

**Dr inż. Jarosław Gawdzik**  
**Politechnika Świętokrzyska w Kielcach**  
**Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki**  
**Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska**

*Załącznik 2*

**AUTOREFERAT**

1. Imię i nazwisko: **Jarosław Gawdzik**

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe:

a) 21 września **1990** – *magister inżynier* – Politechnika Krakowska

*Tytuł pracy magisterskiej:* Numeryczna metoda obliczania dezaktywacji katalizatora

*Promotor:* doc. dr inż. Wanda Kramarz

b) 24 października **2001** – *doktor nauk technicznych*, Wydział Budownictwa Lądowego Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach.

*Tytuł rozprawy doktorskiej:* Badania migracji substancji ropopochodnych w ośrodku porowatym w aspekcie zagrożenia wód podziemnych

*Promotor:* dr hab.inż. Maria Żygadło, prof. PŚk.

3. Dotychczasowe zatrudnienie w jednostkach naukowych:

a/ 1 listopada 1990 do 30 września **1991** - *asystent w Zakładzie Chemii Technicznej Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach.*

b/ 14 lutego 1993 do 31 grudnia **2001** - *asystent w Katedrze Technologii Wody i Ścieków Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach.*

c/ od 1 stycznia **2002** – *adiunkt w Katedrze Inżynierii i Ochrony Środowiska Politechniki Świętokrzyskiej w Kielcach.*

4. Praca naukowa

**a/ modelowanie procesów migracji zanieczyszczeń:**

Po uzyskaniu stopnia naukowego doktora kontynuowałem badania nad migracją substancji ropopochodnych w ośrodku porowatym. Rozpoznanie procesów transportu produktów naftowych ma istotne znaczenie w inżynierii środowiska w zastosowaniu do technologii unieszkodliwiania odpadów na składowiskach (przedostanie się odcieków z zawartością substancji ropopochodnych w głąb gruntu), migracji substancji ropopochodnych z typowych obszarów skażeń (stacje CPN, magazyny produktów naftowych, poligony wojskowe) oraz migracji tych substancji wprowadzonych do gruntu w efekcie katastrof drogowych lub kolejowych. Migracja zanieczyszczeń ropopochodnych może odbywać się w różnych stanach skupienia: gazowym, ciekłym i stałym lub jako kombinacja kilku faz. W strefie aeracji (nienasyconej) część produktów naftowych ulega adsorpcji na materiale skalnym, a część infiltrując w głąb często osiąga zwierciadło wody podziemnej. Celem prowadzonych badań

było opracowanie dyfuzyjnego modelu propagacji węglowodorów (zagadnienie początkowo-brzegowe) w układzie piasek – węglowodory i jego weryfikacja w drodze eksperymentu:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \mu_i C_i \quad (1)$$

- $C_i(z, 0) = 0$  dla  $0 < z \leq S$
- $C_i(0, t) = C_{0i} \cdot \exp(-\mu_i \cdot t)$  dla  $t \geq 0$
- $\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0$  dla  $t > 0$  oraz  $z = S$

gdzie:

- $\mu_i$  – stała szybkości zmniejszenia stężenia węglowodorów, [ $s^{-1}$ ]
- $C_i$  – zawartość węglowodoru „i” w matrycy, [ $kg \cdot m^{-3}$ ]
- $C_{0i}$  – początkowa zawartość węglowodoru „i” w matrycy, [ $kg \cdot m^{-3}$ ]
- $D_i$  – zastępczy współczynnik dyfuzji składnika „i” [ $m^2 \cdot s^{-1}$ ]
- $S$  – maksymalna głębokość penetracji gruntu przez węglowodory, [m]
- $t$  – czas, [s]
- $z$  – zmienna niezależna migracji węglowodorów w kierunku pionowym, [m]

Zagadnienie brzegowe (1) wykorzystałem przy opisie transportu węglowodorów ropopochodnych w strefie aeracji. Model poddałem weryfikacji na stanowisku badawczym w warunkach symulujących naturalny ośrodek gruntowy.

Jestem współautorem trzech prac z listy JCR, które powstały w następstwie badań stanowiących kontynuację mojej pracy doktorskiej:

1. Żygadło M., Gawdzik J.: **Modelling the transport of petroleum products by soil filter method**, Polish Journal of Environmental Studies vol. 19, No 4, 841-847, 2010.
2. Żygadło M., Gawdzik J.: **Modelling transport of hydrocarbons in soil-water environment**, Ecological Chemistry and Engineering S vol.17 No.3, 331-343, 2010.
3. Gawdzik B., Gawdzik J.: **Impact of pollution with oil derivatives on the natural environment and methods of their removal**, Ecological Chemistry and Engineering S vol.18 No.3, 345-357, 2011.

#### **b/ mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych w świetle analizy specjacyjnej:**

Określenie mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych wydaje się niezwykle istotne w kontekście rolniczego wykorzystania osadów ściekowych. Osady ściekowe powstające na oczyszczalniach ścieków wykazują wartość glebotwórczą, jak i nawozową. Zawierają w swoim składzie substancje organiczne, przyswajalne dla roślin formy azotu, fosforu, magnezu, wapna i potasu. Ograniczenia w zastosowaniu osadów ściekowych jako nawozu

organicznego wynikają głównie ze złego składu mikrobiologicznego osadów oraz wysokiej zawartości metali ciężkich. Problem osadów ściekowych wiąże się ze skalą ich wytwarzania. W 2012 r. 3191 oczyszczalnie ścieków komunalnych wytworzyły ok. 520 tys. Mg s.m. Źródłem metali ciężkich w tych osadach są ścieki, poddane procesom oczyszczania. Metale ciężkie w ściekach występują w formie zawiesin oraz w postaci rozpuszczonej. Procesy oczyszczania ścieków, w tym proces symultanicznego strącania fosforu oraz procesy strącania chemicznego wapnem, powodują adsorpcję i współstrącanie metali ciężkich w wydzielonych osadach, co skutkuje ich usunięciem ze ścieków. Ponadto procesy bioakumulacji masy przez mikroorganizmy w komorach osadu czynnego oraz proces fermentacji metanowej (utworzenie niemobilnych siarczków metali ciężkich) sprzyjają transferowi metali ciężkich ze ścieków do osadów. Opisane przemiany wpływają na zróżnicowanie form chemicznych metali ciężkich skumulowanych w osadach ściekowych, z których tylko formy mobilne migrują z osadów do środowiska gruntowego.

Do najważniejszych czynników wpływających na przyswajalność metali ciężkich przez rośliny należą: całkowita zawartość metalu w glebie, rodzaj metalu, odczyn gleby, zawartość substancji organicznej i frakcji ilastej. Bioakumulacja metali ciężkich w roślinach rosnących na glebach skażonych metalami jest uzależniona od gatunku roślin oraz zawartości frakcji mobilnych metali w glebie. W analizie gleb należy stosować wielostopniową ekstrakcję metali ciężkich [1-2].

Obowiązujące przepisy prawa w Polsce, limitują maksymalne zawartości metali ciężkich w stosowanych komunalnych osadach ściekowych (Dz. U. Nr 137, poz. 924 z dnia 13 lipca 2010 r.) i dotyczą sumarycznej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, miedzi oraz chromu, po mineralizacji wodą królewską (lub stężonymi kwasami), oznaczonej metodą AAS [3]. Ustawodawca nie wymaga specjacji zawartych w osadach ściekowych metali ciężkich. Aktualne możliwości analityczne umożliwiają jednak ocenę realnego zagrożenia spowodowanego ekspozycją gruntów osadami ściekowymi zawierającymi metale ciężkie, a ich bezpośredni transfer do gruntów dotyczy jedynie form mobilnych.

