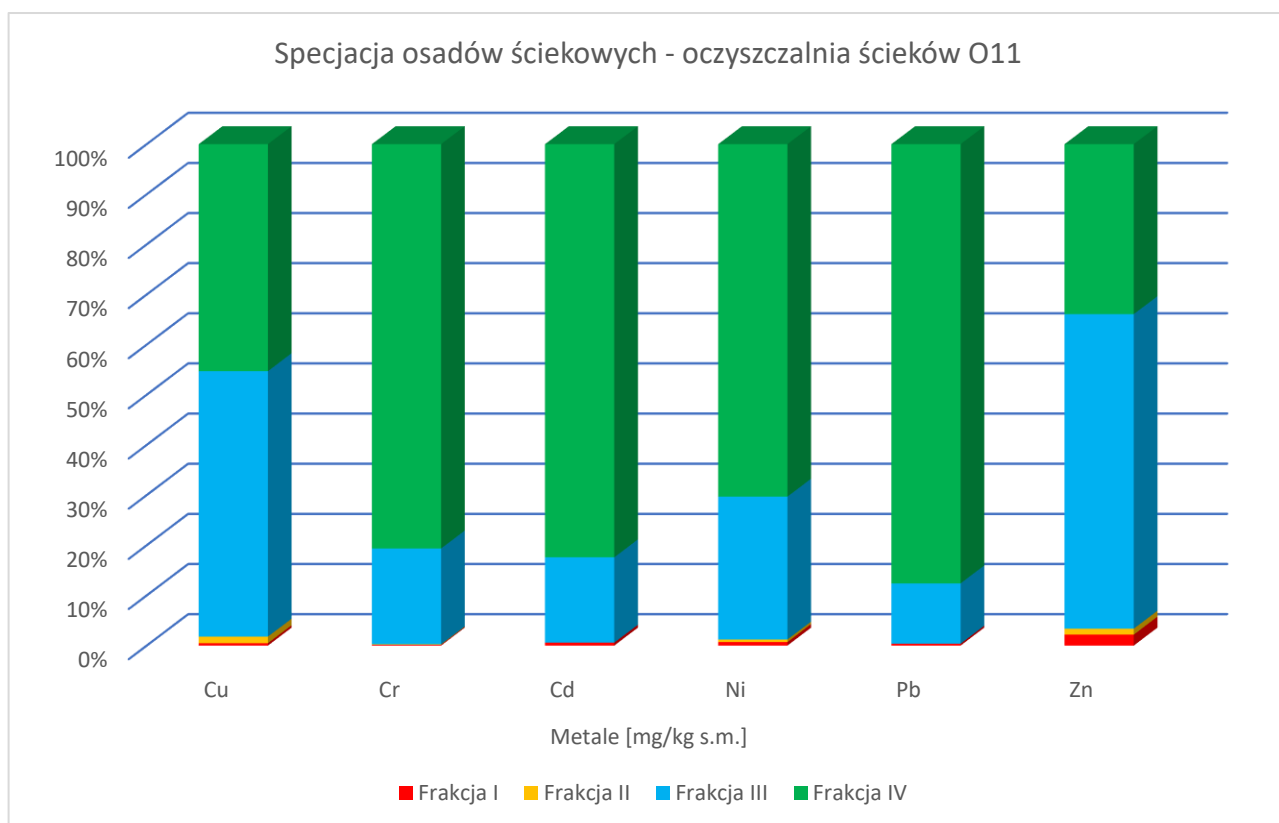
Rysunek 8.11 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O9

Badanie specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych oczyszczalni O10, wykazało wysokie zawartości frakcji mobilnych FI dla chromu i kadmu. 20 mg/kg s.m. chromu znajdowało się we frakcji FI, co stanowiło 70,4% całkowitego stężenia tego pierwiastka (rys 8.12). Kadm natomiast osiągnął zawartość 4,7 mg/kg s.m. co odpowiadało 64,4% Cd. Ołów z kolei w 100% znajdował się we frakcji rezydualnej FIV. Wysoką zawartość miedzi odnotowano we frakcji warunkowo mobilnej FIII (72%).



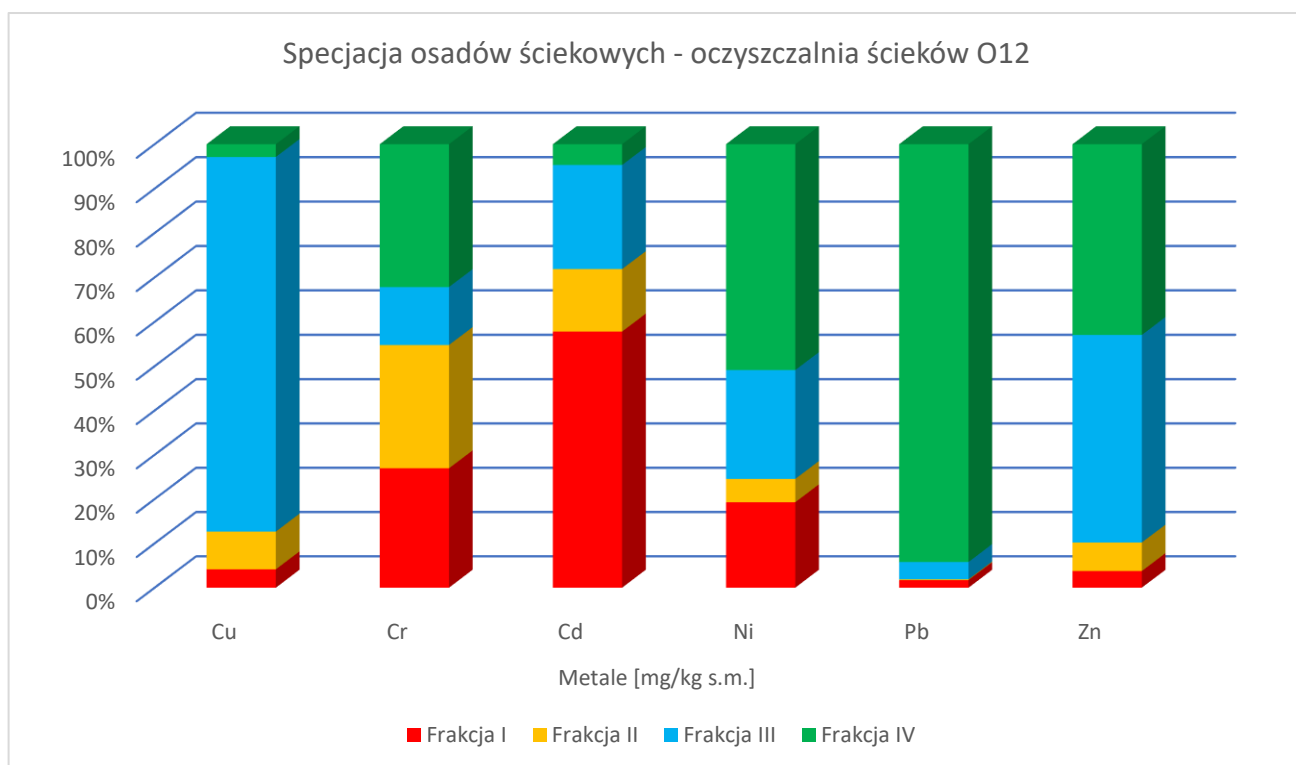
Rysunek 8.12 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O10

Metale ciężkie w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków O11 występowały głównie w niemobilnej frakcji rezydualnej (rys. 8.13). Dla ołowiu, kadmu i chromu odnotowano zawartości frakcji FIV, odpowiednio 87,6%, 82,4% oraz 80,6%. Dla mobilnej frakcji FI, największą procentową zawartość wykazano dla cynku – 2,2%. Sumaryczna zawartość połączeń mobilnych (FI + FII), również dominowała dla cynku, było to 3,4% całkowitej zawartości.



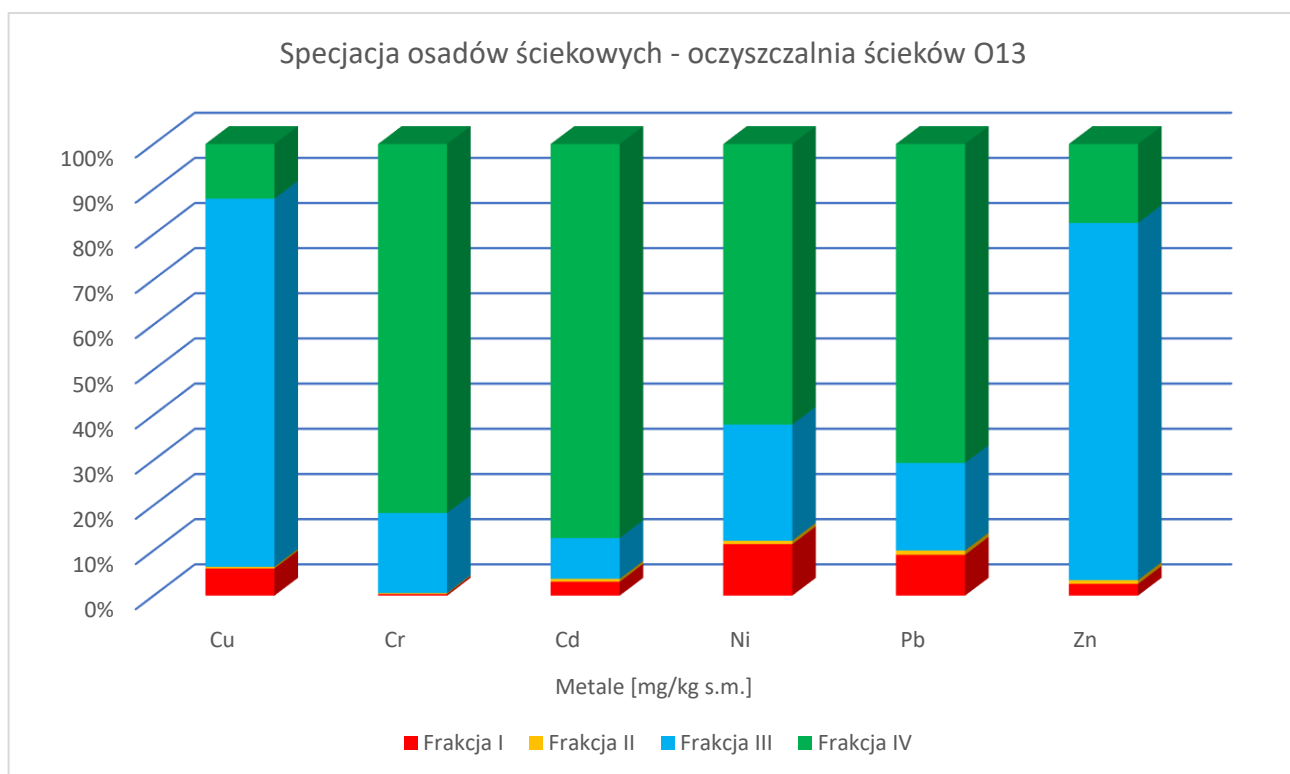
Rysunek 8.13 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O11

Analiza BCR osadów ściekowych dla oczyszczalni ścieków O12, wykazała wysokie zróżnicowanie zawartości metali ciężkich (rys. 8.14). Wysoką zawartość frakcji mobilnej FI, odnotowano dla kadmu – 3,7 mg/kg s.m., co stanowiło 57,8%. Natomiast sumaryczna wartość połączeń mobilnych dla kadmu wynosiła 71,9%. Miedź z kolei dominowała we frakcji warunkowo mobilnej FIII (84,46%). Przeważająca część ołowiu – 94,2% należała do frakcji rezydualnej FIV.



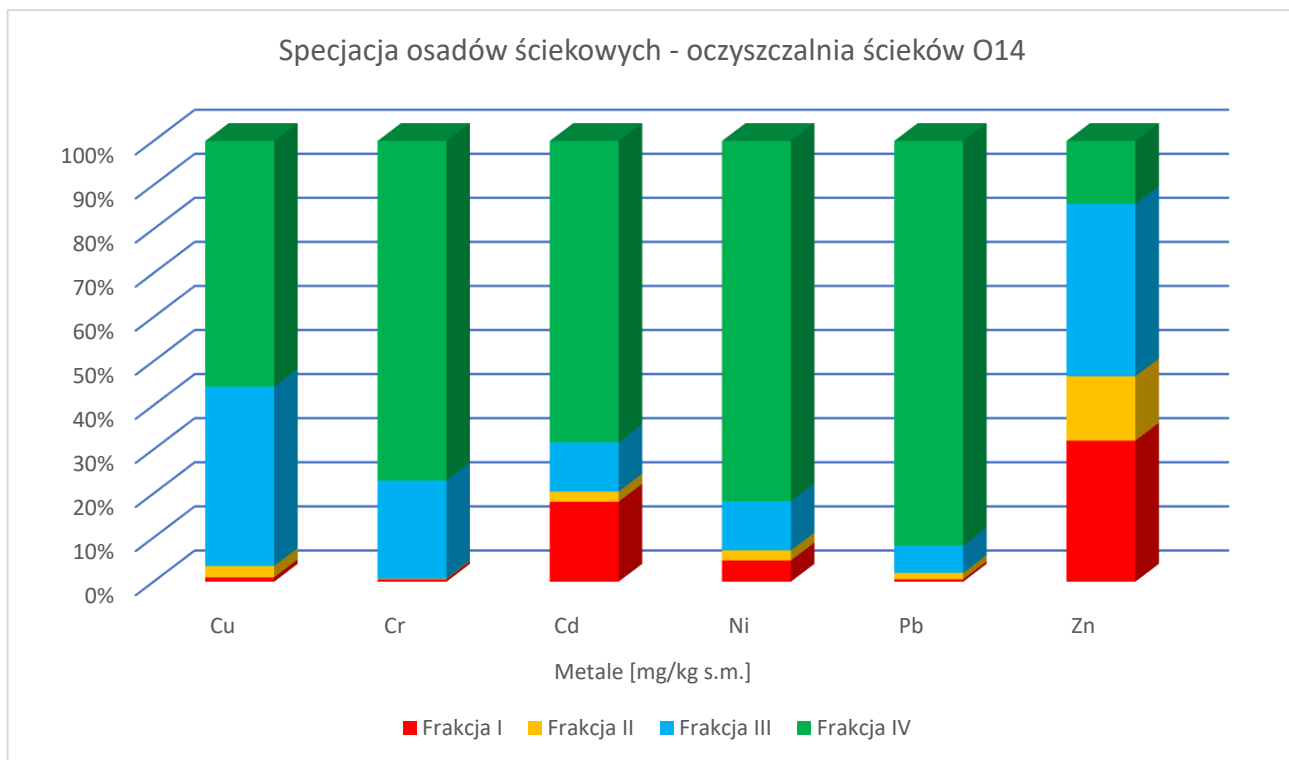
Rysunek 8.14 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O12

Metale ciężkie w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków O13 występowały głównie w połączeniach stabilnych FIII oraz FIV (rys. 8.15). Największą zawartość frakcji rezydualnej osiągnął kadm – 33,6 mg/kg s.m., co odpowiadało 87,2% całkowitej zawartości kadmu w osadach. Miedź dominowała we frakcji FIII – 81,2%. Zawartość frakcji wymiennej FI, osiągnęła wartości od 0,4% dla chromu, do 11,4% dla niklu.



Rysunek 8.15 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O13

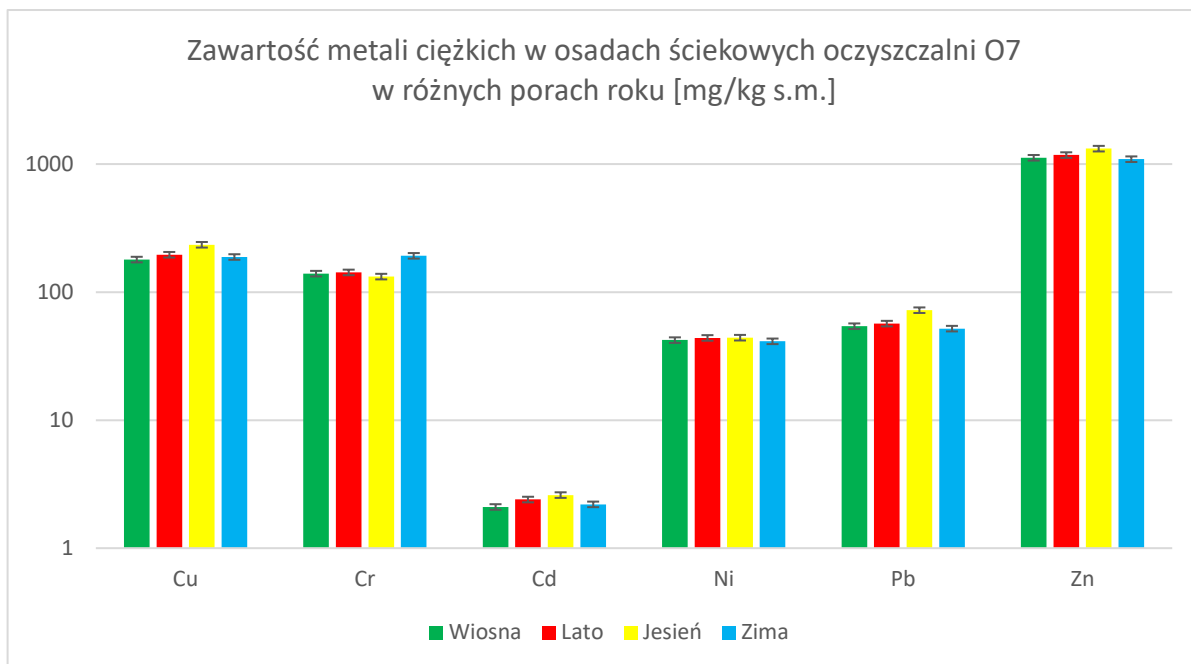
Badania przeprowadzone na osadach ściekowych z oczyszczalni O14 wykazały, kumulacje metali ciężkich we frakcji rezydualnej, dla wszystkich metali z wyjątkiem cynku (rys. 8.16). Ołów we frakcji FIV osiągnął wartość 253,5 mg/kg s.m. co stanowiło 91,8% całkowitej zawartości Pb w osadach. Miedź wykazywała wysoką zawartość masową w frakcjach FIII (225,8 mg/kg s.m.) oraz FIV (309,5 mg/kg s.m.), co stanowiło odpowiednio 40,7% i 55,7% całkowitej ilości tego pierwiastka. Największy udział we połączeniach mobilnych odnotowano dla cynku, 32,0% - FI oraz 14,6% - FII.



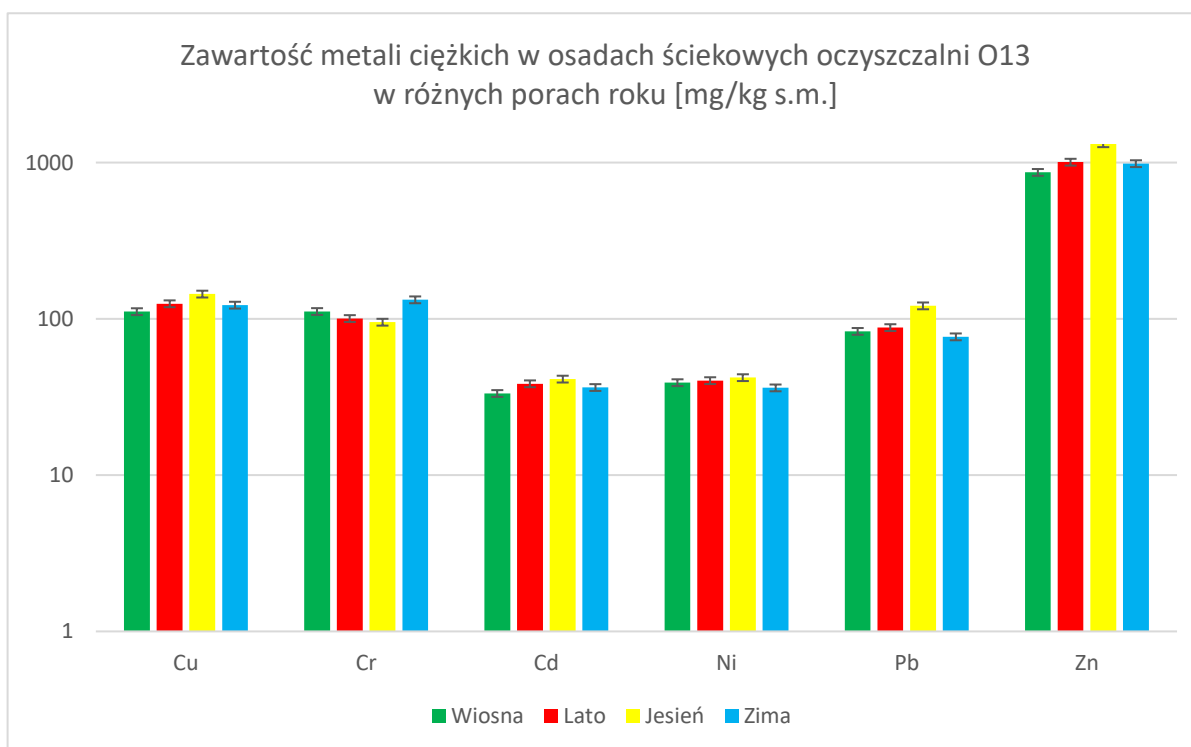
Rysunek 8.16 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O14

8.2 Wyniki badania wpływu sezonowości na mobilność metali ciężkich

Przeprowadzono cykliczne badania specjacji metali ciężkich w dwóch wybranych oczyszczalniach ścieków (O7 w Sitkówce-Nowinach oraz O13 Świętej Katarzynie), przy użyciu metody BCR. Pobrano próbki osadów w różnych porach roku, tj. wiosną, latem, jesienią i zimą. Konkretnie miesiące, w których przeprowadzono badania to odpowiednio maj, sierpień, listopad i styczeń. Na rysunkach 8.17 i 8.18 przedstawiono sumaryczne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych pobieranych w różnych porach roku. Można zauważyć, że występują korelacje między zwiększoną zawartością miedzi, ołowiu, kadmu oraz cynku a okresem jesiennym. Natomiast zawartość chromu osiągała zwiększone wartości w okresie zimowym, a najmniejsze w jesiennym.



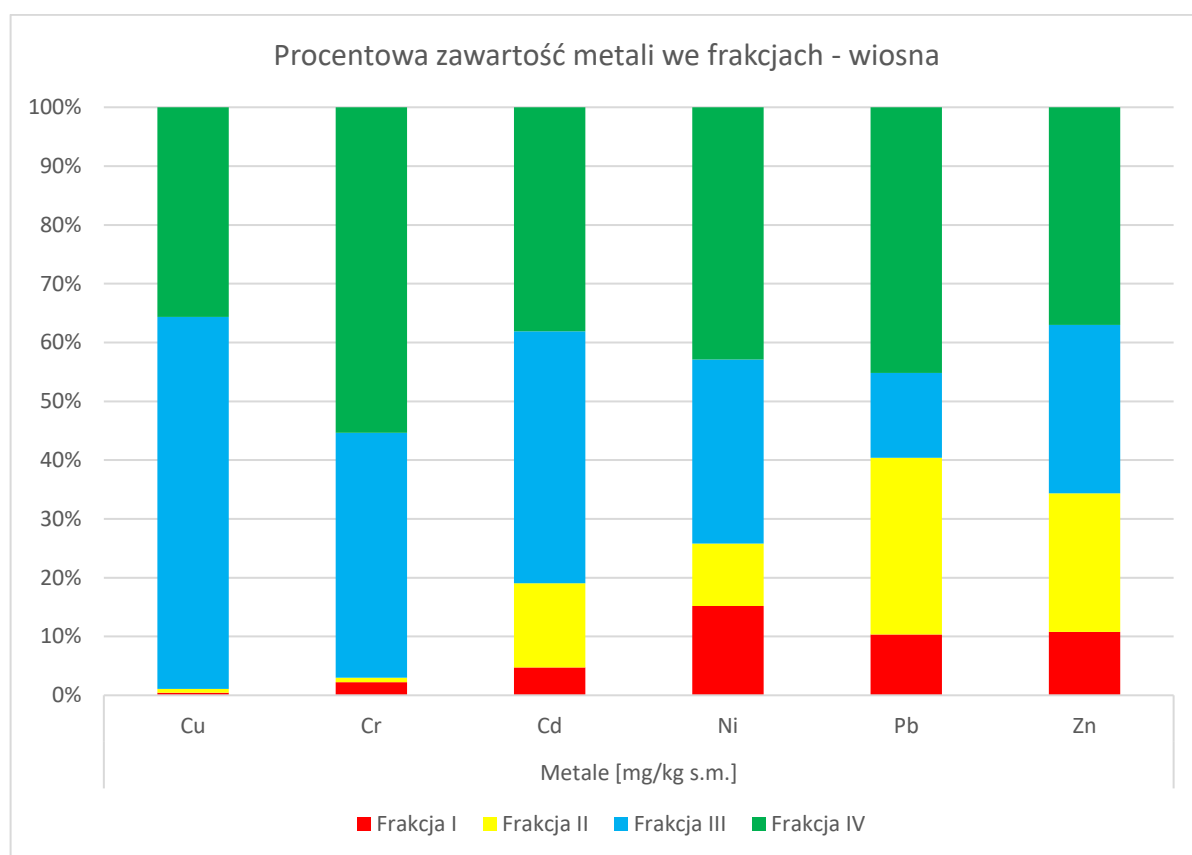
Rysunek 8.17 Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych pobieranych z oczyszczalni ścieków O7 (Sitkówka-Nowiny) w różnych porach roku [mg/kg s.m.]



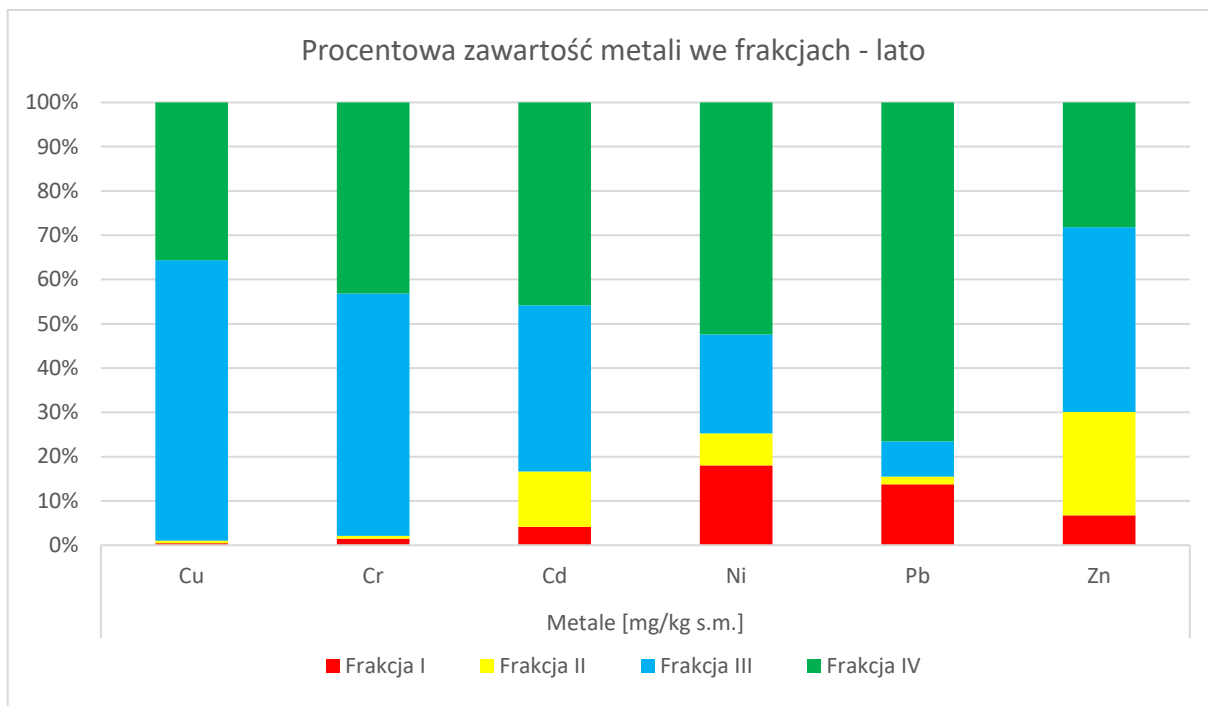
Rysunek 8.18 Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych pobieranych z oczyszczalni ścieków O7 (Święta Katarzyna) w różnych porach roku [mg/kg s.m.]

Analiza sekwencyjna wykonana okresowo dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków Sitkówka-Nowiny, wykazała zróżnicowania względem pory roku (rys.8.19÷8.22). Miedź dominowała we frakcjach stabilnych FIV oraz FIII, dla okresów

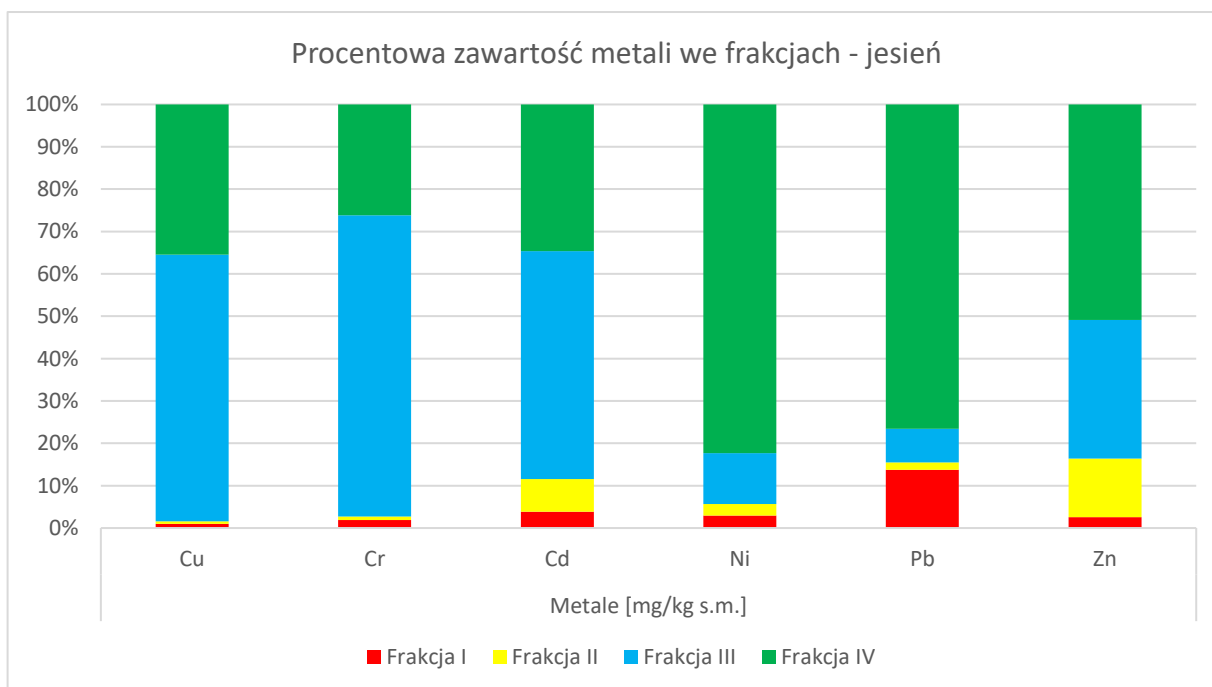
wiosna, lato oraz jesień, natomiast zimą osiągnęła 91,0% zawartości we frakcji warunkowo mobilnej FIII. Chrom również dominował w połączeniach stabilnych, największą jego zawartość odnotowano we frakcji rezydualnej dla osadów pobranych w okresie wiosennym (55,3%), natomiast dla frakcji warunkowo mobilnej, w okresie jesiennym (71,1%). Największą sumaryczną zawartość niklu we frakcji wymiennej FI odnotowano dla próbek pobranych wiosną oraz latem, było to odpowiednio 6.4 mg/kg s.m. (15,2%) w okresie wiosennym oraz 7,9 mg/kg s.m. (18,0%) w okresie letnim. Wysoką zawartość frakcji FII wykazał ołów (30,1%) oraz cynk (23,6%), dla próbek pobranych w okresie wiosennym.



