

REEMISJA ZWIĄZKÓW RTĘCI W CZASIE UNIESZKODLIWIANIA OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Beata Janowska¹, Kazimierz Szymański¹

¹ Wydział Inżynierii Lądowej, Środowiska i Geodezji, Politechnika Koszalińska, ul. Śniadeckich 2, 75-453 Koszalin, e-mail: beata.janowska@tu.koszalin.pl

STRESZCZENIE

Metody unieszkodliwiania lub zagospodarowania osadów ściekowych polegają na ich składowaniu, wykorzystaniu rolniczym, produkcji kompostu, biogazu oraz przekształcaniu termicznym. Produkcja osadów ściekowych w roku 2013, uzyskanych z komunalnych oczyszczalni ścieków, wynosiła w Polsce 540,3 tys. Mg (s.m). Na sposób zagospodarowania osadów ściekowych ma wpływ ich jakość. Osady ściekowe, przeznaczone do wykorzystania przyrodniczego powinny spełniać wymogi bezpieczeństwa chemicznego, sanitarnego oraz środowiskowego. Zawartość metali ciężkich, w tym rtęci decyduje o sposobie unieszkodliwiania osadów ściekowych. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące zawartości związków rtęci w kompostowanych osadach ściekowych oraz osadach poddawanych suszeniu i spalaniu. Podczas spalania i suszenia osadów ściekowych powstają lotne związki rtęci, które mogą być emitowane do atmosfery. Frakcjonowanie rtęci w kompostowanych osadach ściekowych wykazało, że rtęć w kompoście występuje głównie we frakcji utleniającej (organicznej) oraz we frakcji rezydualnej, czyli w formach które są trudno dostępne dla środowiska.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, kompost, kompostowanie, termiczne unieszkodliwianie związki rtęci, frakcjonowanie

REEMISSION OF MERCURY COMPOUNDS FROM SEWAGE SLUDGE DISPOSAL

ABSTRACT

The sewage sludge disposal and cultivation methods consist in storage, agricultural use, compost production, biogas production or heat treatment. The sewage sludge production in municipal sewage sludge treatment plants in year 2013 in Poland amounted to 540.3 thousand Mg d.m. The sewage sludge for agricultural or natural use must satisfy chemical, sanitary and environmental safety requirements. The heavy metal content, including the mercury content, determines the sewage sludge disposal method. Mercury has a high chemical activity and biological form compounds with different properties. The properties of the mercury present in sewage sludge or composts, its potential bioavailability depend on its physicochemical forms. Different forms of mercury, which are found in soil and sediments and sewage sludge, may be determined using various techniques sequential extraction. In order to assess the bioavailability the analysis of fractional of mercury in samples of sewage sludge and composts was made. For this purpose the analytical procedure based on a four sequential extraction process was applied. Mercury fractions were classified as exchangeable (EX), base soluble (BS), acids soluble (AS) and oxidizable (OX). This article presents the research results on the mercury compounds contents in sewage sludge subjected to drying process, combustion and in composted sewage sludge. During drying and combustion process of the sewage sludge, mercury transforms into volatile forms that could be emitted into the atmosphere. The mercury fractionation in composted sewage sludge proved that mercury in compost occurs mainly in an organic fraction and in a residual fraction that are scarce in the environment.

Keywords: sewage sludge, compost, composting process, thermal disposal, mercury compounds, fractionation

WPROWADZENIE

Rtęć jest pierwiastkiem stanowiącym jedno z najgroźniejszych zanieczyszczeń środowiska. Pierwiastek ten charakteryzuje się wysoką aktywnością chemiczną i biologiczną, tworząc związki o zróżnicowanych właściwościach. Biogeochemiczny obieg rtęci zależy nie tylko od jej stężenia, ale przede wszystkim od form występowania. Rtęć może występować w przyrodzie w postaci lotnych związków – alkilopochodnych (metylortęć, etylortęć) lub w formie pierwiastkowej (Hg^0). A także w formie łatwo rozpuszczalnej w wodzie np. tworząc związki kompleksowe, gdzie ligandami mogą być chlorki lub może tworzyć trudno rozpuszczalne kompleksy organiczne. Rtęć wykazuje silne powinowactwo do związków zawierających siarkę i chlor oraz do związków organicznych i substancji organicznej [Hutchison, Atwood 2003; Kabata-Pendias, Pendias 1999; Sahuquillo i in. 2003]. Właściwości rtęci występującej w osadach ściekowych lub kompostach, jej potencjalna biodostępność oraz remobilizacja, zależą od jej form fizykochemicznych. Poszczególne postacie rtęci, występujące w glebie i osadach dennych czy ściekowych, można oznaczyć przy pomocy różnych technik ekstrakcji sekwencyjnej. Stosowanie tych technik pozwala na określenie mocy wiązania i rozróżnienie form rtęci: rtęć pierwiastkową Hg^0 , występującą w postaci siarczków rtęci II, tworzącą połączenia z materią organiczną oraz występującą w postaci związków trudno rozpuszczalnych. W literaturze można spotkać wiele procedur analitycznych, prowadzących do rozróżnienia poszczególnych form rtęci. W większości zostały one opracowane dla próbek glebowych i osadów dennych [Han i in. 2006; Issaro 2009].