Do badań wykorzystałem surowe oraz ustabilizowane (tlenowo i beztlenowo) osady ściekowe z oczyszczalni zlokalizowanych w Polsce centralnej, charakteryzujące się różną zawartością mikrozanieczyszczeń. Badane osady poddałem analizie specjacyjnej. Istota analizy specjacyjnej metodą Kersten & Förstner opiera się na chemicznej ekstrakcji zawartych w osadach ściekowych metali ciężkich. W wyniku tego procesu uzyskuje się ekstrakty zawierające metale w formie mobilnej, organicznej, utlenionej, zredukowanej oraz niemobilnej. Schemat pełnej procedury Kersten & Förstner przedstawiono w tabeli 1.

Zastosowane techniki analizy specjacyjnej, umożliwią precyzyjne określenie stężenia form mobilnych metali ciężkich - w stosunku do ich sumarycznej zawartości, wyznaczonej referencyjną metodą badań osadów ściekowych (Dz. U. Nr 137, poz. 924 z dnia 13 lipca 2010 r.)

W wyniku międzylaboratoryjnych badań służących porównaniu różnych procedur ekstrakcji sekwencyjnej stwierdzono, że optymalnym sposobem identyfikacji frakcji metali w próbkach osadów ściekowych jest czterostopniową procedurą opracowaną przez European Community Bureau of Reference, zwana w skrócie - BCR [4-5,7-16]:

- Etap I: ekstrakcja  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - do oznaczenia zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami (frakcja FI - wymienna),
- Etap II: ekstrakcja  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  - do oznaczenia zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja FII - redukowalna),
- Etap III: ekstrakcja  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$  - do oznaczenia zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (frakcja FIII - utlenialna).
- Etap IV: mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) - do oznaczenia zawartości metali związanych z krzemianami (frakcja FIV - rezydualna).

Tabela 1

Schemat ekstrakcji sekwencyjnej używanej do rozdzielnia próbek osadu [5,7]

Frakcja/forma występowania	Wersja rozszerzona Kersten & Forstner (1986)	Wersja Tessiera (1979)	Wersja EC/BCR
Jony wymienne	1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1 mol/l $\text{MgCl}_2$	0,11 mol/l $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Wytrząsać 16h
Metale związane z węglanami	1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONa}$ , pH=5 w/ $\text{CH}_3\text{COOH}$	1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONa}$ , pH=5 w/ $\text{CH}_3\text{COOH}$	
Frakcje łatwo redukowalne (np. tlenki Mn)	0,01 mol/l $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w/ 0,01 mol/l $\text{HNO}_3$	0,04 mol/l $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 25% $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 90 °C	0,1 mol/l $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ o stęż. $\text{HNO}_3$ (pH =2) Wytrząsać 16h
Frakcje średnio redukowalne (np. tlenki Fe)	0,1 mol/l buforu szczawowego pH=3		
Siarczki/ frakcja organiczna	30% $\text{H}_2\text{O}_2$ pH=2/ 0,02 mol/l $\text{HNO}_3$ ekstrakcja za pomocą 1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , 6% $\text{HNO}_3$	30% $\text{H}_2\text{O}_2$ pH=2/ 0,02 mol/l $\text{HNO}_3$ 85°C, 2 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ + 20% $\text{HNO}_3$	8,8 mol/l $\text{H}_2\text{O}_2$ (x2) 85°C; pH=2, 1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Wytrząsać 16h
Frakcja rezydualna	gorący, stężony $\text{HNO}_3$	$\text{HF}/\text{HClO}_4$ lub woda królewska	woda królewska

Za najbardziej mobilne uważa się metale występujące w związkach rozpuszczalnych w wodzie oraz metale związane z węglanami (tabela 1). Metale związane z tlenkami żelaza i manganu są uwalniane do środowiska znacznie wolniej. W określonych warunkach odczynu (pH) oraz potencjału oksydacyjno-redukcyjnego metale związane w FII mogą wykazać znaczną biodostępność. Za metale potencjalnie niemobilne uważa się te, które tworzą trwałe połączenia z materią organiczną lub występują pod postacią siarczków. Za połączenia niedostępne uważa się metale związane z glinokrzemianami [13].

W literaturze można znaleźć liczne prace z zakresu badań nad sekwencyjną ekstrakcją metali ciężkich z gleb, osadów ściekowych i rzecznych (morskich) oraz z kompostów [7-20].

Celem przeprowadzenia jednej serii badań metodą ekstrakcji sekwencyjnej, 4 próbki osadu o masie 0,5 g (~ 2 g) poddałem procedurze BCR. Zastosowanie wyższych naważek osadu jest niecelowe i może prowadzić do interferencji chemicznych.

**Mobilność metali** zdefiniowałem jako ułamek zawartości mobilnych połączeń metali ciężkich w matrycy.

$$WM = 100\% \frac{\sum_{i=1}^2 m_i}{\sum_{i=1}^4 m_i} = 100\%(F_1 + F_2) \quad (2)$$

gdzie:

$m_i$  – masa metalu w  $i$ -tej frakcji

$F_1$  – względna zawartość metali we frakcji wymiennej

$F_2$  – względna zawartość metali we frakcji redukowalnej

**Wskaźnik stabilności metali**  $I_S$  informuje o sile wiązania metali z mineralno-organicznymi składnikami gleb w czasie, jaki upłynął od momentu zanieczyszczenia i może przyjmować wartość w przedziale  $1 \geq I_S > 0$ . Jeżeli metal występuje w formie łatwo rozpuszczalnej i wymiennej, to wartość  $I_S$  jest bliska zero, natomiast w przypadku, gdy  $I_S \approx 1$ , metal dominuje w formach stabilnych, głównie we frakcji rezydualnej [11]. Wartości pośrednie wskazują na zróżnicowany udział metalu zarówno w formach mobilnych, jak i stabilnych.

Wskaźnik  $I_S$  wyraża się wzorem [11]:

$$I_S = \sum_{i=1}^k \frac{i^2 \cdot F_i}{k^2} \quad (3)$$

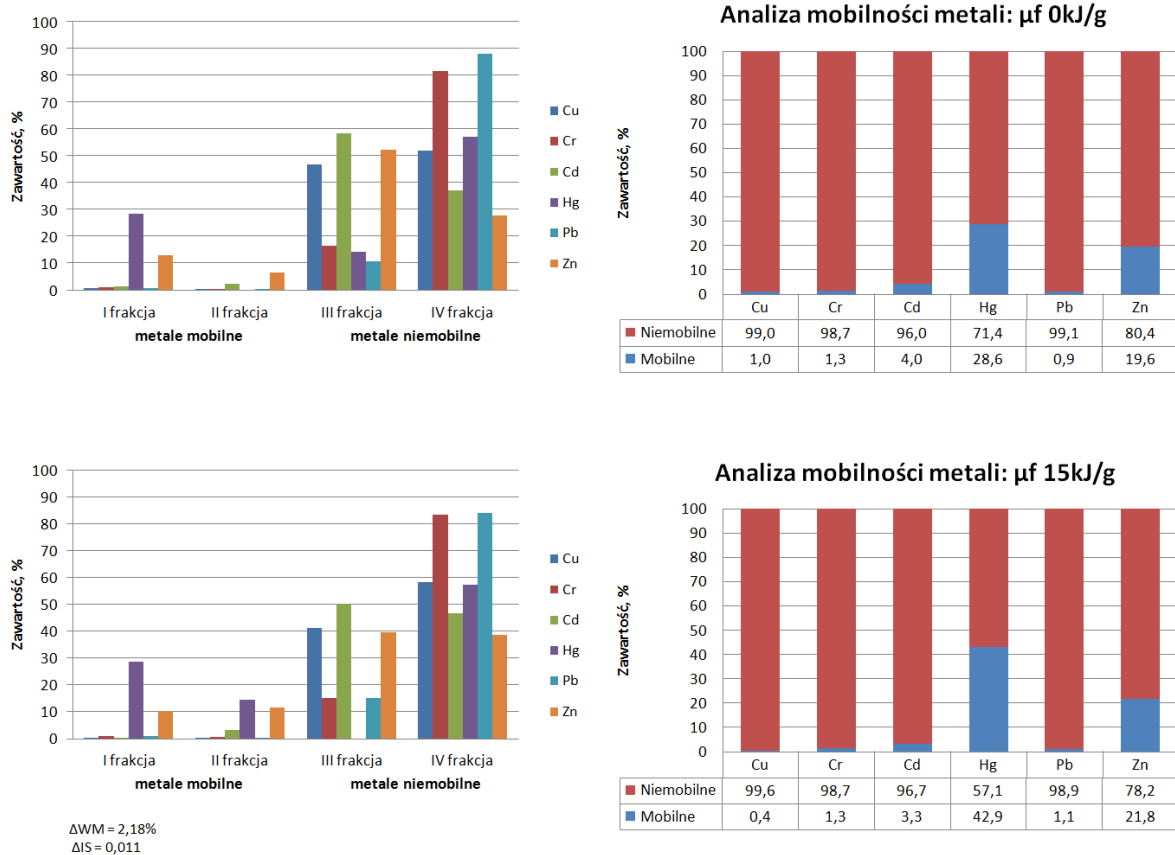
gdzie:

$i$  – oznacza kolejny etap ekstrakcji sekwencyjnej,

$k$  – maksymalna liczba ekstrakcji (w procedurze BCR  $k=4$ ),

$F_i$  – względna zawartość metalu w  $i$ -tej formie chemicznej

W początkowym okresie badań przed rozpoczęciem frakcjonowania próby suszyłem w temperaturze 105°C do stałej masy. W literaturze odnajdziemy niejednoznaczne podejście do tego, jakże ważnego problemu. W mojej ocenie wydaje się jednak właściwym, aby nie modyfikować matrycy termicznie. Powyższy efekt zaobserwowałem, przy próbie oceny wpływu promieniowania mikrofalowego na mobilność metali ciężkich. Zmiana mobilności metali ciężkich (rys.1) ma charakter losowy i nie da się wytłumaczyć wpływem dawki promieniowania mikrofalowego [17]

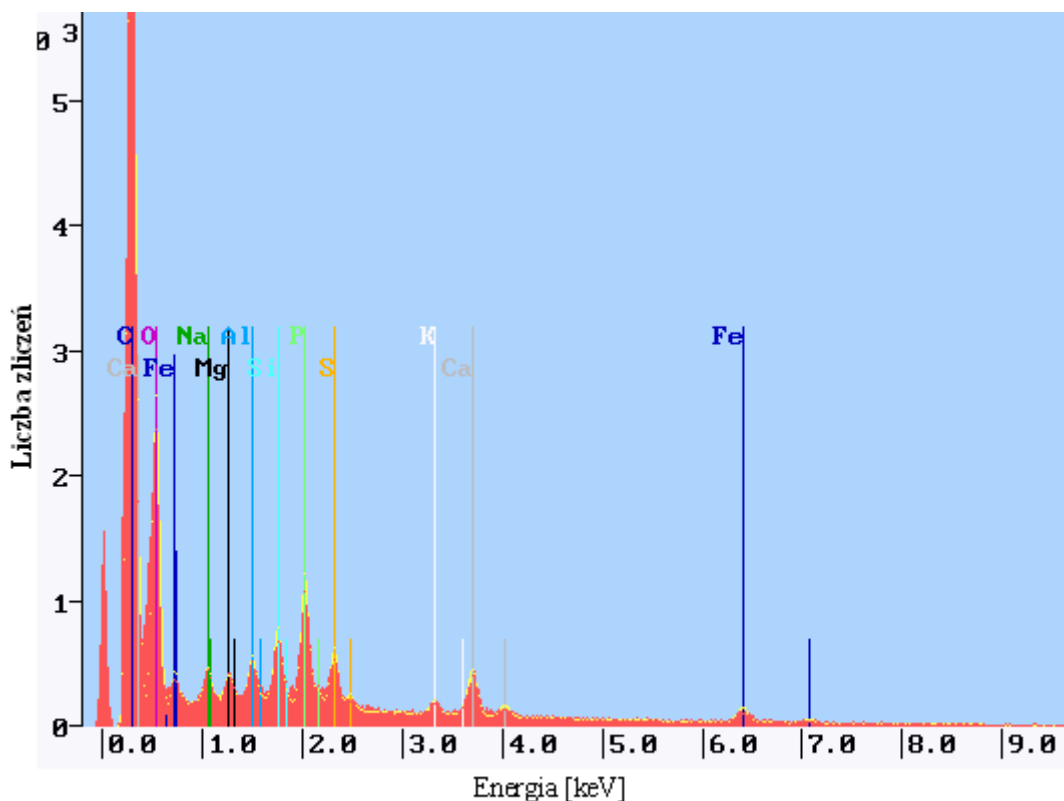


**Rys. 1.** Wpływ promieniowania mikrofalowego na mobilność metali ciężkich (2450 MHz) w osadach ściekowych pobranych z oczyszczalni ścieków Sitkówka-Nowiny

Zawartość metali ciężkich w poszczególnych formach oznaczyłem na spektrometrze absorpcji atomowej typu Perkin-Elmer 3100 FAAS. Wyniki badań poddałem analizie statystycznej celem wykluczenia błędów grubych. W tym celu wykorzystałem testy Dixona oraz Grubbsa.

Występowanie matryc przechwytyjących dla frakcji metali FI÷FIV jest przyjmowane a priori. Metodą mikroanalizy rentgenowskiej potwierdziłem jednak ich obecność. W przykładowych osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Daleszycach (woj.

świętokrzyskie) występują połączenia metali ciężkich z materią organiczną, tlenkami żelaza, siarczkami oraz glinokrzemianami (rys.2).



**Rys. 2.** Widmo próbki osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Daleszycach uzyskane metodą mikroanalizy rentgenowskiej

Moim największym osiągnięciem naukowym jest publikacja monografii pt: „Mobilność wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych”. Praca ukazała się w lipcu 2013 nakładem Wydawnictwa Politechniki Świętokrzyskiej. Recenzetami pracy byli prof. dr hab. inż. Michał BODZEK oraz prof. dr hab. inż. Maria WACŁAWEK. W pracy przedstawiłem wyniki badań mobilności metali ciężkich w 23 oczyszczalniach ścieków zlokalizowanych na terenie Polski centralnej (tabela 2).