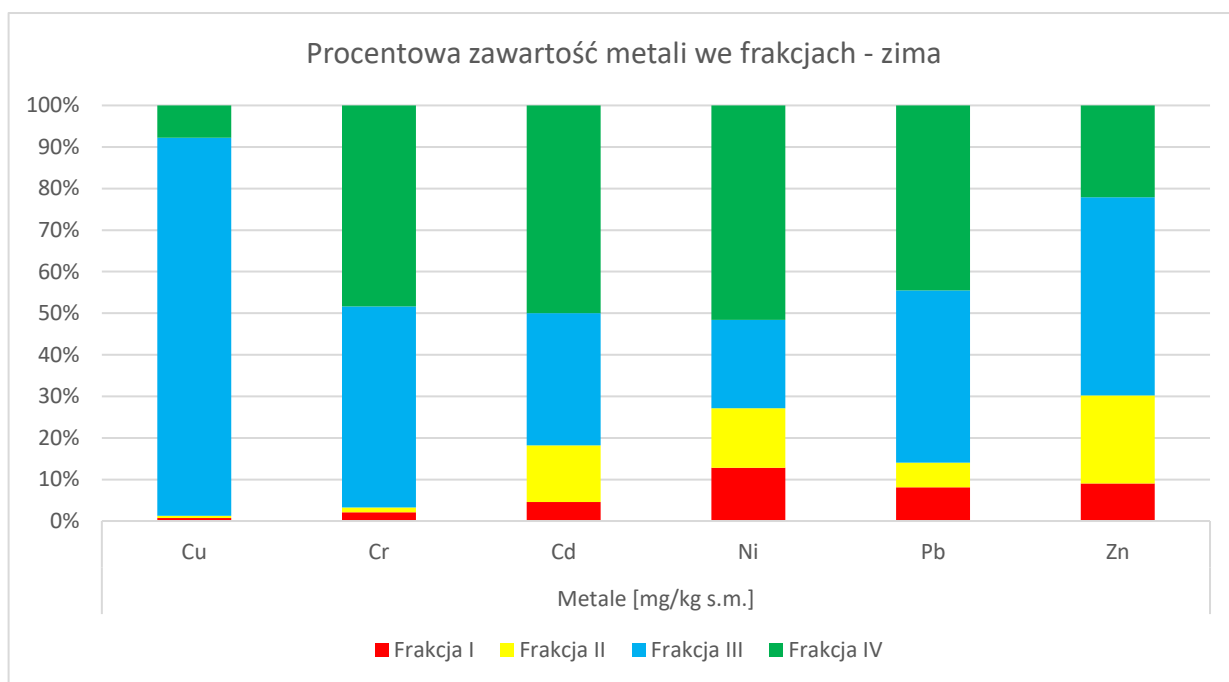
Rysunek 8.19 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O7 w okresie wiosennym



Rysunek 8.20 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O7 w okresie letnim

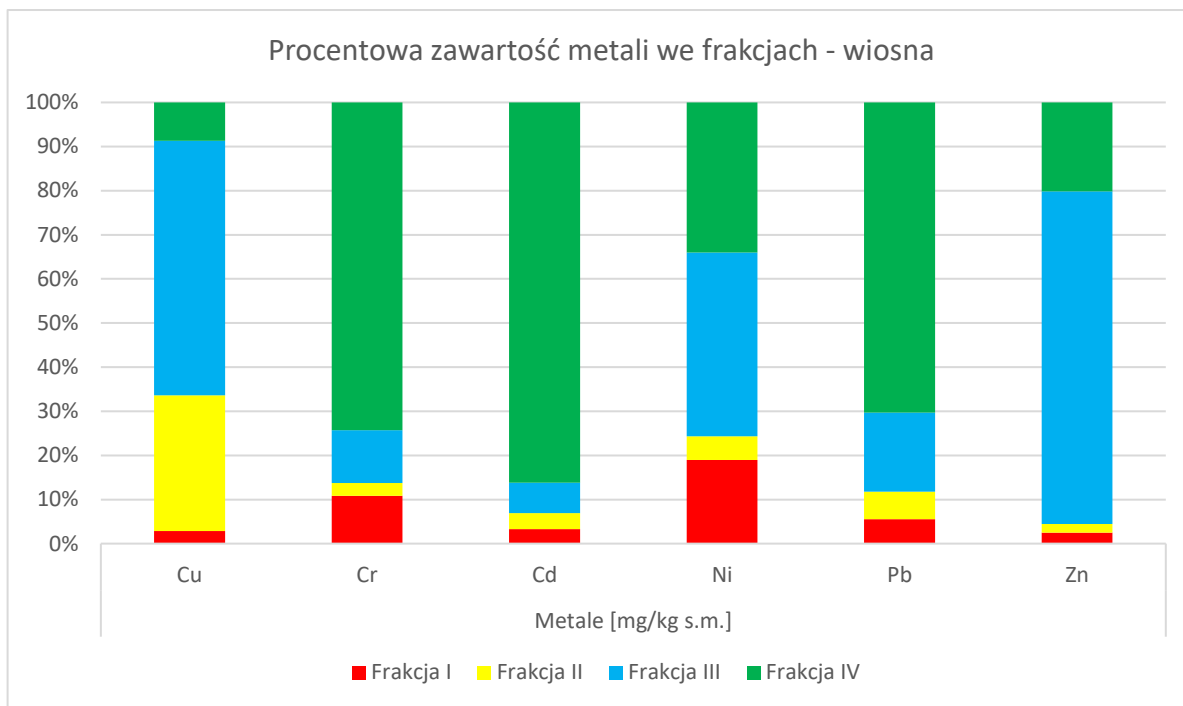


Rysunek 8.21 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O7 w okresie jesiennym

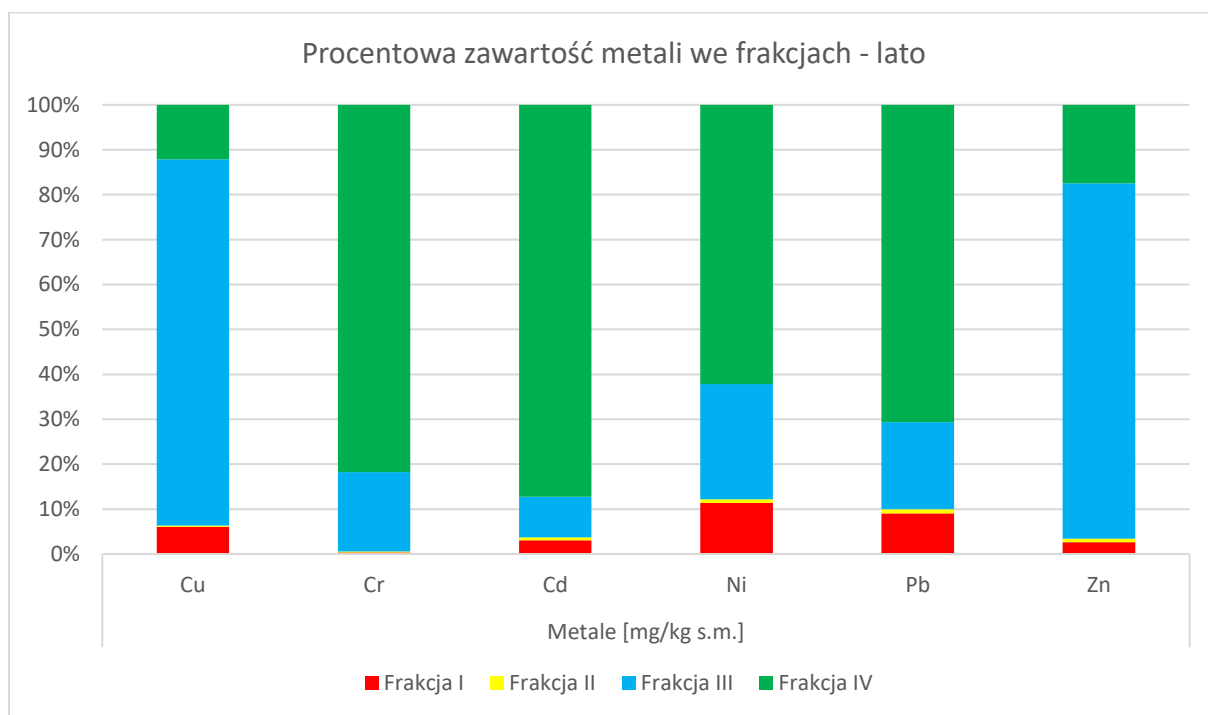


Rysunek 8.22 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O7 w okresie zimowym

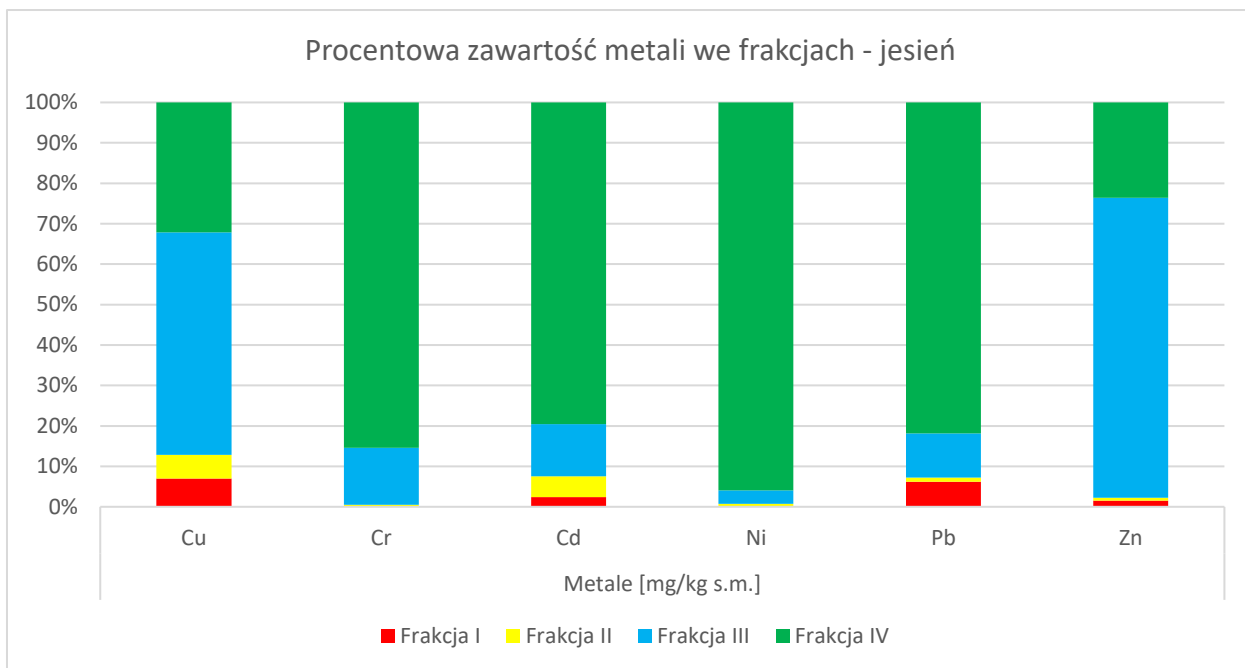
Wyniki specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków w Świętej Katarzynie w różnych porach roku przedstawiono na rysunkach 8.23÷8.26. Miedź dominowała we frakcji FIII, w okresie wiosennym odnotowano zwiększone zawartości we frakcji FII, było to 30,7% Cu. Nikiel wykazał zwiększoną zawartość frakcji mobilnej FI (18,9%) w okresie wiosennym, natomiast jesienią skumulowany był we frakcji rezydualnej FIV (95,9%). Ołów charakteryzował się zwiększoną zawartość frakcji FIII zimą w stosunku do innych pór roku.



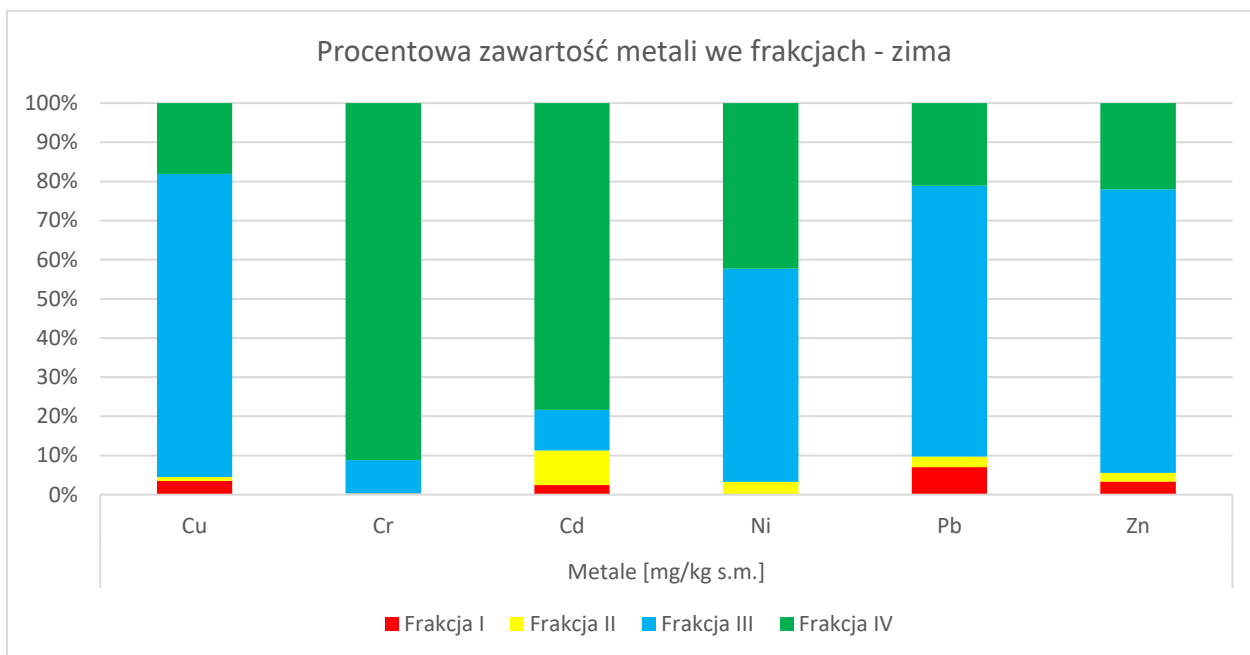
Rysunek 8.23 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O13 w okresie wiosennym



Rysunek 8.24 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O13 w okresie letnim



Rysunek 8.25 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O13 w okresie jesiennym

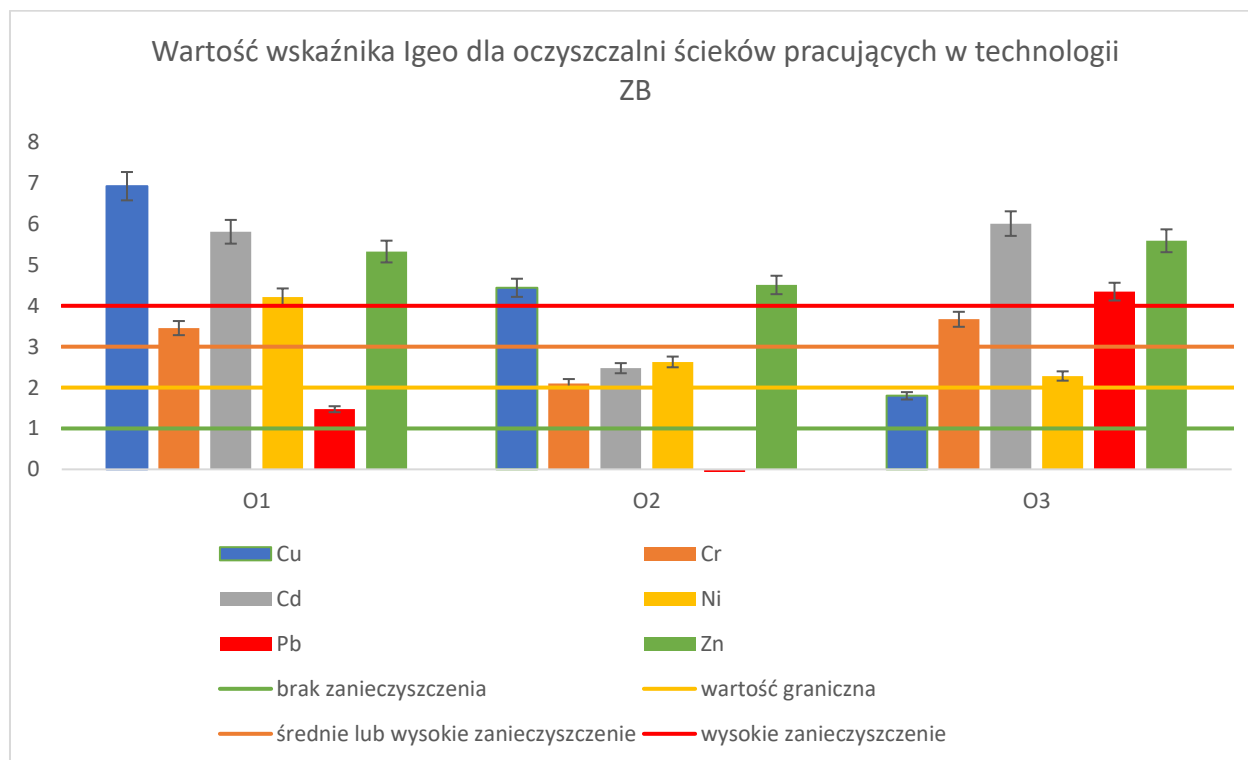


Rysunek 8.26 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O13 w okresie zimowym

9 WYNIKI WSKAŹNIKÓW RYZYKA ZANIECZYSZCZENIA GLEBY METALAMI CIĘŻKIMI

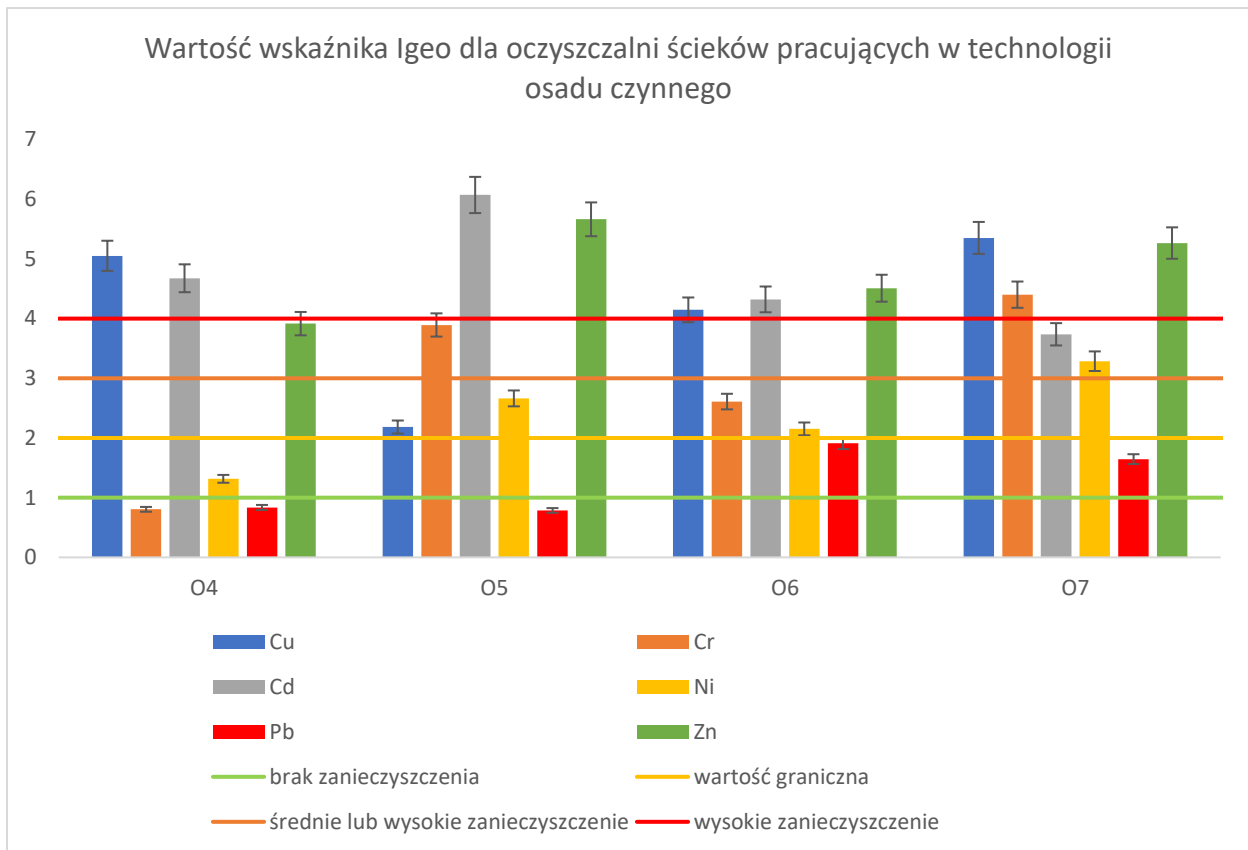
9.1 Wskaźnik geoakumulacji (Igeo)

Pierwszym przeanalizowanym indeksem ryzyka był wskaźnik geoakumulacji Igeo. Analizował on zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych oraz wartość ich stężenia w tle geochemicznym. Jako punkt porównawczy zawartości metali ciężkich w glebie wykorzystano punkt pomiarowy w Masłowie opracowany w ramach Monitoringu Chemizmu Gleb Ornych w Polsce [219]. Dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii złoża biologicznego, jedynie ołów z oczyszczalni O1 i O2, oraz miedź z O3, nie przekroczyły wartości granicznej ryzyka. Cynk był metalem ciężkim który dla każdej z trzech oczyszczalni wykazywał wysokie ryzyko zanieczyszczenia. Kadm wykazał wysokie ryzyko dla obiektów O1 oraz O3, a dla O2 przekroczoną wartość graniczną (rys. 9.1).



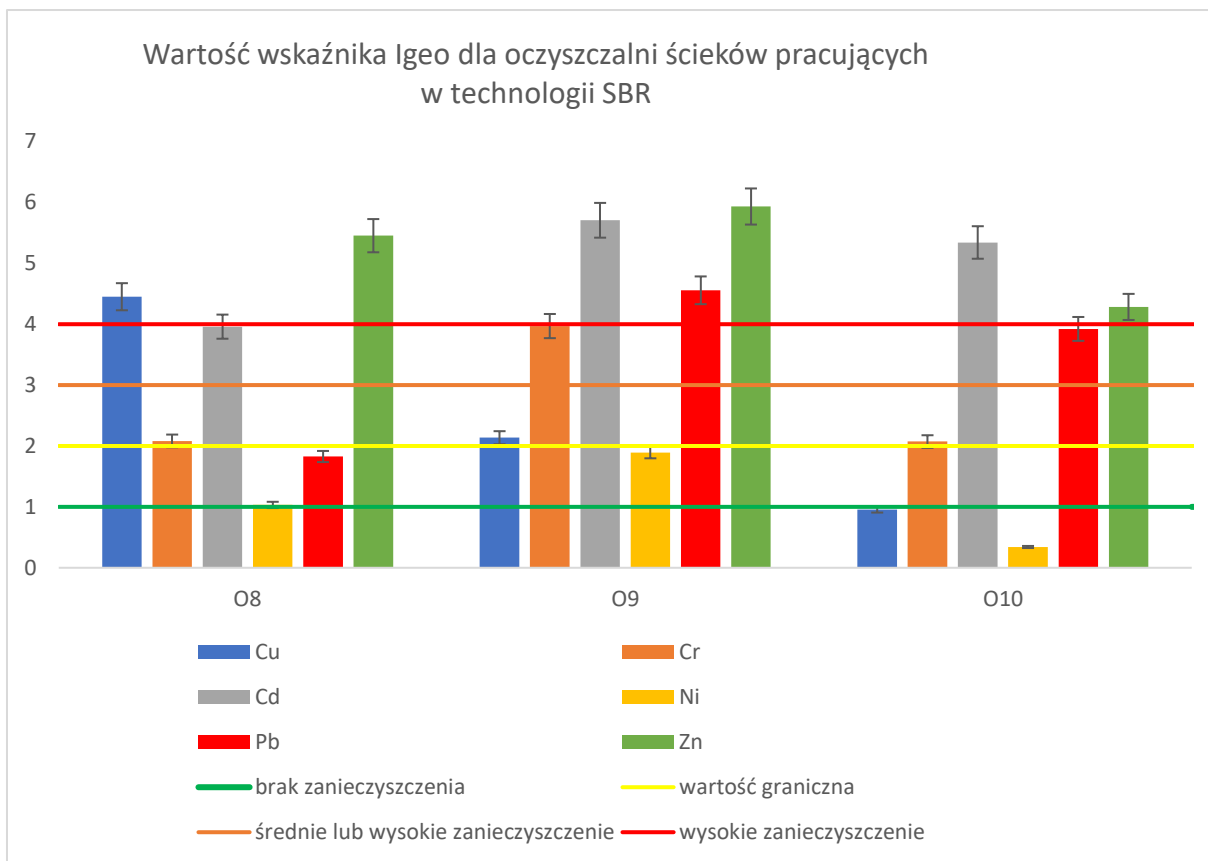
Rysunek 9.1 Wartość wskaźnika Igeo dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB

Dla oczyszczalni w technologii osadu czynnego wskaźnik Igeo również wykazywał w większości wysokie ryzyko zanieczyszczenia (rys.9.2). Wyjątkiem był ołów, który nie przekroczył wartości granicznej dla żadnego z analizowanych obiektów. Kadm oraz cynk były metalami które mogły spowodować potencjalnie największe ryzyko zanieczyszczenia.



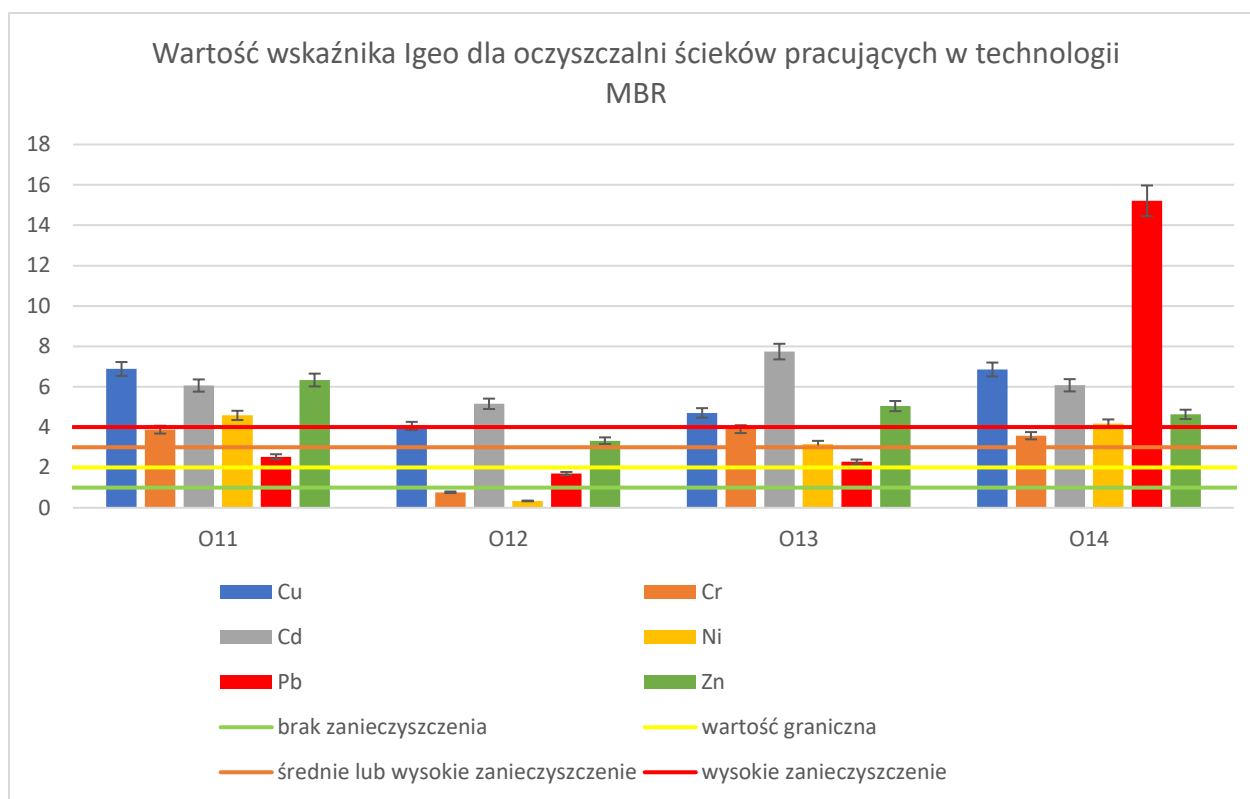
Rysunek 9.2 Wartość wskaźnika Igeo dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii osadu czynnego

Dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków w technologii SBR, wskaźnik Igeo również wykazał największe ryzyko zanieczyszczenia dla cynku oraz kadmu. Jednakże dla niklu, nie odnotowano przekroczenia wartości granicznej w żadnej z oczyszczalni (rys. 9.3), co oznaczało, że ryzyko zanieczyszczenia w tym przypadku było najmniejsze.



Rysunek 9.3 Wartość wskaźnika Igeo dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR

Wskaźnik Igeo wykazał, że ołów osiągnął wartość krytyczną dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O14. W przypadku miedzi i kadmu, zaobserwowano potencjalnie wysokie ryzyko dla wszystkich próbek osadów pobranych z oczyszczalni ścieków działających w technologii MBR (rys. 9.4). W osadach z oczyszczalni O12, zawartość chromu, niklu i ołowiu nie przekroczyła wartości granicznej ryzyka. Jednakże, dla pozostałych trzech obiektów, te metale wykazywały średnie lub wysokie ryzyko zanieczyszczenia.



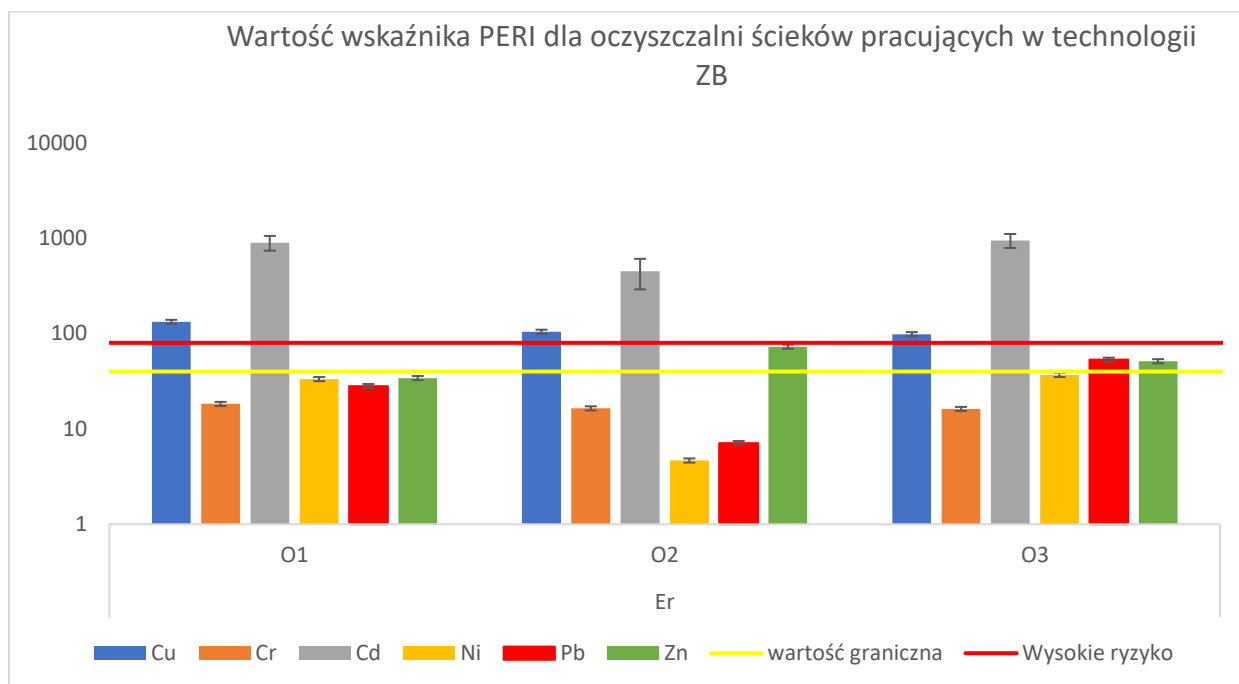
Rysunek 9.4 Wartość wskaźnika Igeo dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR

Badane osady ściekowe pobrane z 14 różnych oczyszczalni ścieków nie spełniły kryterium możliwości wykorzystania przyrodniczego podyktowane przez wskaźnik Igeo. Metale które powodowały największe ryzyko zanieczyszczenia dla wszystkich próbek osadów były to kadm, miedź oraz cynk. Wskaźnik Igeo porównuje zawartość metali w osadach ściekowych, do ich zawartości w glebie. Dlatego wartość tego wskaźnika jest silnie uzależniona od jakości i stanu gleby w miejscu potencjalnego wykorzystania. Mobilność metali ciężkich nie jest brana pod uwagę, w efekcie czego wysokie stężenia metali we frakcjach chemicznie stabilnych, są traktowane jako potencjalne zagrożenie dla środowiska, na równi z metalami we frakcjach wymiennych.

9.2 Wskaźnik potencjalnego ryzyka ekologicznego (PERI)

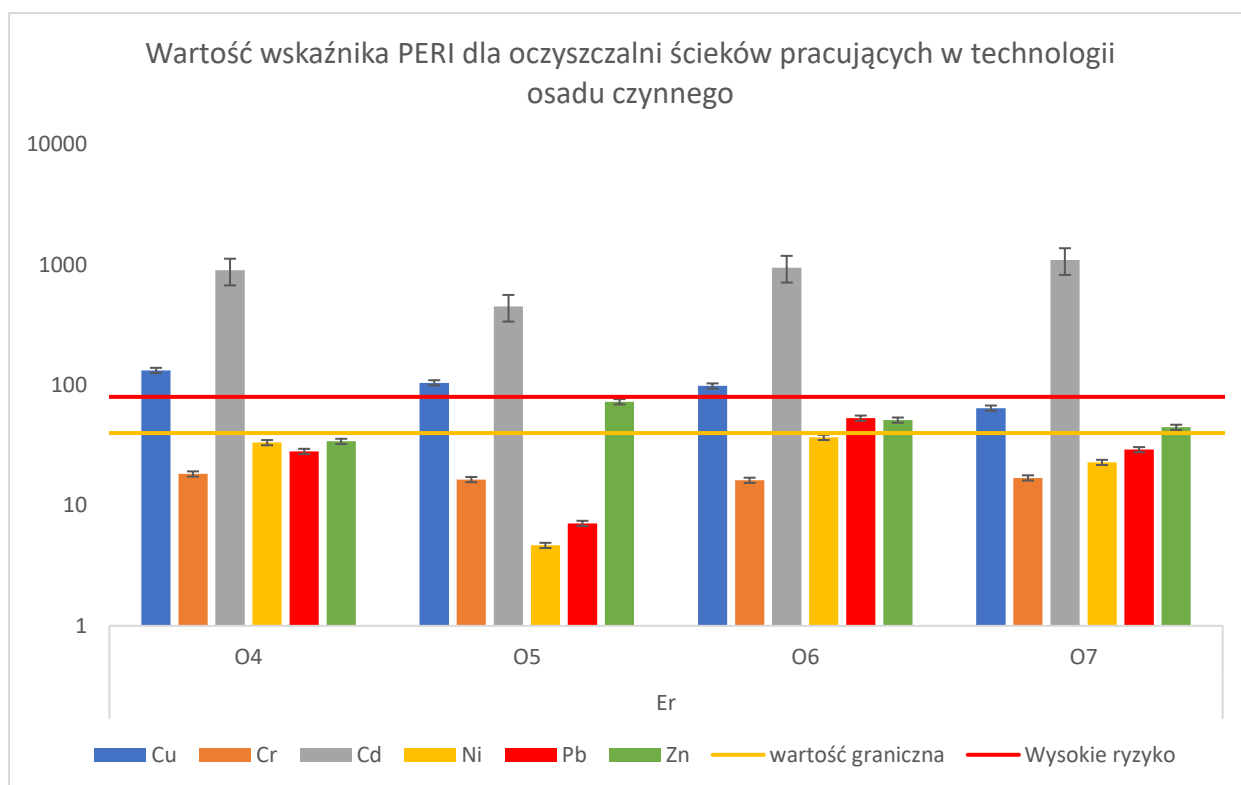
Wskaźnik PERI podobnie jak Igeo bazuje na całkowitej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych oraz w ośrodku glebowym, cechą odróżniającą jest przypisane każdemu z metali osobnego stopnia toksyczności, od 30 dla kadmu, do 1 dla cynku. PERI wykazał wysokie ryzyko zanieczyszczenia dla wszystkich osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni pracujących w technologii złoża biologicznego. Chrom oraz nikiel dla obiektów O1÷O3, nie przekroczyły wartości granicznej, natomiast ołów tylko dla osadów ściekowych pobranych z O3. Cynk pomimo niskiego indeksu toksyczności przypisanego przez wskaźnik

PERI, przekroczył wartość graniczną dla oczyszczalni O2 oraz O3 (rys.9.5).



