



# **Uwalnianie metali ciężkich na wybranym składowisku odpadów komunalnych w trakcie roku kalendarzowego**

*Izabela Anna Tałałaj*  
*Politechnika Białostocka*

## **1. Wstęp**

Według danych statystycznych z 2011 roku w Polsce wytworzono 12 129 000 Mg odpadów komunalnych, z czego około 80% zdeponowano na 578 składowiskach [21]. Oznacza to, że mimo promowania innych technologii unieszkodliwiania odpadów, składowanie pozostaje nadal dominującą metodą ich zagospodarowania.

Odpady trafiające na składowisko są mieszaniną różnych składników, takich jak tworzywa sztuczne, szkło, metale, substancja organiczna, itp. Nieunikniona jest również obecność w nich metali ciężkich i innych składników szkodliwych, które znajdują się w składowanych odpadach. Nierzadko odpady bywają zmieszane z materiałem gruntowym różnego pochodzenia. Mamy wówczas do czynienia z materiałem heterogenicznym i wielofazowym. W ośrodku tym szczególną rolę pełnią metale ciężkie, które mogą tworzyć bliżej nieokreślone połączenia mineralne oraz metaloorganiczne. Ocena zjawisk zachodzących w tak zróżnicowanym materiale stanowi poważny naukowy problem [23,25]. Pod wpływem czynników atmosferycznych (opady, temperatura) i mikroorganizmów w składowisku mają miejsce liczne procesy rozkładu, zarówno fizyczne, chemiczne jak i biologiczne. Niejednorodność materiału, który jest składowany powoduje, iż procesy te nie podlegają kontroli i sterowaniu. Wzajemne wspomaganie się mikroorganizmów i mikrofauny sprawia, że procesowi mineralizacji mogą podlegać nawet substancje

trudnorozkładalne, jak np. lignina, celuloza czy parafina [10]. W sekwencji przemian biochemicznych zachodzących w bryle odpadów wyodrębnia się krótko trwającą fazę tlenową, następnie fazę kwaśną, w której mikroorganizmy beztlenowe rozkładają substancję organiczną do kwasów organicznych, dwutlenku węgla i wodoru oraz fazę metanową – początkowo niestabilną, a w dalszym etapie ustabilizowaną [29].

Wskutek infiltracji przez bryłę odpadów opadów atmosferycznych następuje wymywanie z niej produktów biochemicznego rozkładu substancji organicznej oraz rozpuszczalnych związków mineralnych, powodując tworzenie się silnie zanieczyszczonych odcieków. Szczególnie uciążliwym i niebezpiecznym zanieczyszczeniem w odciekach mogą być metale ciężkie. Ich toksyczny charakter zakłóca naturalną równowagę biologiczną i może hamować procesy samooczyszczania. O mobilności metali ciężkich w składowisku decydują warunki środowiska, zawartość wody i chemiczne wiązania, z których największe znaczenie przypisuje się adsorpcji na materiałach drobnoziarnistych, wytrącaniu w formie pojedynczych soli, współstrącaniu z minerałami żelazowymi, fosforanowymi, węglanowymi oraz wiązaniu w organicznej fazie ciał stałych [12]. Uwalnianie metali z substancji stałych może zachodzić przy obniżeniu wartości odczynu, przy zmianie warunków utleniająco-redukujących, ze wzrostem rozpuszczalności kompleksów metaloorganicznych ze zmianą odczynu oraz w wyniku utleniania połączeń siarczkowych [5,9,12,13]. Krytyczną fazą dla uruchomienia metali jest faza kwaśna. Wzrost potencjału redoks i spadek wartości odczynu, który występuje w kwaśnej fazie składowania odpadów prowadzi między innymi do większej mobilności takich metali, jak: kadm, miedź, cynk, ołów i rtęć. Nieco inaczej zachowuje się chrom, który jest bardziej mobilny przy wzroście odczynu i potencjału redoks [12]. Wraz ze wzrastającą produkcją metanu i związanym z tym zużywaniem kwasów karboksylowych dochodzi do redukcji związków siarczanowych do siarkowodoru. Siarkowodor reaguje ze związkami metali i tworzy trudnorozpuszczalne siarczki metali. Wytrącanie się siarczków uznawane jest za dominujący mechanizm obniżenia stężenia metali w odciekach. Ponadto stężenie metali uzależnione jest także od możliwości tworzenia ze składnikami organicznymi związków kompleksowych oraz chelatynowych, które powodują wzrost rozpuszczalności metali [12]. W tabeli 1 przedstawiono procesy związane z unieruchamianiem wybranych metali ciężkich [5].