Tabela 2

**Osady ściekowe pobrane z wytypowanych oczyszczalni ścieków komunalnych zlokalizowanych na terenie centralnej Polski**

Oznaczenie próby	Nazwa miejscowości	Typ oczyszczalni ścieków	RLM	Forma przeróbki osadu	Sposób wykorzystania osadów
O1	Gnojno	Mechaniczno-biologiczna	850	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów bezglebowych
O2	Pacanów	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	1400	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów na cele rolne
O3	Barcza	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	1444	Tlenowa stabilizacja osadów	Warstwy izolacyjne na składowisku
O4	Kostomłoty-Laskowa	Mechaniczno-biologiczna SBR	3333	Odwadnianie na prasie	Warstwy izolacyjne na składowisku
O5	Bartków	Mechaniczno-biologiczna	3496	Odwadnianie	Warstwy izolacyjne na składowisku
O6	Sobków	Mechaniczno-biologiczna SBR	3725	System Draimad	Warstwy izolacyjne na składowisku
O7	Daleszyce	Mechaniczno-biologiczna SBR	5000	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów bezglebowych
O8	Strawczyn	Mechaniczno-biologiczna	6770	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów bezglebowych
O9	Małogoszcz-Zakurcze	Mechaniczno-biologiczna	8000	Tlenowa stabilizacja osadów	Unieszkodliwianie termiczne
O10	Cedzyna	Mechaniczno-biologiczna EvU-Perl	9466	Tlenowa stabilizacja osadów	Warstwy izolacyjne na składowisku
O11	Mniów	Mechaniczno-biologiczna COMA-TEC	9550	Tlenowa stabilizacja osadów	Warstwy izolacyjne na składowisku
O12	Ożarów	Mechaniczno-biologiczna	9660	Odwadnianie na prasie taśmowej	Warstwy izolacyjne na składowisku
O13	Opatów	Mechaniczno-biologiczna	15240	Fermentacja w WKFo	Rekultywacja gruntów na cele rolne
O14	Kornica	Mechaniczno-biologiczna	21594	Fermentacja Imhoff	Warstwy izolacyjne na składowisku
O15	Busko-Siestawice	Mechaniczno-biologiczna PUB	26444	Tlenowa stabilizacja osadów	Stosowane do rekultywacji terenów
O16	Sandomierz	Mechaniczno-biologiczna	29550	Tlenowa stabilizacja osadów	Uprawa roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
O17	Włoszczowa	Mechaniczno-biologiczna UCT	38522	Odwadnianie i higienizacja	Stosowane do rekultywacji terenów
O18	Pińczów	Mechaniczno-biologiczna hybrydowa	45000	Fermentacja Imhoff	Rekultywacja gruntów

cd. tabeli 2

Oznaczenie próby	Nazwa miejscowości	Typ oczyszczalni ścieków	RLM	Forma przeróbki osadu	Sposób wykorzystania osadów
O19	Jędrzejów	Mechaniczno-biologiczna PUB	48272	Wapnowanie	Uprawa roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
O20	Skarżysko-Kamienna	Mechaniczno-biologiczna hybrydowa	59500	Fermentacja w WKFz	Warstwy izolacyjne na składowisku
O21	Ostrowiec Św.	Mechaniczno-biologiczna	87150	Fermentacja w WKF	Rekultywacja gruntów na cele rolne
O22	Starachowice	Mechaniczno-biologiczna	95000	Fermentacja w WKF	Uprawa roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
O23	Sitkówka-Nowiny	Mechaniczno-biologiczna PUB	172569	Fermentacja w WKFz	Unieszkodliwianie termiczne

W pracy [18] wykazałem, że dla wybranych obiektów O1÷O23 procentowy udział poszczególnych frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych był związany z odczynem osadów. Chociaż migracja metali ciężkich dostarczonych do gleby wraz z osadami ściekowymi jest niewielka, jednak może wzrastać w glebach piaszczystych, o niskim pH.

Dokonując analizy porównawczej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych pobranych z 23 oczyszczalni ścieków komunalnych centralnej Polski należy stwierdzić, iż jedynie w trzech przypadkach odnotowano przekroczenia zawartości badanych metali ciężkich ponad wartości dopuszczalne dla osadów kwalifikowanych do rolniczego zastosowania. Wniosek ten dotyczy zawartości Zn w osadach z oczyszczalni O7, O20 i O22 oraz Cr w osadach ściekowych z oczyszczalni O20. Źródłem chromu w osadach z oczyszczalni O20 są najprawdopodobniej ścieki przemysłu metalurgicznego. W przypadku oczyszczalni ścieków O7 i O22 należy podkreślić, że poziomy zawartości metali ciężkich nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego.

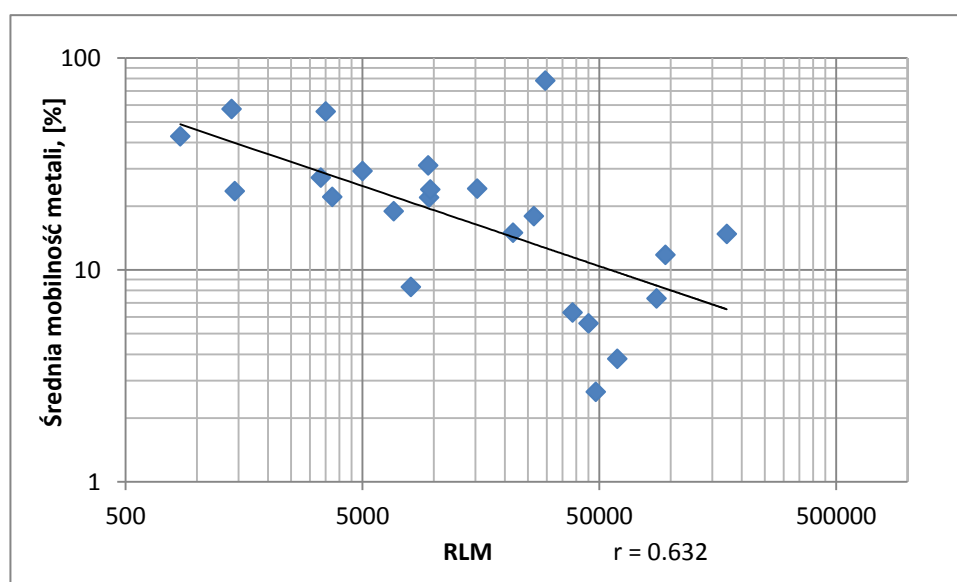
Biorąc pod uwagę oczyszczalnie ścieków O1÷O23, można przedstawić średni procentowy udział badanych metali ciężkich w szeregu według malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (64,5%) > FIV (27,1%) > FII (4,9%) > FI (3,5%)
- dla Cr: FIV (50,7%) > FIII (35,6%) > FI (7,6%) > FII (6,1%)
- dla Cd: FIV (43,2%) > FIII (28,7%) > FI (14,2%) > FII (13,9%)
- dla Ni: FIV (49,0%) > FIII (22,6%) > FII (15,1%) > FI (13,3%)
- dla Pb: FIV (74,5%) > FIII (12,1%) > FII (6,8%) > FI (6,6%)
- dla Zn: FIV (37,1%) > FIII (33,9%) > FII (15,6%) > FI (13,4%)

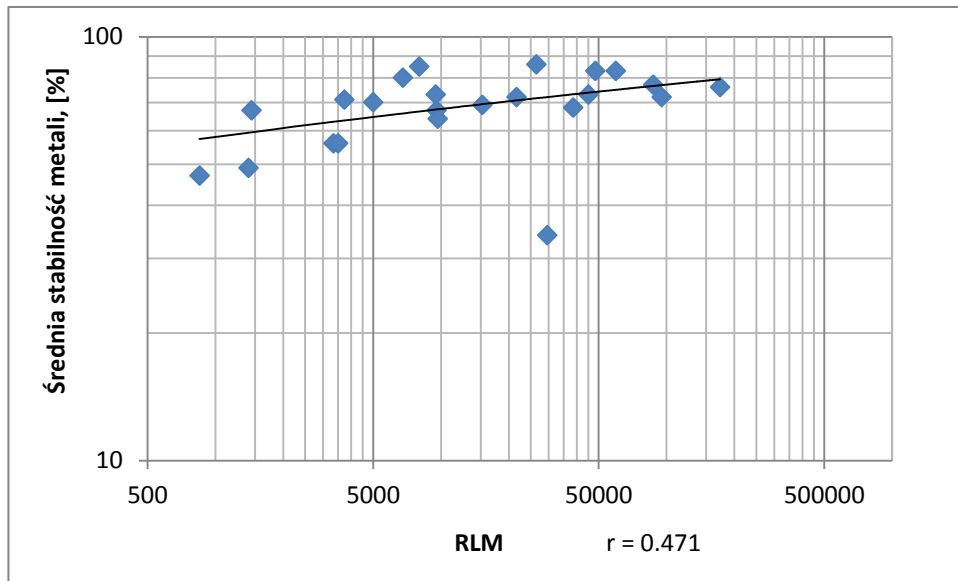
Analiza mobilności osadów ściekowych z wybranych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych na terenie centralnej Polski prowadzi do wniosku, że metale ciężkie występują w tych osadach głównie w połączeniach z glinokrzemianami, które nie stanowią zagrożenia dla środowiska ze względu na ich silną immobilizację. Dla pięciu badanych metali średni stopień immobilizacji we frakcji rezydualnej zmienia się w zakresie 37,1÷74,5%. Największą zawartość w tej frakcji posiada ołów. Podobnie, zawartość chromu i niklu jest wysoka. Jedynie w przypadku miedzi średnia zawartość we frakcji rezydualnej jest niższa i wynosi 27,1%. Miedź występuje głównie we frakcji utleniającej FIII.