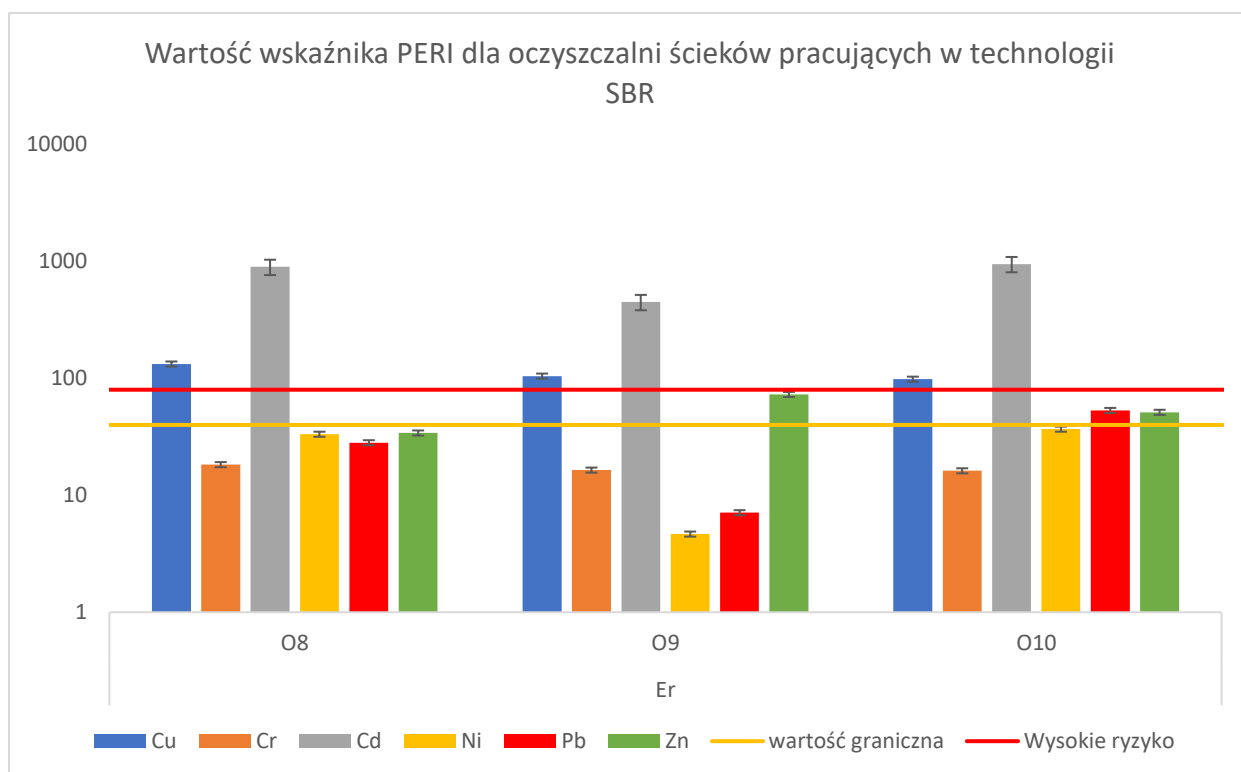
Rysunek 9.5 Wartość wskaźnika PERI dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB

Wskaźnik PERI wykazał, że dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni pracujących w technologii osadu czynnego, kadm oraz miedź były metalami ciężkimi, które powodowały potencjalnie wysokie ryzyko zanieczyszczenia (rys.9.6). Chrom oraz nikiel dla wszystkich przypadków nie przekroczyły wartości granicznej. Cynk według wskaźnika PERI oznaczony najniższym indeksem toksyczności, przekroczył wartość graniczną w osadach pobranych z oczyszczalni O5, O6 oraz O7.



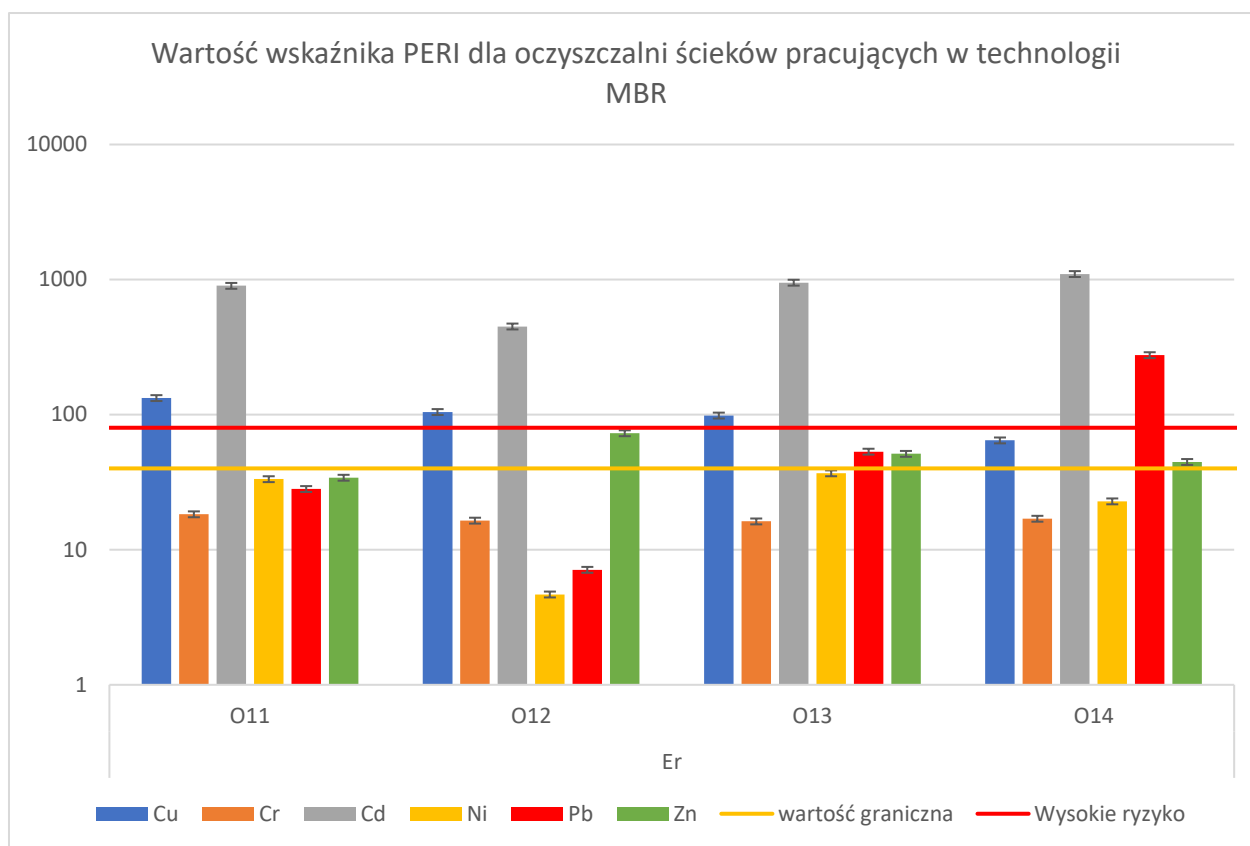
Rysunek 9.6 Wartość wskaźnika PERI dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii osadu czynnego

W przypadku osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków SBR, zarówno miedź, jak i kadm wykazywały wysokie ryzyko zanieczyszczenia we wszystkich przypadkach (rys.9.7). Z wyjątkiem cynku w oczyszczalniach O9 i O10 oraz ołowiu w oczyszczalni O10, dla wszystkich pozostałych metali nie zaobserwowano przekroczenia wartości granicznej ryzyka zanieczyszczenia (rys.9.7).



Rysunek 9.7 Wartość wskaźnika PERI dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR

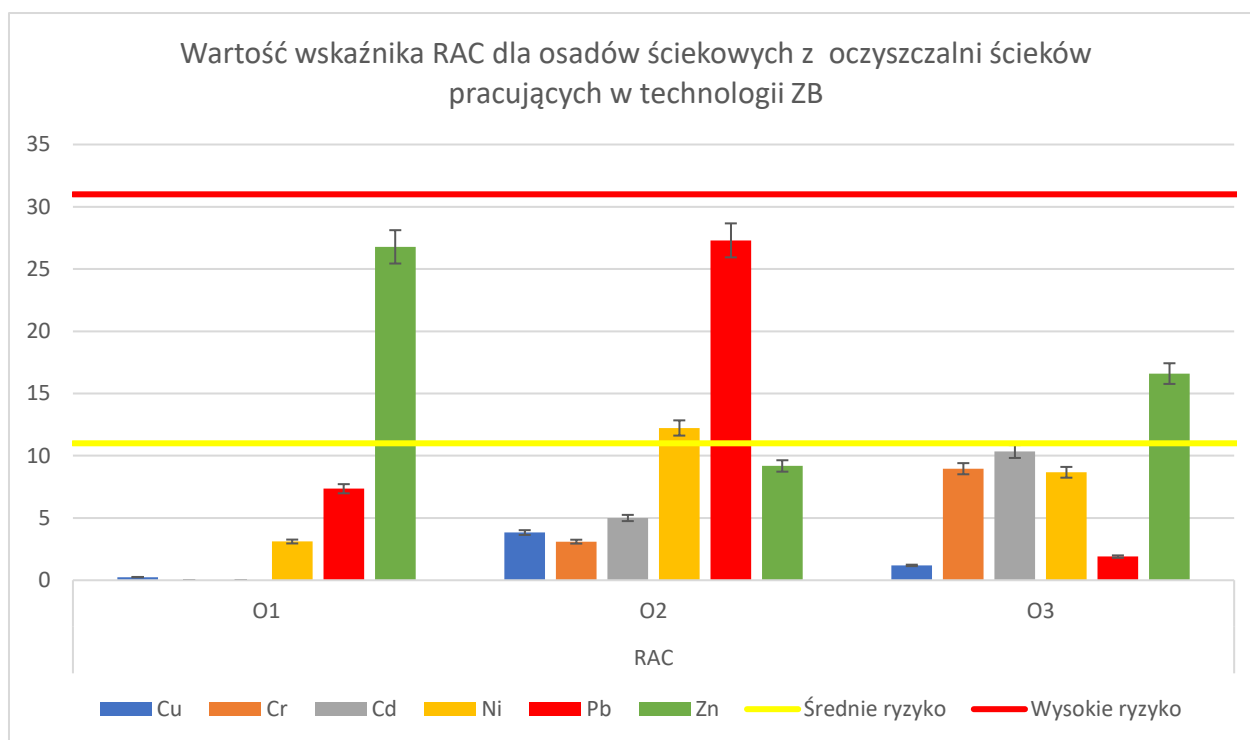
Dla osadów z oczyszczalni membranowych, wyniki wskaźnika PERI są tożsame z wynikami dla pozostałych oczyszczalni, we wszystkich przypadkach największe ryzyko przypisane jest do kadmu oraz miedzi (rys.9.8). Zawartość cynku przekroczyła wartości graniczne dla oczyszczalni O12-O14, podczas gdy przekroczenia wartości granicznej dla ołowiu odnotowano dla próbek osadów pobranych z oczyszczalni O13 oraz O14. Dla pozostałych metali ciężkich, według wskaźnika PERI, nie wykryto potencjalnego ryzyka zanieczyszczenia.



Rysunek 9.8 Wartość wskaźnika PERI dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR

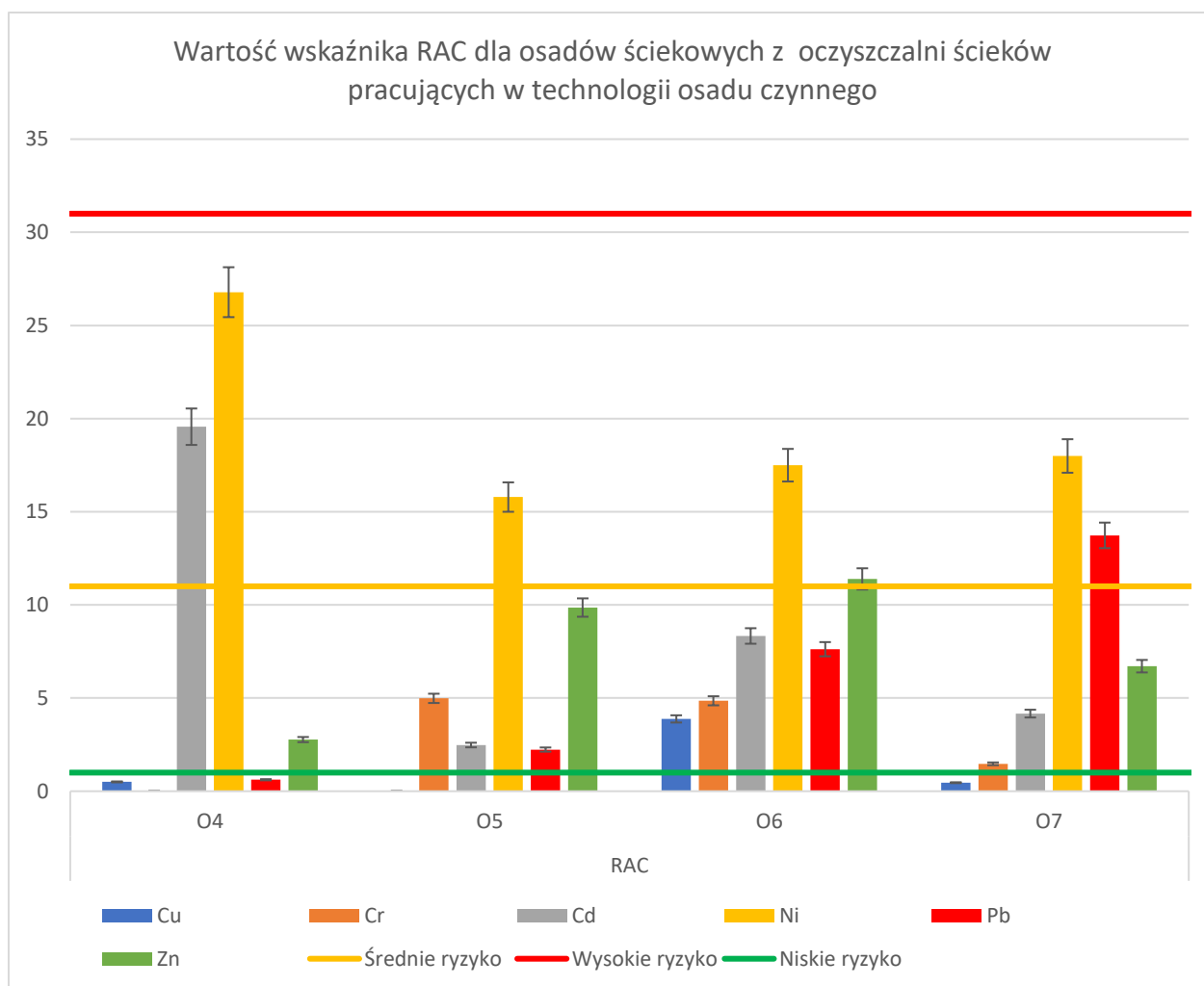
9.3 Kod oceny ryzyka (RAC)

Wskaźnik RAC jest pierwszym ze wskaźników uwzględniających specjację metali ciężkich, jednakże brane są pod uwagę jedynie zawartości w frakcji wymiennej FI oraz całkowitej zawartości danego pierwiastka. W przypadku osadów pobranych z oczyszczalni O1-O3, wartości wskaźnika RAC nie wykazywały wysokiego ryzyka dla żadnego z metali ciężkich (rys. 9.9). Średnie ryzyko odnotowano dla cynku w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni O1 oraz O3, a także dla niklu i ołowiu dla osadów ściekowych z obiektu O2.



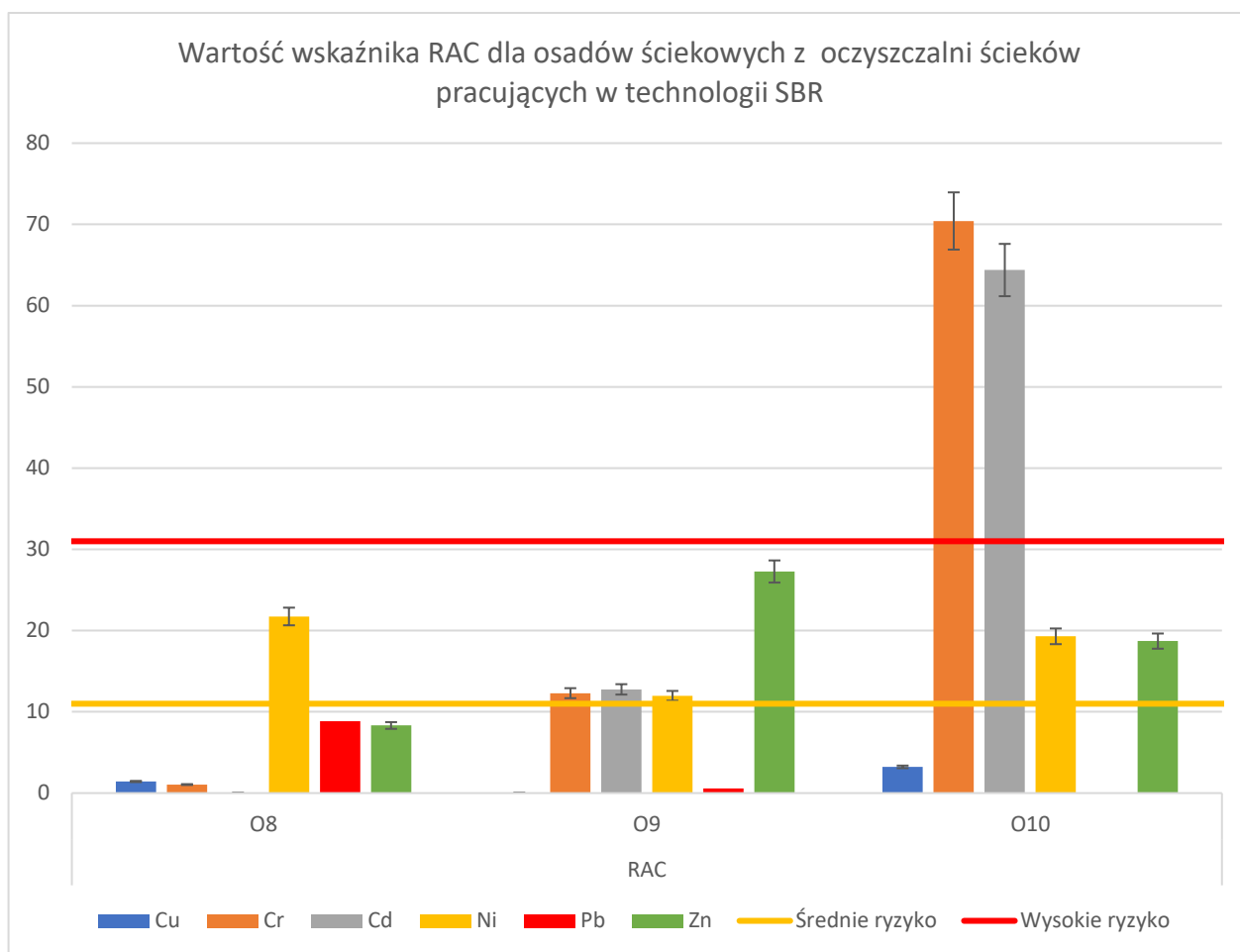
Rysunek 9.9 Wartość wskaźnika RAC dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB

Wskaźnik RAC dla osadów pobranych z oczyszczalni pracujących w technologii osadu czynnego, nie wykazał wysokiego ryzyka zanieczyszczenia dla żadnego z analizowanych przypadków (rys. 9.10). Średnie ryzyko odnotowano dla kadmu z oczyszczalni O4, cynku z O6, ołowiu z O7, a także niklu dla osadów pobranych ze wszystkich obiektów.



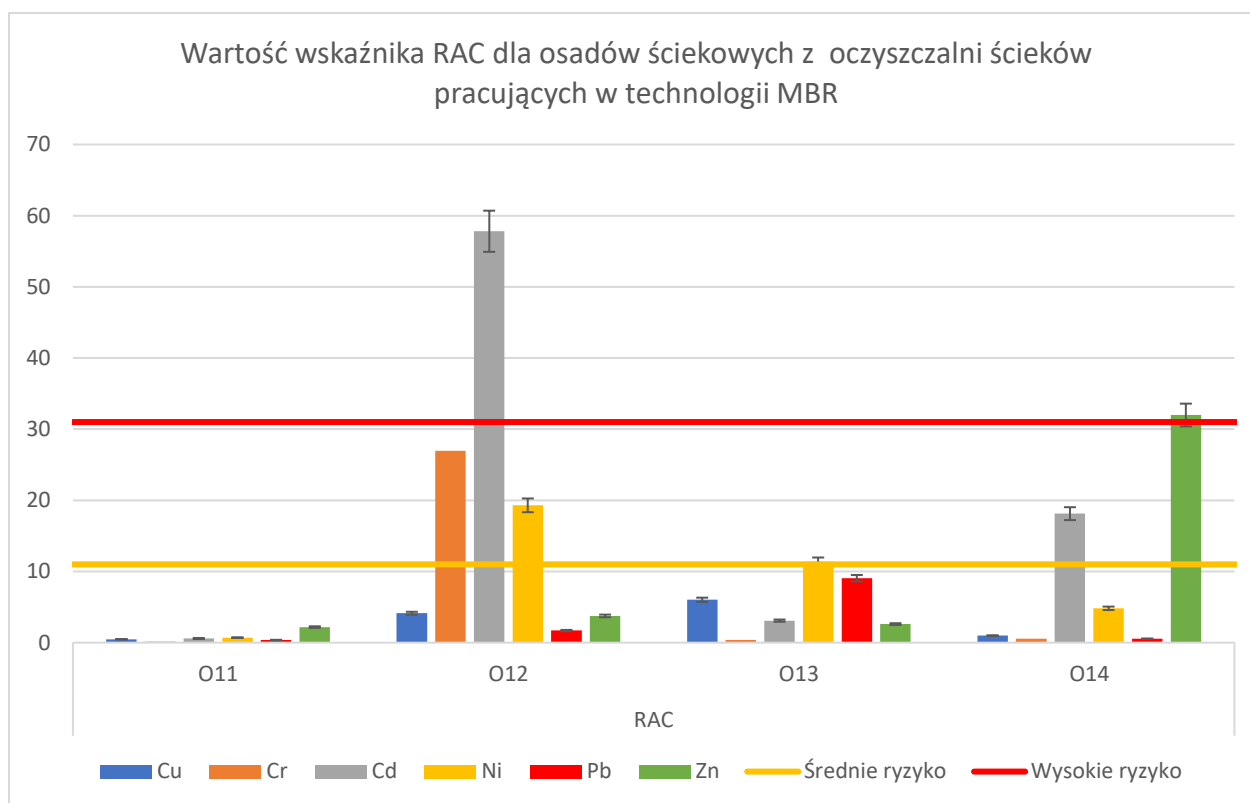
Rysunek 9.10 Wartość wskaźnika RAC dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii OC

Osady ściekowe pobrane z oczyszczalni ścieków SBR również wykazały wysokie ryzyko jedynie dla chromu oraz kadmu z oczyszczalni O10 (rys. 9.11). Nikiel był jedynym metalem ciężkim który przekroczył poziom średniego ryzyka dla oczyszczalni O8, wykazał on również średnie ryzyko dla pozostałych dwóch obiektów. Ołów nie osiągnął wartości średniego ryzyka dla żadnego przypadku.



Rysunek 9.11 Wartość wskaźnika RAC dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR

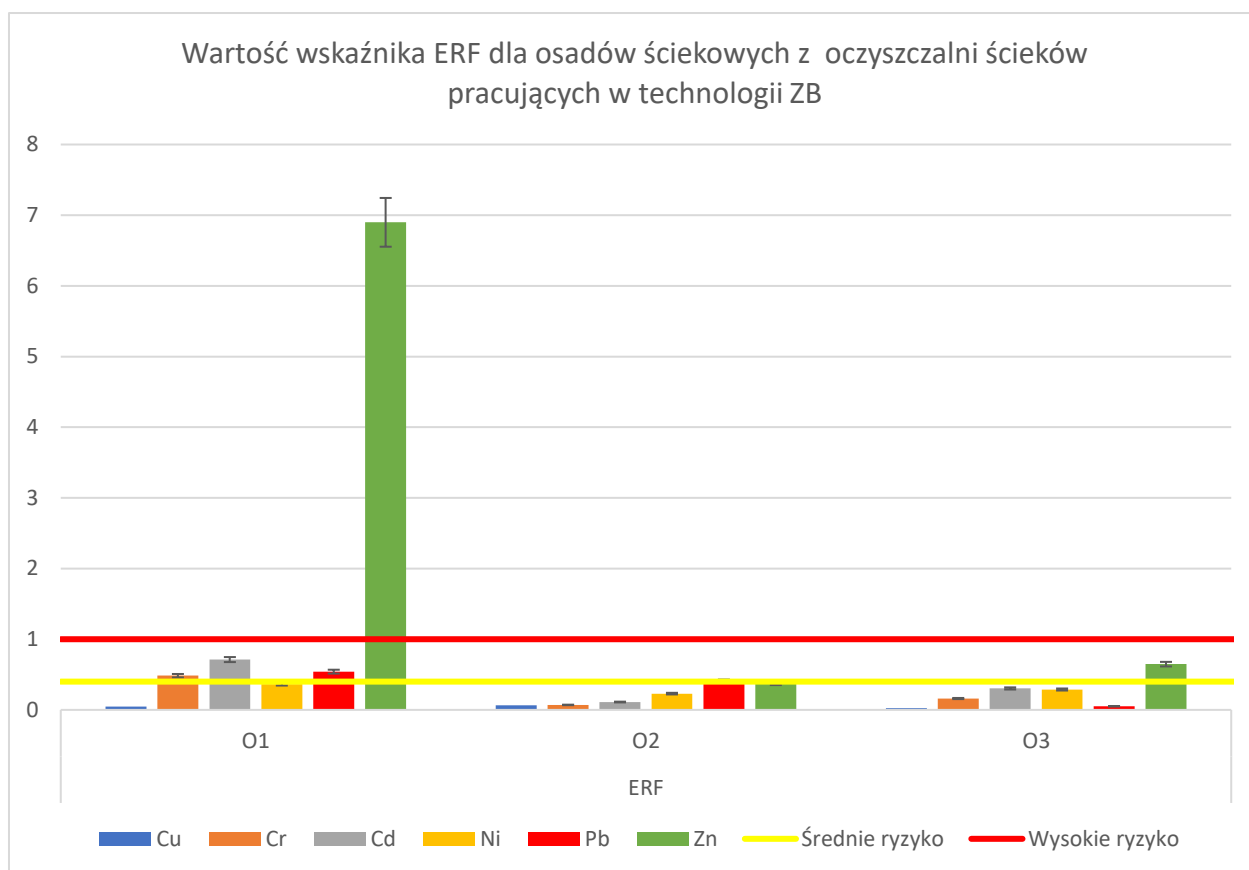
W przypadku oczyszczalni ścieków pracujących w technologii membranowej, jedynie kadm dla O12 oraz cynk dla O14 wykazały wysokie ryzyko zanieczyszczenia metalami ciężkimi (rys. 9.12). Dla oczyszczalni ścieków O12, żaden z metali ciężkich nie przekroczył wartości średniego ryzyka zanieczyszczenia.



Rysunek 9.12 Wartość wskaźnika RAC dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR

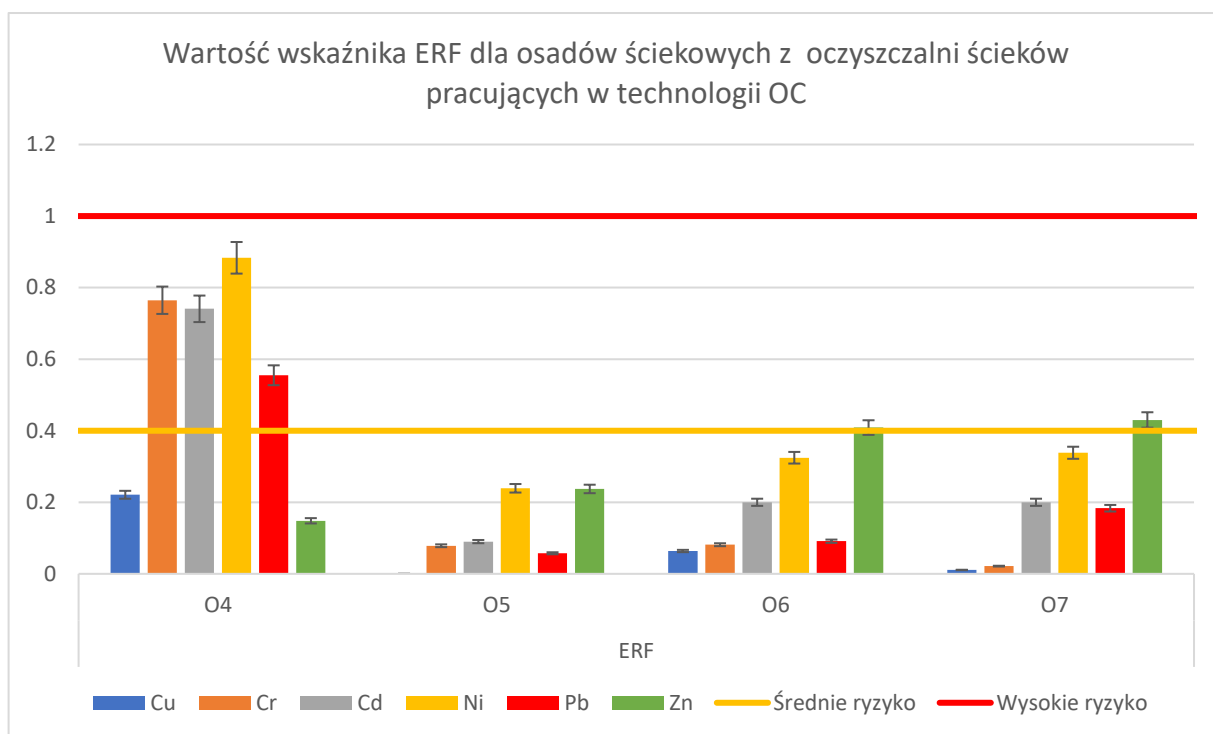
9.4 Ekologiczny czynnik ryzyka (ERF)

Wskaźnik ERF wykorzystuje różnicę pomiędzy zawartością metali ciężkich we frakcjach uznawanych za najbardziej mobilne (FI oraz FII), do zawartości we frakcjach potencjalnie stabilnych (FIII oraz FIV). Dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków w technologii złoża biologicznego wskaźnik ERF wykazał wysokie ryzyko jedynie dla cynku z osadów O1. Osady z oczyszczalni O2 nie przekroczyły wartości średniego ryzyka dla żadnego z metali ciężkich, natomiast dla O3 odnotowano średnie ryzyko jedynie dla cynku (rys. 9.13).



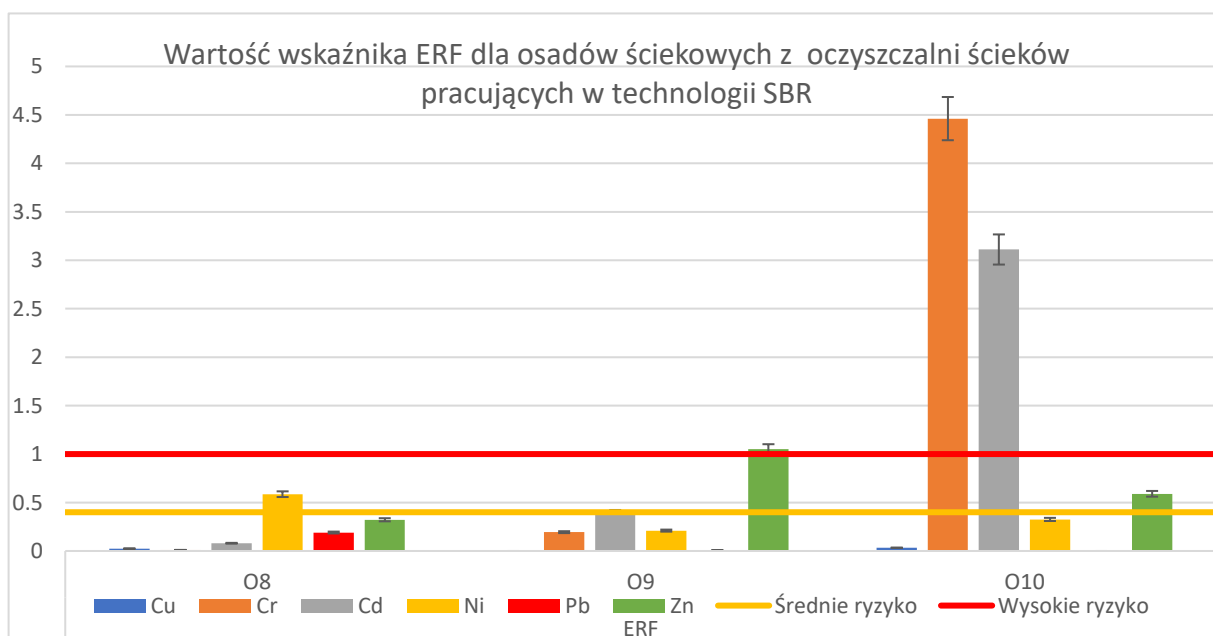
Rysunek 9.13 Wartość wskaźnika ERF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB

Dla żadnego z przypadków osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków stosujących technologię osadu czynnego, wskaźnik ERF nie wskazywał na wartość wysokiego ryzyka (rys. 9.14). W przypadku oczyszczalni ścieków O4, chrom, kadm, nikiel i ołów należały do metali, które potencjalnie mogły spowodować średnie ryzyko zanieczyszczenia. Natomiast dla oczyszczalni O5 nie odnotowano przekroczenia poziomu średniego ryzyka dla żadnego z metali. Cynk był jedynym metalem ciężkim który wykazał średnie ryzyko dla oczyszczalni O6 oraz O7.