**Tabela 1.** Procesy związane z unieruchamianiem wybranych metali ciężkich  
**Table 1.** Processes involved in immobilization of selected heavy metals

Proces	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Rozpuszczanie	+	+	+	+	+	+
Procesy redoks	-	- Cr(III)	-	-	-	-
Sorpcja	+	+	+	+	+	+
Wytrącanie jako:						
- siarczki	+	-	+	+	+	+
- węglany	+/-	-	-	+	-	+/-
- inne	+	+	+	+	-	-

+: istotne znaczenie, +/-: przeciętne znaczenie, -: nieistotne znaczenie

Ze względu na możliwość uwalniania metali ciężkich ich obecność w odpadach, w przypadku braku właściwego uszczelnienia podłoża składowiska, stanowi potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego, szczególnie dla wód podziemnych. Obowiązujące w Polsce akty prawne, dotyczące ochrony środowiska, wykluczają budowę i eksploatację obiektów nie odpowiadających współczesnym zasadom gospodarki odpadami. Tym niemniej, wpływ niektórych starych składowisk na środowisko przyrodnicze, ze względu na wcześniej deponowane tam odpady, może być znaczący [25].

Przykładowe stężenia wybranych metali ciężkich w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych prezentuje Tabela 2.

**Tabela 2.** Zawartość wybranych metali ciężkich w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych

**Table 2.** Heavy metal concentration in leachate from municipal landfills

Metal	Zakres występowania		
	wg Szymańskiego [24]	wg Kjeldsen'a [9]	wg Lipniackiej [12]
Pb	0,22-4,15	0,001-5	0,008-1,02
Cu	0,18-5,09	0,005-10	0,004-1,4
Zn	1,3-26,84	0,03-1000	0,03-120
Cr	0,21-0,32	0,02-1,5	0,002-1,6
Hg	0,0005-0,0015	0,00005-0,16	0,00002-0,01
Cd	0,003-0,14	0,0001-0,4	0,0005-0,525

Oprócz wpływu na jakość odcieków czasu składowania odpadów obserwowane są również sezonowe zmiany jakości odcieków, w zależności od pór roku. Przykładowo Åkesson and Nilsson [1] odnotowali zmniejszenie stężeń zanieczyszczeń odcieków w miesiącach obfitujących w opady atmosferyczne, między innymi w wyniku rozcieńczenia silnie zanieczyszczonych odcieków wodami opadowymi. Z kolei Szymański i Nowak [27] podają, że wysokie temperatury, szczególnie w okresie wiosenno-letnim sprzyjają procesom parowania i zagęszczania odcieków. Zmieniający się w czasie skład chemiczny odcieków jest głównym powodem trudności związanych z opracowaniem sprawnych metod ich oczyszczania [10]. Wybrane metody oczyszczania odcieków składowiskowych oraz ich skuteczność w odniesieniu do usuwania metali ciężkich podano w Tabeli 3.

**Tabela 3.** Wybrane metody oczyszczania odcieków składowiskowych oraz ich skuteczność w przypadku metali ciężkich

**Table 3.** Selected methods of landfill leachate treatment and their efficiency for heavy metals

Metoda oczyszczania	Skuteczność usuwania [%]					
	Cd(II)	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Koagulacja/filtracja	97	87	74	98	82	95
Strącanie	b.d.	b.d.	72	46	51	b.d.
Nanofiltracja	94	100	99	97	b.d.	88
Odwrócona osmoza	100	83	99	99	90	97

Wybierając technologię oczyszczania odcieku należy uwzględnić m.in. zmieniający się skład chemiczny odcieku oraz jego ilość. W przypadku kierowania odcieków do oczyszczania niezbędna jest znajomość ładunku zanieczyszczeń w odciekach, w tym ilości uwalnianych ze składowiska metali ciężkich. Do oszacowania tej wielkości potrzebna jest znajomość nie tylko ich stężenia ale również ilości medium, w którym metale są rozpuszczone, czyli ilości odcieków. Na ilość odcieków, w przypadku składowiska ustabilizowanego (w fazie metanogennej) wpływa przede wszystkim wysokość opadów atmosferycznych, która w warunkach Polski uzależniona jest głównie od pory roku.

W pracy oszacowano stopień uwalniania 6 metali ciężkich (Pb, Cu, Zn, Cr, Hg, Cd) z odpadów do odcieków na funkcjonującym składowisku odpadów komunalnych. Bilansu masy metali dokonano dla roku 2011, w oparciu o zmierzone stężenie metali ciężkich w odciekach, ilość powstających odcieków oraz literaturowe dane dotyczące zawartości metali ciężkich w odpadach komunalnych. W oparciu o uzyskane wyniki obliczono stopień uwalniania analizowanych metali w poszczególnych porach roku 2011.

## 2. Obszar i metodyka badań

Badania nad uwalnianiem metali ciężkich z odpadów do odcieków prowadzono na jednym ze składowisk w północno-wschodniej Polsce. W rejonie analizowanego składowiska panuje klimat kontynentalny, ze średnią temperaturą roczną wynoszącą około 7°C. Roczna suma opadów w roku 2011 nie odbiegała od średniej wieloletniej i wyniosła 588 mm. Ponad 70% opadów przypadło na okres wiosenno-letni (marzec-sierpień), najniższe sumy opadów (9%) odnotowano jesienią, od września do listopada [21].