W publikacji [19] potwierdziłem istotną statystycznie zależność pomiędzy średnią mobilnością metali ciężkich w osadach ściekowych, a projektowaną wielkością oczyszczalni RLM. W warunkach polskich większość oczyszczalni ścieków jest niedociążonych. Problem niedociążenia hydraulicznego oczyszczalni ścieków wynika z przyjęcia na etapie projektu oczyszczalni zbyt dużej ilości dopływających ścieków. Wyniki badań pomiędzy średnią mobilnością metali ciężkich w osadach ściekowych, a rzeczywistą wielkością oczyszczalni opublikowałem w pracy [18].

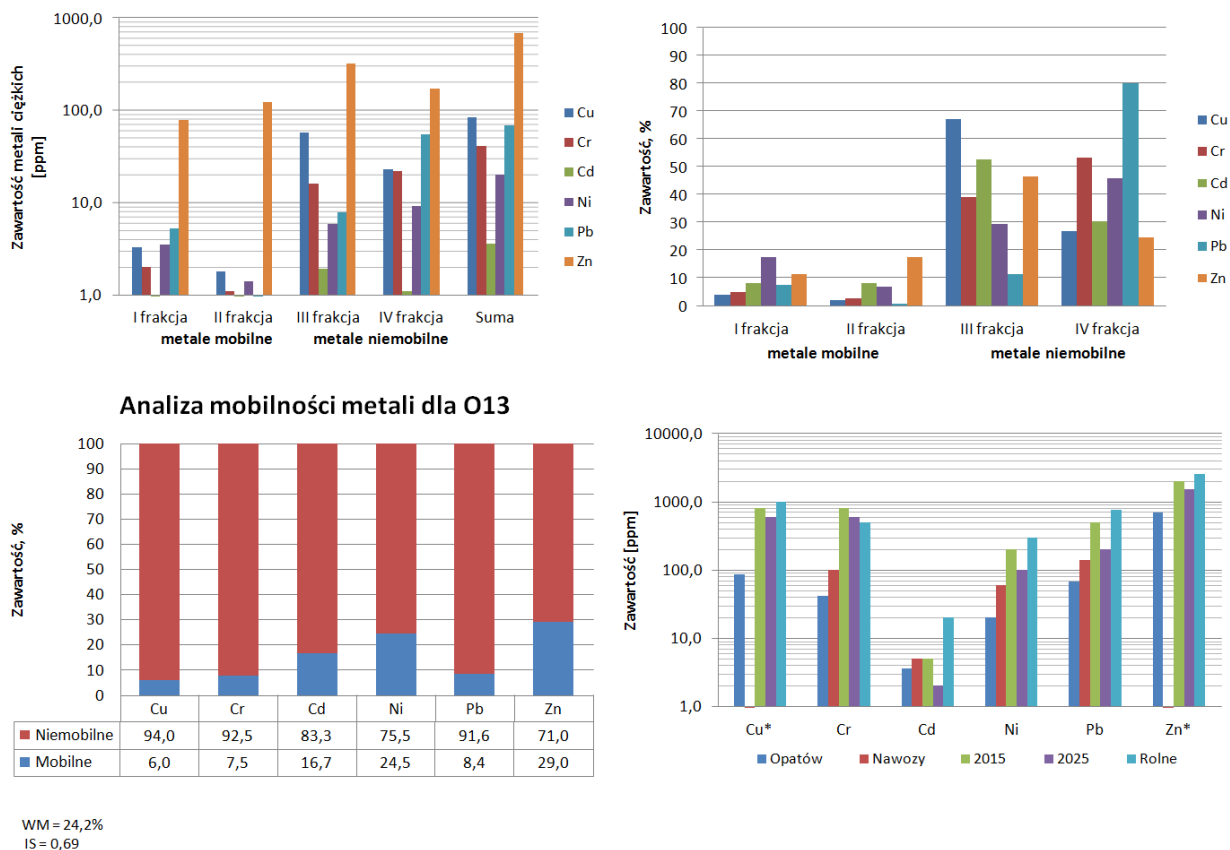
Wykazałem, że oczyszczalnie relatywnie duże generują osady ściekowe, w których metale ciężkie występują głównie w połączeniach niemobilnych, nie mających istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym (rys.3). Metale ciężkie tworzą w osadach ściekowych połączenia stabilne (rys.4).



**Rys. 3.** Korelacja pomiędzy średnią mobilnością metali ciężkich, a wielkością oczyszczalni ścieków O1÷O23



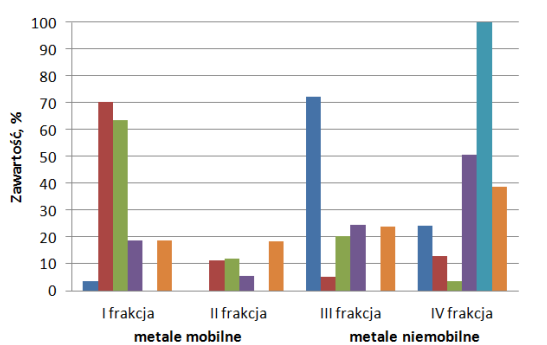
**Rys. 4.** Korelacja pomiędzy średnim wskaźnikiem stabilności metali ciężkich, a wielkością oczyszczalni ścieków O1=O23



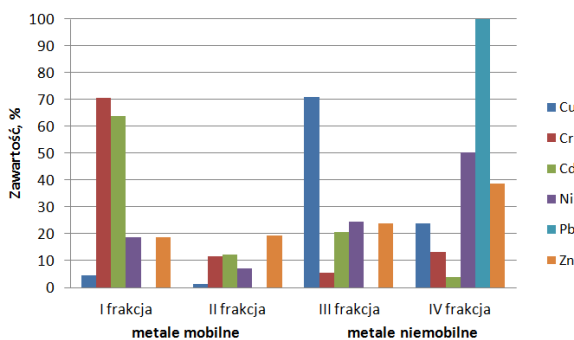
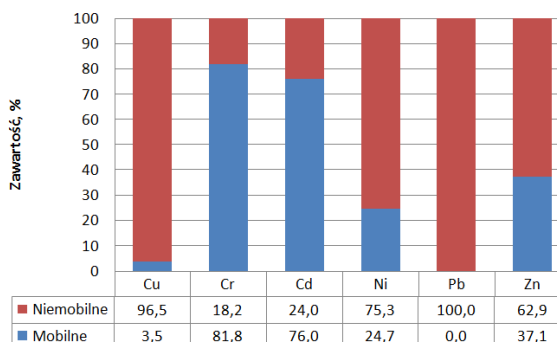
**Rys.5.** Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie oczyszczalni O13 oraz ich zawartość według obowiązujących normatywów i planowanych zmian [3,6,16]

Zawartość metali ciężkich w analizowanych osadach ściekowych dla niemal wszystkich obiektów nie przekroczyła dopuszczalnych wartości granicznych dla osadów ściekowych przeznaczonych do rolniczego wykorzystania. Przykładem mogą być otrzymane wyniki analizy specjacyjnej dla osadów ściekowych w oczyszczalni ścieków w Opatowie (rys.5).