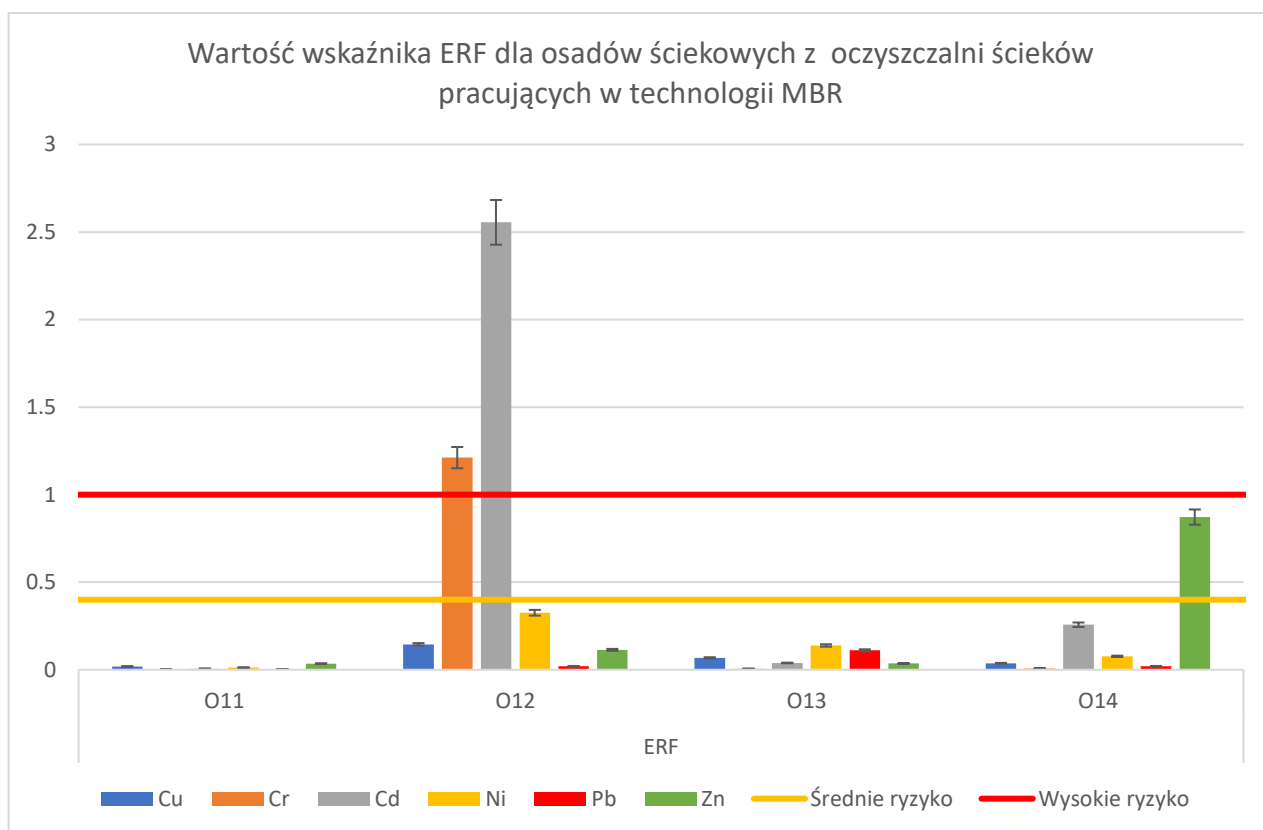
Rysunek 9.14 Wartość wskaźnika ERF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii OC

Dla oczyszczalni SBR wysokie ryzyko według wskaźnika ERF wykazał cynk dla osadów z obiektu O9 oraz chrom i kadm z O10 (rys. 9.15). Metalami ciężki dla których odnotowano średnie ryzyko był nikiel dla O8, kadm dla O9 oraz cynk dla O10.



Rysunek 9.15 Wartość wskaźnika ERF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR

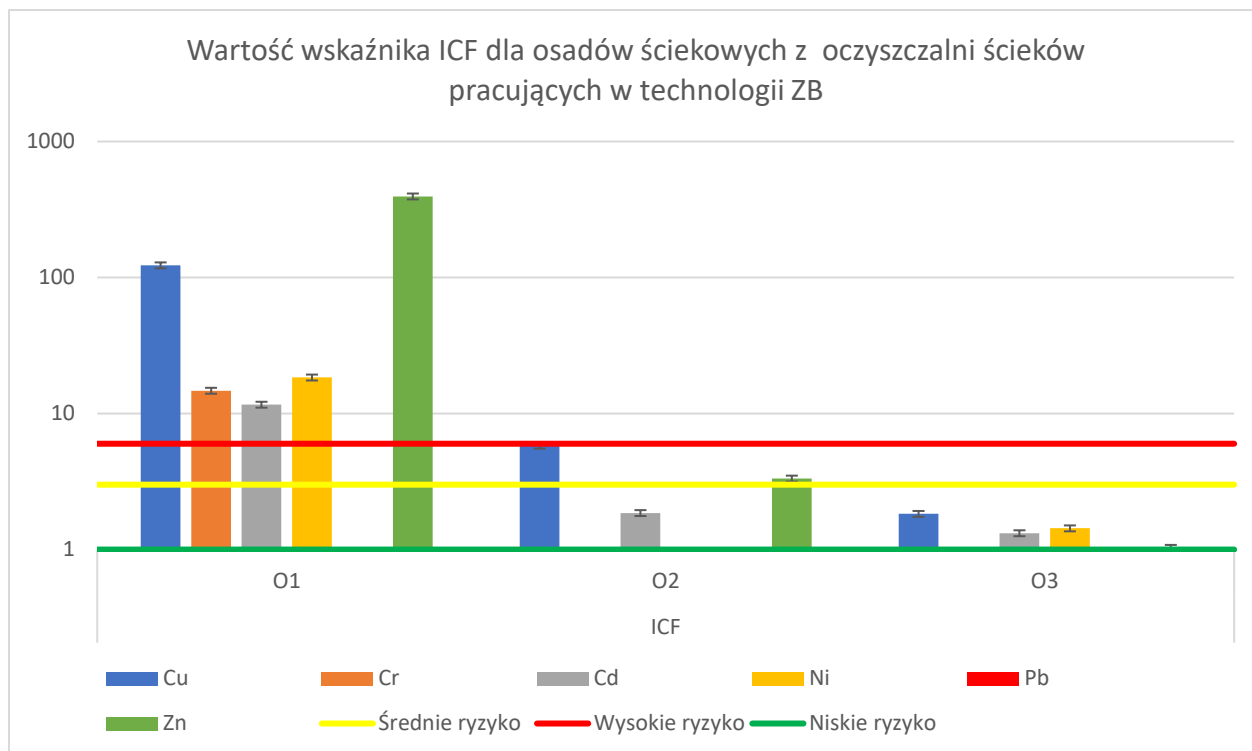
Dla oczyszczalni ścieków MBR, jedynymi metalami ciężkimi dla których odnotowano wysokie ryzyko zanieczyszczenia był chrom oraz kadm dla osadów z obiektu O12 (rys. 9.16). Cynk wykazał średnie ryzyko dla oczyszczalni O14. Pozostałe metale ciężkie dla wszystkich obiektów wykazały niski poziom ryzyka zanieczyszczenia według wskaźnika ERF.



Rysunek 9.16 Wartość wskaźnika ERF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR

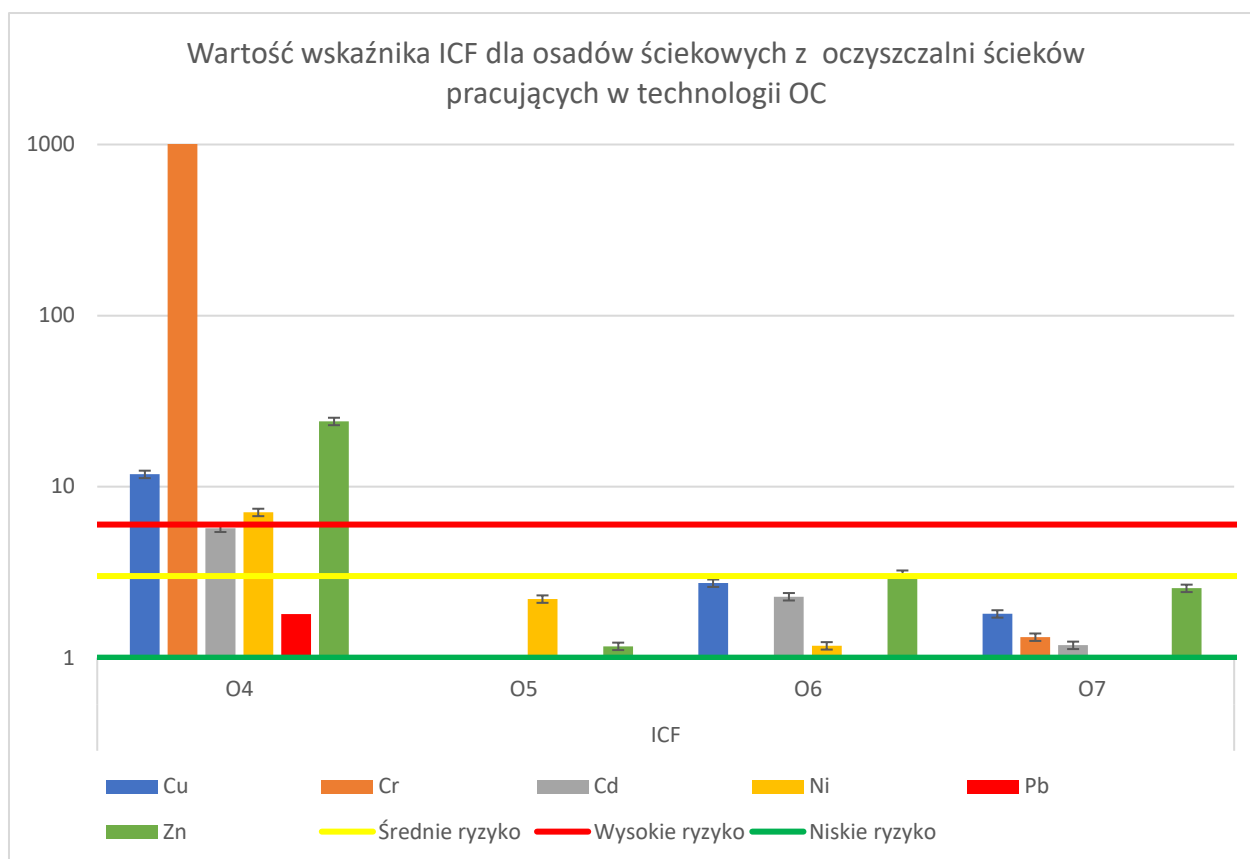
9.5 Współczynnik indywidualnego skażenia (ICF)

Współczynnik indywidualnego skażenia (ICF) uwzględnia różnicę sumy wszystkich trzech frakcji potencjalnie mobilnych, w tym warunkowo mobilną frakcję F3, do zawartości metali ciężkich we frakcji rezydualnej FIV. Dla oczyszczalni ścieków O1 wskaźnik ICF wykazał wysokie ryzyko zanieczyszczenia dla wszystkich metali ciężkich poza ołowiem (rys. 9.17). Miedź oraz cynk osiągnęły wartość średniego ryzyka dla obiektu O2, natomiast dla oczyszczalni O3 żaden z metali ciężkich nie przekroczył poziomu średniego ryzyka zanieczyszczenia.



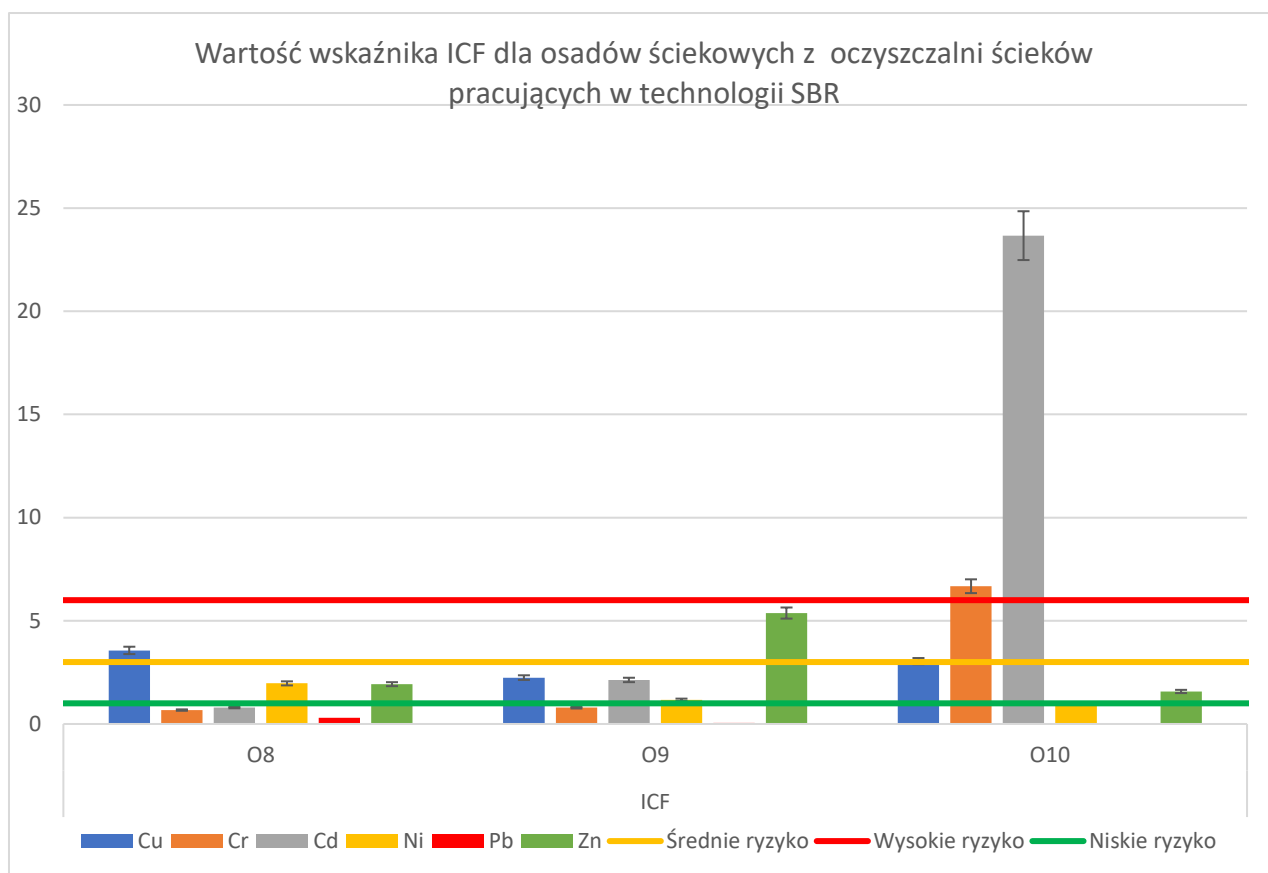
Rysunek 9.17 Wartość wskaźnika ICF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB

Wskaźnik ICF wskazał na wysokie ryzyko zanieczyszczenia wszystkich metali ciężkich, z wyjątkiem ołowiu i kadmu w przypadku obiektu O4. (rys. 9.18). Średnie ryzyko odnotowano dla kadmu z oczyszczalni O4 oraz cynku z O6. Pozostałe metale ciężkie wykazywały potencjalnie niskie ryzyko według wskaźnika ICF.



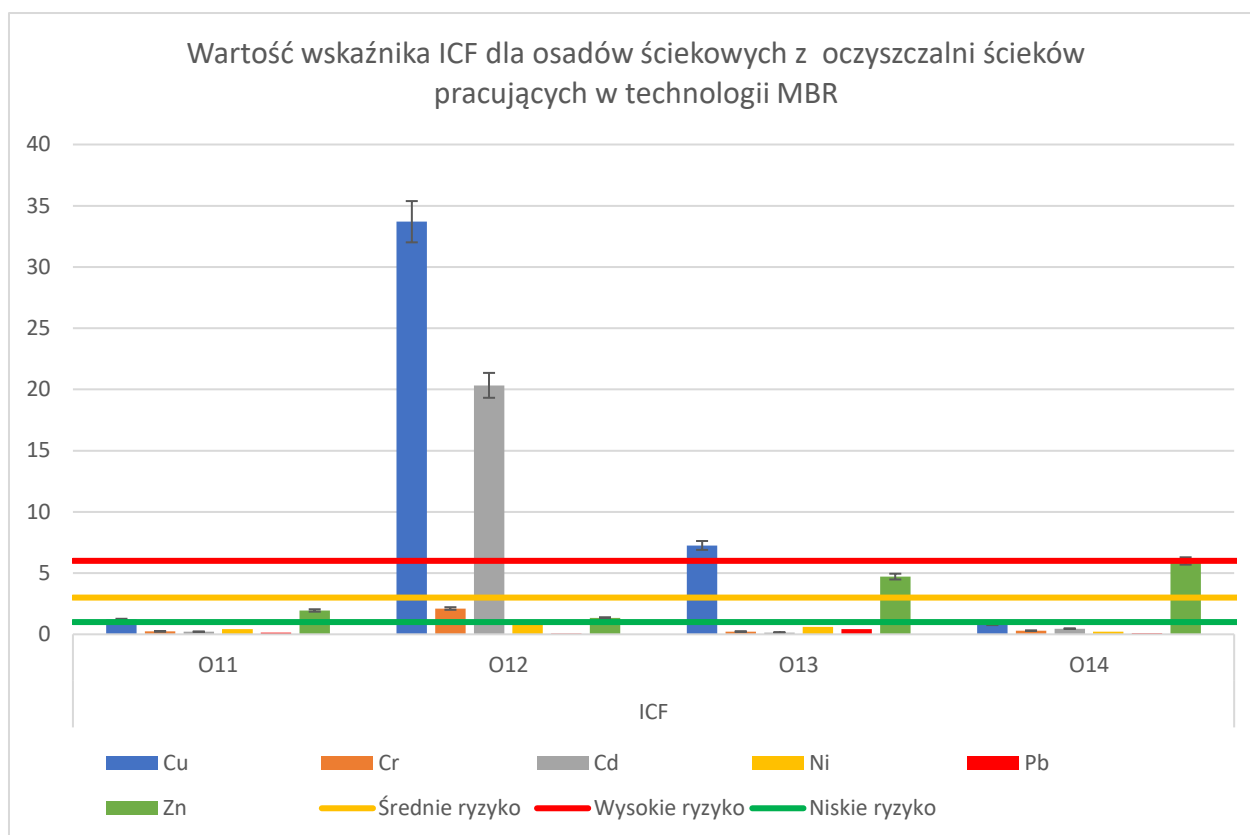
Rysunek 9.18 Wartość wskaźnika ICF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB

Dla oczyszczalni ścieków SBR jedynie chrom oraz kadm z osadów ściekowych pobranych z obiektu O10, wykazały wysokie ryzyko wskaźnika ICF (rys. 9.19). Średnie ryzyko odnotowano dla miedzi z oczyszczalni O8 oraz O10, a także dla cynku (O9).



Rysunek 9.19 Wartość wskaźnika ICF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR

Dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii membranowej, metalami ciężkimi jakie wykazały wysokie ryzyko zanieczyszczenia według wskaźnika ICF, była miedź z obiektu O12 i O13, a także kadm z oczyszczalni O12. Średnie ryzyko odnotowano dla cynku w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni O13 oraz O14 (rys. 9.20).

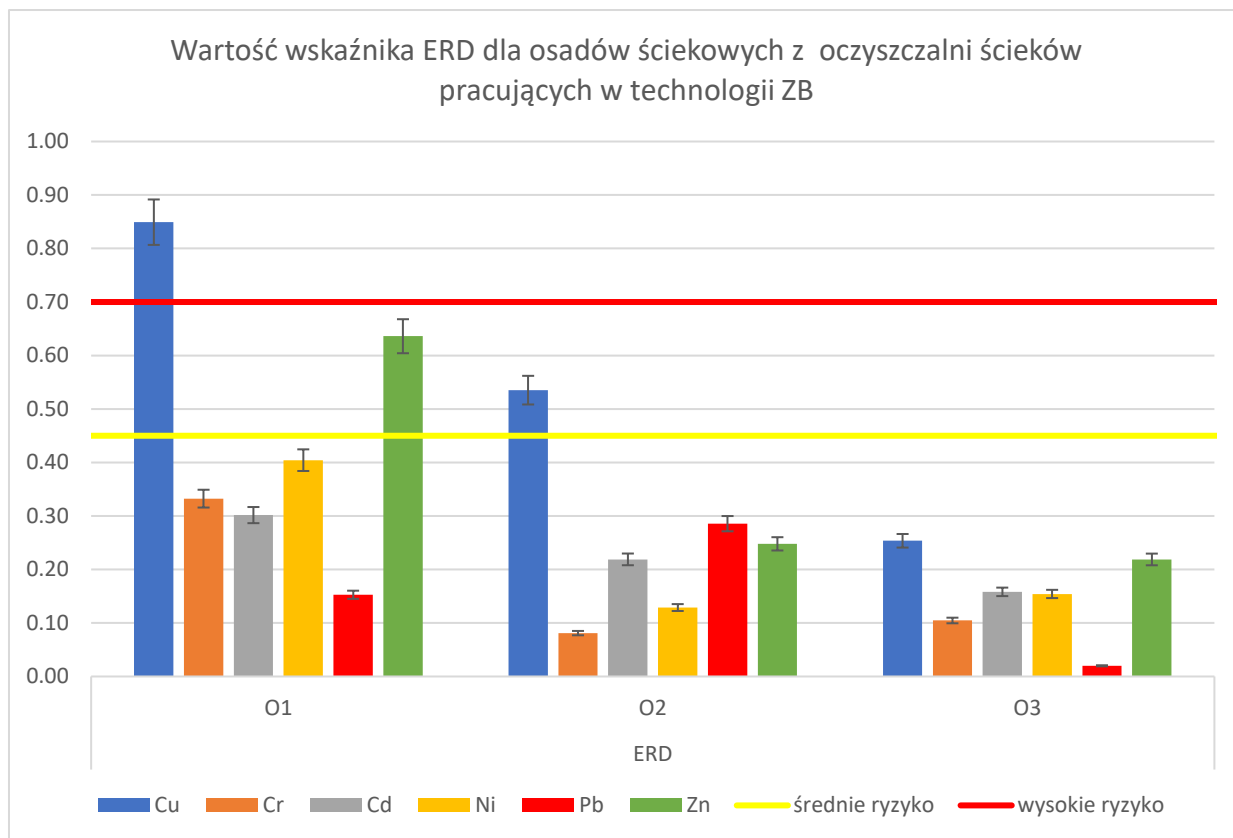


Rysunek 9.20 Wartość wskaźnika ICF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR

9.6 Środowiskowy czynnik ryzyka (ERD)

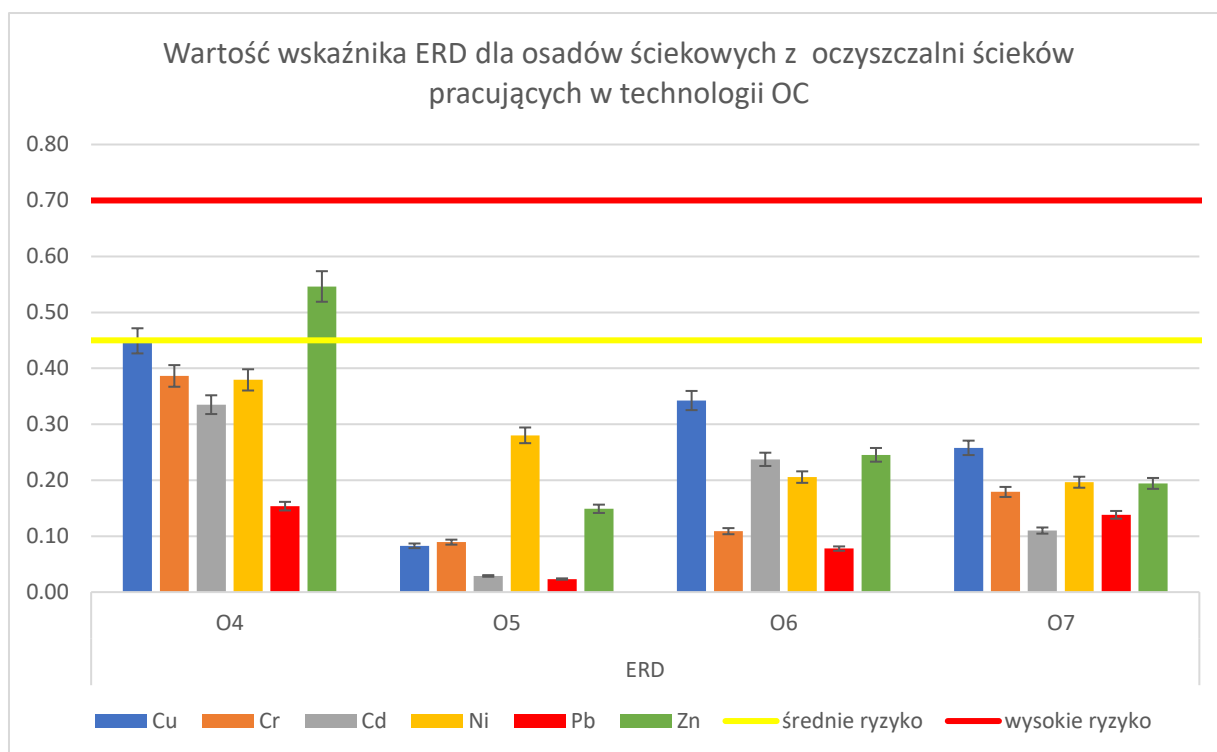
Wskaźnik ERD został opracowany w ramach rozprawy doktorskiej i uwzględnia zawartość metali ciężkich we wszystkich frakcjach, które mogą ulec migracji w ośrodku glebowym. W odróżnieniu od innych istniejących wskaźników, wyróżnia go nadanie konkretnych wartości wagowych dla każdej z frakcji, w zależności od poziomu mobilności. Błędne jest traktowanie zawartości metali we frakcjach najbardziej mobilnych (FI), na równi z frakcją warunkowo-mobilną, co sugerowali niektórzy badacze. Jednakże z drugiej strony całkowite pominięcie zawartości frakcji FIII, może nie dostarczyć faktycznej informacji na temat wystąpienia ryzyka zanieczyszczenia środowiska.

Na rysunku 9.21 zaprezentowano wyniki wskaźnika ERD dla osadów pobranych z oczyszczalni, w których zastosowano technologię złoża biologicznego. Miedź wykazywała wartość wysokiego ryzyka dla obiektu O1 oraz średniego ryzyka dla O2. Dla cynku zarejestrowano średnie ryzyko dla osadów z oczyszczalni O2. Z kolei pozostałe metale ciężkie we wszystkich obiektach nie przekraczały wartości średniego ryzyka zanieczyszczenia.



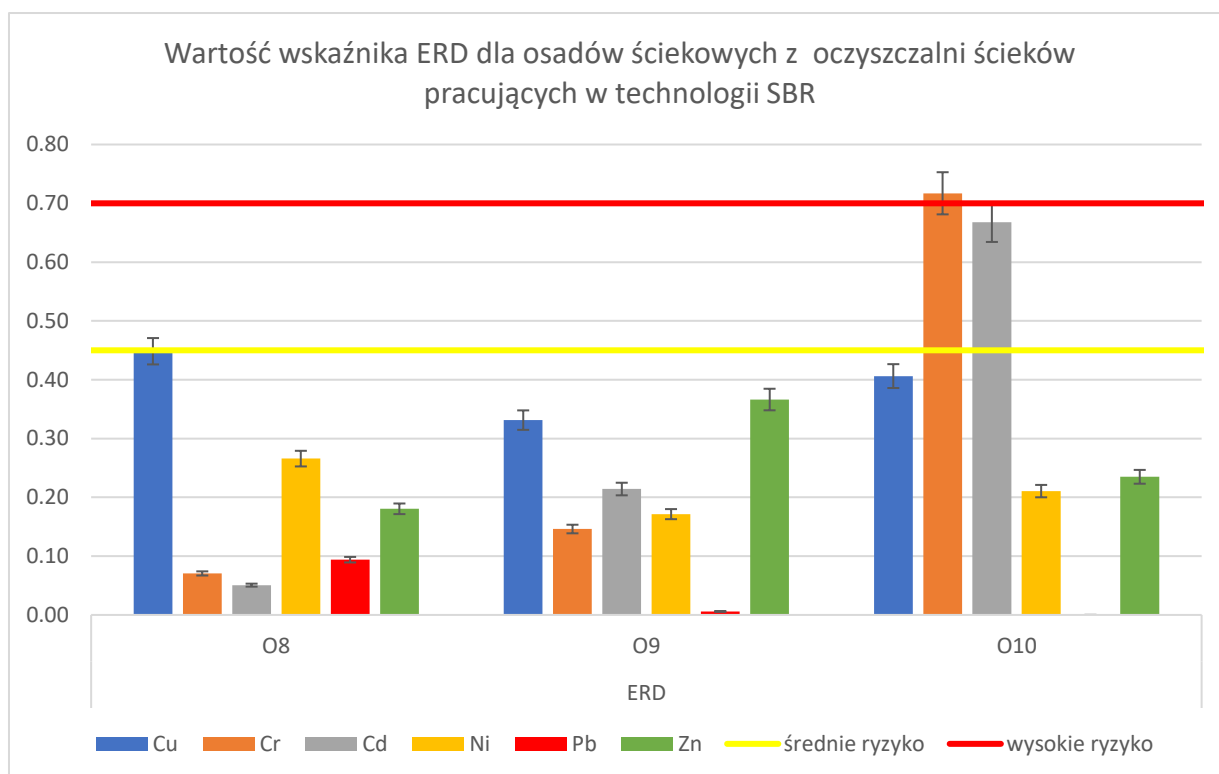
Rysunek 9.21 Wartość wskaźnika ERD dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB

Osady ściekowe pobrane z oczyszczalni w technologii osadu czynnego nie wykazały przekroczenia poziomu średniego ryzyka zanieczyszczenia dla większości metali ciężkich, z wyjątkiem cynku w przypadku oczyszczalni O4, dla którego stwierdzono jedynie średnie ryzyko zanieczyszczenia, co przedstawia rysunek 9.22.



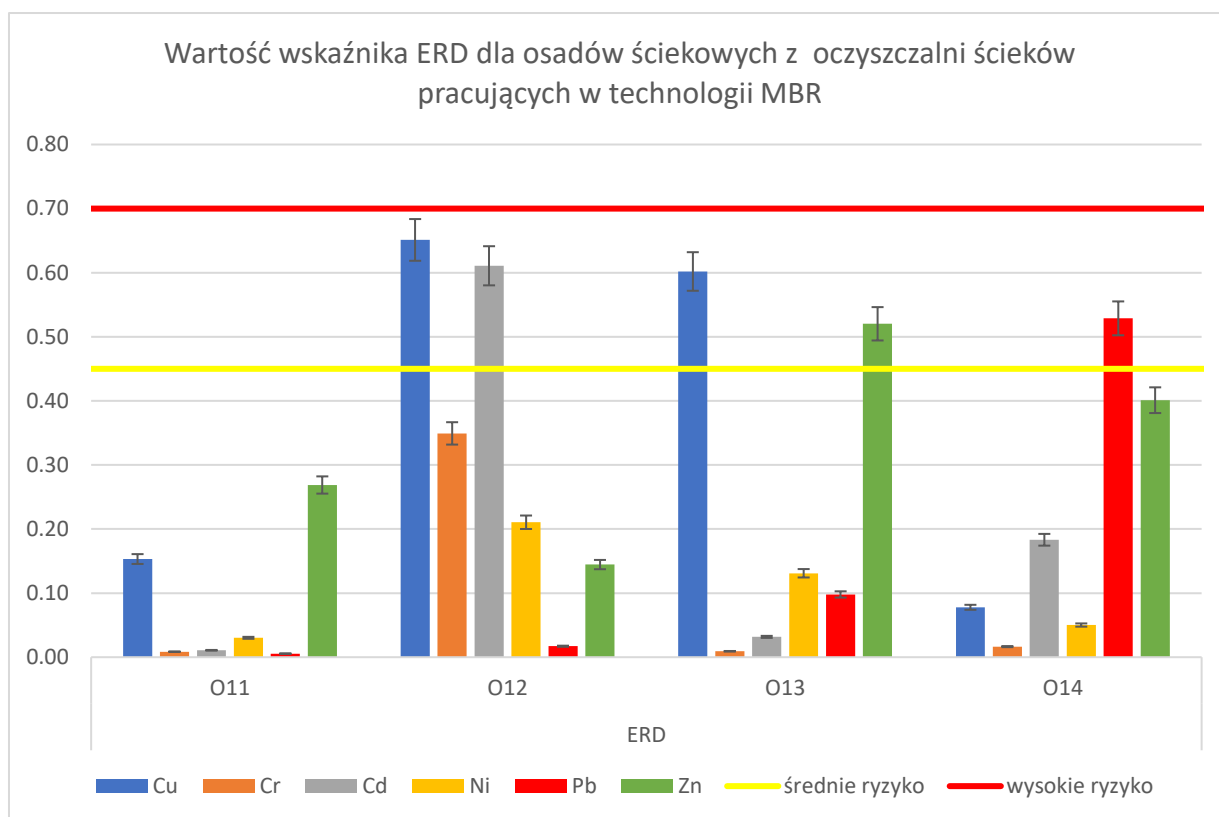
Rysunek 9.22 Wartość wskaźnika ERD dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii osadu czynnego

Z kolei dla osadów z oczyszczalni SBR, jedyne przekroczenia odnotowano dla obiektu O10. Chrom osiągnął wartość wysokiego ryzyka zanieczyszczenia, natomiast kadm średniego (rys. 9.23).



Rysunek 9.23 Wartość wskaźnika ERD dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR

Na rysunku 9.24 przedstawiono wyniki wskaźnika ERD dla osadów ściekowych pobranych z membranowych oczyszczalni ścieków. Dla obiektu O12 odnotowano średnie ryzyko dla miedzi oraz kadmu. Osady z oczyszczalni O13 przekroczyły graniczne wartości w przypadku miedzi oraz cynku. Z kolei dla O14 jedynе przekroczenia wykazał ołów.