Przyjęte do badań składowisko funkcjonuje od 1981 r. i przyjmuje odpady komunalne z wyłączeniem odpadów płynnych, niebezpiecznych, radioaktywnych i toksycznych. Całkowitą ilość zdeponowanych odpadów na składowisku na koniec roku 2011 oszacowano na 261 800 Mg. Na składowisku znajduje się 5 kwater (pól składowych). Podłoże pod najstarszą z kwater, na której w 1995 r. zakończono składowanie odpadów, uszczelnione zostało warstwą gliny o miąższości 0,5 m. Pole te nie posiada instalacji ujmowania odcieków. W celu ograniczenia ich migracji na tereny przyległe, wokół podnóża kwatery wykonano drenaż opaskowy uszczelniony folią, którego zadaniem jest zbieranie i odprowadzanie odcieków. Podłoże pod pozostałymi kwaterami zostało uszczelnione 2 mm folią z wysokozaęszczanego polietylenu, na której ułożono sieć drenarską ujmującą odcieki składowiskowe. Zbierane w ten sposób odcieki (z drenażu oraz rowów opaskowych) trafiają na przepompownię i kierowane są do dwóch zbiorników retencyjnych, skąd transportowane są do oczyszczalni odcieków.

Analizy jakości odcieków wykonane zostały cztery razy w roku przez akredytowane laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska. Badania wykonano w każdej porze roku 2011, tj. w lutym (przyjmując próby za reprezentujące sezon zimowy), maju (sezon wiosenny), sierpniu (sezon letni) oraz we wrześniu (sezon jesienny). W pobranych próbach oznaczano wartość pH oraz stężenie Pb, Cu, Zn, Cr, Hg i Cd. Oznaczenia pH dokonywano w dniu poboru, metodą potencjometryczną, zgodnie z PN90/C-04540-01. Metale ciężkie – za wyjątkiem rtęci – oznaczane były za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej (ICP-OES) zgodnie z PN-EN ISO 11885:2009. Rtęć oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej zgodnie z PB-IN-14.04.11.2010. Próby do badań metali ciężkich utrwalano  $\text{HNO}_3$ .

Masę metali w deponowanych odpadach oszacowano wykorzystując literaturowe dane dotyczące składu odpadów komunalnych w Polsce. Masę metali w powstałych na składowisku odciekach obliczono na podstawie ilości wytworzonych odcieków w roku 2011 oraz stężenia w nich poszczególnych metali ciężkich. Na podstawie uzyskanych wartości porównano zawartość 6 metali ciężkich w odciekach oraz w deponowanych odpadach w poszczególnych porach roku 2011 r.

### **3. Wyniki badań i dyskusja**

Metale ciężkie w odpadach ze względu na znaczne koszty analiz, badane są sporadycznie, dlatego niewiele danych dotyczących ich zawartości w składowanych odpadach spotyka się w literaturze. Średnią zawartość metali ciężkich w odpadach na podstawie prowadzonych w kraju badań przedstawiono w tabeli 4 [2,19,20,22]. W tabeli umieszczono również oszacowaną masę metali ciężkich zdeponowanych na analizowanym składowisku od początku jego eksploatacji oraz obliczoną masę zdeponowanych metali w przyjętym do analizy roku 2011. Należy zaznaczyć, że podana w tabeli ilość zdeponowanych odpadów od początku funkcjonowania składowiska jest przybliżona, ponieważ w pierwszych latach eksploatacji składowiska nie prowadzono szczegółowej ewidencji ilościowej odpadów. Podana wielkość jest oszacowana na podstawie istniejących materiałów i danych archiwalnych.

**Tabela 4.** Całkowita masa metali ciężkich zdeponowanych w składowanych odpadach od początku jego eksploatacji oraz w 2011 roku

**Table 4.** Estimated total mass of deposited metals at the landfill since start-up and in 2011 year

	Średnia zawartość metali ciężkich w odpadach komunalnych [g/Mg]	Oszacowana całkowita masa metali zdeponowanych na składowisku od początku jego eksploatacji [kg]	Całkowita masa metali zdeponowanych na składowisku w 2011 r. [kg]
Pb	108,5	28 405	5 075
Cu	90	23 562	4 210
Zn	560	147 000	26 193
Cr	101,5	26 573	4 748
Hg	0,715	187	33,4
Cd	2,235	585	105
Masa odpadów zdeponowanych na składowisku od początku jego eksploatacji: 261 800 Mg Masa odpadów zdeponowanych na składowisku w 2011 r.: 46 773,53 Mg			

W zdeponowanych odpadach największy udział ma cynk, a jego masę w 2011 roku oszacowano na 26 193 kg. Poziom ołowiu, chromu i miedzi jest zbliżony i kształtował się w roku 2011 w granicach 4 000 – 5 000 kg. W najmniejszych ilościach zdeponowany był w tym czasie kadm – 105 kg oraz rtęć – 33,4 kg.