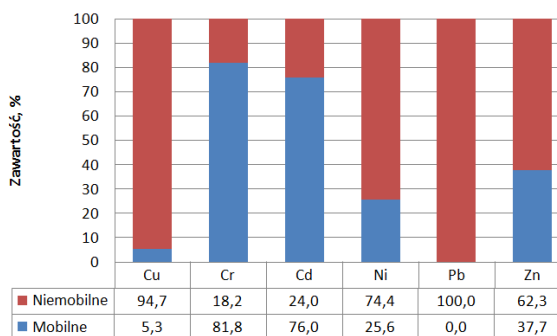
Zalecaną metodą czasowej immobilizacji metali ciężkich jest wapnowanie osadów ściekowych. Chociaż proces wapnowania sprzyja obniżeniu wartości nawozowej osadów, jednak jest nadal stosowany jako najlepsza forma zapobiegania przyswajaniu przez rośliny metali ciężkich [12]. W przypadku osadów pobranych z oczyszczalni ścieków w Kostomłotach-Laskowa wykazałem, że może zachodzić zjawisko odwrotne. Już przy pH=11,9 średnia mobilność metali ciężkich wzrosła o około 0,48%. Okazało się, że podwyższenie pH osadów z wartości 6,5 do 11,9 wpłynęło na spadek wskaźnika stabilności metali ciężkich w osadach ściekowych. Dokładna analiza wyników badań potwierdziła, że przyczyną obserwowanego efektu jest istotny wzrost mobilności miedzi w badanym osadzie ściekowym O4 (rys.6).



**Analiza mobilności metali dla O4 pH=6,5**



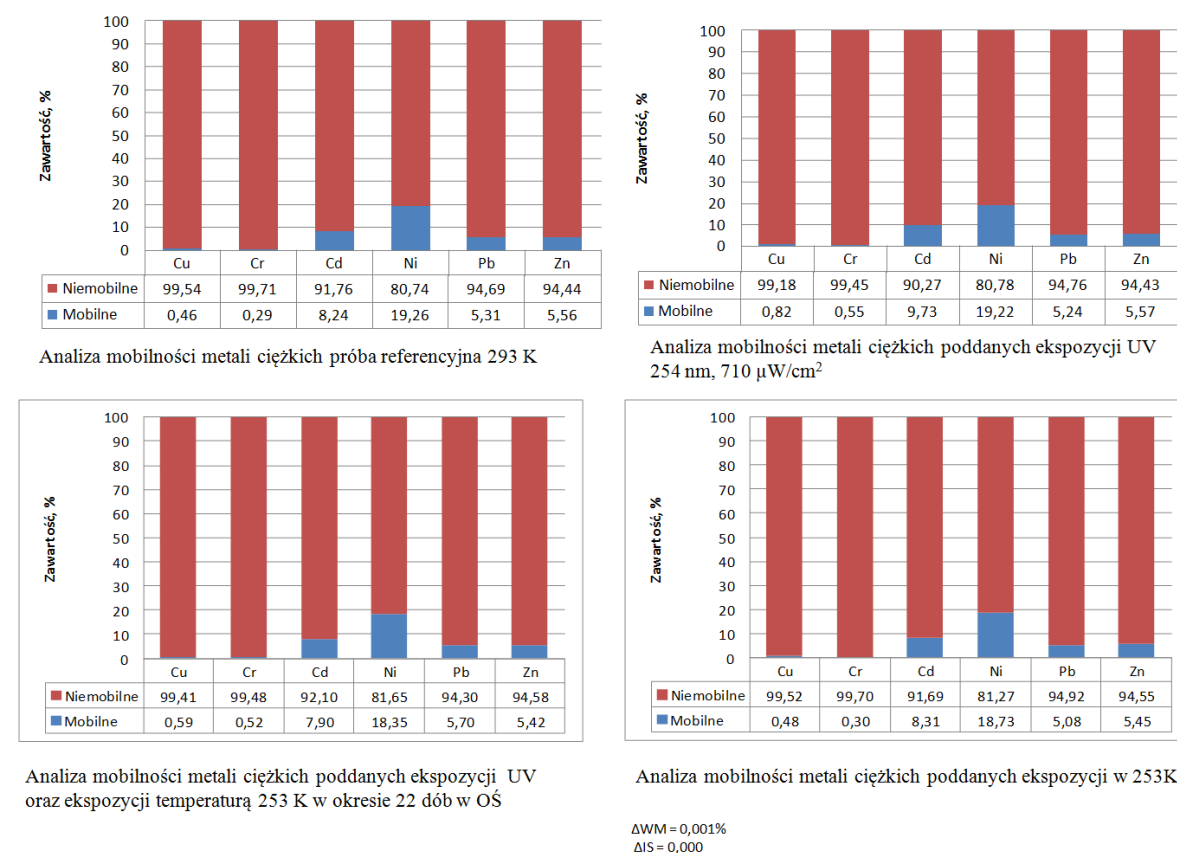
**Analiza mobilności metali dla O4 pH=11,9**