Rysunek 9.24 Wartość wskaźnika ERD dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR

9.7 Podsumowanie wyników wskaźników

Dla wyników toksyczności metali ciężkich według sześciu analizowanych wskaźników stworzono tabele niezgodności dla każdej oczyszczalni ścieków (tabela 9.1). W tabeli ujęto metale ciężkie, które nie spełniły kryterium kwalifikującego je jako nie wpływające na środowisko i powodujące zanieczyszczenie. Jako wartość, która dyskwalifikuje możliwość wykorzystania przyrodniczego osadów, przyjęto przekroczenie średniej wartości ryzyka dla każdego z analizowanych wskaźników.

Tabela 9.1 Tabela niespełnienia kryterium toksyczności metali ciężkich z analizowanych obiektów dla sześciu wskaźników zanieczyszczeń

Oczyszczalnia ścieków	Wskaźnik ryzyka zanieczyszczenia					
	Igeo	PERI	RAC	ERF	ICF	ERD
	Wskaźniki nieuwzględniające mobilności metali		Wskaźniki uwzględniające mobilność metali			
O1	Cu,Cr,Cd,Ni,Zn	Cu,Cd	Zn	Cr,Cd,Ni,Pb,Zn	Cu,Cr,Cd,Ni,Zn	Cu,Zn
O2	Cu,Cr,Cd,Ni,Zn	Cu,Cd,Zn	Ni,Pb	-	Cu,Zn	Cu
O3	Cr,Cd,Ni,Pb,Zn	Cu,Cd,Pb,Zn	Zn	Zn	-	-
O4	Cu,Cd,Zn	Cu,Pb	Cd,Ni	Cr,Cd,Ni,Pb	Cu,Cr,Cd,Ni,Zn	Zn
O5	Cu,Cr,Cd,Ni,Zn	Cu,Pb,Zn	Ni	-	-	-
O6	Cu,Cr,Cd,Ni,Zn	Cu,Cd,Pb,Zn	Ni,Zn	Zn	Zn	-
O7	Cu,Cr,Cd,Ni,Zn	Cu,Cd,Zn	Ni,Pb	Zn	-	-

O8	Cu,Cr,Cd,Zn	Cu,Cd	Ni	Ni	Cu	-
O9	Cu,Cr,Cd,Pb,Zn	Cu,Cd,Zn	Cr,Cd,Ni,Zn	Zn	Zn	-
O10	Cr,Cd,Pb,Zn	Cu,Cd,Pb,Zn	Cr,Cd,Ni,Zn	Cr,Cd,Zn	Cu,Cr,Cd	Cr,Cd
O11	Cu,Cr,Cd,Ni,Pb,Zn	Cu,Cd	-	-	-	-
O12	Cu,Cd,Zn	Cu,Cd,Zn	Cr,Cd,Ni	Cr,Cd	Cu,Cd	Cu,Cd
O13	Cu,Cr,Cd,Ni,Pb,Zn	Cu,Cd,Pb,Zn	Ni	-	Cu,Zn	Cu,Zn
O14	Cu,Cr,Cd,Ni,Pb,Zn	Cu,Cd,Pb,Zn	Cd,Zn	Zn	Zn	Pb

Analizując przedstawioną tabelę można wnioskować, że wskaźniki które bazują jedynie na całkowitej zawartości metali ciężkich, oraz ich stężeniu w podłożu geochemicznym, były zdecydowanie bardziej rygorystyczne, w stosunku do badanych osadów ściekowych.

Z kolei, spośród wskaźników które analizowały poziom mobilności metali, najbardziej tolerancyjny okazał się być, wskaźnik ERD, będący jednocześnie najbardziej dokładnym. Osady pobrane, aż z 6 oczyszczalni ścieków spełniły wymogi wskaźnika ERD.

Osady ścieków spełniające wymogi największej ilości wskaźników zanieczyszczeń, pochodziły z oczyszczalni O11 (MBR) oraz O5 (osad czynny).

10 OPRACOWANIE MATEMATYCZNEGO MODELU SIECI BAYESA

Sieć Bayesa to model graficzny, który reprezentuje zbiór zmiennych i ich warunkowe zależności za pomocą skierowanego grafu acyklicznego. Probabilistyczne modele graficzne mają duże możliwości w zakresie modelowania zmiennych losowych. Sieci bayesowskie są jednym z najszerzej stosowanych probabilistycznych modeli graficznych zdolnych do ułatwienia procesu budowania modeli z danych lub opinii ekspertów w celu przewidywania, wnioskowania lub diagnostyki, aby pomóc w podejmowaniu decyzji w warunkach niepewności [220, 221]. Sieć Bayesa jest doskonałym rozwiązaniem do wykrywania anomalii i przewidywania zdarzeń, ponieważ wykorzystuje teorię prawdopodobieństwa. Nowe informacje ilościowe, jakościowe, opinie ekspertów są odpowiednie do rozwinięcia rozkładu a posteriori. Proces aktualizacji informacji przebiega zgodnie z regułą Bayesa [221]:

$$P(A|I) = \frac{P(A) \cdot P(I|A)}{P(I)} \quad (10.1)$$

gdzie:

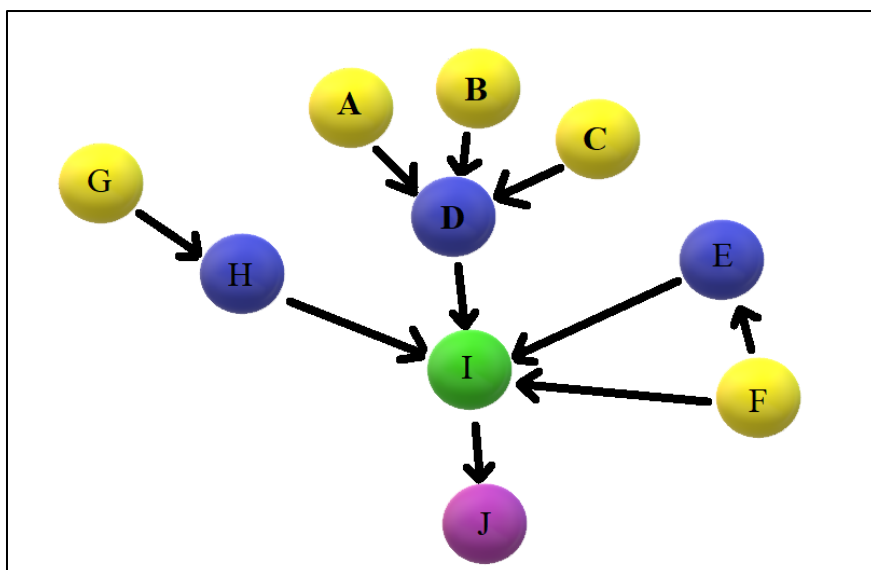
$P(A|I)$ - prawdopodobieństwo a posteriori zdarzenia A po uzyskaniu informacji I,

$P(A)$ - prawdopodobieństwo a priori (bazowe) zdarzenia A przed pojawieniem się informacji I,

$P(I|A)$ - prawdopodobieństwo pojawienia się informacji I, jeśli A jest prawdą,

$P(I)$ - prawdopodobieństwo całkowite zdarzenia I

Sieci bayesowskie są szczególnym przypadkiem graficznych modeli probabilistycznych. Najczęściej są one wykorzystywane do modelowania złożonych systemów o niepewnych lub niekompletnych danych. Topologia zaprojektowanej sieci Bayesa opisuje zależność lub jej brak, pomiędzy zmiennymi modelu, reprezentowanej przez poszczególne węzły. Połączenie pomiędzy dwoma węzłami grafu definiowany jest jako związek przyczynowo–skutkowego między węzłami. Według Jasena [222] graf sieci bayesowskiej zawiera węzły z „rodzicami”, jak i takie bez „rodziców”. Na rysunku 10.1. węzły, które nie mają rodziców, to są węzły A, B, C, F oraz G. Z nimi związane są brzegowe rozkłady prawdopodobieństwa. Pozostałe węzły H, D, E i oraz J posiadają rodziców i odpowiadają im warunkowe rozkłady prawdopodobieństwa.



Rysunek 10.1 Przykład grafu sieci Bayesa (opracowanie własne)

Wyniki otrzymane przez sieci Bayesa w wysokim stopniu zależą od postaci graficznej modelu. Najlepsze efekty uzyskuje się na ogół z dobrej reprezentacji graficznej problemu decyzyjnego, podczas gdy rozkłady prawdopodobieństwa związane z wierzchołkami grafu mogą być oszacowane w przybliżeniu [223]. Strukturę sieci można przedstawić za pomocą drzewa, polidrzewa lub grafu. Na przykład, algorytm Chow-Liu [224] nie buduje sieci przyczynowo skutkowej, a jedynie niezororientowane drzewo zależności. Jeżeli sieć Bayesa określonego rozkładu ma postać drzewa, to ten algorytm powinien poprawnie odtworzyć jego kształt. Z kolei algorytm Pearla [225] jest rozszerzeniem algorytmu Chow-Liu. Otrzymana struktura nie jest drzewem skierowanym, ale ma postać polidrzewa.

Podstawową zaletą sieci bayesowskich jest to, że pozwalają one na zintegrowanie wiedzy eksperta z danymi statystycznymi. Ponadto wystarczy zbadanie tylko części informacji istotnej dla danego zapytania. Sieci Bayesowskie mogą być rekonstruowane, nawet jeśli tylko część właściwości warunkowej niezależności zmiennych jest znana [226].

Do stworzenia modelu sieci Bayesa wykorzystano oprogramowanie GeNIe 3.0 w wersji akademickiej. Opracowany model sieci Bayesa będzie rozpatrywał korelacje pomiędzy następującymi zmiennymi:

- A) Frakcja mobilności (FI, FII, FIII, FIV),
- B) Technologia oczyszczania ścieków (ZB, OC, SBR, MBR),
- C) Okres poboru próbek (wiosna, lato, jesień, zima),
- D) Wielkość oczyszczalni RLM (mała, średnia, duża),

- E) Sposób stabilizacji osadów ściekowych (tlenowa stabilizacja, odwadnianie na prasie, Wapnowanie, Fermentacja),
- F) pH osadów (kwaśny, zasadowy, obojętny).

10.1 Wykorzystanie analizy Bayesa do testowania hipotez

W przypadku badań polegających na testowaniu hipotez, wynik naukowy może wskazywać na hipotezę zerową lub alternatywną. Oszacowanie prawdopodobieństwa, że wniosek naukowy jest poprawny, reprezentowane jest przez prawdopodobieństwo „*a posteriori*” lub prawdopodobieństwo przemawiające za konkretną hipotezą [228]. Te szanse lub równoważnie prawdopodobieństwo można uzyskać ze wzoru Bayesa. Wzór Bayesa (10.2) można przedstawić, za pomocą ilorazów wiarygodności w uproszczonym kontekście obserwacji punktu danych x_o ; użyć go do sprawdzenia hipotezy zerowej H_0 w porównaniu z hipotezą alternatywną H_1 [229.230].

$$\frac{P[H_1|x_o]}{P[H_0|x_o]} = \frac{f[x_o|H_1]}{f[x_o|H_0]} \times \frac{P[H_1]}{P[H_0]} \quad (10.2)$$

gdzie:

$P [H_1|x_o]$ jest prawdopodobieństwem, że H_1 (hipoteza alternatywna) jest poprawna, biorąc pod uwagę zaobserwowane wyniki (x_o)

$P [H_0|x_o]$ jest prawdopodobieństwem, że H_0 (hipoteza zerowa) jest poprawna, biorąc pod uwagę obserwowane wyniki (x_o)

$P [H_1]$ jest uprzednim (przed eksperymentalnym) prawdopodobieństwem H_1

$P [H_0]$ jest uprzednim (przed eksperymentalnym) prawdopodobieństwem H_0

$f [x_o|H_1]$ jest prawdopodobieństwem x_o przy hipotezie alternatywnej, przy założeniu, że ma ona rozkład normalny

$f [x_o|H_0]$ jest prawdopodobieństwem x_o przy hipotezie zerowej, przy założeniu, że ma rozkład normalny

Zakłada się, że $P[H_0] + P[H_1]$ wynosi 1, co implikuje również $P[H_0|x_o] + P[H_1|x_o]$ równe 1,0. Stosunek $P [H_1]$ do $P [H_0]$ jest prawdopodobieństwem a priori faworyzującym hipotezę alternatywną H_1 , podczas gdy stosunek $P [H_1|x_o]$ do $P [H_0|x_o]$ jest późniejszym

prawdopodobieństwem faworyzującym hipotezę alternatywną. Stosunek $f[x_o|H_1]$ do $f[x_o|H_0]$ nazywa się czynnikiem Bayesa [229,231,232].

Wzór Bayesa pokazuje, że szanse po eksperymentalne na korzyść hipotezy zależą od szans na korzyść hipotezy przed eksperymentem i względnego prawdopodobieństwa zaobserwowania wyników, gdy hipoteza jest prawdziwa, w porównaniu z względnym prawdopodobieństwem, gdy hipoteza jest fałszywa [228,233].

W statystyce klasycznej wartość p jest definiowana jako prawdopodobieństwo znalezienia zaobserwowanego lub bardziej ekstremalnego wyniku przy założeniu, że hipoteza zerowa jest prawdziwa. Wartość p jest zatem powiązana z wyrażeniem $f[x_o|H_0]$ w tym sensie, że wartość p reprezentuje jeden lub oba zewnętrzne segmenty krzywej zdefiniowanej przez możliwe obserwowane wyniki, gdy hipoteza zerowa jest prawdziwa. Zakłada się, że możliwe wyniki przy hipotezie zerowej (H_0) i przy hipotezie alternatywnej (H_1) mają rozkłady normalne o tej samej wariancji, ale inne średnie [227,228]. W przypadku porównania dwóch grup średnia przy hipotezie zerowej wynosiłaby zero, a przy hipotezie alternatywnej niezerowa. Mając te założenia i wartość p obliczoną na podstawie wyników zaobserwowanych w eksperymencie, można zastosować podejście bayesowskie do oszacowania prawdopodobieństwa po eksperymentalnego faworyzującego alternatywę lub hipotezę zerową opartą na prawdopodobieństwie przed eksperymentalnym i zmierzona wartość p . Szanse przed i po eksperymentalne można równoważnie wyrazić jako prawdopodobieństwa [229,234].

Zasadniczo w podejściu bayesowskim hipoteza alternatywna (H_1) może przyjąć dowolną wartość i dowolne wcześniejsze (przed eksperymentalne) prawdopodobieństwo (pod warunkiem, że suma prawdopodobieństwa zerowego i alternatywnego wynosi 1). Przed eksperymentalne prawdopodobieństwa hipotez odzwierciedlają wcześniejsze oczekiwanie, że hipoteza będzie prawdziwa. Jeśli wniosek z badania jest wysoce zaskakujący, oznacza to, że przed eksperymentalne prawdopodobieństwo odpowiedniej hipotezy było niskie. Jeśli konkretny wniosek był wysoce oczekiwany, oznacza to, że przed eksperymentalne prawdopodobieństwo jego odpowiedniej hipotezy było wysokie [228,230].

Jak wspomniano powyżej, w badaniu porównującym grupę eksperymentalną i kontrolną hipoteza zerowa określa, że różnica między średnimi grupy eksperymentalnej i kontrolnej wynosi zero. Hipoteza alternatywna może określać, że różnica średnich może przyjąć dowolną wartość przed eksperymentalną, odzwierciedlającą zakładany przez badacza stopień efektu [229].

Jedną z największych korzyści z wykorzystania analizy bayesowskiej jest głęboki wpływ prawdopodobieństwa przed eksperymentalnego, że hipoteza jest prawdziwa, na prawdopodobieństwo post eksperymentalne. Podobne obliczenia pokazują na przykład, w jaki sposób prawdopodobieństwo choroby *a posteriori* po pozytywnym wyniku testu zależy zasadniczo od prawdopodobieństwa wcześniejszego. Dla dowolnego poziomu istotności statystycznej obserwowanego w badaniu prawdopodobieństwo, że wniosek jest poprawny, może się znacznie różnić w zależności od prawdopodobieństwa, że był on prawdziwy przed eksperymentem. Na przykład, jeśli eksperyment zakończył się jednostronnym p -wartością 0,01, prawdopodobieństwa po eksperymentalne, których hipoteza jest prawdziwa, wahają się od około 10÷15 procent, jeśli wcześniejsze prawdopodobieństwo było znikome (1%), aż do 95 procent, jeśli wcześniejsze prawdopodobieństwo wynosiło 50% [229,230].

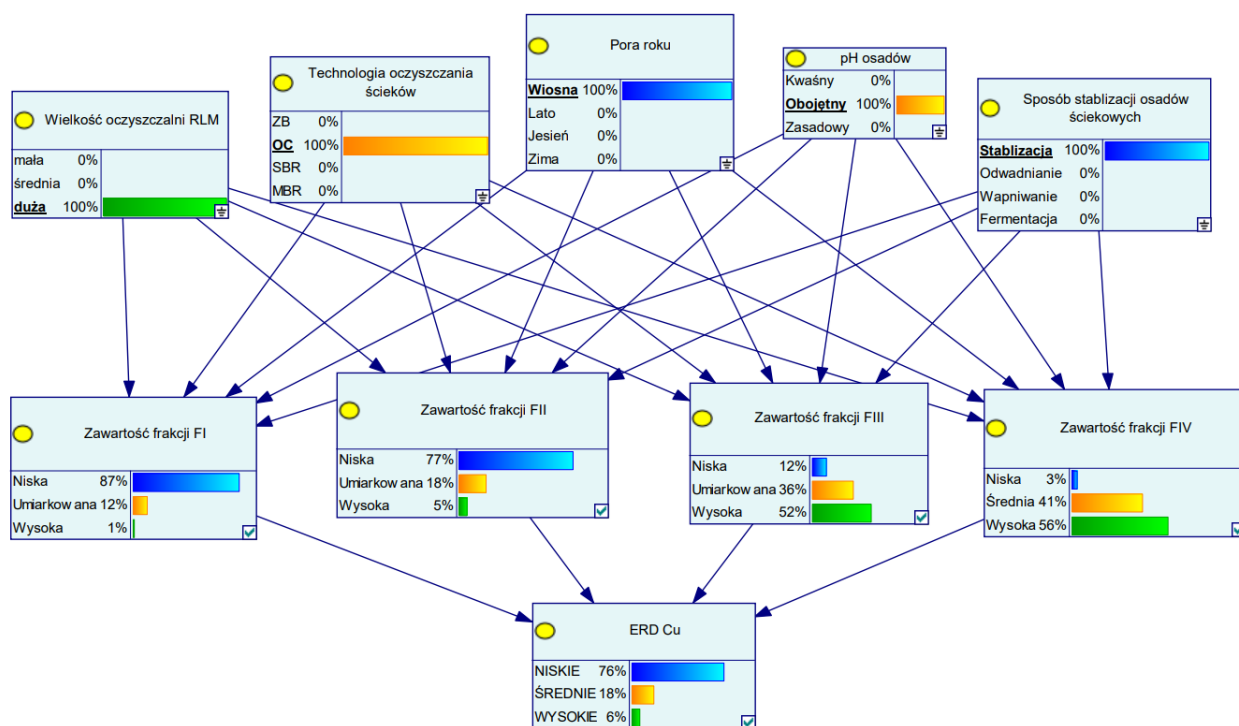
W przypadku, gdyby przeprowadzić serię badań, w których wcześniejsze prawdopodobieństwo każdej hipotezy eksperymentalnej wynosiło tylko 1 procent, a wyniki były statystycznie istotne na poziomie 0,01, tylko około jeden na osiem wyników tych badań prawdopodobnie uznano by za prawdziwe. W przeciwieństwie do tego, jeśli wcześniejsze prawdopodobieństwo wynosiłoby aż 25%, to prawdopodobieństwo po eksperymentalne wzrosłoby do około 85%. Niewłaściwe jest zatem nakładanie takiej samej pewności na wyniki badania z wysoce nieoczekiwanym wynikiem, jak w przypadku badania, w którym wyniki przed eksperymentalne są bardziej prawdopodobne. Jeśli skwantyfikuje się wcześniejsze oczekiwania, można zastosować wzór Bayesa do obliczenia odpowiedniego dostosowania do prawdopodobieństw po eksperymentalnych [228,229,230].

10.2 Opracowanie modelu sieci Bayesa w programie GeNIe 3.0

Wszystkie dane specyjalne otrzymane laboratoryjnie z próbek osadów ściekowych, a także informacje dotyczące oczyszczalni ścieków zostały zgromadzone a następnie importowane do programu GeNIe w celu utworzenia modelu do przewidywania wartości wskaźnika ERD. Opracowana sieć zawiera 5 węzłów „rodziców” które są określane przez użytkownika. Jest to: wielkość oczyszczalni, technologia w jakiej pracuje, pora roku, pH osadów oraz sposób ich stabilizacji. Węzły te są połączone w sposób przyczynowo skutkowy z węzłami reprezentującymi zawartości metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności. Można zauważyć, że stan węzła reprezentowany jest poprzez słupki, te natomiast wyrażają prawdopodobieństwo wystąpienia danego zdarzenia, wyrażone w procentach. Na potrzeby wykonania modelu przyjęto następujące założenia: wysoka zawartość frakcji zaczyna

się od 50% całkowitej zawartości, umiarkowana od 25 do 49%, natomiast niska od 0 do 24%. Wielkość oczyszczalni przyjęto pod względem RLM, mała do 4999, średnia 5000÷15000, duża natomiast powyżej 15000 RLM. Ostateczny węzeł określa końcowe prawdopodobieństwo poziomu wskaźnika ERD dla wybranego pierwiastka, przy narzuconych przez użytkownika parametrach.

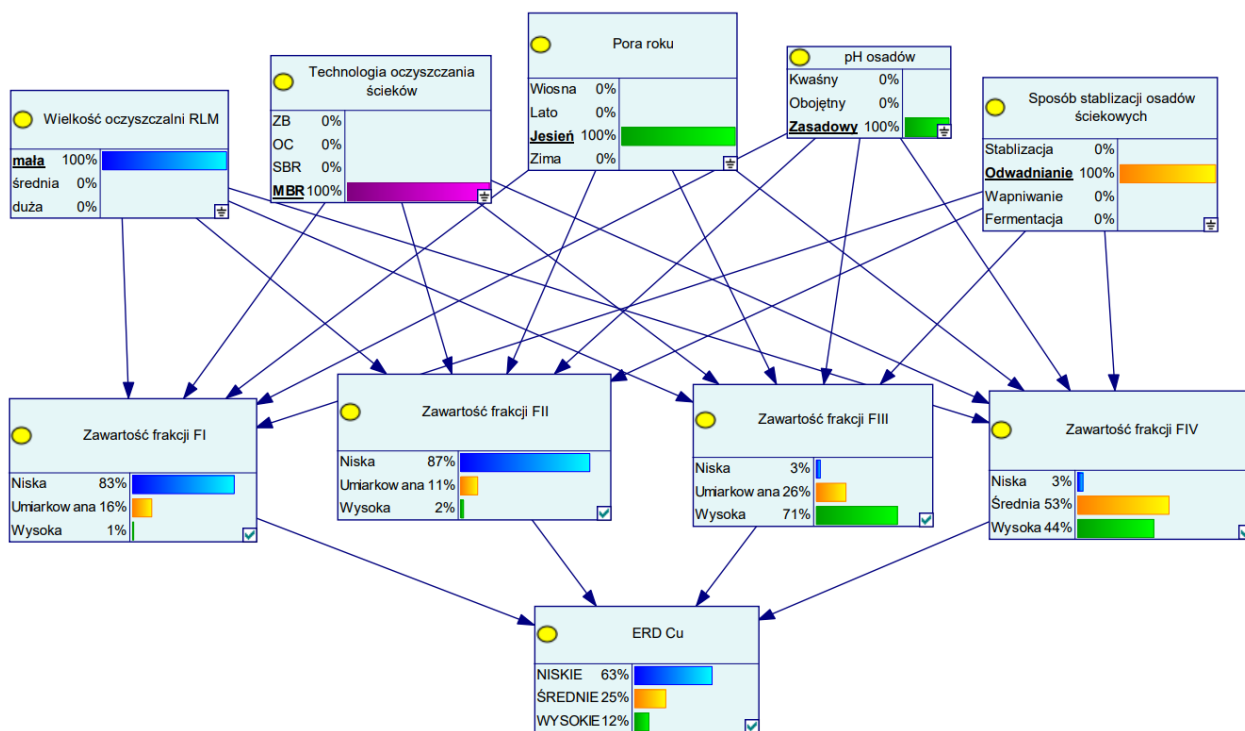
Na rysunku 10.2 przedstawiono symulację pracy modelu, dla wprowadzonych przykładowych danych, duża oczyszczalnia ścieków w technologii osadu czynnego z tlenowa stabilizacja osadów, okres poboru próbek wiosną, a odczyn pH osadów był obojętny. Program na podstawie wprowadzonych wcześniej danych, wyliczył prawdopodobieństwo zawartości miedzi w poszczególnych frakcjach mobilności, a następnie oszacował wartość wskaźnika ERD dla miedzi. Frakcja FI przy takich parametrach z prawdopodobieństwem 87% będzie na niskim poziomie, z kolei frakcja FIV wykazała 56% prawdopodobieństwo wysokiej zawartości. Końcowe prawdopodobieństwo, że wskaźnik ERD dla Cu będzie na niskim poziomie wynosi 76%, natomiast jest jedynie 6% szans na wysoką wartość ERD.



Rysunek 10.2 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Cu dla dużej oczyszczalni w technologii OC, przy poborze próbek wiosną

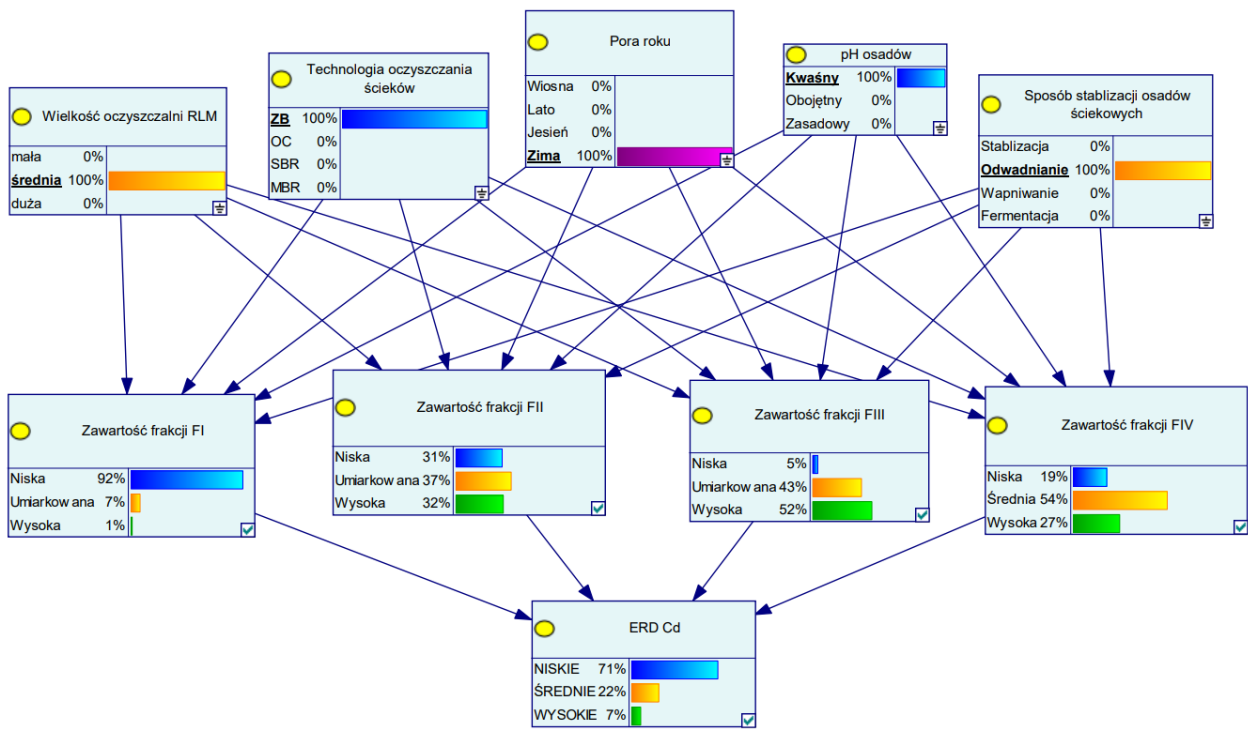
Z kolei rysunek 10.3 również przedstawia symulację wartości wskaźnika ERD dla miedzi, jednak w tym przypadku, do modelu wybrano małą oczyszczalnię membranową, przy poborze próbek w okresie jesiennym. Osady stabilizowane są poprzez odwadnianie, a ich pH

ma odczyn zasadowy. Prawdopodobieństwo na niski poziom zawartości metali ciężkich we frakcji FI jest w tym przypadku nieco mniejsze i wynosi 83%, natomiast zwiększyło się prawdopodobieństwo niskiej zawartości frakcji FII. Frakcja IV według modelu ma największe szanse (53%), znajdować się w przedziale od 25-49% całkowitej zawartości miedzi. Przy wprowadzonych danych wyznaczone zostało prawdopodobieństwo niskiego wskaźnika ERD dla Cu wynoszące 63%, 25% dla średniego poziomu oraz 12% dla wysokiego.

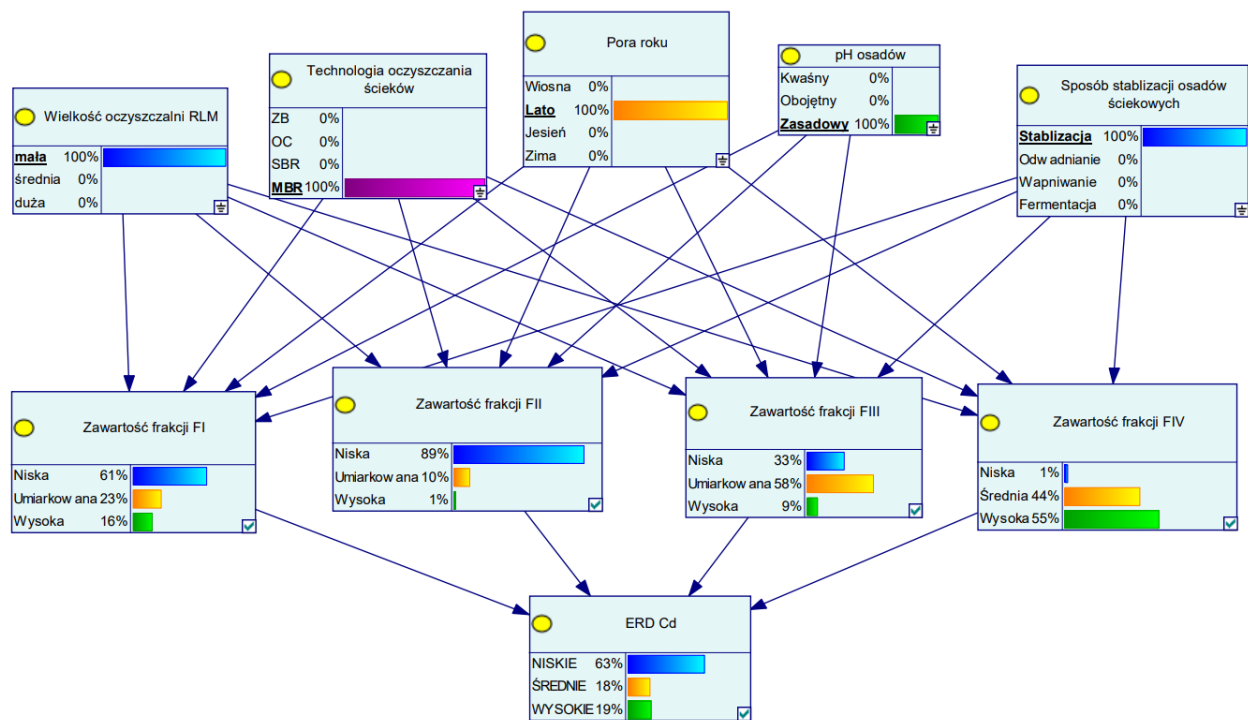


Rysunek 10.3 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Cu dla oczyszczalni w technologii MBR

Rysunki 10.4 oraz 10.5 przedstawiają symulacje modelu wartości wskaźnika ERD dla kadmu. W pierwszym przypadku założono średnią oczyszczalnię w technologii złoża biologiczne, dla próbek pobranych w okresie zimowym. Prawdopodobieństwo niskiej zawartości kadmu we frakcji FI według modelu wynosi 92%, natomiast przy założeniu osadów pobranych latem z małej oczyszczalni membranowej, to prawdopodobieństwo wyniesie 61%. Z kolei dla drugiego przypadku prawdopodobieństwo niskiej zawartości we frakcji FII, wynosi 89%. Dla zaproponowanych przykładów otrzymano szacunkowe prawdopodobieństwo niskiej wartości wskaźnika ERD dla kadmu równe 71% dla pierwszego przypadku (rys. 10.4) oraz 63% dla drugiego (rys. 10.5).