Według raportów UNEP/AMAP (2013) roczna emisja rtęci ze źródeł antropogenicznych wynosiła w 2010 r. ok. 1960 Mg [AMAP/UNEP 2013]. Spalanie węgla, ropy naftowej, odpadów oraz kopalnie (szczególnie kopalnie złota), cementownie i otrzymywanie metali nieżelaznych, wpływają na wzrost emisji rtęci [AMAP/UNEP 2013; Chen i in. 2016]. Według raportu UNEP, ilość rtęci emitowanej do atmosfery w wyniku działalności starych kopalni oraz miejsc unieszkodliwiania odpadów wynosi 8–33 Mg rocznie. Termiczne metody unieszkodliwiania odpadów stanowią jedno z antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń środowiska związkami rtęci [AMAP/UNEP 2013; Mukherjee i in. 2004]. W raportach UNEP/AMAP (2013) nie została

uwzględniona ilość emisji rtęci, która powstaje w wyniku spalania i suszenia osadów ściekowych [AMAP/UNEP 2013].

Roczna produkcja osadów ściekowych w 2013 roku, uzyskanych z komunalnych oczyszczalni ścieków, wynosiła w Polsce 540,3 tys. Mg s. m. (dane GUS – Rocznik Statystyczny 2014 Ochrona Środowiska). Zwiększająca się, z roku na rok, ilość ścieków determinuje wzrost masy produkowanych osadów ściekowych. Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 roku, określającym warunki dopuszczania do składowania odpadów na składowisku, osady ściekowe nie będą spełniały zatwierdzonych kryteriów [Pająk 2014]. Według danych GUS za rok 2013, na składowiska odpadów skierowano 5,8% wyprodukowanych osadów ściekowych, co stanowi 31,4 tys. Mg s. m. Ilość osadów, zmagazynowanych na terenie oczyszczalni ścieków, wynosiła 219,8 tys. Mg s. m.

Jednym z celów Krajowego Planu Gospodarki Odpadami jest zwiększenie ilości komunalnych osadów ściekowych, przetwarzanych przed wprowadzeniem do środowiska oraz przekształcanych termicznie. W 2013 roku 13,5% osadów (72,9 tys. Mg s. m.) poddano termicznym metodom unieszkodliwiania. Do rolniczego wykorzystania i rekultywacji terenów przeznaczono ok. 25% wytworzonych w ciągu roku osadów.

Osad ściekowy zawiera zazwyczaj od 1 do 4 $mg \cdot kg^{-1}$ s. m. rtęci, która występuje w nim w postaci różnych związków [Mukherjee i in. 2004]. Ze względu na niską temperaturę wrzenia związków rtęci, podczas spalania osadów ściekowych następuje ich przechodzenie z fazy stałej do fazy gazowej. W wyższych temperaturach (powyżej 700 °C) związki rtęci, występujące w postaci gazowej, ulegają rozkładowi do rtęci elementarnej (Hg^0) [Werther, Ogada 1999]. Rtęć elementarna nie rozpuszcza się w wodzie i w przeciwieństwie do innych metali ciężkich, nie jest usuwana z popiołu i podczas procesu oczyszczania spalin. Jednak w wyniku ochładzania spalin, możliwa jest reakcja metalicznej rtęci z innymi składnikami gazu spalinowego, prowadząca do powstania innych form tego pierwiastka [Mukherjee i in. 2004; Werther, Ogada 1999].

Potencjalne korzyści płynące ze stosowania termicznych metod zagospodarowania osadów ściekowych polegają na redukcji objętości i masy tych odpadów, niszczenia toksycznych związków organicznych oraz na odzysku energii

[Pająk 2014; Bień 2012; Samolada, Zabaniotou 2014]. Najbardziej efektywne technologie, pozwalające na wykorzystanie wszystkich walorów osadów ściekowych, oparte są na beztlenowej stabilizacji, spalaniu, pirolizie oraz zgazowywaniu i mokrym utlenianiu. Termiczne metody zagospodarowania osadów ściekowych stanowią obiecującą alternatywę dla składowania ich na składowiskach komunalnych.

Kompostowanie odpadów organicznych jest procesem biologicznego utleniania, obejmującym mineralizację i częściową humifikację materii organicznej, co prowadzi do stabilnego produktu końcowego, wolnego od patogenów, fitotoksyczności i określonych właściwości huminowych. W trakcie pierwszego etapu procesu, proste związki organiczne ulegają mineralizacji i są metabolizowane przez mikroorganizmy, a produktami tych przemian są ditlenek węgla, amoniak, woda, kwasy organiczne i ciepło [Bernal i in. 2009]. W wyniku biochemicznych przemian, zachodzących pod wpływem mikroorganizmów, biomasa przeznaczona do kompostowania ulega przemianom w stabilny produkt, mający cechy próchnicy. Kompostowaniu może ulegać materiał charakteryzujący się odpowiednim ilorazem C:N, wynoszącym od 25:1 do 35:1 [Jędrzak 2007; Beranal i in. 2009].