Wyniki analizy odcieków z poszczególnych pór roku 2011 roku przedstawia tabela 5. Prezentowane w niej stężenie metali ciężkich w odciekach nie odbiega od danych prezentowanych w literaturze [3,5,8, 9,13].

Średnia zawartość ołowiu w badanych odciekach wynosiła 0,047 mg/dm<sup>3</sup>. Największe jego stężenie przypada na okres wiosenny i wynosi 0,16 mg/dm<sup>3</sup>. Najniższą wartość zaobserwowano latem – 0,003 mg/dm<sup>3</sup>. Źródłem tego metalu mogą być odpady baterii ołowiowych, chemikalia z procesów fotograficznych, barwniki i farby drukarskie [16,17]. Stężenie miedzi w badanych odciekach wynosiło od 0,003 mg/dm<sup>3</sup> w okresie letnim do 0,130 mg/dm<sup>3</sup> zimą i osiągnęło na przestrzeni roku średnią wartość 0,063 mg/dm<sup>3</sup>.

**Tabela 5.** Stężenie metali ciężkich [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ] w odciekach z analizowanego składowiska odpadów w poszczególnych porach 2011 roku

**Table 5.** Concentration of heavy metals [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ] in leachate from analyzed landfill in each season of year 2011

	wiosna	lato	jesień	zima	średnia
Pb	0,160	0,003	0,011	0,013	0,047
Cu	0,130	0,003	0,049	0,072	0,063
Zn	0,380	0,013	0,140	0,200	0,183
Cr	0,022	0,013	0,011	0,090	0,034
Hg	0,0003	0,0003	0,0003	0,005	0,0014
Cd	0,032	0,001	0,001	0,001	0,009
pH	7,9	8,5	8,7	9,0	8,52

wszystkie wartości w  $\text{mg}/\text{l}$  za wyjątkiem pH

Obecność miedzi w odciekach wskazuje, że na składowisko trafiają odpady produktów miedzianych (blacha, rury, przewody). Miedź wykorzystywana jest również do produkcji naczyń kuchennych oraz biżuterii i ozdób, które – jako produkty zużyte lub niepełnowartościowe – mogą znajdować się w składowanych odpadach. Średnie stężenie cynku w badanych odciekach wynosiło  $0,183 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Jego maksymalne wartości przypadały na okres wiosenny –  $0,38 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , zaś najniższe na letni –  $0,013 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Obecność cynku w odciekach wskazuje, że na składowisko mogą trafiać odpady m.in. z baterii i lamp fluorescencyjnych [16,17]. Stężenie chromu wahało się w odciekach od  $0,011 \text{ mg}/\text{dm}^3$  do  $0,090 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Najniższe jego wartości przypadały na okres zimowy. Średnie stężenie chromu w 2011 r. wynosiło  $0,034 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Źródłem chromu w odpadach mogą być odpady z garbarni, farbowania i galwanizacji [16,17]. Najniższe stężenie w odciekach zaobserwowano w przypadku rtęci i kadmu. Średnia zawartość tych metali w odciekach wynosiła odpowiednio  $0,0014 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i  $0,009 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , chociaż w przypadku kadmu jego stężenie wiosną 2011 r. było kilkudziesięciokrotnie wyższe niż w pozostałych kwartałach. Wszystkie analizowane metale ciężkie występują w odciekach w ilości nie przekraczającej  $0,2 \text{ mg}/\text{dm}^3$ , jedynie cynk jednokrotnie (wiosną) osiąga wartość  $0,38 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Średni odczyn badanych odcieków w 2011 roku wyniósł 8,52 i wahał się od 7,9 w okresie wiosennym do 9,0 w czasie zimy.