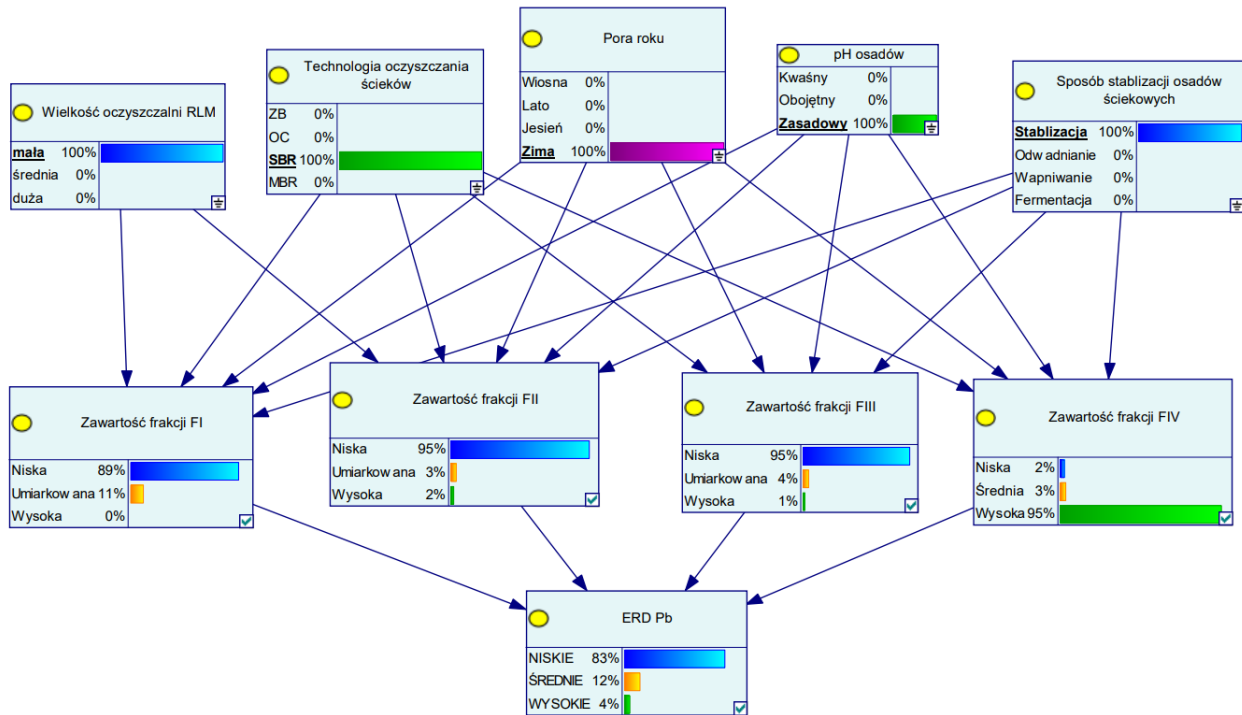
Rysunek 10.4 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Cd dla średniej oczyszczalni w technologii ZB, przy poborze próbek zimą



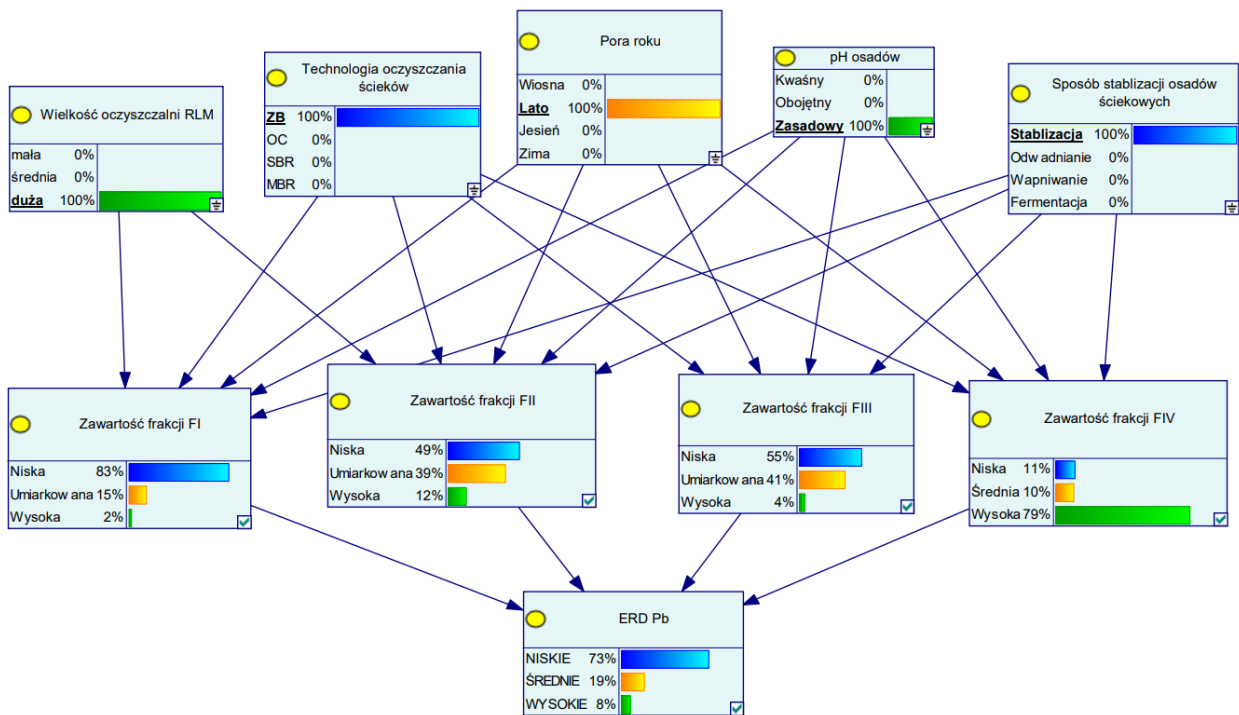
Rysunek 10.5 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Cd dla małej oczyszczalni w technologii MBR, przy poborze próbek latem

Dla modelu przewidywania wartości wskaźnika ERD dla ołowiu zaproponowano również dwa przypadki. Pierwszy zakładał próbki pobrane zimą, z małej oczyszczalni ścieków

SBR, przy tlenowej stabilizacji osadów o zasadowym pH (rys. 10.6). Model wykazał wysokie prawdopodobieństwo niskiej zawartości ołowiu we frakcjach FI, FII i FIII. Z kolei dla drugiego przypadku, dużej oczyszczalni w technologii złoża biologicznego, prawdopodobieństwo niskiej zawartości we frakcjach F1÷FIII jest zdecydowanie niższe (rys. 10.7).

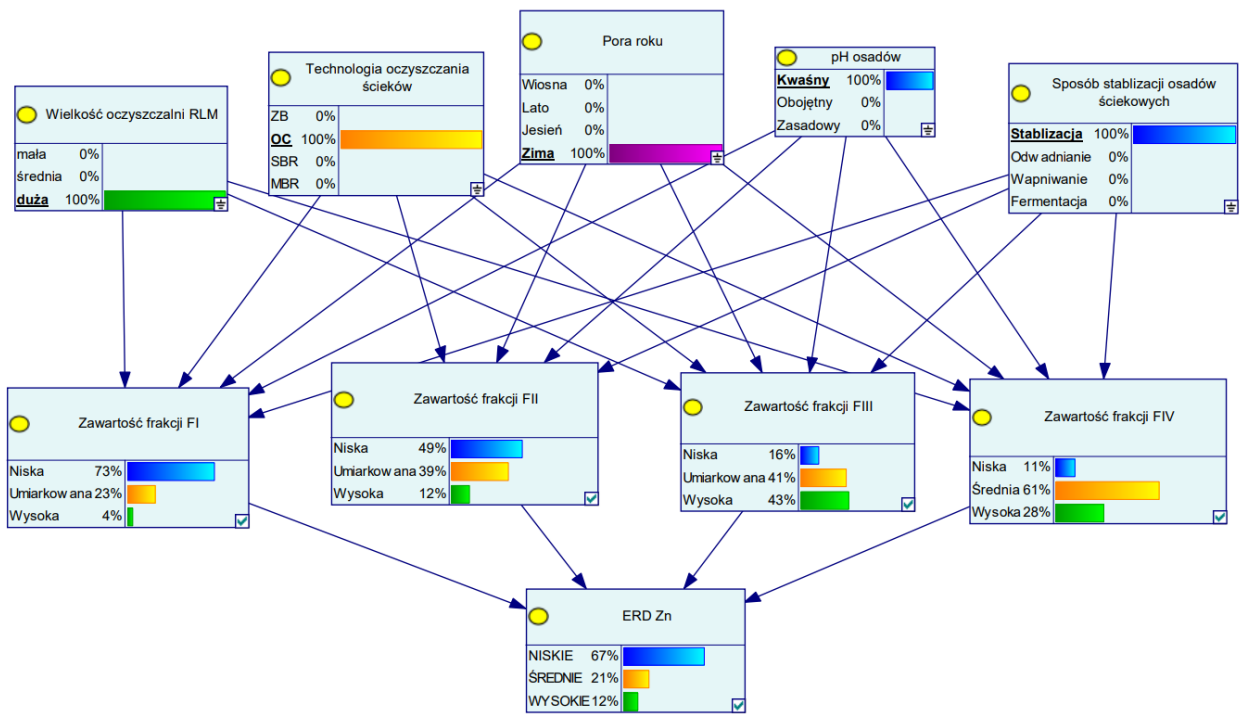


Rysunek 10.6 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Pb dla małej oczyszczalni w technologii SBR, przy poborze próbek zimą

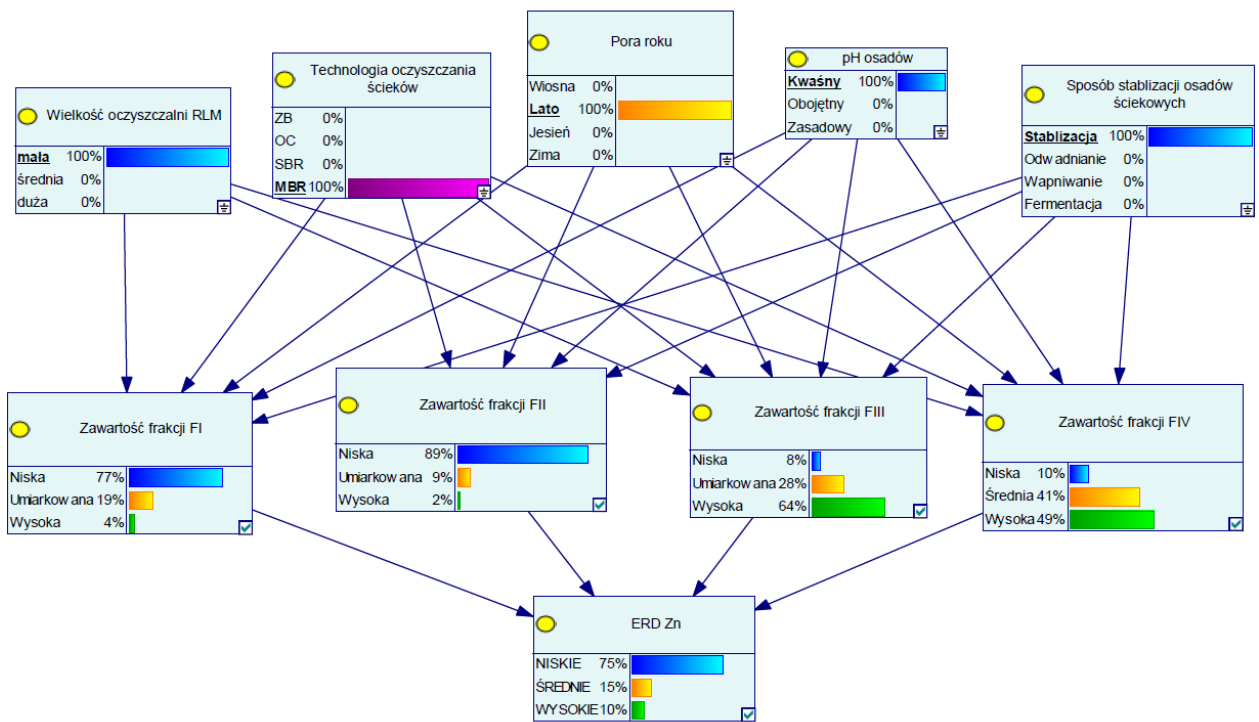


Rysunek 10.7 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Pb dla dużej oczyszczalni w technologii złoża biologicznego, przy poborze próbek latem

Na rysunkach 10.8 oraz 10.9 przedstawiono symulację wskaźnika ERD dla Cynku przy różnych specyfikacjach. Pierwszy przypadek zakłada pobór próbek osadów zimą z dużej oczyszczalni w technologii osadu czynnego (rys. 10.8). Dla drugiego wariantu wybrano małą oczyszczalnię MBR z poborem próbek latem (rys. 10.9). Symulacyjna wartość frakcji FI była zbliżona, natomiast dla FII, drugi przypadek wykazał 89% prawdopodobieństwo niskiej zawartości, natomiast w pierwszym było to jedynie 49%. Istotną różnicę wykazała również symulacyjna zawartość frakcji stabilnej FIV, dla oczyszczalni w technologii złoża biologicznego prawdopodobieństwo wysokiej zawartości wyniosła 28%, natomiast dla technologii membranowej było to 49%.



Rysunek 10.8 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Zn dla dużej oczyszczalni w technologii osadu czynnego, przy poborze próbek zimą



Rysunek 10.9 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Zn dla małej oczyszczalni MBR, przy poborze próbek latem

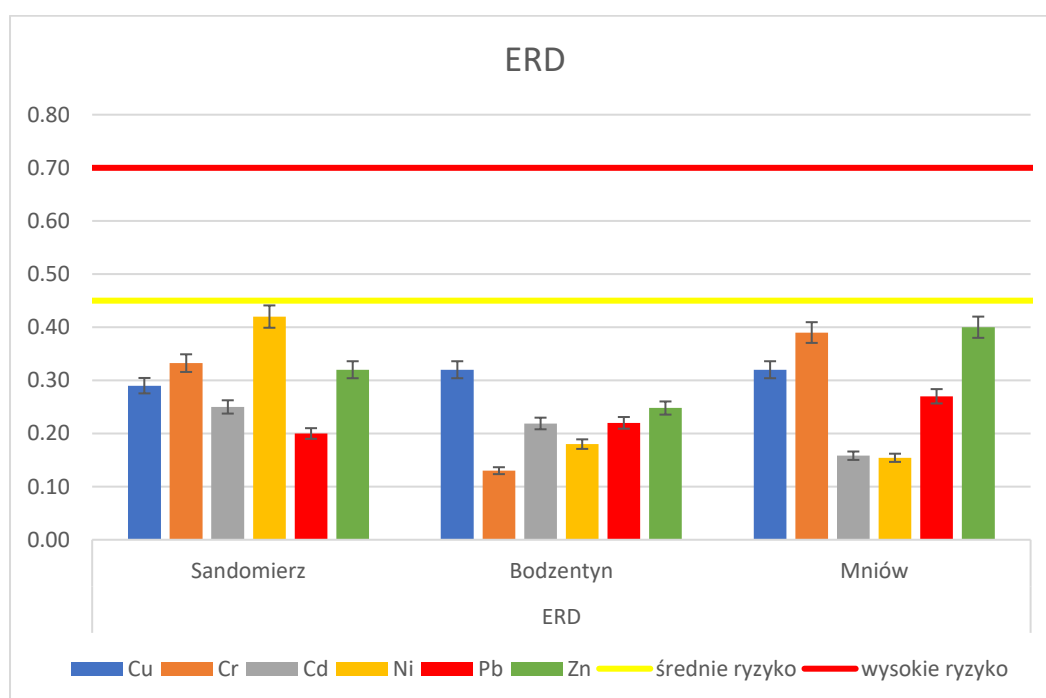
10.3 Weryfikacja modelu Bayesa

W celu sprawdzenia w jakim stopniu opracowany model, przewiduje wyniki dla nowych danych, dokonano jego weryfikacji. Wykorzystana została metoda oceny niezależnych zestawów danych. Metoda ta polega na przetestowaniu modelu na niezależnym zestawie danych, który nie był używany do trenowania modelu. Uzyskane wyniki mogą być porównane z wynikami treningowymi, aby ocenić skuteczność modelu. Weryfikacja modelu sieci Bayesa jest procesem iteracyjnym, który wymaga ciągłej optymalizacji i dopasowania modelu do nowych danych.

Do weryfikacji modelu Bayesa wybrano następujące obiekty:

- Oczyszczalnia ścieków w Sandomierzu, pracująca w technologii osadu czynnego, RLM = 29550, próbki pobrane wiosną,
- Oczyszczalnia ścieków w Bodzentynie, pracująca w technologii SBR, RLM = 3700, próbki pobrane zimą,
- Oczyszczalnia ścieków w Mniowie, pracująca w technologii złoża biologicznego, RLM = 9550, próbki pobrane zimą.

Dla osadów ściekowych pobranych z powyższych oczyszczalni ścieków, przeprowadzono analizę specjacyjną, a następnie obliczono wskaźnik ERD, wyniki przedstawiono na rysunku 10.10.



Rysunek 10.10 Wartość wskaźnika ERD dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków Sandomierz, Bodzentyn oraz Mniów

Na rysunku 10.2 przedstawiono model symulacyjny wartości wskaźnika ERD Cu, dla dużej oczyszczalni w technologii OC, przy poborze próbek wiosną. Prawdopodobieństwo niskiego poziomu wskaźnika ERD dla Cu wyniosło 76%. W analizie weryfikacyjnej, dla oczyszczalni ścieków w Sandomierzu otrzymano wynik 0,29 dla ERD Cu, kwalifikujący się na poziomie niskiego ryzyka zanieczyszczenia.

Z kolei rysunek 10.6 przedstawiał model wartości wskaźnika ERD Pb dla małej oczyszczalni w technologii SBR, przy poborze próbek zimą. Prawdopodobieństwo niskiego poziomu wskaźnika ERD dla Pb wyniosło 83%. Wskaźnik ERD Pb wyliczony dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków w Bodzentynie, wynosił 0,22, potwierdzając skuteczność opracowanego modelu Bayesa.

11 PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Osady ściekowe, są nieodłącznym produktem ubocznym procesu oczyszczania ścieków. Z jednej strony jest to cenny surowiec, możliwy do wykorzystania w celach rolniczych bądź przyrodniczych, jednakże, aby tak się stało osady ściekowe wprowadzone do gleby, nie mogą powodować jej zanieczyszczenia. Wymagania jakie są stawiane osadom ściekowym są związane z zawartością metali ciężkich oraz jaj pasożytów. W trakcie procesów oczyszczania ścieków, metale ciężkie są z nich uwalniane, a następnie kumulowane w osadach ściekowych. Różnice w technologiach oczyszczania mogą wpłynąć na całkowitą zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych. Niemniej jednak, informacja o całkowitej zawartości metali nie jest wystarczająca do wyciągnięcia wniosków na temat rzeczywistego ryzyka związanego z ich wykorzystaniem. Toksyczność metali ciężkich jest uzależniona od ich formy specyficjnej. Mogą one występować w czterech różnych formach mobilności, w zależności od tendencji do migrowania w głąb podłoża geochemicznego. Wszystkie przepisy prawne dotyczące wykorzystania osadów na całym świecie skupiają się jedynie na całkowitej ilości metali ciężkich, znajdujących się w osadach. W niniejszej pracy wykazano, że sumaryczna zawartość metali ciężkich, przy ocenie ryzyka, nie jest obiektywnym kryterium. Wiele zespołów badawczych przeprowadzało analizy ryzyka wykorzystania osadów ściekowych do celów przyrodniczych, korzystając z różnych wskaźników. Dokonano obszernego przeglądu dostępnych wskaźników zanieczyszczenia metalami ciężkimi, jednakże mimo to, iż większość uwzględniała pojęcie mobilności metali ciężkich, żaden z nich nie dostarczał dokładnych informacji na temat ich tendencji do migracji. Większość z dostępnych wskaźników, traktowała na równi frakcje FI÷FIII uznawane za mobilne. Jest to podejście błędne, gdyż o ile metale związane z frakcją FI charakteryzują się największą skłonnością do przemieszczania się, to te znajdujące się we frakcji warunkowo-mobilnej FIII, stają się mobilne jedynie w określonych warunkach, np. w obecności ozonu powstałego w czasie wyładowań atmosferycznych. Niektóre wskaźniki nie wykorzystywały informacji dotyczących zawartości metali we frakcji FIII przy ustalaniu ryzyka zanieczyszczenia, natomiast wskaźnik RAC brał pod uwagę jedynie frakcję FI. W trakcie pracy nad rozprawą doktorską opracowano nowy wskaźnik ryzyka zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi o nazwie ERD. Ten wskaźnik opiera się na zawartości metali we frakcjach FI÷FIII i wprowadza stopnie wagowe dla każdej z tych frakcji. Dzięki temu frakcja trzecia nie jest całkowicie pomijana, ale jednocześnie nie jest traktowana na równi z frakcjami FI i FII. Zaproponowany wskaźnik dodatkowo okazał się najbardziej tolerancyjnym w stosunku do badanych osadów, osady aż z sześciu oczyszczalni ścieków,

spełniły podyktowane wymagania. Najbardziej rygorystyczne w stosunku do badanych osadów, okazały się wskaźniki nieuwzględniające pojęcia mobilności, analizujące jedynie całkowite stężenie metali ciężkich. Żaden z badanych osadów ściekowych, nie spełnił wymagań wskaźników Igeo oraz PERI. Wyniki przeprowadzonych badań mają istotne znaczenie z uwagi na fakt, iż, osady ściekowe z wielu obiektów technologicznych mogłyby być wykorzystywane przyrodniczo jako cenne nawozy, jednakże poprzez niewystarczające poznanie tematu, w pewnym sensie utracony jest cenny surowiec, który jest problematyczny w aspekcie utylizacji.

Szacuje się, że wartość składników nawozowych w osadach ściekowych, powstających w ciągu jednego roku, to około 70 mln złotych. Z kolei spalanie całej rocznej produkcji osadów, wiązałyby się z emisją CO₂, na poziomie 250 tysięcy ton. Obecnie emisja dwutlenku węgla na świecie osiągnęła rekordowy poziom i stanowi jedno z najpoważniejszych globalnych wyzwań ekologicznych. Z tego powodu, jeśli istnieje możliwość zmniejszenia emisji dwutlenku węgla poprzez ograniczenie ilości spalanych osadów, a równocześnie odzyskania wartościowego surowca, bardzo istotne jest, aby ten potencjał został w pełni wykorzystany.

Osady ściekowe zawierają związki zbliżone do naturalnych związków próchnicznych, co daje nadzieję na zwiększenie poziomu próchnicy w glebach poprzez ich wykorzystanie. Takie podejście może przyczynić się do rozwiązania problemu niskiego poziomu próchnicy w glebach Polski.

Badania mobilności metali ciężkich w osadach, w ramach pracy doktorskiej wykonywane były metodą BCR. Cały proces jest czasochłonny oraz kosztowny. W celu zmniejszenia ilości wykonywanych badań mobilności, opracowany został model Bayesa przewidujący zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach, a co za tym idzie wartość wskaźnika ERD. Model został wykonany z użyciem oprogramowania GENIE 3.0, wykorzystując wyniki badań. Jako składowe korelujące z mobilnością metali ciężkich wykorzystano następujące zmienne: wielkość oczyszczalni, sezon poboru próbek, technologia oczyszczania ścieków, pH osadów oraz sposób ich stabilizacji. Implementacja opracowanego modelu Bayesa, po wprowadzeniu odpowiednich danych dla potencjalnej oczyszczalni, pozwala na określenie wartości prawdopodobieństwa wskaźnika ERD, co za tym idzie możliwości ich przyrodniczego wykorzystania. Takie podejście pozwala nie tylko zmniejszyć liczbę badań laboratoryjnych, ale także umożliwia otrzymanie informacji o niezbędnych modyfikacjach pracy oczyszczalni, aby wytwarzać osady ściekowe, które spełniają wymagania dotyczące ich wykorzystania w celach przyrodniczych.

W pracy doktorskiej szczegółowo opisano pozyskane wyniki prac badawczych. Założone cele badawcze zostały zrealizowane, a postawione tezy zweryfikowane:

- Osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni MBR wykazują podwyższone stężenia metali ciężkich w porównaniu do innych technologii oczyszczania. Niemniej jednak, większość tych metali jest skoncentrowana głównie w stabilnych frakcjach osadów. Dlatego, mimo ogólnie wysokiej zawartości metali, te osady nie stanowią tak dużego zagrożenia dla skażenia gleby, co wskazuje na ich potencjalnie mniejszy wpływ na środowisko. Ze względu na te właściwości, technologia membranowa, która jest najbardziej efektywna w procesie oczyszczania ścieków, generuje osady o niższym potencjale zagrożenia w przypadku ich wykorzystania w rolnictwie lub w przyrodniczym otoczeniu. Warto zauważyć, że osady pochodzące z oczyszczalni w technologii osadu czynnego charakteryzują się najmniejszą tendencją do migracji metali, podczas gdy osady z oczyszczalni SBR wykazują największą skłonność do tego typu procesów.
- Przeprowadzone badania sezonowości wykazały zwiększoną całkowitą zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych w próbkach pobranych jesienią. Z kolei największe tendencję występowania w formach mobilnych odnotowano dla prób pobranych w okresie wiosennym, zimą natomiast metale częściej występowały w frakcjach stabilnych.
- Badania dowodzą, że mobilność metali ciężkich jest ściśle związana z rozmiarem oczyszczalni ścieków. Chociaż ustabilizowane osady ściekowe pobrane z mniejszych oczyszczalni charakteryzują się niższą ogólną zawartością metali w porównaniu do tych pochodzących z większych obiektów, to jednak wykazują większą skłonność do przyjmowania form mobilnych. Warto zaznaczyć, że technologia oczyszczania osadu czynnego wykazuje najmniejszą, statystycznie istotną tendencję do tworzenia osadów o zwiększonej mobilności metali ciężkich. Okazało się również, że sposób stabilizacji osadów i ich pH nie wywiera istotnego wpływu na zarówno mobilność, jak i zawartość metali.

BIBLIOGRAFIA

1. Miksch K., Sikora J. *Biotechnologia ścieków*, WN PWN, Warszawa **2012**.
2. Latosińska J. *Analiza mobilności metali ciężkich z osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Olsztynie i Sitkówce-Nowiny*, Inżynieria i Ochrona Środowiska **2014**, 17, 2, 243-253.
3. Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M. *Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013*, Inżynieria i Ochrona Środowiska **2011**, 14, 4, 375-384.
4. Strategia postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019-2022. 18 listopada 2018 r. Warszawa.
5. Sadecka Z., Sieciechowicz A. *Przyrodnicze unieszkodliwianie osadów ściekowych*, [w:] *Osady ściekowe 2016, Zbiór streszczeń*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa **2014**.
6. McBride M.B. *Toxic elements in sewage sudge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks?* Advances in Environmental Research **2003**, 8, 5-19.
7. Maddocks G., Lin C., McConchie D. *Effect of Bauxsol™ and biosolids on soil conditions of acid-generating mine spoil for plant growth*, Environmental Pollution **2004**, 127, 2, 157-167.
8. Gawdzik J. *Mobility of selected heavy metals in sewage sludge*. Kielce University of Technology, Kielce, Poland, **2013**.
9. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, Dz.U. 2015, poz. 257.
10. Jasińska A. *Znaczenie specjacji metali ciężkich w aspekcie przyrodniczego zagospodarowania osadów ściekowych*. Inżynieria i Ochrona Środowiska **2018**, 21(3), 239-250
11. Karwowska B., Dąbrowska L. *Bioavailability of heavy metals in the municipal sewage sludge*, Ecological Chemistry and Engineering **2017**, 24, 1, 75-86.
12. Gawdzik, J. *Mobility of heavy metals in sewage sludge on the example of a selected sewage treatment plan*. Eng. Environ. Prot. **2012**, 15,1, 5–15.
13. Mizerna K., Król A. *Sequential extraction of heavy metals in mineral-organic composite*. Ecol Eng Environ Technol **2018**, 19, 23–29.

14. Ociepa E., Pachura P., Ociepa-Kubicka A. *Wpływ niekonwencjonalnego nawożenia na migrację metali ciężkich w układzie gleba-roślina*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* **2014**, 17, 2, 325-338.
15. Minister of the Environment. Regulation of the Minister of the Environment of 6 February 2015 on the Municipal Sewage Sludge (J. L. 2015, No. 0, Item. 257); Minister of the Environment: Warsaw, Poland, 2015.
16. Minister of the Economy. Regulation of the Minister of the Economy of 16 of 16 July 2015 on the Acceptance of Waste for Landfilling (J.L. 2015, No.0, Item. 1277); Minister of the Economy: Warsaw, Poland, 2015.
17. Government of Germany. Sewage Sludge Regulation of 15 April 1992. Available online: https://www.bafg.de/Baggergut/DE/04_Richtlinien/klaerschlamverordnung.pdf?__blob=publicationFile (dostęp 21 września 2021). (In German)
18. Government of Spain. Royal Decree 1310/1990, of 29 October, Regulating the Use of Sludge from Depuration in the Agricultural Sector. Available online: https://www.boe.es/diario_boe/txt.php?id=BOE-A-1990-26490 (dostęp 21 września 2021). (In Spanish)
19. Government of France. Order of 8 January 1998 Laying Down the Technical Requirements for Sludge Spreading on Agricultural Soils under Decree No. 97-1133 of 8 December 1997 on the Spreading of Sludge from Waste Water Treatment. Available online: [https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte= JORFTEXT000000570287](https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000570287) (dostęp 21 września 2021). (In French)
20. Government of Italy. Implementation of Directive 86/278/EEC on the Protection of the Environment, and in Particular of the Soil, when Sewage Sludge is Used in Agriculture. Available online: <https://www.gazzettaufficiale.it/eli/id/1992/02/15/092G0139/sg> (dostęp 21 września 2021). (In Italian)
21. Government of Netherlands. Decision of 30 January 1998 Laying Down Rules on the Quality and the Placing on the Market of other Organic Fertilizers (Decision Quality and Use of other Organic Fertilizers). Available online: <https://wetten.overheid.nl/BWBR0009360/2006-01-01> (dostęp 21 września 2021). (In Dutch)
22. Lander of Carinthia Ordination n.74 of 15/12/2000 on the Application of Treated Sewage Sludge, Biowaste and Green Waste to Land-Based Soil—Carinthia Sewage Sludge and Compost Regulation. Available online:

- <https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=LrK&Gesetzesnummer=20000166> (dostęp 21 września 2021). (In German)
23. Government of Sweden. Notice of Protection of the Environment, in Particular the Soil, When Sewage Sludge Is Used in Agriculture; Decided on 30 May 1994. Available online: <https://www.naturvardsverket.se/Documents/foreskrifter/nfs1994/snfs1994-02k.pdf> (dostęp 21 września 2021). (In Swedish)
 24. Government of Portugal. Law Decree No. 276/2009 of 2 October on the Agricultural Use of Sewage Sludge. Available online: <https://dre.pt/pesquisa/-/search/490974/details/maximized> (dostęp 21 września 2021). (In Portuguese)
 25. Government of Finland. Council of State Decision on Use of Sewage Sludge in Agriculture of December 5, 1994. Available online: <https://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/1994/19940282> (dostęp 21 września 2021). (In Finnish)
 26. Government of Denmark. Executive Order no. 49 of 20 January 2000 on Supervision of Waste Water Sludge for Agricultural Purposes. Available online: <https://www.retsinformation.dk/Forms/R0710.aspx?id=6919> (dostęp 21 września 2021). (In Danish)
 27. The Sludge (Use in Agriculture) Regulations (Northern Ireland) 1990 implement Council Directive 86/278/EEC on the protection of public health. <https://www.daera-ni.gov.uk/articles/sewage-sludge> (dostęp 21 września 2021)
 28. Government of Greece. Methods, Conditions and Restrictions for the Use in Agriculture of Sludge from Domestic and Urban Effluent Treatment. Ministerial Decision: 80568/4225/91. Available online: http://www.elinyae.gr/el/lib_file_upload/641b_91.1149837816400.pdf (dostęp 21 września 2021). (In Greek)
 29. Walloon Region. Order of the Walloon Government of 12 January 1995 Regulating the Use of Sewage Sludge or Sludge from Sludge Treatment Centers in Septic Tanks. Available online: <http://environnement.wallonie.be/legis/solsoussol/sol002.htm> (dostęp 21 września 2021). (In French).
 30. Government of Luxembourg. Grand-Ducal Regulation of 23 December 2014 Relating to Sewage Sludge. Available online: <http://data.legilux.public.lu/file/eli-etat-leg-memorial-2015-2-fr-pdf.pdf> (dostęp 21 września 2021). (In French)
 31. Government of Hungary. Government Decree on the Rules of Agricultural Use and Treatment of Sewage and Sewage Sludge. 50/2001 (IV.3). Available online: <https://net.jogtar.hu/jogszabaly?docid=A0100050.KOR> (dostęp 21 września 2021). (In Hungarian)

32. Government of the Czech Republic. Decree of the Ministry of the Environment No. 382/2001, on the Conditions of Use of Treated Sludge on Agricultural Land. Available online: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-382> (dostęp 21 września 2021). (In Czech)
33. Government of Romania. Ordinance No. 344/708 of 16 August 2004 for Approval of Technical Norms on Environmental Protection and Especially of Soils, when Using Sewage Sludge in Agriculture. Available online: http://www.adideseuribn.ro/legislatie/Ordin344_2004.pdf (dostęp 21 września 2021). (In Romanian)
34. Government of Slovakia. Act no. 188/2003 on Application of Sludge and Bottom Sediments to Soil and on Amendment of Act no. 223/2001 on Waste and Amendments to Certain Acts as Amended. Available online: <https://www.zakonypreludi.sk/zz/2003-188> (dostęp 21 września 2021). (In Slovak)
35. Government of Bulgaria. Ordinance on the Procedure and the Way of Utilization of Sludge from the Treatment of Waste Waters through Their Use in Agriculture. Adopted by Decree of the Council of Ministers No 201 of 4.08.2016, Promulgated, SG, no. 63 of 12.08.2016. Available online: http://eea.government.bg/bg/legislation/waste/Naredba_utaiki_26.10.16.pdf. (dostęp 21 września 2021). (In Bulgarian)
36. Government of Malta. Legal Notice 212 of 28 June 2002 on Sludge (Use in Agriculture) Regulations. Available online: <http://www.justiceservices.gov.mt/DownloadDocument.aspx?app=lom&itemid=11496&l=1> (dostęp 21 września 2021).
37. Government of Croatia. Ordinance No. 38 of 2 April 2008 on Sludge Management from Sewage Treatment Plants when Sludge is Used in Agriculture. Available online: <http://www.poslovni-savjetnik.com/propisi/pravilnik-o-gospodarenju-muljem-iz-uredajaza-prociscavanje-otpadnih-voda-kada-se-mulj> (dostęp 21 września 2021). (In Croatian)
38. Rajmund A., Bożym E. *Ocena biodostępności metali ciężkich w osadach ściekowych z wiejskiej oczyszczalni ścieków i kompostach w aspekcie przyrodniczego wykorzystania*, Inżynieria i Ochrona Środowiska **2014**, 17, 2, 231-242.
39. Latosińska, J., Kowalik, R., Gawdzik, J. *Risk assessment of soil contamination with heavy metals from municipal sewage sludge*. Applied Sciences. **2021**, 11, 548–561.
40. Kowalik R., Latosińska J., Gawdzik J. *Risk Analysis of Heavy Metal Accumulation from Sewage Sludge of Selected Wastewater Treatment Plants in Poland*. Water. **2021**, 13(15):2070.