W celu określenia, w jakim stopniu, stosowane metody unieszkodliwiania osadów ściekowych, wpływają na stopień emisji rtęci, porównano zawartość tego pierwiastka w próbkach osadów ściekowych poddanych kompostowaniu i termicznemu przekształcaniu.

METODYKA BADAŃ

Do badań wykorzystano próbki osadów ściekowych, pobranych z dwóch oczyszczalni ścieków (Os1 i Os2). Osad Os1 pobierany był z poletka osadowego, z oczyszczalni ścieków o wydajności 15 000 RLM. Osady ściekowe były składowane na poletkach osadowych około 1 roku. Projektowana przepustowość hydrauliczna tego obiektu wynosiła 6500 m³/d. Ilość dopływających ścieków w okresie zimowym kształtowała się na poziomie 1500 m³/d, a latem do 6000 m³/d. Była to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna na stałym złożu, wybudowana i oddana do eksploatacji na początku lat 90-tych ubiegłego wieku. Układ mechaniczny składał się z kraty ręcznej, dwukomorowego piaskownika o przekroju tra-

pezowym. W skład układu biologicznego wchodziło złożo stałe ze zraszaczem. Część osadowa oczyszczalni składała się z osadnika wtórnego ze zgarniaczem osadu, otwartych komór osadowych, w których następowało zagęszczanie osadu oraz poletek osadowych. Oczyszczalnia została zamknięta w 2015 roku. Na jej miejscu powstała podczyszczalnia ścieków. Ścieki po oczyszczeniu mechanicznym są kierowane do kolektora ściekowego i transportowane do oczyszczalni o wydajności 100 000 RLM.

Osad Os2 pochodził z oczyszczalni ścieków przeznaczonej dla aglomeracji 100 000 RLM, której projektowana przepustowość określona została na poziomie 40 000 m³/d. Ilość dopływających ścieków wynosi 20 500 m³/d. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, z chemicznym usuwaniem związków fosforu. Do badań wykorzystano mechanicznie odwodniony osad – Os2. Próbkę osadów ściekowych, przeznaczonych do termicznej obróbki, pobrano jesienią i wiosną.

Powietrznie suche próbki badanych osadów ściekowych poddano suszeniu w temperaturze 83°C, 120°C i 150°C oraz spalaniu w temp. 550°C. Zgodnie z metodyką, opisaną w pracy Renneberga i Dudas'a [Renneberg, Dudas 2001], wyznaczono zawartość rtęci elementarnej Hg⁰, jako różnicę między zawartością rtęci całkowitej w próbce powietrznie suchej i stężeniem oznaczonym w próbce wysuszonej w temperaturze 83°C. Zawartość rtęci w tych próbkach oznaczono przy pomocy analizatora rtęci LECO AMA 254.

Osady ściekowe poddane zostały kompostowaniu. Kompostowanie przeprowadzono w bioreaktorach statycznych o pojemności 60 dm³, z wymuszonym napowietrzaniem. Podczas trwania procesu kontrolowano ilość dostarczanego do bioreaktora powietrza oraz temperaturę biomasy poddanej kompostowaniu [Sidełko 2005]. Wsad do bioreaktora wynosił ok. 50 dm³. W pierwszej fazie kompostowania, ilość dostarczanego do bioreaktorów powietrza wynosiła 45 dm³ kg⁻¹ h⁻¹ [Sidełko 2005; Siebielska 2013]. Intensywne napowietrzanie prowadzono w ciągu pierwszych trzech tygodni trwania procesu.

Przeprowadzono dwa cykle kompostowania CI dla osadu Os1 oraz CII dla osadu Os2. W każdym z tych cykli przeprowadzono po dwa równoległe etapy kompostowania. Materiał przeznaczony do kompostowania stanowiła mieszanina osadów ściekowych z dodatkiem materiału strukturalnego, jakim były wióry drewniane. Stosunek wagi osadu ściekowego do materiału strukturalnego

wynosił 2:1 – w pierwszym cyklu kompostowania oraz 3:1 w cyklu II. Aby zapewnić równomierne rozprowadzenie powietrza w całej objętości, do kompostowanej biomasy dodano pierścienie polipropylenowe. Stosunek wagowy osadu ściekowego do pierścieni propylenowych wynosił 10:1. Każdy cykl kompostowania trwał 182 dni.

W próbkach osadów ściekowych i kompostach, pobranych w 182. dobie procesu wykonano oznaczenia następujących parametrów fizyko-chemicznych: wilgotność (PN-EN 12880:2004), zawartość substancji organicznej jako straty po prażeniu (PN-EN 12879:2004), pH (PN-EN 12176:2004). Zawartość fosforu ogólnego oznaczono spektrofotometrycznie – metodą molibdenianowo – wanadową. Stężenie całkowitego węgla organicznego (TOC) oraz zawartość azotu ogólnego wykonano techniką analizy elementarnej, przy użyciu makroanalizatora elementarnego Vario Max CN. Całkowitą zawartość rtęci oznaczono przy pomocy spektrofotometru dedykowanego oznaczaniu rtęci LECO AMA-245. Próbkę nie wymagały wstępnej mineralizacji.