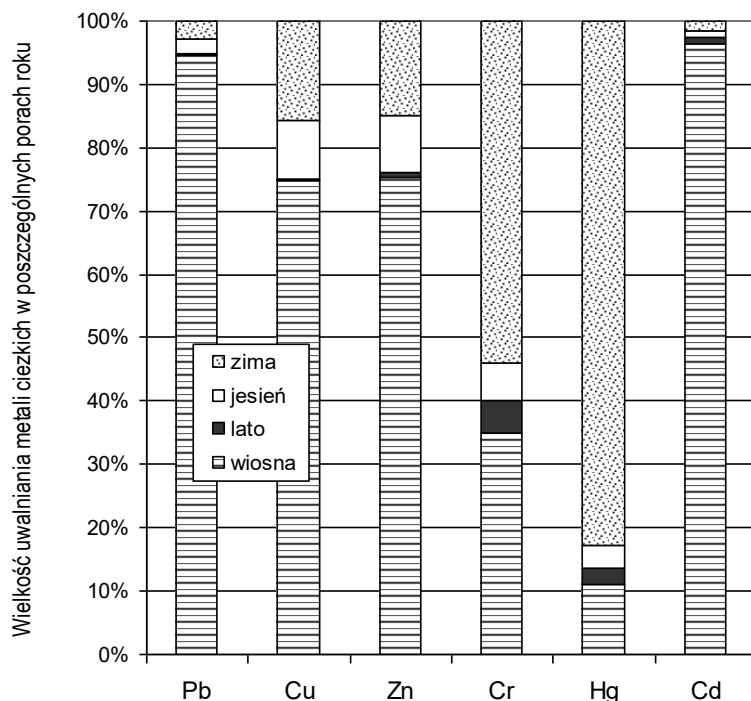


Ładunek wybranych metali ciężkich niesiony w 2011 r. w odciekach ze składowiska obliczono przez pomnożenie stężenia metalu w odciekach w danej porze roku przez wytworzoną w tym okresie ilość odcieków. Stopień uwolnienia poszczególnych metali obliczono jako wyrażony w procentach stosunek masy danego metalu w odcieku do jego masy w odpadach. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 6. Z kolei na Rysunku 1 zobrazowano wielkość uwalniania badanych metali ciężkich w poszczególnych porach roku.

**Tabela 6.** Masa metali ciężkich w odciekach oraz stopień ich uwalniania w 2011 r.

**Table 6.** Mass of metals in leachate and degree of release in 2011 year

	Objętość wytworzonych odcieków w 2011 r [m <sup>3</sup> ]				Suma w 2011 r.
	wiosna	lato	jesień	zima	
	11 054,8	2 760,4	3 610,2	4 171,6	21 597,0
Masa metali ciężkich [kg] w odcieku w 2011 r.					
Pb	1,769	0,007	0,040	0,054	1,870
Cu	1,437	0,007	0,177	0,300	1,921
Zn	4,201	0,035	0,505	0,834	5,575
Cr	0,243	0,036	0,040	0,375	0,694
Hg	0,003	0,001	0,001	0,021	0,025
Cd	0,354	0,003	0,005	0,005	0,367
Stopień uwalniania metali z odpadów do odcieku [%]					
Pb	0,035	0,0001	0,001	0,001	0,037
Cu	0,034	0,0002	0,004	0,007	0,046
Zn	0,016	0,0001	0,002	0,003	0,021
Cr	0,005	0,001	0,001	0,008	0,015
Hg	0,008	0,002	0,003	0,062	0,075
Cd	0,338	0,003	0,004	0,005	0,351



**Rys. 1.** Wielkość uwalniania metali ciężkich w poszczególnych porach 2011 roku

**Fig. 1.** Percentage of heavy metal release in each season of the year 2011

Na wielkość uwalnianego ładunku metali ciężkich wpływa zarówno jakość odcieków jak i masa składowanych odpadów oraz ilość generowanych odcieków składowiskowych. Na mobilność metali wpływają warunki środowiskowe determinujące formę występowania danego metalu. Według Boruszko [4] najbardziej mobilne są metale występujące w połączeniach rozpuszczalnych w wodzie i związane z węglanami, natomiast niedostępne są związane z glinokrzemianami. W immobilizacji metali ciężkich dużą rolę odgrywają procesy sorpcji i strącania, zaś za dominujący mechanizm obniżenia stężenia metali w odciekach uznawane jest ich wytrącanie w postaci siarczków. Wyjątkiem od tej reguły jest chrom, który nie tworzy siarczków. W przeciwieństwie do innych metali jego mobilność wzrasta przy wzroście odczynu [12]. Wyrazem tego jest wyższe stężenie chromu w okresie zimowym, kiedy to odnotowano najwyższą wartość  $\text{pH} = 9$ . Pozostałe metale ciężkie najwyższe stężenie osiągnęły wiosną, czemu sprzyjał najniższy w tym okresie odczyn  $\text{pH} = 7,9$ .