41. Kowalik R., Widłak M., Widłak A. *Sorption of Heavy Metals by Sewage Sludge and Its Mixtures with Soil from Wastewater Treatment Plants Operating in MBR and INR Technology*. *Membranes*. **2021**, 11(9):706.
42. https://stat.gov.pl/files/gfx/portalinformacyjny/pl/defaultaktualnosci/5484/1/21/1/ochrona_srodowiska_2020.pdf [dostęp 30.06.2021]
43. <https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/ten00030/default/bar?lang=en>
44. Metcalf & Eddy Inc., Tchobanoglous G., Burton F.L., Stensel H.D. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th edition*, Chicago **2003**.
45. Heidrich Z., Witkowski A. *Urządzenia do oczyszczania ścieków*, Seidel-Przywecki, Warszawa **2005**.
46. Anielak A.M. *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **2000**.
47. Bartkiewicz B. *Oczyszczanie ścieków przemysłowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa **2002**.
48. Łomotowski J., Szpindor A. *Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków*, Arkady, **1999** Warszawa.
49. Sadecka Z., Myszograj P. *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*. Oficyna Wydaw. Uniwersytetu Zielonogórskiego **2007**. 99–106.
50. 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.
51. Bień J.B. *Osady ściekowe – teoria i praktyka*. Politechnika Częstochowska, Częstochowa **2002**.
52. Boruszko D., Butarewicz A., Dąbrowski W., Magrel L. *Badania nad ostatecznym wykorzystaniem odwodnionych osadów ściekowych do nieprzemysłowego wykorzystania*. Politechnika Białostocka, Białystok **2005**.
53. Dańczuk M., Łomotowski J. *Wykorzystanie energii mikrofal w procesie higienizacji osadów ściekowych*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 11, **2008**, s. 95–104.
54. Piaskowski K. *Oczyszczanie ścieków i przeróbka osadów ściekowych*. Politechnika Koszalińska. Koszalin **2005**.
55. Dymaczewski Z., Oleszkiewicz J., Sozański M. *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*. Poznań **1997**.

56. 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.
57. Antonkiewicz J. *An assessment of the environmental usability of furnace ashes and municipal sewage sludges*. Zesz. Nauk UR w Krakowie, Seria rozprawy 331, **2009**.
58. Jakubus M. *Wybrane zagadnienia z gleboznawstwa i chemii rolnej. Wydanie II rozszerzone i uaktualnione*, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Poznań **2013**.
59. Fergusson J. *Ciężkie pierwiastki: chemia, wpływ na środowisko i skutki zdrowotne*. Oxford: Pergamon Press; **1990**.
60. Duffus J. *Metale ciężkie – termin bez znaczenia?* Pure Appl Chem. **2002**; 74 (5):793–807.
61. WHO/FAO/MAEA. *Światowa Organizacja Zdrowia*. Szwajcaria: Genewa; 1996. Pierwiastki śladowe w żywieniu i zdrowiu człowieka.
62. Kabata-Pendia A. *Pierwiastki śladowe w glebach i roślinach*. Boca Raton, Floryda: CRC Press; **2001**.
63. Hamelink J., Landrum P., Harold B., William B. *Biodostępność: interakcje fizyczne, chemiczne i biologiczne*. Boca Raton, Floryda: CRC Press Inc; **1994**.
64. Rufowy B. *Istotność i toksyczność w ocenie ryzyka dla zdrowia miedzi: przegląd, aktualizacja i względy regulacyjne*. Toxicol Environ Health A. **2010**; 73 (2): 114-127.
65. Harvey L., McArdele H. *Biomarkery statusu miedzi: krótka aktualizacja*. Br J Nutr. **2008**; 99 (S3):S10–S13.
66. Tchounwou P., Newsome C., Williams J., Glass K. *Cytotoksyczność indukowana miedzią i aktywacja transkrypcyjna genów stresu w ludzkich komórkach raka wątroby*. Jony metali Biol Med. **2008**; 10 :285–290.
67. hang L., Magos L., Suzuki T., *Toksykologia metali*. Boca Raton. Floryda, USA: CRC Press; **1996**.
68. Hazrat A., Ezzata K. What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term ‘heavy metals’ – proposal of a comprehensive definition. Toxicological & Environmental Chemistry. Volume 100, 2018 - Issue 1. **2017**.
69. Ahrland S, Chatt J, Davies NR. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions (1958) Q Rev 12:265
70. Nieboer E., Richardson D. *The replacement of the nondescript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions*. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical. **1980**.

71. G. W. VanLoon and S. J. Duffy. *Environmental Chemistry: A global perspective*. Oxford University Press, Oxford (2000).
72. R. Buczkowski, I. Kondzielski, T. Szymański, *Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi*, Wyd. UMK, Toruń **2002**.
73. Amundson, R. et al. Soil and human security in the 21st century. *Science* **348**, 1261071 (2015).
74. Young, S. D. in *Heavy Metals in Soils* (ed. Alloway, B. J.) 51–95 (Springer Netherlands, 2013).
75. Bolan, N. et al. *Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils—to mobilize or to immobilize?* *J. Hazard. Mater.* 266, **2014**, 141–166 .
76. Haraguchi K., Hisamichi Y., Endo T. *Accumulation and mother-to-calf transfer of anthropogenic and natural organohalogenes in killer whales (Orcinus orca) stranded on the Pacific coast of Japan*. *The Science of the total environment*, 407(8), **2009**.
77. Falkowska L., Kwaśniak J., Beldowska M. *The influence of the trophic level on changes in the mercury concentrations in fish from the coastal zone of the southern Baltic*, *Oceanological and Hydrobiological Studies* 39, **2010**, 5–22
78. Kasper, D., Palermo, E., Dias, A., Ferreira, G., Leitão, R., Branco, C., Malm, O. *Mercury distribution in different tissues and trophic levels of fish from a tropical reservoir, Brazil*. *Neotropical Ichthyology*, v.7, n.4, p.751-758, **2009**
79. Gawdzik, J. *Mobility of Selected Heavy Metals in Sewage Sludge*. Kielce University of Technology. Poland, **2013**.
80. Wang J., Li K., Fang M., Su D. *Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong*. *Environment International* 27. **2001**, s. 373-380.
81. Alloway B. J. *Heavy metals in soils: Trace metals and metalloids in soils and their bioavailability*, *Environmental pollution* (Vol. 22, pp. 50–102) **2013**. Whiteknights, UK: Springer.
82. Alpaslan B., Yukselen M. A. *Remediation of lead contaminated soils by stabilization/solidification*. *Water, Air, and Soil pollution*, 133(1), **2008**, 253–263.
83. Shashi K. S., Rohit K. M., Manisha P., Vani Mishra, Ashutosh P., Anand P., Rajesh K., Anupam D. Chapter 21 - Land Reformation Using Plant Growth–Promoting Rhizobacteria in the Context of Heavy Metal Contamination, *Plant Metal Interaction*, Elsevier, **2016**, 499-529.
84. Feng D., Lorenzen L., Aldrich C, Mare W. *Ex situ diesel contaminated soil washing with mechanical methods*. *Miner. Engin.*, 14 (9), **2001**, 1093–1100.

85. Lin H.K., Man X.D., Walsh D.E. *Lead removal via soil washing and leaching*. JOM, 53 (12), **2001**, 22–25.
86. Janiszewska S., Białobrzeski T., Kruszyńska E., Ciepela K. *Przegląd metod oczyszczania gruntów i wód gruntowych in situ*. Przegląd Geologiczny, vol. 65, nr 10/2, **2017**.
- 87.** Hazrat A., Ezzat K., Ikram I. *Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation*, Journal of Chemistry, vol. **2019**.
88. Ociepa-Kubicka A., Ociepa E. *Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi*. Inżynieria i Ochrona Środowiska **2012**, t. 15, nr 2, s. 169-180
89. Hayat M., Nauman M., Nazir N., Ali S., Bangash N. *Environmental hazards of cadmium: past, present, and future*. Cadmium Toxic. Toler. Plants Physiol. Remediat. **2018**, 163–183
90. Satarug S., Garrett S., Sens M., Sens D. *Cadmium, environmental exposure, and health outcomes*. Environ Health Perspect. **2010**, 118(2):182-90
91. M. Nishijo Y., Morikawa H., Nakagawa K., Tawara K., Miura T. *Causes of death and renal tubular dysfunction in residents exposed to cadmium in the environment* Occup. Environ. Med., 63 (8) **2006**, pp. 545-550
92. Nordberg G. *Historical perspectives on cadmium toxicology* Toxicol. Appl. Pharmacol., 238 (3) **2009**, pp. 192-200
93. Baba H., Tsuneyama K., Yazaki M. *The liver in itai-itai disease (chronic cadmium poisoning): pathological features and metallothionein expression*. Mod Pathol 26, **2013**, 1228–1234.
94. Czeczot H., Majewska M. *Kadm – zagrożenie i skutki zdrowotne*, Toksykologia, Tom 66, nr 4, **2010**, 243-250
95. https://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0016/123073/AQG2ndEd_6_3Cadmium.PDF dostęp 25.04.2021
96. <https://www.who.int/teams/environment-climate-change-and-health/chemical-safety-and-health/health-impacts/chemicals/cadmium> dostęp 25.04.2021
97. Ha E., Basu N., Bose-O'Reilly S. *Current progress on understanding the impact of mercury on human health*. Environ Res. Jul 18. **2016**.
98. Bonsignore M., Andolfi N., Barra M. *Assessment of mercury exposure in human populations: A status report from Augusta Bay (southern Italy)*. Environ Res. **2016**;150:592-9
99. Gworek B., Dmuchowski W., Baczewska-Dąbrowska A. *Mercury in the terrestrial environment: a review*. Environ. Sci. Eur. 32, **2020**.

100. Rice K., Walker E., Wu M., Gillette C., Blough E. *Environmental mercury and its toxic effects*. J. Prev. Med. Public Heal. 47 (2), **2014**, 74–83.
101. Peplow D., Augustine S. *Neurological abnormalities in a mercury exposed population among indigenous Wayana in Southeast Suriname*, Environ. Sci Processes Impacts **2014**;16:2415-22.
102. Clarkson T., Magos L., Myers G.. *The toxicology of mercury – current exposures and clinical manifestations*. N Engl J Med. **2003**. 349: 1731-7.
103. <https://www.healthandenvironment.org/environmental-health/social-context/history/mercury-the-tragedy-of-minamata-disease> dostęp 25.04.2021
104. Loh N., Loh H., Wang, L., Wang, M. Health effects and control of toxic lead in the environment. Nat. Resour. Control Process. **2016**, 233–284.
105. <https://unicef.pl/content/download/53792/file/Raport%20UNICEF%20-%20Miejsca%20i%20przestrzenie.%20Wp%20C5%82yw%20%20C5%9Brodowiska%20na%20dobrostan%20dzieci.pdf> dostęp 25.04.2021
106. Loranger S., Zayed J. *Environmental and occupational exposure to manganese: a multimedia assessment*. Int. Arch. Occup. Environ. Health 67 (2), **1995**, 101–110
107. O’Neal S., Zheng W. *Manganese toxicity upon overexposure: a decade in review*. Curr. Environ. Heal. reports 2 (3), **2015**, 315–328.
108. Racette B. *Manganism in the 21st century: the Hanninen lecture*. Neurotoxicology, 45, **2014**, 201–207.
109. RODIER J. *Manganese poisoning in Moroccan miners*. British journal of industrial medicine, 12(1), **1955**, 21–35.
110. Crossgrove J., Zheng W. *Manganese toxicity upon overexposure*. NMR in Biomedicine 17(8), 2004, 544-553.
111. Jiang Y., Mo X., Du, F., Fu X., Zhu X., Gao H., Xie J., Liao F., Pira E., Zheng W. *Effective treatment of manganese-induced occupational Parkinsonism with p-aminosalicylic acid: a case of 17-year follow-up study*. Journal of occupational and environmental medicine, 48(6), **2006**, 644–649.
112. Roels H., Lauwerys R., Buchet J., Genet P., Sarhan M., Hanotiau I., de Fays M., Bernard A., Stanescu D. *Epidemiological survey among workers exposed to manganese: effects on lung, central nervous system, and some biological indices*. American journal of industrial medicine, 11(3), **1987**, 307–327.

113. Coetzee J., Bansal N., Chirwa E. *Chromium in environment, its toxic effect from chromite-mining and ferrochrome industries, and its possible bioremediation*. *Expo. Heal.* 12 (1), **2020**, 51–62.
114. Kimbrough, D., Cohen Y., Winer A., Creelman L., Mabuni C. *A critical assessment of chromium in the environment*. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29 (1), 1990, 1–46.
115. Venkatraman V., Wong M., Shalita C., Parente B. *Cobalt-Induced Toxicity and Spasticity Secondary to Hip Arthroplasty: Case Report and Review of the Literature*. *Cureus*. **2020**
116. Domingo J. *Cobalt in the environment and its toxicological implications*. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 108, **1989**, 105–132
117. Catalani S., Rizzetti M., Padovani A., Apostoli P. *Neurotoxicity of cobalt*. *Hum Exp Toxicol.* **2011**;31:421–437.
118. Genchi A., Carocci G., Lauria M., Sinicropi A. *Catalano Nickel: Human health and environmental toxicology* *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17 (3) **2020**, p. 679,
119. Chen Q., Brocato J., Laulich F., Costa M. *Mechanisms of nickel carcinogenesis*. In: Mudipalli A., Zelikoff J.T. *Essential and Non-Essential metals. Molecular and Integrative Toxicology*. Springer International Publishing AG; New York, NY, USA: **2017**. pp. 181–197
120. Sivulka D. *Assessment of respiratory carcinogenicity associated with exposure to metallic nickel: A review*. *Regul. Toxicol. Pharm.* **2005**;43:117–133.
121. Chiou Y., Wong R., Chao M., Chen C., Liou S., Lee H. *Nickel accumulation in lung tissues is associated with increased risk of p53 mutation in lung cancer patients*. *Environ. Mol. Mutagen.* **2014**;55:624–632.
122. Zambelli B., Uversky V., Ciurli S. *Nickel impact on human health: An intrinsic disorder perspective*. *BBA Proteins Proteom.* **2016**; 1714–1731.
123. Kumar S., Trivedi A.V. *A review on role of nickel in the biological system*. *Int. J. Curr. Microbiol. Appl. Sci.* **2016**, 5, 719–727
124. Schwartz, D. Il'yasova, A. Ivanova *Urinary cadmium, impaired fasting glucose, and diabetes in the NHANES III*. *Diabetes Care*, 26 (2) **2003**, pp. 468-470
125. Tapiero H., Townsend D., Tew K. *Trace elements in human physiology and pathology*. *Copper*. *Biomed Pharmacother.* **2003**, 57(9):386-98.
126. Oe S., Miyagawa K., Honma Y., Harada M. *Copper induces hepatocyte injury due to the endoplasmic reticulum stress in cultured cells and patients with Wilson disease*. *Exp Cell Res.* **2016**, 347(1):192-200.
127. Harris E. *Cellular copper transport and metabolism*. *Annu Rev Nutr.* **2000**, 20, 291-310.

128. Zhang L., Yang Y., Li H., Li W., Wang B. *Impacts of lead/zinc mining and smelting on the environment and human health in China* Environ. Monit. Assess., 184 (4) **2012**, pp. 2261-2273
129. Tiwary A. K., Puschner B., Charlton B.R., Filigenzi M.S. Diagnosis of zinc phosphide poisoning in chickens using a new analytical approach. Avian Dis. **2005** Jun;49(2):288-91
130. Matthew A., Wallig A., Kevin P. „Ocena bezpieczeństwa obejmująca bieżące i pojawiające się problemy w patologii toksykologicznej” w podręczniku patologii toksykologicznej autorstwa Hascheka i Rousseaux (wydanie trzecie) , **2013**.
131. Gautam P.K., Gautam, R.K. Chattopadhyaya, M.C., Banerjee, S., Chattopadhyaya, J.D., Pandey D. Heavy metals in the environment: fate, transport, toxicity and remediation technologies Thermodynamic profiling of pollutants View project Materials for Solid oxide fuel cells View project Heavy Metals in the Environment: Fate Transport, Toxicity And Rem 2016.
132. Jeske A., Gworek B. Przegląd metod oznaczania biodostępności i mobilności metali ciężkich w glebach, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **2011**, 49, 209-218.
133. Dąbrowska L. Specjacja metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Kozłowa Góra, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **2011**, 49, 354-364.
134. Jasińska, A. The Importance of Heavy Metal Speciation from the Standpoint of the Use of Sewage Sludge in Nature. Engineering and Protection of Environment. 21. **2018**, 239-250.
135. Bień J., Chlebowska-Ojrzyńska M., Zabochnicka-Świątek M. Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych, Proceedings of ECOpole, **2011**, 5, 1, 173-178.
136. Stover R., Sommers. L., Silviera D. Evaluation wastewater sludge. J. Water Pollut. Control Federation **1976**. 48, 2165-2175
137. Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem. 51, **1979**, 844–851.
138. Szumska M., Gworek B. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych **2009**, 41, 42-63.
139. Zimmerman A.J., Weindorf D.C. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: A review of procedures, International Journal of Analytical Chemistry, **2010**, 1-7.
140. Kabała C. Porównanie pojedynczej i sekwencyjnej ekstrakcji żelaza w glebach bielcowych Sudetów, Roczniki Gleboznawcze, Supplement, **2001**, 52, 191-197.
141. Fedotov P. S., Miro M. Fractionation and mobility of trace elements in soils and sediments, In Violante, A., Huang, P. M., and Gadd, G. M. Biophysico-Chemical Processes of Heavy

- Metals and Metalloids in Soil Environments. Wiley-Jupac Series Vol 1, John Wiley & Sons, Hoboken, NY. **2008**, 467-520.
142. Thornton I., Webb J. Trace Elements in Soils and Plants Food Chains and Human Nutrition, 1980 ISBN : 978-94-011-7338-4
143. Spurgeon D., Lofts S., Hankard P., Toal M., McLellan D., Fishwick S., Svendsen C. Effect of pH on metal speciation and resulting metal uptake and toxicity for earthworms. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2009**.
144. Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Van Rees, K. C. J., Kozak, L. M., Rostad, H. P.W. Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability. *The Analyst*. 120, **1995**, 659-665.
145. Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Van Rees, K.C.J., Kozak, L.M., Rostad, H.P.V. A new soil test method for the determination of plant available cadmium in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 26, **1995**, 857-2867.
146. Krishnamurti, G.S.R., Huang, P.M., Van Rees, K.C.J. Studies on soil rhizosphere: speciation and availability of Cd. *Chem. Speciat. Bioavailab.* 8, **1996**, 23-28.
147. Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R. Chemical speciation and bioavailability of trace metals.. In: A. Violante, P.M. Huang, G.M. Gadd (eds). *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*. Wiley Interscience, New York, **2008**, 419-466.
148. Huang, P.M., Gobran, G.R. *Biogeochemistry of trace elements in the rhizosphere*. Elsevier B.V. Amsterdam **2005**.
149. Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R. Solidsolution speciation and phytoavailability of copper and zinc in soils. *Environ. Sci. Technol.* 36, **2002**, 2645-2651.
150. Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielson, L.-G., Munau, H., van Leeuwen, H.P., Lobinski, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definition, structural aspects and methodological approaches (JUPAC Recommendation 2000). *Pure Appl. Chem.* 72, **2000**, 1453-1470.
151. Ure, A.M., Davison, C.M. Introduction. In: A.M. Ure, C.M. Davison (eds). *Chemical Speciation in the Environment*, 2nd edition, ed, C.M., Blackwell Science, Oxford, **2002**, 1-5.
152. Helavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W., Stingeder, G.J. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *JUPAC Tech. Rep. Pure Appl. Chem.* 76, **2004**, 415-442.

153. Filgueiras, A.V., Lavilla, I., Bendicho, C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *J. Environ. Monit.* 4, **2002**, 823-857.
154. Krishnamurti, G.S.R., Naidu, R. Speciation and phytoavailability of cadmium in selected surface soils of south Australia. *Aust. J. Soil Res.* 38, **2000**, 991-1004.
155. Huang, J.V., Cunningham, S.D. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. *New Phytol.* 134, **1997**, 73-84.
156. McGrath, S.P., Zhao, F.J., Lombi, E. Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Adv. Agric.* 75, **2002**, 1-56.
157. Baker, A.J.M. Accumulators and excluders strategies in the response of plants to heavy metals. *J. Plant Nutr.* 3, **1981**, 643-654.
158. Krzyżak J. Wspomagana fitostabilizacja metali ciężkich w glebach, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław **2013**.
159. Dziadek K., Waclawek W. Metale w środowisku, Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym, *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia* **2005**, 10, 1-2, 33-44.
160. Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A. The influence of selected soils parameters on the mobility of heavy metals in soils, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* **2012**, 15, 1, 81-92.
161. Karczewska A. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi - formy i rozpuszczalność, *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu*, **2002**, 432, 184, 1-159.
162. Karczewska A. Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław **2008**.
163. Alloway B.J. Soil processes and the behaviour of metals, [in:] *Heavy Metals in Soils*. 2nd ed., Blackie, Glasgow **1995**, 7-28.
164. Placek A., Kacprzak M., Napora A. Zmiana mobilności cynku i ołowiu na skutek wprowadzenia dodatków mineralno-organicznych do środowiska glebowego, *Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska EKO-DOK 2015*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław **2015**, 314-326.
165. Violante, A., Cozzolino, V., Perelomov, L., Caporale, A., Pigna, M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *J. Soil Sci. Plant Nutr.* **2010**, 10, 268-292
166. Alkorta, I., Hernandez-Allica, J., Becerril, J.M., Amezaga, I., Albizu, I., Gabisu, C. Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy

- metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead and arsenic. *Environ. Sci. Bio/Technol.* **2004**, 3, 71–90.
167. Shiva Kumar, D., Srikantaswamy, S. Factors Affecting on Mobility of Heavy Metals in Soil Environment. *IJSRD*, **2014**, 2, 201–203.
168. Kabata-Pendias, A., Motowicka-Terelak, T., Piotrowska, M., Terelak, H., Witek, T. The assesmen of the quality and possibilities of agricultural using soils polluted with heavy metals. Assessment of the degree of polluting soils and plants with heavy metals and sulphur. In *General Guidelines for the Farming*; Institute of Soil Science and Plant Cultivation: Pulawy, Poland, **1993**; Volume 53, p.20.
169. Nevidomskaya, D.G., Minkina, T.M., Soldatov, A.V., Bauer, T.V., Shuvaeva, V.A., Zubavichus, Y.V., Trigub, A.L., Mandzhieva, S.S., Dorovatovskii, P.V., Popov, Y.V. Peciation of Zn and Cu in Technosol and evaluation of a sequential extraction procedure using XAS, XRD and SEM-EDX analyses. *Environ. Geochem. Health* 43, **2021**. s. 2301–2315.
170. Sutherland, R.A. BCR®-701: a review of 10-years of sequential extraction analyses. *Anal. Chim. Acta* 680, **2010**, 10–20.
171. Sposito, G., Lund, L.J., Chang, A.C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, **1982**, 260–264.
172. Silveira, M.L., Alleoni, L.R.F., O'Connor, G.A., Chang, A.C. Heavy metal sequential extraction methods - a modification for tropical soils. *Chemosphere* 64, **2006**, 1929–1938.
173. Ahnstrom, Z.A.S., Parker, D.R. Cadmium reactivity in metal-contaminated soils using a coupled stable isotope dilution-sequential extraction procedure. *Environ. Sci. Technol.* 35, **2001**, 121–126.
174. Garforth, J.M., Bailey, E.H., Tye, A.M., Young, S.D., Lofts, S. Using isotopic dilution to assess chemical extraction of labile Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in soils. *Chemosphere* 155, **2016**, 534–541.
175. Mossa, A.W., Gashu, D., Broadley, M.R., Dunham, S.J., McGrath, S.P., Bailey, E.H., Young, S.D. The effect of soil properties on zinc lability and solubility in soils of Ethiopia - an isotopic dilution study. *Soil* 7, **2021**, 255–268.
176. Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. *Trace Elements in Soils and Plants*. 4th Edition, CRC Press, **2011**, Boca Raton.
177. Gao X, Chen C.T. Heavy metal pollution status in surface sediments of the coastal Bohai Bay. *Water Res.* **2012** Apr 15;46(6):1901-1

178. Kowalska J., Mazurek R., Gąsiorek M., Zaleski T. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination—A review. *Environmental Geochemistry and Health* volume 40, **2018**, 2395–2420.
179. Gong, Q., Deng, J., Xiang, Y., Wang, Q., Yang, L. Calculating pollution indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and a case study in parks of Beijing. *Journal of China University of Geosciences*, *19*, **2008**, 230–241.
180. Caeiro, S., Costa, M. H., Ramos, T. B., Fernandes, F., Silveira, N. & Coimbra, A. Assessing heavy metal contamination in Sado Estuary sediment: An index analysis approach. *Ecological Indicators*, *5*, **2005**, 151–169.
181. Muller G. Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geol J* *2*, 1969, 109–118.
182. Håkanson, L. An ecological risk index for aquatic. Pollution control: A sedimentological approach. *Water Research*, *14*, **1980**, 975–1001.
183. Perin, G., Craboledda, L., Lucchese, M., Cirillo, R., Dotta, L., Zanetta, M.L., Oro, A.A. 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, **1985**; Volume 2, pp. 454–456.
184. Zhao S., Feng C., Yang Y., Niu J., Shen Z. Risk assessment of sedimentary metals in the Yangtze Estuary: New evidence of the relationships between two typical index methods. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 164–172.
185. Tytła, M. Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Located in the Most Industrialized Region in Poland—Case Study. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2019**, *16*, 2430.
186. Begum, K., Mohiuddin, K. M., Zakir, H. M., Moshfiur Rahman, M., Nazmul Hasan, M. Heavy metal pollution and major nutrient elements assessment in the soils of Bogra City in Bangladesh. *Canadian Chemical Transactions*, *3*, **2014**, 316–326.
187. Christophoridis C, Dedepsidis D, Fytianos K. Occurrence and distribution of selected heavy metals in the surface sediments of Thermaikos Gulf, N. Greece. Assessment using pollution indicators. *J Hazard Mater* *168*(2–3), **2009**, 1082–1091
188. Ke, X., Gui, S., Huang, H., Zhang, H., Wang, C., Guo, W. Ecological risk assessment and source identification for heavy metals in surface sediment from the Liaohe River protected area, China. *Chemosphere* **2017**, *175*, 473–481.

189. Rosado, D., Usero, J., Morillo, J. Assessment of Heavy Metals Bioavailability and Toxicity toward *Vibrio Fischeri* in Sediment of the Huelva Estuary. *Chemosphere* **2016**, 153, 10–17,
190. Z. Xiao, X. Yuan, L. Leng, L. Jiang, X. Chen, W. Zhibin, P. Xin, Z. Jiachao, G. Zeng. Risk assessment of heavy metals from combustion of pelletized municipal sewage sludge, *Environmental Science Pollution Research*, **2015**.
191. Fahad, A. Radin M., Radin M., Saphira, M., Radhi, B., Al-Sahari, M. Wastewater and its Treatment Techniques: An Ample Review. *Indian Journal of Science and Technology*, **2019**.
192. Metcalf & Eddy Inc, George Tchobanoglous, Franklin L Burton, H.David Stensel. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse 4th Edition*. Chicago **2003**.
193. pod red. Dymaczewskiego Z., *Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków*, Poznań **2011r**
194. Łomotowski J. Szpindor A. Nowoczesne systemy oczyszczania ścieków. Arkady **1999**.
- 195.** Obuobie E., Keraita B.N., Danso G., Amoah P., Cofie O., Raschid-Sally L, Dreschsel P. Sanitation and Urban Wastewater Management - Book Chapter in *Irrigated Urban Vegetable Farming in Ghana: Characteristics, Benefits and Risks*; **2006**
196. Rajasulochana P., Preethy V. Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water - A comprehensive review, *Resource-Efficient Technologies*. **2016**; 2:175-84.
- 197.** Narmadha D., Selvam Kavitha V.M. Treatment of domestic waste water using natural flocculants, *Int. J. Life Sci. Biotechnol. Pharm. Res.* **2012**.
198. Wu Y., Li T., Yang L. Mechanisms of removing pollutants from aqueous solutions by microorganisms and their aggregates: A review, *Bioresour. Technol.* **2012**.
199. Liu J.J., Wang X.C., Fan B. Characteristics of PAHs adsorption on inorganic particles and activated sludge in domestic wastewater treatment, *Bioresour. Technol.* **2011**; 102(9):5305–11.
200. Xu G., Yang X., Spinosa L. Development of sludge-based adsorbents: preparation, characterization, utilization and its feasibility assessment, *J. Environ. Manag.* **2015**; 151:221–32.
201. Smith K.M., Fowler G.D., Pullket S., Graham N.J. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water Res.* **2009** Jun;43(10):2569-94.
202. Barbusiński K., Kiścielniak H. Oznaczanie powierzchni właściwej osadu czynnego, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2/**2009**, s. 119-132.

203. Wilen B.M., Jin B., Lant P., The influence of key chemical constituents in activated sludge on surface and flocculating properties, *Water Research* **2003**, 37, 9, 2127-21394
204. Gonzalez S., Muller J., Petrovic M., Barcelo D. Biodegradation studies of selected priority acidic pesticides and diclofenac in different bioreactors, Elsevier, *Environmenta Pollution* 144, **2006**, s 926-932.
205. Hermanowicz S.W. Membrane Bioreactors: Past, Present and Future? *Water Resources Collections and Archives, University of California, Berkeley* **2011**.
206. Konieczny K., Ćwikła J., Szoltysek M. The application of the membrane reactor to separation processes at a wastewater treatment plant. *Monographs of Envi. Eng. Committee PAN, „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”*. Warszawa-Gliwice, 119, **2014**, 79–92.
207. Kimura K., Hara H., Watanabe Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membranę bioreactors (MBRs); Elsevier, *Desalination*. **2007**, 178,134-138.
208. Szewczyk K. Bioreaktory membranowe w ochronie środowiska. *Wodociągi i Kanalizacja*. **2007**, 39(5), 61–63.
209. Nghiem L.D., Schäfer A.I., Elimelech M., Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 7698-7705.
210. Razavi, S.M., Miri, T. A real petroleum refinery wastewater treatment using hollow fiber membrane bioreactor (HF-MBR), *J. Water Proc. Eng.***2015**, 8, 136–141.
211. Janus M., Mozia, S., Bering, S., Tarnowski K., Mazur J., Morawski A. Application of MBR technology for laundry wastewater treatment. *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. **2017**, 64, 213-217.
212. Kimura K., Toshima S., Amy G., Watanabe Y. Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, *J. Mem. Sci.* **2004**, 245, 71-75.
213. Bodzek M., Dudziak M., Luks-Betlej K. Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates, *Desalination*.. **2004**, 162, 121-128.
214. Fent K., Weston A., Caminada D. *Ecotoxicology of human pharmaceuticals*, Elsevier; *Aquatic Toxicology*, **2006**, 76, 122-142.
215. Łobos E., Bodzek M. Wpływ zastosowania technik membranowych w bioreaktorach na zwiększoną biodegradację zanieczyszczeń. *Monographs of Env. Eng. Committee PAN, „Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska”*. Warszawa-Gliwice **2004**, 22, 623–629.

216. Konieczny K. Efektywność oczyszczania ścieków przy zastosowaniu reaktora membranowego. **2015**, 1034-1036.
217. Cui Z., Chang S., Fane A. Zastosowanie barbotażu gazu w celu usprawnienia procesów membranowych. *Journal of Membrane Science*. **2003**, 221, 1–35.
218. Meng, F., Fenglin Y., Baoqiang S., Zhang H. Kompleksowe badanie zanieczyszczenia membran w zanurzonych bioreaktorach membranowych pracujących przy różnych intensywnościach napowietrzania. *Technologia separacji i oczyszczania*. **2008**, 59, 91–100.
219. <http://www.gios.gov.pl/pl/stan-srodowiska/monitoring-jakosci-gleby-i-ziemi> (dostęp 19 lipiec 2021).
220. Ahmed M., Mahmood A.N., Hu J. A survey of network anomaly detection techniques. *J Netw Comput Appl* **2016**; 60: 19–31.
221. Friedman N., Dan G., Goldszmidt M. Bayesian network classifiers. *Mach Learn* **1997**; 29(2–3): 131–163.
222. Jensen, F.V. *Bayesian Networks and Decisions Graphs*, Springer-Verlag, **2001**.
223. Demirer, R., Mau, R.R., Shenoy, C. *Bayesian Networks: A Decision Tool to Improve Portfolio Risk Analysis*, Working Paper, University of Kansas, School of Business, **2006**.
224. Chow, C.K. Approximating Discrete probabilisty Distributions with Dependence Teres, *IEEE Transactions on Information Theory*, 14(3), **1968**, pp. 462-467.
225. Pearl, J. *Probabilistic Reasoning in Intelligent Systems: Networks of Plausible Inference*, Morgan Kaufmann Publishers, **1988**.
226. Obrys J. Sieć bayesowska jako narzędzie pozyskiwania wiedzy z ekonomicznej bazy danych. Project: Bayesian Network applications. **2007**.
227. Benjamin D.J., Berger J.O., Johannesson M., Nosek B.A., Wagenmakers E.J., Berk R., Bollen K.A., Brembs B., Brown L., Camerer C. *Nature Human Behaviour*. Vol. 2. **2018**. Redefine Statistical Significance; pp. 6–10.
228. *Reproducibility and Replicability in Science*. National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine; Washington (DC): National Academies Press (US); **2019** May 7.
229. Wilson B.M., Wixted J.T. *Advances in Methods and Practices in Psychological Science*. 2. Vol. 1. **2018**. The Prior Odds of Testing a True Effect in Cognitive and Social Psychology; pp. 186–197.
230. Berry D.A. *Statistics: a Bayesian perspective*. Belmont, CA: Duxbury Press; **1996**.

231. Louis T.A. Introduction to Bayesian methods, II: fundamental concepts. *Clin Trial*. **2005**; 2: 291-4, 364-78
232. Zadrozny, B., Elkan, C. Obtaining Calibrated Probability Estimates from Decision Trees and Naive Bayesian Classifiers. In Proceedings of the ICML, Online, 28 June–1 July **2001**; pp. 609–616.
233. Naeini, M.P., Cooper, G., Hauskrecht, M. Obtaining Well Calibrated Probabilities Using Bayesian Binning. In Proceedings of the Twenty-Ninth AAAI Conference on Artificial Intelligence, Austin, TX, USA, 25–30 January **2015**.
234. Lee, J., Park, S. A Study on the Calibrated Confidence of Text Classification Using a Variational Bayes. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 9007.