Frakcjonowanie rtęci, w próbkach badanego materiału, wykonano wykorzystując schemat ekstrakcji sekwencyjnej, przedstawionej w pracy Ram'a i współpracowników [Ram i in. 2007]. Autorzy rekomendują tę metodę, jako wysoko powtarzalną, a zastosowane ekstrahenty i warunki ekstrakcji zapobiegają stratom rtęci.

Oznaczono zawartość związków rtęci w czterech frakcjach: jonowymiennej (FI), rozpuszczalnej w zasadach (FII), rozpuszczalnej w kwasach (FIII) oraz utleniającej (FIV). Metodą pośrednią określono również zawartość związków rtęci, w stałej pozostałości po ostatnim etapie ekstrakcji (FV), na podstawie różnicy między stężeniem rtęci całkowitej (HgT) i sumy czterech frakcji: $FV = HgT - FI - FII - FIII - FIV$.

Powietrznie suchą, zmieloną i przesianą (0,75 mm) próbkę kompostów, pobranych z bioreaktora w 182. dobie procesu, o masie 1 g poddano ekstrakcji sekwencyjnej. Schemat postępowania analitycznego przedstawiono w tabeli 1. Po każdym etapie ekstrakcji, próbki zostały odwirowane (wirówka MPW-350) przez 10 min. (5000 obr./min), następnie przemyte 5 cm³ wody dejonizowanej i powtórnie odwirowane. Oba eluaty zostały połączone i w tak przygotowanych ekstraktach oznaczano zawartość rtęci (analizator rtęci LECO AMA-254). Dla każdej badanej próbki wykonano 3 równoległe oznaczenia.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Osady poddane termicznej obróbce

W tabeli 2 przedstawiono podstawowe parametry fizykochemiczne badanych osadów ściekowych. Osady ściekowe z małej oczyszczalni ścieków charakteryzowały się większymi stężeniami rtęci całkowitej niż osady z drugiej oczyszczalni. W próbkach osadów pobieranych jesienią, zawartość substancji organicznej była mniejsza niż w próbkach przeznaczonych do badań wiosną (tab. 2). Próbkę osadu ściekowego Os1_ różniła się od pozostałych większą zawartością wody.

Zawartość rtęci elementarnej w osadach ściekowych pobranych wiosną była większa niż w próbkach pobranych jesienią (tab. 2). Udział procentowy rtęci elementarnej w badanych osadach ściekowych stanowił od 2,27% do 10,95% całkowitej zawartości tego pierwiastka.

W osadach Os2, suszonych w temperaturze 120 °C, stężenie rtęci całkowitej było o ok. 10% mniejsze niż w próbkach powietrznie suchych. Natomiast w próbkach Os1 zanotowano

Tabela 1. Schemat postępowania analitycznego [Ram i in. 2007]

Table 1. Analytical procedure scheme [Ram i in. 2007]

Etap	Fracja	Ekstrahent	Warunki ekstrakcji	
			temperatura	czas
FI	jonowymienna	15 cm ³ 10% KCl	20 °C	1 h
FII	rozpuszczalna w zasadach (HA i FA)	10 cm ³ 0,1M NaOH	20 °C	30 h
FIII	rozpuszczalna w kwasach (tlenki Fe/Mn)	10 cm ³ 1,0M HCl	20 °C	6 h
FIV	utleniająca (związki organiczne i siarczki)	7 cm ³ 30% H ₂ O ₂ (pH=2) + 2 cm ³ 0,02M HNO ₃	50 °C	5 h
		4 cm ³ 2,0M NH ₄ Cl w 20% HNO ₃ następnie uzupełniono wodą do 25 cm ³	20 °C	1 h

Tabela 2. Parametry fizykochemiczne osadów przeznaczonych do termicznego unieszkodliwiania**Table 2.** Chemical and physical parameters of sewage sludge destined for thermal treatment

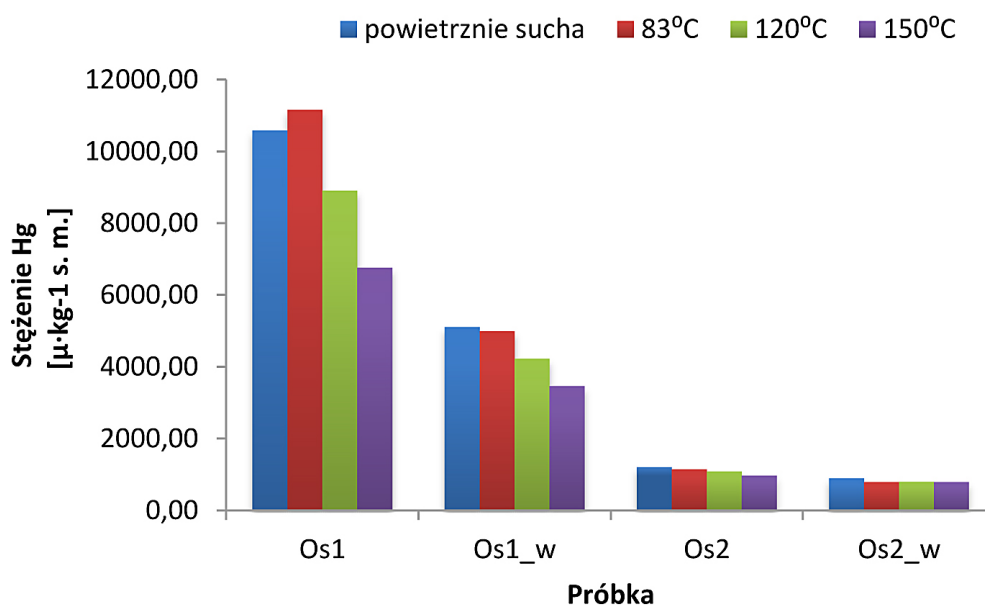
Próbka	Pora roku	Zawartość wody [% s. m.]	Substancja organiczna [% s. m.]	pH	Stężenie HgT [mg·kg ⁻¹ s. m.]	Stężenie Hg ⁰ [μg·kg ⁻¹ s. m.]
Os1	jesień	78,1	68,0	6,6	10,587	<0,03
Os1_w	wiosna	88,6	72,8	6,5	5,109	115,9
Os2	jesień	78,0	60,8	7,3	1,209	62,4
Os2_w	wiosna	77,9	68,5	8,2	0,895	98,0