Metalem uwalnianym w najwyższym stopniu był kadm. Stopień jego transferu z odpadów do odcieku wyniósł 0,35%. Na wynik ten wpływa wyjątkowo wysokie stężenie kadmu wiosną 2011 r, które było wielokrotnie wyższe niż w pozostałych porach roku. Przyczyna jego jest nieznana, może wynikać z przyjęcia w tym okresie na składowisko specyficznych odpadów zawierających związki kadmu czy też z zanieczyszczenia próby. Szymański i inni [26] badając osady ściekowe zauważa, że kadm jest słabiej sorbowany przez składniki organiczne i mineralne osadów i tym samym może przenikać wraz z wodami odciekowymi do zbiorników wodnych. Analogiczne zjawisko może więc zachodzić w odpadach i odciekach składowiskowych, co miało wyraz w wysokim stopniu uwalniania Cd na analizowanym składowisku. Ze względu na wysoką mobilność kadmu powodującą łatwe przenikanie do wód gruntowych, łatwą przyswajalność przez rośliny oraz wysoki stopień toksyczności dla zwierząt i ludzi jest on jednym z niebezpieczniejszych metali ciężkich [28]. Podobnie jak kadm, również ołów jest słabo sorbowany przez składniki mineralne i organiczne, co może sprzyjać jego uwalnianiu [26]. Jednak w przeciwieństwie do kadmu i innych metali duże znaczenie w immobilizacji Pb przypisuje się wytrącaniu tego metalu w postaci węglanów. Stąd też stopień uwolnienia Pb do odcieków był niższy niż Cd i wynosił w skali roku 0,037%. Stopień uwolnienia rtęci z odpadów do odcieków wyniósł 0,046%. Zgodnie z Gworek i Rateńską [7] w warunkach alkalicznych (pH na analizowanym składowisku wahało się od 7,9 do 9,0) rtęć zostaje silnie związana z wielkocząsteczkowymi substancjami humusowymi oraz niskocząsteczkowymi łatwo rozpuszczalnymi substancjami humusowymi. W tym drugim przypadku może łatwo przechodzić do wód odciekowych. Uwalnianiu Hg sprzyja też wzrost potencjału redox. Ze względu na znaczną toksyczność, niezwykłą mobilność i zdolność do bioakumulacji pierwiastek ten jest włączony do zakresu wielu badań monitoringowych, w tym też składowisk odpadów [14]. Czynniki wpływającymi na mobilność miedzi są pH, substancja organiczna, wodorotlenki, minerały ilaste i interakcje z innymi metalami [28]. Stopień uwalniania Cu na analizowanym składowisku wyniósł 0,046%. Na niewielki stopień uwalniania Cu może wpływać zdolność do tworzenia przez nią kompleksów z substancją organiczną (np. z kwasem fulwonowym) oraz tworzenie trudnorozpuszczalnych wodorotlenków. Za jeden z bardziej mobilnych metali uważany jest cynk. Na analizowanym składowisku stopień jego uwalniania do odcieku był jednak niski i wynosił

0,021%. Wynika to prawdopodobnie z faktu, iż substancja organiczna tworzy niejednokrotnie trwałe wiązania z cynkiem, co jest głównym powodem jego immobilizacji oraz miało odzwierciedlenie w niskim stopniu jego uwolnienia z odpadów do odcieków. Tym bardziej, że w odciekach, podobnie jak w osadach ściekowych występuje głównie wielkocząsteczkowa materia organiczna, która tworzy stabilne połączenia z większością metali ciężkich [7,18]. Metalem wymywanym na analizowanym składowisku w najmniejszym stopniu (0,015%) był chrom. Jego wymywalność podlegała też najmniejszym wahaniom w czasie w porównaniu z innymi metalami. Mimo, że chrom, w przeciwieństwie do innych metali nie podlega strącaniu w postaci siarczków (tworząc tym samym formy niemobilne), to jest jednak silnie wiązany z materią organiczną poprzez tworzenie połączeń helatowych, kompleksowych a także heterocyklicznych. Chrom związany z wielkocząsteczkową materią organiczną w niewielkim stopniu mógł podlegać uwolnieniu. Jego immobilizacji mogło sprzyjać także tworzenie trudnorozpuszczalnych wodorotlenków.

Warunki panujące na składowisku nie sprzyjały wymywaniu analizowanych metali. Ograniczenie mobilności metali wynikało przede wszystkim z dużego udziału materii organicznej w odpadach oraz odczynu pH powyżej 7. Niskie stężenie metali ciężkich w odciekach, a co za tym idzie – niski stopień ich uwalniania, wynika z tworzenia przez metale stabilnych organicznych kompleksów. Duże znaczenie przypisuje się także wytrącaniu metali w postaci siarczków, a w przypadku miedzi i chromu – w postaci wodorotlenków.

Największe ładunki zanieczyszczeń uwalniane były na analizowanym składowisku w okresie wiosennym. W tym czasie uwolnione zostało 94% rocznego ładunku ołowiu, 75% – miedzi, 75% – cynku i 96% – kadmu. Może to wynikać z niższego w tym czasie odczynu odcieków. Stopień wymywania metali z odpadów może również zwiększyć czasowe utlenienie siarczków metali do rozpuszczalnych siarczanów oraz wyższe w tym czasie opady atmosferyczne zwiększające infiltrację i wypłukiwanie z bryły odpadów składników mineralnych i organicznych. Opady atmosferyczne przyczyniły się również do wygenerowania w tym czasie większych ilości odcieków, co przedłożyło się na wyższy ładunek niesionych w nim metali ciężkich. Z kolei okres zimowy sprzyjał wymywaniu rtęci i chromu – w tym czasie uwolnione zostało 82% rocznego ładunku rtęci i 54% ładunku chromu. Prawdopodobnie wpływ na to mia-

ły warunki redukcyjne panujące w okresie zimy oraz wysoka wartość pH wpływająca na wzrost mobilności chromu.

Generalnie wartości uwalnianych metali nie były jednak wysokie. Zarówno procesy sorpcji jak i wytrącanie odgrywają znaczącą rolę w immobilizacji metali ciężkich. pH analizowanych odcieków sprzyjało wytrącaniu siarczków, które zachodzi najintensywniej przy wartościach pH w granicach od 7 do 9 [6]. Poza tym odpady zawierają substancję organiczną, która przy neutralnym i wyższym pH posiada wysoką pojemność sorpcyjną sprzyjającą immobilizacji metali.