ZAŁĄCZNIKI

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						
Fracja 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
Fracja II	25,6 ± 0,2	24,1 ± 0,3	4,2 ± 0,1	19,6 ± 0,3	14,0 ± 2	743,2 ± 2,3
Fracja 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
Fracja 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 ± 0,9	74,0 ± 0,5	10,1 ± 0,2	83,5 ± 0,7	50,3 ± 3,6	1228 ± 2,6

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						
Fracja 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
Fracja 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
Fracja 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
Fracja 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 ± 0,4	29,0 ± 0,4	2,0 ± 0,3	27,8 ± 0,6	16,2 ± 1,1	697,0 ± 2,9

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						
Fracja 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
Fracja 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
Fracja 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
Fracja 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 ± 0,5	85,9 ± 3,4	11,6 ± 0,5	21,9 ± 0,8	369,1 ± 10	1474 ± 8

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						
Fracja I	0,8 ± 0,1	0,00 ± 0,1	0,9 ± 0,1	3,0 ± 0,2	0,2 ± 0,1	12,8 ± 1
Fracja II	28,2 ± 0,1	5,2 ± 0,4	1,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	11,4 ± 0,4	44,5 ± 10,3
Fracja III	118,6 ± 1,5	6,8 ± 1,7	2,0 ± 0,1	4,6 ± 0,3	9,3 ± 0,2	368,7 ± 24,6
Fracja IV	12,5 ± 0,6	0,0 ± 0,1	0,7 ± 0,2	1,4 ± 5,1	11,6 ± 3,7	17,7 ± 24,4
ΣFI...IV	159,1 ± 1,6	12,0 ± 1,8	4,6 ± 0,3	11,2 ± 5,1	32,4 ± 3,7	461,7 ± 36,2

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						
Fracja 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
Fracja 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
Fracja III	9,5 ± 2,7	34 ± 12	1,1 ± 0,3	14,1 ± 0,3	0,0 ± 0,1	537,5 ± 23,6
Fracja IV	12,3 ± 1,9	59 ± 47	10,0 ± 1,7	8,9 ± 0,1	29,6 ± 7,8	716 ± 67
ΣFI...IV	21,8 ± 3,3	100,3 ± 48,5	12,1 ± 1,7	28,5 ± 0,3	31,3 ± 7,8	1550,9 ± 71

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						
Fracja 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
Fracja II	1,8 ± 0,1	1,1 ± 0,2	0,3 ± 0,1	1,4 ± 0,1	0,5 ± 0,2	122,8 ± 2,3
Fracja III	57,1 ± 1,5	16,1 ± 0,4	1,9 ± 0,2	5,9 ± 0,1	7,8 ± 0,1	323,8 ± 1,1
Fracja IV	22,8 ± 0,8	22,0 ± 0,6	1,1 ± 0,6	9,2 ± 0,2	54,7 ± 8,5	170,8 ± 3,3
ΣFI...IV	85,0 ± 1,7	41,2 ± 0,8	3,6 ± 0,6	20,0 ± 0,3	68,2 ± 8,2	696,8 ± 4,3

Załącznik 7

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 O7						
Fracja I	0,9 ± 0,2	2,1 ± 0,2	0,1 ± 0,1	7,9 ± 0,3	7,8 ± 0,8	79 ± 1,8
Fracja II	1,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,2	3,2 ± 0,2	1,0 ± 0,2	275 ± 3
Fracja III	124 ± 0,8	78,1 ± 0,5	0,9 ± 0,5	9,8 ± 0,5	4,5 ± 0,5	491 ± 21
Fracja IV	69,9 ± 0,6	61,5 ± 0,6	1,1 ± 0,3	23 ± 0,9	43,5 ± 3,5	332 ± 82
ΣFI...IV	196,0 ± 1,0	142,6 ± 0,8	2,4 ± 0,6	43,9 ± 1,1	56,8 ± 3,6	1177 ± 84,7

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						
Fracja I	1,5 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1	5,7 ± 0,5	111,6 ± 2,0
Fracja II	1,0 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,2 ± 0,1	1,4 ± 0,1	4,6 ± 0,4	215,2 ± 3,5
Fracja III	79,5 ± 0,3	11,2 ± 0,1	1,0 ± 0,1	2,7 ± 0,1	4,3 ± 0,5	556,6 ± 4,8
Fracja IV	23,0 ± 0,2	17,1 ± 0,5	1,5 ± 0,2	3,1 ± 0,1	49,8 ± 0,7	457,9 ± 4,0
ΣFI...IV	105,0 ± 0,4	28,6 ± 0,5	2,8 ± 0,3	9,2 ± 0,2	64,4 ± 1,1	1341 ± 7,4

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						
Fracja 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
Fracja 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
Fracja III	14,6 ± 0,9	29,4 ± 1,6	3,7 ± 0,1	6,1 ± 0,5	16,2 ± 0,3	619 ± 15
Fracja IV	6,5 ± 0,4	59,1 ± 2,3	3,0 ± 0,1	7,7 ± 0,6	408,4 ± 9,1	293,2 ± 8,4
ΣFI...IV	21,1 ± 1,0	105,7 ± 2,9	9,4 ± 0,2	16,7 ± 0,8	427,1 ± 9,1	1869,4

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						
Fracja 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

Fracja II	0,0 ± 0,1	3,2 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	0,0 ± 0,2	109,7 ± 9,1
Fracja 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
Fracja 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 ± 0,6	28,4 ± 1,0	7,3 ± 0,5	5,7 ± 0,3	275,2 ± 9,5	596,0 ± 17,6

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						
Fracja I	2,7 ± 0,2	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,4 ± 0,1	53,9 ± 4,6
Fracja II	7,4 ± 0,4	0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,00 ± 0,1	29,1 ± 3
Fracja III	298,6 ± 0,6	18,9 ± 0,1	2,0 ± 0,3	30,6 ± 0,4	12,6 ± 0,8	1545,0 ± 28
Fracja IV	255,6 ± 0,9	79,7 ± 0,6	9,9 ± 0,6	75,6 ± 0,6	91,6 ± 0,6	835,4 ± 11
ΣFI...IV	564,3 ± 1,2	98,9 ± 0,6	12,0 ± 0,7	107,5 ± 0,7	104,6 ± 1,1	2463,4 ± 30,6

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						
Fracja 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
Fracja 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
Fracja 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
Fracja 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 ± 0,5	6,4 ± 0,2	5,7 ± 0,4	58,6 ± 4,5	306,1 ± 17,8

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						

Fracja I	7,5± 0,1	0,4± 0,1	1,2± 0,1	4,6± 0,1	8,0± 0,4	26,2± 0,6
Fracja II	0,5± 0,1	0,2± 0,1	0,2± 0,1	0,3± 0,1	0,8± 0,1	8,4± 0,3
Fracja III	101,9± 5,5	17,8± 0,1	3,5± 0,1	10,3± 0,1	17,0± 0,6	795,9± 23
Fracja IV	15,1± 0,6	82,2± 0,6	33,5± 0,1	25,0± 0,2	62,2± 0,9	176,1± 8
ΣFI...IV	125,0± 5,5	100,6± 0,6	38,4± 0,2	40,2± 0,3	88,0± 1,2	1006,6± 24,4

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						
Fracja I	5,5± 0,3	0,4± 0,1	2,2± 0,1	3,9± 0,1	1,5± 0,1	242,0± 8
Fracja II	14,4± 0,5	0,1± 0,1	0,3± 0,1	1,8± 0,1	4,0± 0,2	110,4± 0,6
Fracja III	225,8± 3,5	17,9± 0,1	1,3± 0,1	9,1± 0,1	17,1± 0,6	296,0± 3,5
Fracja IV	309,4± 3,3	61,9± 0,6	8,3± 0,1	66,2± 0,9	253,5± 4,8	108,2± 0,5
ΣFI...IV	555,3± 4,8	80,3± 0,6	12,1± 0,2	81,0± 0,9	276,1± 4,8	756,6± 8,8

Załącznik 15

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

Specjacja	Metale [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Wiosna						
Fracja I	0,9± 0,1	3,1± 0,2	0,1± 0,1	6,4± 0,1	5,6± 0,1	121± 0,3
Fracja II	1,2± 0,1	1,1± 0,1	0,3± 0,1	4,5± 0,1	16,3± 0,1	264± 0,8
Fracja III	124± 0,7	58,1± 0,4	0,9± 0,1	13,2± 0,4	7,8± 0,1	321± 0,9
Fracja IV	69,9± 0,5	77,2± 0,5	0,8± 0,2	18,1± 0,7	24,5± 0,1	415± 2,3
ΣFI...IV	179,7± 0,9	139,5± 0,7	2,1± 0,3	42,2± 0,8	54,2± 0,1	1121± 2,6
Lato						
Fracja I	0,9± 0,1	2,1± 0,3	0,1± 0,1	7,9± 0,4	7,8± 0,3	79± 0,5
Fracja II	1,2± 0,2	0,9± 0,2	0,3± 0,1	3,2± 0,1	1,0± 0,1	275± 0,9
Fracja III	124± 0,6	78,1± 0,8	0,9± 0,1	9,8± 0,3	4,5± 0,4	491± 2,1
Fracja IV	69,9± 0,4	61,5± 0,4	1,1± 0,2	23,0± 0,8	43,5± 0,8	332± 2,7
ΣFI...IV	196± 0,8	142,6± 0,8	2,4± 0,3	43,9± 0,9	56,8± 0,9	1177± 3,6
Jesień						
Fracja I	1,9± 0,1	2,5± 0,2	0,1± 0,1	1,3± 0,1	7,8± 0,1	34± 0,8
Fracja II	1,3± 0,1	1,1± 0,1	0,2± 0,1	1,2± 0,1	1,0± 0,1	183± 2,1
Fracja III	124± 0,7	64,1± 0,4	1,4± 0,2	5,3± 0,1	4,5± 0,1	432± 14,1

Fracja IV	69,9± 0,5	64,6± 0,6	0,9± 0,1	36,3± 0,4	43,5± 0,5	672± 13,7
ΣFI...IV	234,5± 0,9	132,3± 0,8	2,6± 0,3	44,1± 0,4	72,3± 0,5	1321± 19,8
Zima						
Fracja I	1,3± 0,1	4,1± 0,1	0,1± 0,1	5,3± 0,3	4,2± 0,1	99± 0,9
Fracja II	1,0± 0,1	2,1± 0,1	0,3± 0,1	5,9± 0,4	3,1± 0,1	231± 9,1
Fracja III	111,3± 0,8	93,1± 0,9	0,7± 0,1	8,8± 0,5	21,5± 0,7	521± 15,6
Fracja IV	74,6± 0,5	92,9± 0,6	1,1± 0,2	21,3± 0,7	23,1± 0,3	241± 11,3
ΣFI...IV	188,2± 1,0	192,2± 1,1	2,2± 0,3	41,3± 1,0	51,9± 0,8	1093± 21,3

Załącznik 16

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

Specjacja	Metale [mg/kg s.m.]					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
Wiosna						
Fracja I	3,2± 0,1	12,1± 0,1	1,1± 0,1	7,4± 0,1	4,6± 0,1	21,3± 2,3
Fracja II	34,2± 0,1	3,2± 0,1	1,2± 0,1	2,1± 0,1	5,2± 0,1	17,1± 1,3
Fracja III	64,2± 0,7	13,4± 0,1	2,3± 0,1	16,3± 0,8	14,9± 0,6	653± 35,3
Fracja IV	9,7± 0,3	82,8± 0,1	28,7± 0,4	13,3± 0,9	58,5± 1,2	174± 21,3
ΣFI...IV	111,3± 0,8	111,5	33,3± 0,4	39,1± 1,2	83,2± 1,3	865,9± 41,3
Lato						
Fracja I	7,5± 0,1	0,4± 0,1	1,2± 0,1	4,6± 0,2	8± 0,2	26,2± 2,5
Fracja II	0,4± 0,1	0,2± 0,1	0,2± 0,1	0,3± 0,1	0,8± 0,1	8,4± 0,9
Fracja III	101,9± 1,6	17,8± 0,7	3,5± 0,1	10,3± 0,3	17± 0,8	796± 43,2
Fracja IV	15,1± 1,1	82,2± 1,3	33,5± 0,5	25± 1,1	62,2± 0,9	176± 11,7
ΣFI...IV	124,9± 1,9	100,6± 1,5	38,4± 0,5	40,2± 1,2	88± 1,2	1006,6± 44,8
Jesień						
Fracja I	10,1± 0,9	0,1± 0,1	1± 0,1	0± 0,0	7,5± 0,1	20,2± 6,7
Fracja II	8,4± 0,3	0,4± 0,2	2,1± 0,1	0,3± 0,1	1,3± 0,1	9,2± 3,5
Fracja III	79,3± 1,1	13,4± 0,9	5,3± 0,3	1,4± 0,2	13,2± 0,7	981± 52,1
Fracja IV	46,3± 1,0	81,4± 0,8	32,8± 0,5	40,4± 0,4	99,2± 1,3	311± 23,1
ΣFI...IV	144,1± 1,8	95,3± 1,2	41,2± 0,6	42,1± 0,5	121,2± 1,5	1321,4± 57,5
Zima						
Fracja I	4,3± 0,1	0,3± 0,1	0,9± 0,3	0± 0,0	5,4± 0,1	32,1± 4,8
Fracja II	1,2± 0,1	0,1± 0,1	3,2± 0,2	1,2± 0,2	2,1± 0,1	21,5± 8,2
Fracja III	94,9± 0,7	11,3± 0,3	3,8± 0,7	19,7± 0,4	53,1± 0,4	694± 32,8
Fracja IV	22,1± 0,3	120,8± 2,2	28,5± 0,9	15,3± 0,5	16,2± 1,1	211± 13,5
ΣFI...IV	122,5± 0,8	132,5± 2,2	36,4± 1,2	36,2± 0,7	76,8± 1,2	958,6± 36,7

Załącznik 17

Wyniki badań ścieków surowych, oczyszczonych oraz osadów ściekowych z obiektów O1÷O14.

Lp.	pH osadu	LOI osadu	BZT5 ściek.sur.	BZT5 ściek.ocz.	Redukcja BZT5	ChZT ściek.sur.	ChZT ściek.ocz.	Redukcja ChZT	Zaw.og. ściek.sur.	Zaw.og. ściek.ocz.	Redukcja zaw.og.	Qd	RLM
		%	gO2/m ³	gO2/m ³	%	gO2/m ³	gO2/m ³	%	g/m ³	g/m ³	%	m ³ /d	
O1	7,60	79,9	162	12	92,6	265	42	84,2	163	22	86,5	210	1400
O2	7,64	69,6	339	10	97,1	1124	79	93,0	219	16	92,7	520	1444
O3	7,41	62,2	185	6	96,8	270	30	88,9	220	15	93,2	1215	9466
O4	6,90	63,1	266	3,4	98,7	809	33,3	95,9	344	5,4	98,4	51000	172569
O5	6,90	49,2	213	5	97,7	509	37	92,7	214	4	98,1	24000	59500
O6	7,50	59,1	521	8	98,5	1517	44	97,1	546	8	98,5	1200	15240
O7	7,67	56,1	277	4	98,6	693	36	94,8	434	8	98,2	14000	95000
O8	7,80	67,1	585	9	98,5	1090	60	94,5	450	11	97,6	850	3725
O9	6,50	69,5	611	68	88,9	1073	150	86,0	468	56	88,0	750	5000
O10	6,50	52,3	330	5	98,5	783	59	92,5	295	9	96,9	450	3333
O11	7,40	57,1	340	9	97,4	558	40	92,8	353	15	95,8	1200	6687
O12	6,81	77,8	1140	3	99,7	2270	31	98,6	1610	9	99,4	900	3 545
O13	7,50	59,1	521	8	98,5	1517	44	97,1	546	8	98,5	750	2605
O14	7,61	52,1	402	12	97,0	876	46	94,7	374	9	97,6	950	3863

Załącznik 18

Obliczenie wskaźnika ERD dla oczyszczalni w technologii złoża biologicznego

Metal ciężki	Fracja FI	Fracja FII	Fracja FIII	Fracja FIV	ΣFracji	F _{p1}	F _{p2}	F _{p3}	ΣF
Oczyszczalnia 1									
Cu	0,00	0,04	0,95	0,01	1,00	0,00	0,00	0,84	0,85
Cr	0,00	0,33	0,61	0,06	1,00	0,00	0,11	0,23	0,33
Cd	0,00	0,42	0,50	0,08	1,00	0,00	0,17	0,13	0,3
Ni	0,03	0,23	0,68	0,05	1,00	0,03	0,06	0,32	0,40
Pb	0,07	0,28	0,12	0,53	1,00	0,07	0,08	0,00	0,15
Zn	0,27	0,61	0,12	0,00	1,00	0,27	0,37	0,00	0,64
Oczyszczalnia 2									
Cu	0,04	0,02	0,79	0,15	1,00	0,04	0,00	0,50	0,54
Cr	0,03	0,03	0,37	0,57	1,00	0,03	0,00	0,05	0,08
Cd	0,05	0,05	0,55	0,35	1,00	0,05	0,00	0,17	0,22
Ni	0,12	0,06	0,13	0,68	1,00	0,12	0,00	0,00	0,13
Pb	0,28	0,01	0,20	0,51	1,00	0,28	0,00	0,01	0,29
Zn	0,09	0,18	0,50	0,23	1,00	0,09	0,03	0,12	0,25
Oczyszczalnia 3									

Cu	0,01	0,01	0,62	0,35	1,00	0,01	0,00	0,24	0,25
Cr	0,09	0,05	0,23	0,63	1,00	0,09	0,00	0,01	0,10
Cd	0,10	0,13	0,34	0,43	1,00	0,10	0,02	0,04	0,16
Ni	0,09	0,14	0,37	0,41	1,00	0,09	0,02	0,05	0,15
Pb	0,02	0,03	0,04	0,91	1,00	0,02	0,00	0,00	0,02
Zn	0,17	0,23	0,11	0,49	1,00	0,17	0,05	0,00	0,22

Załącznik 19

Obliczenie wskaźnika ERD dla oczyszczalni w technologii osadu czynnego

Metal ciężki	Fracja FI	Fracja FII	Fracja FIII	Fracja FIV	Σ Fracji	F _{p1}	F _{p2}	F _{p3}	Σ F
Oczyszczalnia 4									
Cu	0,01	0,18	0,74	0,08	1,00	0,01	0,03	0,41	0,45
Cr	0,00	0,44	0,58	0,00	1,00	0,00	0,19	0,19	0,39
Cd	0,20	0,24	0,43	0,15	1,00	0,20	0,06	0,08	0,34
Ni	0,27	0,21	0,41	0,13	1,00	0,27	0,04	0,07	0,38
Pb	0,01	0,35	0,29	0,36	1,00	0,01	0,12	0,02	0,15
Zn	0,03	0,10	0,80	0,04	1,00	0,03	0,01	0,51	0,55
Oczyszczalnia 5									
Cu	0,00	0,00	0,44	0,56	1,00	0,00	0,00	0,08	0,08
Cr	0,05	0,02	0,34	0,59	1,00	0,05	0,00	0,04	0,09
Cd	0,02	0,06	0,09	0,83	1,00	0,02	0,00	0,00	0,03
Ni	0,16	0,04	0,49	0,31	1,00	0,16	0,00	0,12	0,28
Pb	0,02	0,03	0,00	0,95	1,00	0,02	0,00	0,00	0,02
Zn	0,10	0,09	0,35	0,46	1,00	0,10	0,01	0,04	0,15
Oczyszczalnia 6									
Cu	0,04	0,02	0,67	0,27	1,00	0,04	0,00	0,30	0,34
Cr	0,05	0,03	0,39	0,53	1,00	0,05	0,00	0,06	0,11
Cd	0,08	0,08	0,53	0,31	1,00	0,08	0,01	0,15	0,24
Ni	0,18	0,07	0,30	0,46	1,00	0,18	0,00	0,03	0,21
Pb	0,08	0,01	0,11	0,80	1,00	0,08	0,00	0,00	0,08
Zn	0,11	0,18	0,46	0,25	1,00	0,11	0,03	0,10	0,25
Oczyszczalnia 7									
Cu	0,00	0,01	0,63	0,36	1,00	0,00	0,00	0,25	0,26
Cr	0,01	0,01	0,55	0,43	1,00	0,01	0,00	0,16	0,18
Cd	0,04	0,13	0,38	0,46	1,00	0,04	0,02	0,05	0,11
Ni	0,18	0,07	0,22	0,52	1,00	0,18	0,01	0,01	0,20
Pb	0,14	0,02	0,08	0,77	1,00	0,14	0,00	0,00	0,14
Zn	0,07	0,23	0,42	0,28	1,00	0,07	0,05	0,07	0,19

Załącznik 20

Obliczenie wskaźnika ERD dla oczyszczalni w technologii SBR

Metal ciężki	Fracja FI	Fracja FII	Fracja FIII	Fracja FIV	Σ Fracji	F _{p1}	F _{p2}	F _{p3}	Σ F
Oczyszczalnia 8									
Cu	0,01	0,01	0,76	0,22	1,00	0,01	0,00	0,43	0,45
Cr	0,01	0,00	0,39	0,60	1,00	0,01	0,00	0,06	0,07
Cd	0,00	0,07	0,36	0,54	1,00	0,00	0,01	0,05	0,05
Ni	0,22	0,15	0,29	0,34	1,00	0,22	0,02	0,03	0,27
Pb	0,09	0,07	0,07	0,77	1,00	0,09	0,01	0,00	0,09
Zn	0,08	0,16	0,42	0,34	1,00	0,08	0,03	0,07	0,18
Oczyszczalnia 9									
Cu	0,00	0,00	0,69	0,31	1,00	0,00	0,00	0,33	0,33
Cr	0,12	0,04	0,28	0,56	1,00	0,12	0,00	0,02	0,15
Cd	0,13	0,16	0,39	0,32	1,00	0,13	0,03	0,06	0,21
Ni	0,12	0,05	0,37	0,46	1,00	0,12	0,00	0,05	0,17
Pb	0,01	0,00	0,04	0,96	1,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Zn	0,27	0,24	0,33	0,16	1,00	0,27	0,06	0,04	0,37
Oczyszczalnia 10									
Cu	0,03	0,00	0,72	0,25	1,00	0,03	0,00	0,37	0,41
Cr	0,70	0,11	0,05	0,13	1,00	0,70	0,01	0,00	0,72
Cd	0,64	0,12	0,21	0,04	1,00	0,64	0,02	0,01	0,67
Ni	0,19	0,05	0,25	0,51	1,00	0,19	0,00	0,01	0,21
Pb	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Zn	0,19	0,18	0,24	0,39	1,00	0,19	0,03	0,01	0,23

Załącznik 21

Obliczenie wskaźnika ERD dla oczyszczalni MBR

Metal ciężki	Fracja FI	Fracja FII	Fracja FIII	Fracja FIV	Σ Fracji	F _{p1}	F _{p2}	F _{p3}	Σ F
Oczyszczalnia 11									
Cu	0,00	0,01	0,53	0,45	1,00	0,00	0,00	0,15	0,15
Cr	0,00	0,00	0,19	0,81	1,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Cd	0,01	0,00	0,17	0,82	1,00	0,01	0,00	0,00	0,01
Ni	0,01	0,01	0,28	0,70	1,00	0,01	0,00	0,02	0,03
Pb	0,00	0,00	0,12	0,88	1,00	0,00	0,00	0,00	0,01

Zn	0,02	0,01	0,63	0,34	1,00	0,02	0,00	0,25	0,27
Oczyszczalnia 12									
Cu	0,04	0,09	0,84	0,03	1,00	0,04	0,01	0,60	0,65
Cr	0,27	0,28	0,13	0,32	1,00	0,27	0,08	0,00	0,35
Cd	0,58	0,14	0,23	0,05	1,00	0,58	0,02	0,01	0,61
Ni	0,19	0,05	0,25	0,51	1,00	0,19	0,00	0,01	0,21
Pb	0,02	0,00	0,04	0,94	1,00	0,02	0,00	0,00	0,02
Zn	0,04	0,06	0,47	0,43	1,00	0,04	0,00	0,10	0,14
Oczyszczalnia 13									
Cu	0,06	0,00	0,82	0,12	1,00	0,06	0,00	0,54	0,60
Cr	0,00	0,00	0,18	0,82	1,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Cd	0,03	0,01	0,09	0,87	1,00	0,03	0,00	0,00	0,03
Ni	0,11	0,01	0,26	0,62	1,00	0,11	0,00	0,02	0,13
Pb	0,09	0,01	0,19	0,71	1,00	0,09	0,00	0,01	0,10
Zn	0,03	0,01	0,79	0,17	1,00	0,03	0,00	0,49	0,52
Oczyszczalnia 14									
Cu	0,01	0,03	0,41	0,56	1,00	0,01	0,00	0,07	0,08
Cr	0,01	0,00	0,22	0,77	1,00	0,01	0,00	0,01	0,02
Cd	0,18	0,02	0,11	0,68	1,00	0,18	0,00	0,00	0,18
Ni	0,05	0,02	0,11	0,82	1,00	0,05	0,00	0,00	0,05
Pb	0,07	0,18	0,75	11,19	1,00	0,07	0,03	0,43	0,53
Zn	0,32	0,15	0,39	0,14	1,00	0,32	0,02	0,06	0,40

SPIS RYSUNKÓW

Rysunek 1.1 Kierunki zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce [3]	2
Rysunek 2.1 Ludność korzystająca z oczyszczalni ścieków według województw w 2019 r., opracowanie własne na podstawie [42]	8
Rysunek 2.2 Postępowanie z osadami z przemysłowych oczyszczalni ścieków w 2020r. podane w % [42]	9
Rysunek 2.3 Postępowanie z osadami z komunalnych oczyszczalni ścieków w Polsce, wartości podane w tys. ton s.m. osadu (opracowanie własne na podstawie [42]).....	10
Rysunek 2.4 Postępowanie z osadami z komunalnych oczyszczalni ścieków w 2020 r w Polsce (opracowanie własne na podstawie [43])	11
Rysunek 2.5 Postępowanie z osadami ściekowymi w krajach EU wyrażone w %, stan na rok 2019 [43]	11
Rysunek 3.1 Klasyfikacja niektórych metali o znaczeniu środowiskowym. Podział oparty na klasyfikacjach zaproponowanych przez Ahrlenda został zaznaczony liniami poziomymi. Trwałość kompleksów wzrasta wraz ze wzrostem indeksu jonowego i/lub kowalencyjnego [71]	19
Rysunek 3.2 Reakcja tworzenia związków chelatowych między jonami żelaza i materiałem huminowym [71]	24
Rysunek 3.3 Transport metali ciężkich w środowisku [88]	25
Rysunek 4.1 Schemat przebiegu analizy specjacji metali ciężkich metodą BCR. (opracowanie własne)	34
Rysunek 4.2 Przebieg pierwszego etapu ekstrakcji sekwencyjnej BCR (opracowanie własne)	35
Rysunek 4.3 Przebieg drugiego etapu ekstrakcji sekwencyjnej BCR (opracowanie własne)	35
Rysunek 4.4 Przebieg trzeciego etapu ekstrakcji sekwencyjnej BCR (opracowanie własne).....	36
Rysunek 4.5 Przebieg czwartego etapu ekstrakcji sekwencyjnej BCR – mineralizacja wodą królewską (opracowanie własne).....	36
Rysunek 6.1 Złóża biologiczne zraszane, fotografia własna.	53
Rysunek 6.2 Schemat działania oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego [opracowanie własne]	55
Rysunek 6.3 Cykl pracy reaktora SBR [opracowanie własne na podstawie 44].....	56
Rysunek 6.4 Reaktor SBR na oczyszczalni ścieków w Daleszycach (fotografia własna)	57
Rysunek 6.5 Oczyszczanie ścieków w reaktorach MBR (Membrane Biological Reactor) (opracowanie własne)	59
Rysunek 6.6 Lokalizacja oczyszczalni ścieków pracujących w technologii złoża biologicznego, z których pobierano próbki osadów, na terenie województwa Świętokrzyskiego	61
Rysunek 6.7 Lokalizacja oczyszczalni ścieków pracujących w technologii osadu czynnego, z których pobierano próbki osadów, na terenie województwa Świętokrzyskiego	61
Rysunek 6.8 Lokalizacja oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR, z których pobierano próbki osadów, na terenie województwa Świętokrzyskiego	62
Rysunek 6.9 Lokalizacja oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR, z których pobierano próbki osadów, na terenie województwa Świętokrzyskiego	62
Rysunek 8.1 Ekstrakty przygotowane na badania na spektrometrze ICP-OES (fotografia własna)	65
Rysunek 8.2 Przebieg procesu analizy zawartości metali ciężkich z wykorzystaniem spektrometru ICP-OES (fotografia własna)	66
Rysunek 8.3 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O1	67
Rysunek 8.4 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O2	68

Rysunek 8.5 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych z oczyszczalni O3	69
Rysunek 8.6 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O4	70
Rysunek 8.7 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O5	71
Rysunek 8.8 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O6	72
Rysunek 8.9 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O7	73
Rysunek 8.10 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O8	74
Rysunek 8.11 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O9	75
Rysunek 8.12 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O10	76
Rysunek 8.13 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O11	77
Rysunek 8.14 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O12	78
Rysunek 8.15 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O13	79
Rysunek 8.16 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach BCR dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni O14	80
Rysunek 8.17 Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych pobieranych z oczyszczalni ścieków O7 (Sitkówka-Nowiny) w różnych porach roku [mg/kg s.m.].....	81
Rysunek 8.18 Zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych pobieranych z oczyszczalni ścieków O7 (Święta Katarzyna) w różnych porach roku [mg/kg s.m.].....	81
Rysunek 8.19 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O7 w okresie wiosennym	82
Rysunek 8.20 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O7 w okresie letnim	83
Rysunek 8.21 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O7 w okresie jesiennym	83
Rysunek 8.22 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O7 w okresie zimowym.....	84
Rysunek 8.23 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O13 w okresie wiosennym	85
Rysunek 8.24 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O13 w okresie letnim	85
Rysunek 8.25 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O13 w okresie jesiennym	86
Rysunek 8.26 Średnia zawartość procentowa metali ciężkich w poszczególnych frakcjach mobilności dla osadów pobranych z oczyszczalni ścieków O13 w okresie zimowym.....	86
Rysunek 9.1 Wartość wskaźnika Igeo dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB	87
Rysunek 9.2 Wartość wskaźnika Igeo dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii osadu czynnego.....	88
Rysunek 9.3 Wartość wskaźnika Igeo dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR.....	89
Rysunek 9.4 Wartość wskaźnika Igeo dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR.....	90

Rysunek 9.5 Wartość wskaźnika PERI dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB.....	91
Rysunek 9.6 Wartość wskaźnika PERI dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii osadu czynnego.....	92
Rysunek 9.7 Wartość wskaźnika PERI dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR	93
Rysunek 9.8 Wartość wskaźnika PERI dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR...	94
Rysunek 9.9 Wartość wskaźnika RAC dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB	95
Rysunek 9.10 Wartość wskaźnika RAC dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii OC.....	96
Rysunek 9.11 Wartość wskaźnika RAC dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR...	97
Rysunek 9.12 Wartość wskaźnika RAC dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR .	98
Rysunek 9.13 Wartość wskaźnika ERF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB	99
Rysunek 9.14 Wartość wskaźnika ERF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii OC....	100
Rysunek 9.15 Wartość wskaźnika ERF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR..	100
Rysunek 9.16 Wartość wskaźnika ERF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR	101
Rysunek 9.17 Wartość wskaźnika ICF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB	102
Rysunek 9.18 Wartość wskaźnika ICF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB	103
Rysunek 9.19 Wartość wskaźnika ICF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR...	104
Rysunek 9.20 Wartość wskaźnika ICF dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii MBR .	105
Rysunek 9.21 Wartość wskaźnika ERD dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii ZB ...	106
Rysunek 9.22 Wartość wskaźnika ERD dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii osadu czynnego.....	107
Rysunek 9.23 Wartość wskaźnika ERD dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR .	108
Rysunek 9.24 Wartość wskaźnika ERD dla oczyszczalni ścieków pracujących w technologii SBR .	109
Rysunek 10.1 Przykład grafu sieci Bayesa (opracowanie własne).....	112
Rysunek 10.2 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Cu dla dużej oczyszczalni w technologii OC, przy poborze próbek wiosną	116
Rysunek 10.3 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Cu dla oczyszczalni w technologii MBR.....	117
Rysunek 10.4 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Cd dla średniej oczyszczalni w technologii ZB, przy poborze próbek zimą	118
Rysunek 10.5 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Cd dla małej oczyszczalni w technologii MBR, przy poborze próbek latem	118
Rysunek 10.6 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Pb dla małej oczyszczalni w technologii SBR, przy poborze próbek zimą.....	119
Rysunek 10.7 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Pb dla dużej oczyszczalni w technologii złoża biologicznego, przy poborze próbek latem	120
Rysunek 10.8 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Zn dla dużej oczyszczalni w technologii osadu czynnego, przy poborze próbek zimą.....	121
Rysunek 10.9 Model symulacyjny wartości wskaźnika ERD dla Zn dla małej oczyszczalni MBR, przy poborze próbek latem	121
Rysunek 10.10 Wartość wskaźnika ERD dla osadów ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków Sandomierz, Bodzentyn oraz Mniów	122

SPIS TABEL

Tabela 1.1 Dopuszczalne wartości dla metali ciężkich i związków organicznych w osadach ściekowych przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego [mg/kg s.m.].....	4
Tabela 2.1 Parametry osadów ściekowych uwzględniane przy opracowaniu metody ich przeróbki [47,48,49,50]	12
Tabela 3.1 Sposoby immobilizacji metali ciężkich w gruncie [79,80].....	21
Tabela 3.2 Źródła zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi powodowane działalnością człowieka [131]	30
Tabela 4.1 Zdefiniowana frakcja oraz odpowiadające jej wyodrębnione składniki [141]	38
Tabela 4.2 Porównanie metod do oznaczenia zawartości metali ciężkich w matrycach środowiskowych [137,170-175]	43
Tabela 5.1 Klasyfikacja wskaźnika geokumulacji metali ciężkich w glebie [181,187].....	46
Tabela 5.2 Klasyfikacja kodu oceny ryzyka (RAC) [183,189]	46
Tabela 5.3 Interpretacja wartości wskaźnika potencjalnego ryzyka ekologicznego [182,190].....	48
Tabela 9.1 Tabela niespełnienia kryterium toksyczności metali ciężkich z analizowanych obiektów dla sześciu wskaźników zanieczyszczeń	109