$\Delta W M = 0,48\%$   
 $\Delta I S = -0,003$

**Rys. 6.** Wpływ alkalizacji na mobilność metali ciężkich (pH=11,9)

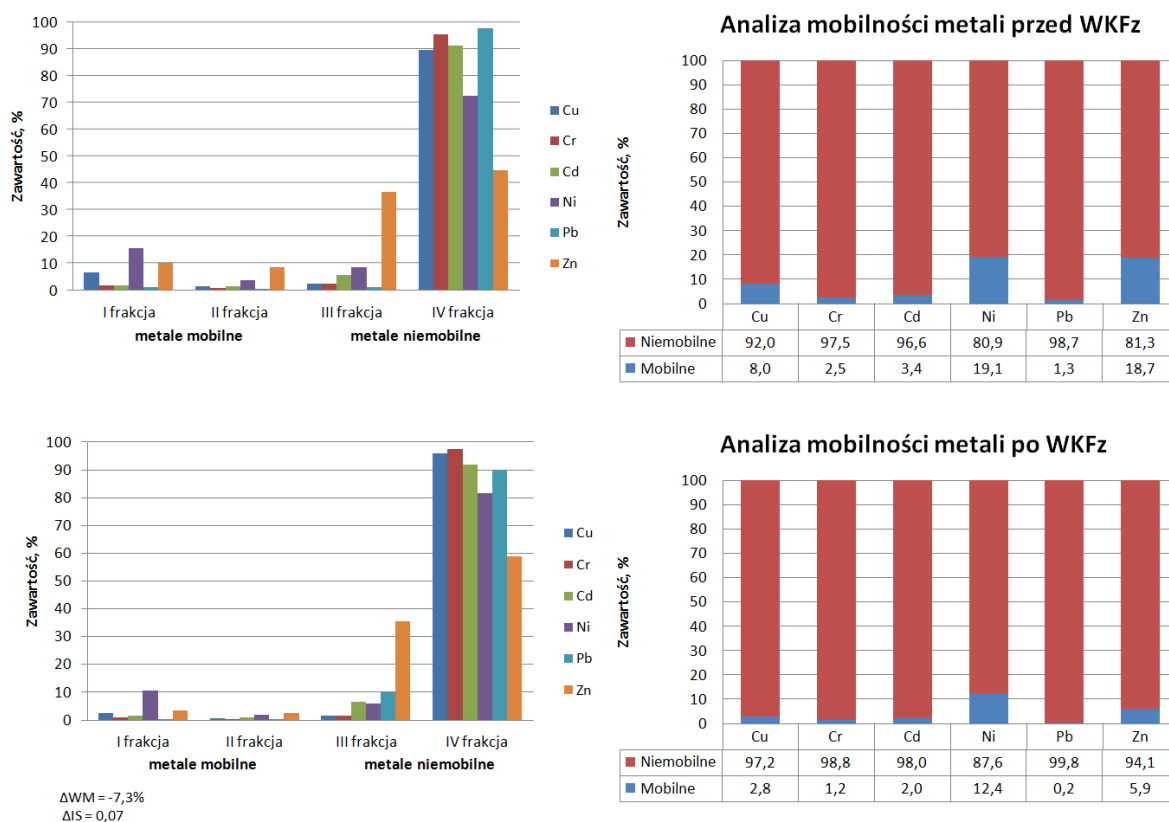
Jednym z fundamentalnych pytań, na które starałem się odpowiedzieć w pracy [18] jest zagadnienie trwałości immobilizacji metali ciężkich w osadach ściekowych. Problem jest bardzo ważny, bowiem w praktyce osady ściekowe zanim zostaną zagospodarowane, często przebywają na terenie oczyszczalni ścieków przez znaczny okres czasu. Tam narażone są na działanie czynników klimatycznych. Czy immobilizacja metali ciężkich jest trwała i można mieć gwarancję, że nie nastąpi transfer metali do form mobilnych na skutek wpływu czynników fizyczno-chemicznych takich, jak promieniowanie elektromagnetyczne czy temperatura na próby osadów ściekowych? W celu odpowiedzi na tak postawione pytanie przeprowadziłem eksperyment, w którym próby osadów ściekowych z oczyszczalni O20 oraz O23 poddałem ekspozycji promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali  $\lambda \approx 250\div 265$  nm, przy intensywności  $710 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Równoległe, badałem wpływ zmiennych temperatur ( $253\text{K}\div 293\text{K}$ ) na mobilność metali ciężkich. Próby osadów ściekowych, przed procesem ekstrakcji sekwencyjnej, poddałem naprzemiennie procesom naświetlania lub wymrażania przez okres 22 dób. Równoległe, tzw. próba referencyjna przebywała w warunkach powietrzno-suchych w temperaturze  $293\text{K}$  przez okres 22 dób. Wyniki badań ilustruje rysunek 7.



**Rys. 7.** Wpływ czynników wietrzeniowych na mobilność metali ciężkich (O20).

Zaobserwowałem, że procesy wietrzeniowe nie wpływają znacząco na mobilności metali ciężkich. Ekspozycja osadów ściekowych czynnikami środowiskowymi nie powoduje zmiany stabilności połączeń metali ciężkich ( $\Delta IS=0$ ).

W aspekcie toksykologicznym ważnym zagadnieniem było podjęcie badań wpływu przeróbki osadów ściekowych wydzielonej komorze fermentacyjnej na mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych. Postawiłem hipotezę badawczą, że beztlenowa stabilizacja osadów ściekowych zmieni formę występujących metali ciężkich w osadach ściekowych w sposób ilościowo i statystycznie istotny. Badaniom nad zmianom mobilności metali ciężkich wg BCR poddałem osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków komunalnych w Skarżysku-Kamiennej oraz w Sitkówce-Nowiny. Jak to przedstawiłem na rysunku 8, beztlenowa przeróbka osadów ściekowych w wydzielonej komorze fermentacyjnej powoduje czasową immobilizację metali ciężkich we frakcji podatnej na utlenienie (III frakcja w analizie systemem BCR) kosztem frakcji mobilnej (I+II).

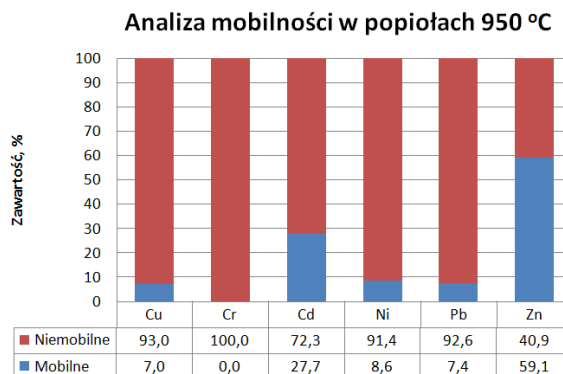
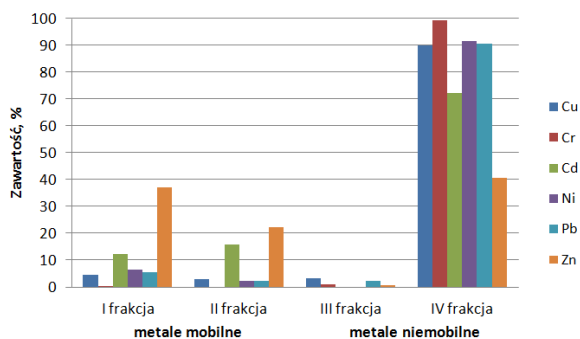
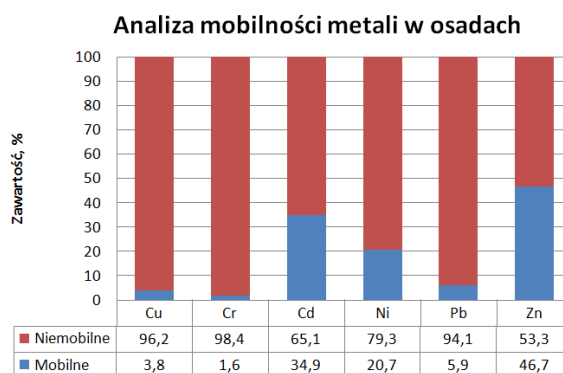
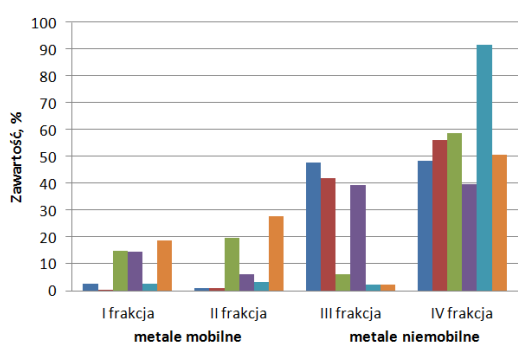


**Rys. 8.** Wpływ fermentacji mezofilowej osadów ściekowych na mobilność metali ciężkich

Wykazałem ponadto, że metale w połączeniach z glinokrzemianami oraz ich struktury krystaliczne są trwałe i nie mają istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym.

Otrzymane przez mnie wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły zrozumieć, dlaczego mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków z prawidłowo funkcjonującym procesem mezofilowej fermentacji osadów jest mała.

W ostatnim etapie badań nad mobilnością metali ciężkich określiłem w jakim stopniu procesy spalania osadów ściekowych wpływają na immobilizację metali ciężkich zawartych w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków komunalnych w Skarżysku-Kamiennej. Wybór oczyszczalni nie był przypadkowy, bowiem osady ściekowe z tego obiektu (rys.9) charakteryzowała wysoka zawartość Zn oraz Cr.