straty rtęci wynoszące od 15,83% do 17,32%. Wzrost temperatury suszenia do 150°C, spowodował zmniejszenie stężenia Hg o 11,41% do 19,68% – osad Os2, a w osadzie Os1 – o 32,24% do 36,09% w stosunku do zawartości w próbkach powietrznie suchych. W próbkach poddanych spalaniu, zawartość oznaczanego analitu nie przekraczała 0,43 μg·kg⁻¹ s. m. W temperaturze 550 °C następuje desorpcja związków rtęci obecnych w stałych matrycach próbek [Coufalik i in. 2014; Rumayor i in. 2013]. Spalanie osadów ściekowych w tej temperaturze prowadzi do uwolnienia związków rtęci. Zmiany zawartości rtęci całkowitej, w zależności od temperatury suszenia, zostały przedstawione na rysunku 1.

W wyniku działalności oczyszczalni o wydajności 15 000 RLM (Os1), w 2013r. wyprodukowano 95 Mg s. m. osadów. Natomiast ilość osadów, wytworzonych w oczyszczalni o wydajności 100 000 RLM (Os2) w ciągu roku wynosiła 17 tys. Mg o uwodnieniu 75%. Osady, z tej oczyszczalni, po wstępnym odwodnieniu na de-

hydratorach elektroosmotycznych, poddawane są procesowi suszenia w temperaturze ok. 150 °C. Rocznie otrzymuje się ok. 2500 Mg wysuszonej masy zawierającej 10% wody. Powietrze odlotowe z suszarni jest kierowane na system płuczek i biofiltrów.

Na podstawie uzyskanych danych obliczono emisję rtęci, która może być generowana w wyniku spalania i suszenia badanych osadów ściekowych. Oczyszczalnia o wydajności 100 000 RLM produkuje rocznie 4250 Mg s. m. osadów, w których stężenie rtęci wynosi 1,21 mg·kg⁻¹ s. m. W wyniku termicznego przekształcenia (spalania) tej ilości odpadów powstanie ok. 5,14 kg/rok rtęci. Natomiast podczas suszenia, w temperaturze 150 °C, z tej ilości odpadów powstanie ok. 0,77 kg/rok Hg. Wskutek spalania 95 Mg s.m. osadów, generowanych rocznie na oczyszczalni 15 000 RLM (zawierających 10,6 mg·kg⁻¹ s.m. Hg), może powstać ok. 1,00 kg/rok Hg. Natomiast suszenie tych osadów w temp. 150 °C prowadzi do powstania ok. 0,34 kg/rok Hg.

**Rys. 1.** Zmiany zawartości rtęci całkowitej w próbkach osadów ściekowych suszonych różnych temperaturach**Fig. 1.** Changes of the total mercury content in sewage sludge samples dried in different temperatures

KOMPOSTOWANIE OSADÓW

Wyniki badań próbek osadów ściekowych poddanych kompostowaniu i kompostów otrzymanych po 182. dobach trwania procesu umieszczono w tabeli 3. Osady ściekowe, pobierane z oczyszczalni o wydajności 15 000 RLM – Os1 i komposty CI, charakteryzowały się większą zawartością substancji organicznej i stężeniem całkowitego węgla organicznego oraz mniejszą koncentracją azotu ogólnego niż osady ściekowe Os2 i komposty CII z drugiej oczyszczalni. Całkowita zawartość rtęci w osadach Os1 wynosiła 13,065 mg·kg⁻¹ s. m. Natomiast w osadzie Os2 stężenie HgT było ok. 10-krotnie mniejsze i było równe 1,430 mg·kg⁻¹ s. m. (tab. 3).

Ze względu na zawartość rtęci, komposty otrzymane w pierwszym cyklu kompostowania, nie mogą być stosowane jako nawozy organiczne. Stężenie Hg w tych próbkach wynosiło 10,843 mg·kg⁻¹ s. m. (tab. 3). Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 roku w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (DZ. U. Nr 119 poz. 765), zawartość rtęci w nawozach organicznych, wspomagających uprawę roślin nie może przekraczać 2 mg·kg⁻¹ s.m. Natomiast komposty z drugiego cyklu spełniały wymagania określone w tym Rozporządzeniu (1,267 mg·kg⁻¹ s.m.) (tab. 3).