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, iż tylko niewielka część zdeponowanych na składowisku metali ciężkich zostaje uwolniona i przedostaje się do wód odciekowych. Metalem uwalnianym do odcieku w największej ilości jest cynk (5,57 kg/rok), ale w stosunku do masy zdeponowanego cynku w odpadach – 26 193 kg – stopień jego uwolnienia do odcieku jest w efekcie niewielki i wynosi 0,021%. W najwyższym stopniu do odcieku uwalniana jest rtęć oraz kadm. Stopień uwolnienia tych metali wynosi odpowiednio 0,0351% i 0,075%. Wysoki stopień uwolnienia wynika między innymi z niewielkiej masy tych metali w składowanych odpadach w stosunku do stężenia danego metalu w odcieku. Wielkość uwalnianych zanieczyszczeń w poszczególnych porach roku była zróżnicowana. W okresie wiosennym pierwiastkami wymywanymi w najwyższym stopniu były ołów, miedź, cynk i kadm. Z kolei zimą zaobserwowano wyższe uwalnianie chromu i rtęci.

Stopień uwalniania metali ciężkich może być w rzeczywistości wyższy niż przedstawiony w pracy, ponieważ część odcieków może migrować w postaci niekontrolowanych przecieków. Niemniej jednak przeprowadzane badania wykazały, że stopień uwalniania metali ciężkich z odpadów do odcieków nie jest wysoki i jest ograniczony przez procesy sprzyjające immobilizacji metali, takie jak: sorpcja, strącanie oraz wyższy odczyn pH.

*Artykuł powstał w ramach realizacji pracy  
S/WBiŚ/2/2011 finansowanej ze środków KBN*

## Literatura

1. **Åkesson M., Nilsson P.:** *Seasonal changes of leachate production and quality from test cells.* Journal of Environmental Engineering 123, 892, 1997.
2. *Badanie ilości i struktury odpadów komunalnych miasta Krakowa.* Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowanych. Katowice 2008.
3. **Bijaksana S., Huliselan E.K.:** *Magnetic properties and heavy metal content of sanitary leachate sludge in two landfill sites near Bandung, Indonesia.* Environmental Earth Sciences, 60, 409–419 (2010).
4. **Boruszko D.:** *Frakcjonowanie wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych przetwarzanych metodami niskonakładowymi.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1787–1803 (2013).
5. **Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen B.J., Baun A., Albrechtsen H., Heron, G.:** *Biogeochemistry of landfill leachate plumes.* Applied Geochemistry, 16: 659–718 (2001).
6. **Durmusoglu E., Yilmaz C.:** *Evaluation and temporal variation of raw and pre-treated leachate quality from an active solid waste landfill.* Water, Air, and Soil Pollution, 171, 359–382 (2006).
7. **Gworek B., Rateńska J.:** *Migracja rtęci w układzie powietrze-gleba-roślina.* Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 41, 614–623 (2009).
8. **He P.-J., Xiao Z., Shao L.-M., Yu J.-Y., Lee D.-J.:** *In situ distribution and characteristics of heavy metals in full-scale landfill layers.* Journal of Hazardous materials B137, 1385–1394 (2006).
9. **Kjeldsen P., Barlaz M.A, Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.:** *Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review.* Critical Reviews In Environmental Science and Technology, 32(4), 297–336 (2002).
10. **Kulikowska D.:** *Oczyszczanie odcieków ze składowisk odpadów komunalnych z wykorzystaniem metody osadu czynnego oraz adsorpcji na węglu aktywnym.* Czasopismo Techniczne. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2, 145–155 (2007).
11. **Lemanowicz J., Bartkowiak A.:** *Diagnosis of the Content of Selected Heavy Metals in the Soils of the Paluki Region Against their Enzymatic Activity* Archives of Environmental Protection. Volume 39, Issue 3, Pages 23–32 (2013).
12. **Lipniacka-Piaskowska A.:** *Funkcjonowanie składowisk z recykulacją odcieków.* Rozprawa doktorska. Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie. Szczecin 2010.