$\Delta W M = -0,8\%$   
 $\Delta I S = 0,1$

**Rys. 9.** Wpływ spalania osadów ściekowych na mobilność metali ciężkich



Na zachowanie się metali ciężkich podczas spalania wpływa nie tylko temperatura obróbki termicznej, ale także lotność metali. Kadm i cynk zaliczane są do metali lotnych, chrom, miedź, nikiel do nielotnych, ołów do średniolotnych. W badanych popiołach odnotowałem kumulację metali ciężkich głównie w niedostępnej dla roślin frakcji IV [20]. Wpłynęło to na wyraźny wzrost wskaźnika stabilności ( $\Delta IS=0,1$ ) oraz zauważalny spadek średniej mobilności metali ciężkich ( $\Delta WM=-0,8\%$ ). Wykazałem, że w zakresie zastosowanych temperatur spalania osadów ściekowych mobilność miedzi i cynku w popiołach rosła zgodnie ze wzrostem temperatury spalania osadów ściekowych. Stosowana w instalacjach temperatura obróbki termicznej osadów ściekowych  $850 \div 900^{\circ}\text{C}$  ogranicza tendencję do wzrostu mobilności miedzi i cynku. Jednak miejscowy wzrost temperatury spalania, powyżej  $900^{\circ}\text{C}$ , w instalacji może przyczynić się do negatywnego wpływu na właściwości powstającego popiołu (rys.9).

#### 4.4. Główne osiągnięcia pracy habilitacyjnej

- Jako pierwszy wykazałem, że średnia zawartość mobilnych form metali ciężkich w osadach ściekowych maleje z RLM.
- Udowodniłem, że ekspozycji środowiskowej osadów ściekowych nie towarzyszy istotny wzrost mobilności metali ciężkich.
- Wykazałem, że badane osady ściekowe stwarzają mniejsze zagrożenie w środowisku, niż to wynika z obowiązujących uregulowań prawnych. Udział mobilnych frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych jest zazwyczaj niewielki.
- Wykazałem, że procesy spalania osadów ściekowych podwyższają wartość średniego wskaźnik stabilności metali ciężkich w matrycy.
- Wykazałem, że przy projektowaniu zmian limitów metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania przyrodniczego, powinny być uwzględnione formy metali ciężkich.

## 4.5. Literatura cytowana

1. Gruca-Królikowska S., Waclawek W.: Metals in the environment part II. Effect of heavy metals on plants, *Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia* 11, 41-55, 2006.
2. Dziadek K., Waclawek W.: Metals in the environment part I heavy metals (Zn,Cu,Ni,Pb, Cd) in the soil environment, *Chemia Dydaktyka Ekologia Metrologia* 10, 33-44, 2005.
3. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. Nr 137, poz. 924)
4. Kalembasa D., Majchrowska-Safaryan A.: Fraction of heavy metals in the beds after the cultivation mushroom from mushroom factor, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41, 572-577, 2009.
5. Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B.: Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extract techniques undertaken under auspices of the BCR of the Commission of the European Communities. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 51, 135-151, 1993.
6. Working document on sludge. 3<sup>rd</sup> Draft – EC DG XI, ENV/E.3/LM, 2000.
7. Quevauviller Ph.: Methodologies for soil and sediment fractionation studies Royal Society of Chemistry. Cambridge 2002.
8. Alvarez E.A., Mochón M.C., Jiménez Sánchez J.C., Rodríguez M.T. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 47, 765-775, 2002.
9. Dahlin C.L., Williamson C.A., Collins W.K., Dahlin D.C. Sequence extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils, *Environmental Forensics*, 3, 191-201, 2002.
10. Obarska-Pempkowiak H., Butajło W., Staniszewski A.: Możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych ze względu na zawartość metali ciężkich. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 6, 179-190, 2003.
11. Han F.X., Banin A., Kingery W.L., Triplett G.B., Zhou L.X., Zheng S.J.: New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8, 113-120, 2003.
12. Wilk M., Gworek B.: Metale ciężkie w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 39, 40-59, 2009.
13. Chen M., Li X.M., Yang Q., Zeng G.M., Zhang Y., Liao D.X., Liu J.J., Hu J.M., Guo L.: Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle – south region of China. *Journal of Hazardous Materials* 160, 324-329, 2008.
14. Szumska M., Gworek B.: Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41, 42-63, 2009.
15. Dąbrowska L., Papis D.: Specjacja metali ciężkich w kondycjonowanych osadach ściekowych stabilizowanych w procesie fermentacji metanowej. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 9, 365-377, 2006.
16. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu; (Dz. U. Nr 119, poz. 765)
17. Radosz M., Gawdzik J.: Ocena wpływu mikrofalowej higienizacji osadów ściekowych na mobilność metali ciężkich, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 4, 24–26, 2005.
18. Gawdzik J. Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych. Monografie, Studia, Rozprawy, M44, Politechnika Świętokrzyska, PL ISSN 1897-2691, Kielce 2013.
19. Gawdzik J., Gawdzik B.: Mobility of heavy metals in municipal sewage sludge from different throughput sewage treatment plant. *Pol.J.Environ.Stud.* vol.21, No.6, 1603-1611, 2012.
20. Latosińska J., Gawdzik J.: Effect of incineration temperature on the mobility of heavy metals in sewage sludge ash. *Environment Protection Engineering* vol.38, No.3, 31-44, 2012.

#### 4.6. Wykaz najważniejszych prac związanych z tematem monografii

1. Bezak-Mazur E. Dąbek L., Gawdzik J.: **Influence of Mineralization and Analysis Technigue on the Results of Determination of Iron and Nickel in Industrial Wastes**, Polish Journal of Environmental Studies 10(1), 63-66, 2001. JCR.

<b>Impact Factor</b>	<b>Wkład pracy kandydata</b>
<b>1,111</b> w roku opublikowania: <b>0,000</b>	<b>20%</b> wykonanie badań AAS, analiza statystyczna wyników badań

2. Gawdzik J.: **Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej**, Ochrona Środowiska vol.32 No.4 pp. 15-19, 2010. JCR

<b>Impact Factor</b>	<b>Wkład pracy kandydata</b>
<b>0,958</b> w roku opublikowania: <b>0,641</b>	<b>100%</b>

3. Gawdzik J., Gawdzik B.: **Mobility of heavy metals in municipal sewage sludge from different throughput sewage treatment plant**. Pol.J.Environ.Stud. vol.21, No.6, 1603-1611, 2012. JCR

<b>Impact Factor</b>	<b>Wkład pracy kandydata</b>
<b>1,111</b> w roku opublikowania: <b>0,462</b>	<b>50%</b> opracowanie koncepcji pracy, wykonanie badań BCR/AAS, analiza statystyczna wyników badań

4. Latosińska J., Gawdzik J.: **Effect of incineration temperature on the mobility of heavy metals in sewage sludge ash**. Environment Protection Engineering vol.38, No.3, 31-44, 2012. JCR

<b>Impact Factor</b>	<b>Wkład pracy kandydata</b>
<b>0,412</b> w roku opublikowania: <b>0,423</b>	<b>40%</b> planowanie eksperymentu, wykonanie badań BCR/AAS, analiza statystyczna wyników badań

5. Gawdzik J., Latosińska J.: **Speciation of heavy metals in municipal sewage sludge from different capacity sewage treatment plants**, CRC Press, Boca Raton, New York 285-290, 2010.

<b>Impact Factor</b>	<b>Wkład pracy kandydata</b>
<b>0,000</b> w roku opublikowania: <b>0,000</b>	<b>50%</b> opracowanie koncepcji pracy, wykonanie badań BCR/AAS analiza statystyczna wyników badań

w drugim kwartale 2014 zostanie opublikowana praca<sup>1</sup>:

6. Gawdzik J., Długosz J., Urbaniak M: **General characteristics of the quantity and quality of sewage sludge from selected wastewater treatment plants in the świętokrzyskie province**, **Environment Protection Engineering**. JCR

<b>Impact Factor</b>	<b>Wkład pracy kandydata</b>
- w roku opublikowania: -	<b>35%</b> opracowanie koncepcji pracy, wykonanie badań AAS, opracowanie wyników

Data 9 grudnia 2013

Podpis:



<sup>1</sup> potwierdzone dokumentem