W tabeli 3 przedstawiono wyniki frakcjonowania rtęci w próbkach badanego materiału. Największe stężenia rtęci, we wszystkich próbkach, zanotowano we frakcji utleniającej, a najniższe we frakcji jonowymiennej. Osady ściekowe, prze-

znaczone do kompostowania, różniły się między sobą średnimi wartościami udziałów procentowych Hg w poszczególnych frakcjach.

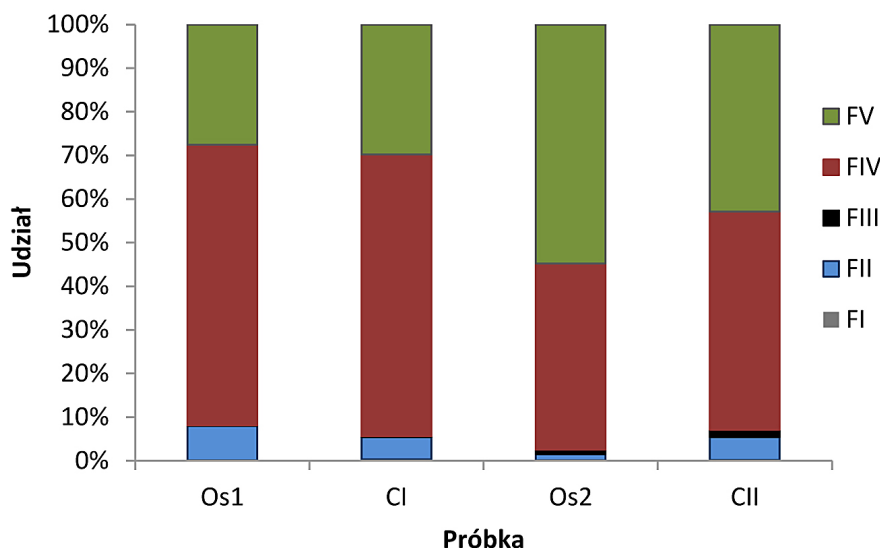
W osadzie ściekowy Os1, formy rtęci związane z substancją organiczną i siarczkami stanowiły 64,3% całkowitej zawartości Hg, rozpuszczalne w zasadach 7,8%, a obecne we frakcji V – 27,6%. Średnia wartość udziałów procentowych form rtęci, w poszczególnych frakcjach w cyklu II, wynosiła odpowiednio: FIV – 42,7%, FV – 54,8% i FII – 1,4%. W próbkach osadów, stanowiących wsad do bioreaktora, związki rtęci rozpuszczalne w kwasach stanowiły średnio 0,20% w cyklu I oraz 1,1% – CII całkowitej zawartości Hg. Jonowymienne i rozpuszczalne w wodzie formy badanego metalu praktycznie nie były obecne (0,13% – CI; 0,10% – CII).

Dystrybucja związków rtęci, w próbkach kompostów, w poszczególnych frakcjach, kształtowała się na podobnym poziomie jak w próbkach osadów ściekowych. Udział procentowy związków rtęci rozpuszczalnych w zasadach (5,14%) w próbkach, pobranych z bioreaktora w 182. dobie w pierwszym cyklu, był mniejszy niż w osadzie ściekowym. Natomiast zanotowano większą zawartość badanego pierwiastka we frakcji rezydualnej – 29,80%. próbki kompostów w drugim cyklu charakteryzowały się większą wartością średnich udziałów procentowych we frakcji rozpuszczalnej w zasadach (5,27%) i we frakcji utleniającej (49,96%) niż próbki osadów ściekowych Os2. Dystrybucję związków rtęci w osadach ściekowych i kompostach otrzymanych po 182. dobie kompostowania przedstawiono na rysunku 2.

Tabela 3. Parametry fizykochemiczne osadów przeznaczonych do kompostowania i kompostów

Table 3. Physical and chemical parameters of sewage sludge and compost

Parametr	Jednostka	Os1	Os2	CI – K182	CII - K182
Wilgotność	%	78	78	75,5	60,4
Substancja organiczna	%	68	60,8	71	59,2
pH	-	6,58	7,28	6,96	6,91
TOC	% s. m.	35,62	31,55	33,9	28,26
N-og	% s. m.	2,97	4,58	2,23	3,15
P-og	P % s. m.	0,18	0,25	0,22	0,26
C:N	-	13,3	6,9	15,9	9
HgT	mg·kg ⁻¹ s. m.	13,065±1,597	1,430±0,260	10,843±0,423	1,267±0,097
FI	mg·kg ⁻¹ s. m.	0,025±0,002	0,002±0,001	0,033±0,002	0,004±0,001
FII	mg·kg ⁻¹ s. m.	1,024 ±0,107	0,020±0,001	0,0556±0,045	0,066±0,009
FIII	mg·kg ⁻¹ s. m.	0,026±0,002	0,015±0,001	0,022 ±0,001	0,023±0,001
FIV	mg·kg ⁻¹ s. m.	8,396±0,379	0,605±0,051	6,992±0,159	0,633±0,032
Mf	-	8,17	2,57	5,66	7,15