13. **Liu H.-H., Sang S.-X.:** *Study on the law of heavy metal leaching in municipal solid waste landfill.* Environmental Monitoring and Assessment, 165, 349–363 (2010).
14. **Majewski G., Czechowski P.O., Badyda A., Kleniewska M., Brandyk A.:** *Ocena stężenia całkowitej rtęci gazowej (TGM) na terenie stacji tła regionalnego Granica-KPN (woj. mazowieckie, Polska) w latach 2010-2011.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1302–1317 (2013).
15. **Martin E.J., Johnson Jr J.H.:** *Hazardous Waste Management Engineering.* Van Nostrand Reinhold Company. New York 1986.
16. **Mor S., Ravindra K., Dahiya R.P., Chandra, A.:** *Leachate characterization and assessment of groundwater pollution near municipal solid waste landfill site.* Environmental Monitoring and Assessment, 118, 435–456 (2006).
17. **Moturi M.C.Z., Rawat M., Subramanian V.:** *Distribution and fractionation of heavy metals in solid waste from selected sites in the industrial belt of Delhi, India.* Environmental Monitoring and Assessment, 95, 183–199 (2004).
18. **Ociepa E., Ociepa-Kubicka A., Okoniewska E., Lach J.:** *Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 1772–1786 (2013).
19. *Poradnik gospodarowania odpadami.* Verlag Dashöfer Publishing. Warszawa 2010.
20. *Przeprowadzenie badań morfologii struktury odpadów komunalnych w m. Bydgoszczy wraz z ich kalorycznością.* R.O. Recykling Odpady Technologie. Gliwice 2009.
21. *Rocznik Statystyczny. Ochrona Środowiska 2012.* Główny Urząd Statystyczny. Warszawa 2012.
22. **Rosik-Dulewska C.:** *Podstawy gospodarki odpadami.* Wydawnictwo Naukowe PWN. Warszawa 2010.
23. **Rosik-Dulewska Cz., Glowala K., Karwaczyńska U., Robak J.:** *Elution of heavy metals from granulates produced from municipal sewage deposits and fly-ash of hard and Brown coal in the aspect of recycling for fertilization purposes.* Archives of Environmental Protection vol. 34, (2), 63–71 (2008).
24. **Szymański K.:** *Zawartość metali ciężkich w zmiotkach ulicznych Koszalina.* Gospodarka odpadami komunalnymi. Koszalin 1997.

25. **Szymański K.:** *Związki ołowiu i chromu w środowisku naturalnym i odpadach.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 173–181 (2009).
26. **Szymański K., Janowska B., Jastrzębski P.:** *Heavy Metal Compounds in Wastewater and Sewage Sludge.* Annual Set The Environment Protection (Rocznik Ochrona Środowiska), 13, 83–100 (2011).
27. **Szymański K., Nowak R.:** *Transformacja odcieków jako rezultat technicznych zabiegów na składowiskach odpadów komunalnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 14, 337–350 (2012).
28. **Szyszlak-Bargłowicz J., Słowik T., Zając G., Piekarski W.:** *Metale ciężkie w rowach odwadniających ciągów komunikacyjnych.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 15, 2309–2323 (2013).
29. **Żygadło M.:** *Strategia gospodarki odpadami komunalnymi.* PZITS. Poznań 2001.

## **Release of Heavy Metals on Selected Municipal Landfill During the Calendar Year**

### **Abstract**

The aim of this paper was to determine the release of selected heavy metal from waste to leachate on active municipal landfill in north-eastern Poland. The metal mass-balance was made on the basis of measured metal levels in leachate and literature values for metal contents in municipal waste. Leachate samples were collected four times a year (quarterly). The samples were analyzed for: pH, Pb, Cu, Zn, Cr, Hg, and Cd. Additionally the waste quantity and leachate volume were recorded on analyzed landfill.

The waste deposited in the analyzed landfill had the largest share of zinc, the weight of which in 2011 was estimated at 26 193 kg. Level of lead, chromium and copper were similar and ranged between 4000–5000 kg. Cadmium and mercury were deposited in the smallest amount. Concentration of heavy metals in leachate from the landfill does not exceed 0.2 mg/dm<sup>3</sup>, except for zinc, for which the value of 0.38 mg/dm<sup>3</sup> was recorded in spring 2011. Metals concentrations in leachate can be ranged as follows: Hg < Cd < Cr < Pb < Cu < Zn.

Release of analyzed heavy metals was calculated as the ratio of the metal-mass in the leachate to the metal-mass in the waste. The cadmium was the metal with the highest degree of release (0.35%), which was result of the very high cadmium concentration in spring 2011. Landfill conditions also pro-



mote the release of mercury. The release rate of the other metals was at a similar level (0.015–0.075%). Low concentrations of heavy metals in the leachate, and thus – low rate of release may be due to the formation of stable organic metal complexes. Precipitation of metals in the form of sulfides, and in the case of chromium – in the form of hydroxides, is also very important.

The higher pollutant loads are released in the spring. At this time 94% of the annual loads of lead is released, 75% – of the annual loads of copper, 75% – zinc, and 96% – cadmium. This is due to the lower pH of leachate in spring. The degree of metal release can be also increased due to temporary oxidation of metal sulfides to soluble sulfates. The winter season promotes the release of mercury and chromium – at this time the 82% of the annual load of mercury is released and 54% of chromium load. Probably it is the result of reducing conditions prevailing in the winter time and the high value of pH, which affecting the growth of the chromium mobility.

Conducted investigations have shown that the release of heavy metals from waste to leachate is not high and is limited by the processes favoring metal immobilization such as sorption, precipitation, and a higher value of pH. In addition, the waste contains organic matter, which at neutral to higher pH have high sorption capacity favoring metal immobilization.

**Słowa kluczowe:** składowisko odpadów komunalnych, metale ciężkie

**Key words:** municipal landfill, heavy metals