Rys. 2. Udział procentowy rtęci w poszczególnych frakcjach osadu ściekowego i kompostu
Fig. 2. Percentage of mercury in the particular fractions of sewage sludge and compost

Mobilność pierwiastków jest definiowana jako zdolność do przechodzenia z fazy stałej próbki, z którą dana postać pierwiastka jest słabo związana i w warunkach naturalnych może zostać uwolniona [Boszke 2009; Zhu i in. 2014]. Do określenia biodostępności i mobilności metali w próbkach środowiskowych służy współczynnik mobilności M_f , obliczany według następującego wzoru [Zhu i in. 2014]:

$$M_f = \frac{FI + FII + FIII}{FI + FII + FIII + FIV + FV} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: FI , FII , $FIII$, FIV i FV oznacza stężenie badanego pierwiastka w danym etapie ekstrakcji sekwencyjnej.

Za frakcje mobilne uznano frakcję jonowymienną, rozpuszczalną w zasadach oraz rozpuszczalną w kwasach. We frakcji rozpuszczalnej w zasadach, oprócz kwasów humusowych, powstających w fazie dojrzewania kompostu, mogą być obecne mobilne związki rtęcioorganiczne. Rtęć z kwasami humusowymi i fulwowymi tworzy stabilne związki kompleksowe, które jednak mogą ulegać rozkładowi, co może prowadzić do uwolnienia rtęci do środowiska [Lomonte i in. 2010; Shoham-Frider i in. 2007]. Frakcję rozpuszczalną w kwasach operacyjnie definiuje się jako „reaktywne związki rtęci” lub „biodostępną rtęć nieorganiczną”. Rtęć może tworzyć wiązania z monosiarczkami żelaza, wodorotlenkami żelaza i manganu oraz z węglanami [Boszke i in. 2005]. W wyniku ekstrakcji 1 M HCl może zachodzić rozpuszczanie węglanów oraz powstawanie

chlorku rtęci (II), który jest związkiem łatwo rozpuszczalnym [Ram i in. 2007].

Wartości wyznaczonych współczynników mobilności w próbkach osadów ściekowych wynosiły odpowiednio: Os1 – 8,17; Os2 – 2,57. Natomiast w próbkach kompostów, pobranych z bioreaktora w 182. dobie, M_f kształtował się na poziomie 5,66 – dla CII i 7,15 – CIII. W trakcie kompostowania osadu Os1 (oczyszczalnia 15 000 RLM) związki rtęci ulegały transformacji w formy trudno dostępne dla środowiska o czym świadczy obniżenie wartości współczynnika M_f . Natomiast w drugim cyklu kompostowania, otrzymane komposty charakteryzowały się wyższą wartością M_f niż osady Os2.

PODSUMOWANIE

Związki rtęci obecne w biomase przeznaczanej do kompostowania i w kompoście, są mało mobilne i trudno dostępne dla środowiska, o czym świadczą wyznaczone wartości współczynników mobilności. Skład chemiczny osadów ściekowych i technologia oczyszczania ścieków ma wpływ na dystrybucję rtęci w poszczególnych frakcjach. Podczas procesu kompostowania związki rtęci mogą przejść w formy mobilne w wyniku rozkładu substancji organicznej ale jednocześnie mogą zostać powtórnie związane przez tworzące się substancje humusowe. Związki organiczne, powstające w wyniku rozkładu celulozy, lignin i hemicelulozy, ulegają resyntezie

do substancji humusowych. Te przemiany stają się dominujące w końcowej fazie kompostowania [Zbytniewski, Buszewski 2005]. Powstające kwasy huminowe i fulwowe, mają zdolność kompleksowania jonów rtęci, ze względu na obecność grup karbonylowych, hydroksylowych oraz tiolowych [Zbytniewski, Buszewski 2005; Zhang i in. 2009].

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że metoda biologicznego unieszkodliwiania osadów ściekowych w warunkach tlenowych, prowadzi do powstania związków rtęci, które są niedostępne dla środowiska.

W wyniku suszenia i spalania osadów ściekowych, następuje termiczny rozkład związków rtęci i przekształcenia ich w formy lotne. Takaoka i in., biorąc pod uwagę całkowitą ilość spalanych w Japonii osadów ściekowych oszacowali wartość emisji rtęci, której wyniosła od 0,49 do 1,31 Mg/rok. Stanowi to od 2% do 6% całkowitej emisji Hg [Takaoka i in. 2012]. Konieczne jest zatem, monitorowanie powietrza odlotowego z suszarni osadów oraz gazów spalinowych [Balogh, Nollet 2008; Zhou i in. 2015].

LITERATURA

1. AMAP/UNEP 2013. Technical background report for the global mercury assessment 2013, Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland [online]. Dostępny w Internecie:
2. <http://www.amap.no/documents/doc/technical-background-report-for-the-global-mercury-assessment-2013/848>
3. Balogh S.J., Nollet Y.H. 2008. Mercury mass balance at a wastewater treatment plant employing sludge incineration with offgas mercury control. *Science of The Total Environment*, 389, 125–131.
4. Bernal M.P., Albuquerque J.A., Moral R. 2009. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. *Bioresource. Technology*, 100, 5444–5453.
5. Bień J.D. 2012. Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(4), 439–449.
6. Boszke L. 2009. Kierunki badań i możliwości analityczne w technice fluorescencyjnej spektroskopii atomowej dla oznaczeń rtęci w próbkach środowiskowych. *Wiadomości Chemiczne*, 63(7–8), 538–573.
7. Chen X., Ji H., Yang W., Zhu B., Ding H. 2016. Speciation and distribution of mercury in soils around goldmines located upstream of Miyun Reservoir, Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 163, 1–9.
8. Coufalík P., Zvěřina O., Komárek J. 2014. Determination of mercury species using thermal desorption analysis in AAS. *Chemical Papers*, 68(4), 427–434.
9. Han F.X., Su Y., Monts D.L., Waggoner C.A., Plodinec M.J. 2006. Binding, distribution, and plant uptake of mercury in a soil from Oak Ridge, Tennessee, USA. *Science of The Total Environment*, 368, 753–768.
10. Hutchison A.R., Atwood D.A. 2003. Mercury pollution and remediation: the chemist's response to a global crisis. *Journal of Chemical Crystallography*, 33(8), 631–645.
11. Issaro N., Ghanem C. Abi, Bermond A. 2009. Fractionation studies of mercury in soil and sediments: A review of the chemical reagents used for mercury extraction. *Analytica Chimica Acta*, 631, 1–12.
12. Jędrzak A. 2007. Biologiczne przetwarzanie osadów. Warszawa. PWN, ss. 468.
13. Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa. PWN, ss. 398.
14. Lomonte C., Fritsche J., Bramanti E., Doronila A., Gregory D., Baker A.J.M., Kolev S.D. 2010. Assessment of the pollution potential of mercury contaminated biosolids. *Environmental Chemistry*, 7, 146–152.
15. Mukherjee A. B., Zevenhoven R., Brodersen J., Hylander L.D., Bhattacharya P. 2004. Mercury in waste in the European Union: sources, disposal methods and risks. *Resources, Conservation Recycling*, 42, 155–182.
16. Pająk T. 2014. Termiczne przekształcanie osadów ściekowych wobec wyzwań roku 2016. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 17(3), 363–376.
17. Ram A., Borole D.V., Rokade M.A., Zingde M.D. 2009. Diagenesis and bioavailability of mercury in the contaminated sediments of Ulhas Estuary, India. *Marine Pollution Bulletin*, 58, 1685–1693.
18. Renneberg A.J., Dudas M.J. 2001. Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in Mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. *Chemosphere*, 45, 1103–1109.
19. Rumayor M., Diaz-Somoano M., Lopez-Anton M.A., Martinez-Tarazona M.R. 2013. Mercury compounds characterization by thermal desorption. *Talanta*, 114, 318–322.
20. Sahuquillo A., Rauret G., Bianchi M., Rehnert A., Muntau H. 2003. Mercury determination in solid phases from application of the modified BCR-sequential extraction procedure: a valuable tool for assessing its mobility in sediments. *Analytical Bio-*

- analytical Chemistry, 375, 578–583.
21. Samolada M.C., Zabaniotou A.A. 2014. Comparative assessment of municipal sewage sludge incineration, gasification and pyrolysis for a sustainable sludge-to-energy management in Greece. *Waste Management*, 34, 411–420.
 22. Shoham-Frider E., Shelef G., Kress N. 2007. Mercury speciation in sediments at a municipal sewage sludge marine disposal site. *Marine Environmental Research*, 64, 601–615.
 23. Sidelko R. 2005. *Kompostowanie. Optymalizacja procesu i prognoza jakości produktu*. Koszalin. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, ss. 140
 24. Siebielska I. 2013. *Degradacja WWA i PCB w procesach biologicznej przeróbki odpadów biodegradowalnych*. Koszalin. Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, ss. 211.
 25. Takaoka M., Domoto S., Oshita K., Takeda N., Morisawa S. 2012. Mercury emission from sewage sludge incineration in Japan. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 14, 113–119.
 26. Werther J., Ogada T. 1999. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25, 55–116.
 27. Zbytnewski R., Buszewski B. 2005. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: chemical and spectroscopic properties. *Bioresource. Technology*, 96, 471–478.
 28. Zhang J., Dai J., Wang R., Li F., Wang W. 2009. Adsorption and desorption of divalent mercury (Hg^{2+}) on humic acids and fulvic acids extracted from typical soils in China. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335, 194–201.
 29. Zhou J., Wu S., Pan Y., Su Y., Yang L., Zhao J., Lu Y., Xu Y., Oh K., Qian G. 2015. Mercury in municipal solids waste incineration (MSWI) fly ash in China: Chemical speciation and risk assessment. *Fuel*, 158, 619–624.
 30. Zhu N.M, Li Q., Guo X.J., Zhang H., Deng Y. 2014. Sequential extraction of anaerobic digester sludge for the determination of partitioning of heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 102, 18–24.