

Agnieszka RAJMUND¹, Marta BOŻYM²

¹ Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, Dolnośląski Ośrodek Badawczy we Wrocławiu
ul. gen. Z. Berlinga 7, 51-209 Wrocław, e-mail: a.rajmund@itp.edu.pl

² Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Środowiska
ul. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole, e-mail: m.bozym@po.opole.pl

Ocena biodostępności metali ciężkich w osadach ściekowych z wiejskiej oczyszczalni ścieków i kompostach w aspekcie przyrodniczego wykorzystania

Właściwym kierunkiem zagospodarowania osadów ściekowych pochodzących z małych wiejskich oczyszczalni ścieków powinno być ich przyrodnicze wykorzystanie, ponieważ osady te zazwyczaj charakteryzują się dużą wartością nawozową oraz niską zawartością metali ciężkich. Ograniczeniem w ich przyrodniczym wykorzystaniu może być występowanie mikroorganizmów chorobotwórczych oraz jaj helmintów. Po odpowiedniej przeróbce - stabilizacji i higienizacji - mogą być stosowane. W Polsce normowane są jedynie całkowite zawartości metali w osadach wykorzystywanych do celów przyrodniczych. Udział frakcji mobilnych jest pomijany. W przypadku gleb do oceny biodostępności metali stosuje się szybki test z 1 M HCl (metoda Rinkisa). Celem pracy było określenie zawartości przyswajalnych form metali w osadach pochodzących z wiejskiej oczyszczalni ścieków, zlokalizowanej w Dobrzaniu, woj. dolnośląskie. Część osadów poddano kompostowaniu z materiałem strukturotwórczym. Osady i komposty stosowano do nawożenia roślin energetycznych w wieloletnim doświadczeniu lizymetrycznym, prowadzonym na terenie Dolnośląskiego Ośrodka Badawczego we Wrocławiu. Próbkę osadów i kompostów ekstrahowano roztworem 1 M HCl oraz czynnikiem chelatującym (0,05 M Na₂EDTA). Wyniki ekstrakcji porównano z zawartością ogólną w celu określenia stopnia wymywania metali. Zbadano także korelację między frakcjami a zawartością ogólną metali. Stwierdzono, że 1 M HCl ekstrahował więcej metali z osadów i kompostów niż odczynnik chelatujący. Potwierdzono skuteczność stosowania testu z 1 M HCl do określania mobilności metali w próbkach osadów i kompostów.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, kompost, ekstrakcja jednostopniowa, metale ciężkie

Wprowadzenie

Ciągły wzrost masy powstających osadów ściekowych wynika ze zwiększania efektywności oczyszczania ścieków oraz budowy nowych oczyszczalni. Poważnym problemem dla oczyszczalni ścieków stało się znaczne ograniczenie możliwości składowania osadów obowiązujące od 1 stycznia 2013 r. [1]. Zgodnie z szacunkiem Krajowego Planu Gospodarki Odpadami (KPGO) [2], w ciągu najbliższych lat ilość wytwarzanych osadów będzie wzrastać. Jednym z głównych celów gospodarki osadami ściekowymi, według KPGO, będzie zwiększenie ilości osadów przekształcanych termicznie oraz maksymalizacja ich przyrodniczego zagospoda-

rowania. Obecnie zwiększa się ilość osadów wykorzystywanych do celów energetycznych [1]. Według Bienia i Wystalskiej [3], termiczne przekształcanie osadów ściekowych w obiektach nowo powstałych bądź istniejących (np. cementowniach) będzie w przyszłości dominującą metodą unieszkodliwiania. Termiczne wykorzystanie osadów wymaga znacznych nakładów finansowych, związanych między innymi z dostosowaniem infrastruktury, opracowaniem systemu suszenia czy transportem do miejsca ich utylizacji [4]. Dla małych, często rozproszonych oczyszczalni na terenach wiejskich ten sposób pozbywania się osadów może okazać się nieopłacalny. Drugim zalecanym kierunkiem zagospodarowania osadów jest ich przyrodnicze wykorzystanie. Jest to metoda preferowana zwłaszcza w przypadku małych oczyszczalni ścieków. Z uwagi na wysoką wartość nawozową osadów [5] oraz właściwości poprawiające strukturę gleby wykorzystuje się je do celów rolniczych lub rekultywacji terenów zdegradowanych [6, 7]. Do rolniczego zagospodarowania nadają się przede wszystkim osady z wiejskich oczyszczalni ścieków [8]. W Polsce małe oczyszczalnie ścieków opierają się głównie na mechaniczno-biologicznym procesie oczyszczania [9]. Osady z wiejskich oczyszczalni ścieków zwykle nie zawierają nadmiernych ilości metali ciężkich i na ogół spełniają pod tym względem wymagania prawne [5, 10]. Udział masy osadów pochodzących z małych oczyszczalni w stosunku do całkowitej masy powstających osadów w kraju nie przekracza 13% [1].

Warunkiem stosowania osadów na cele przyrodnicze jest ich wstępna stabilizacja oraz higienizacja. Przetworzenie osadów ściekowych może odbywać się metodami biologicznymi, chemicznymi czy termicznymi. Stosowanie tych metod zapobiega negatywnemu oddziaływaniu osadów na środowisko. W Polsce jakość osadów stosowanych przyrodniczo jest normowana pod względem sanitarnym oraz zawartości metali. W obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Środowiska [11] zostały podniesione wartości graniczne dla większości metali w osadach wykorzystywanych na cele przyrodnicze w porównaniu do limitów obowiązujących od roku 2002. Wynika to z konieczności dostosowania przepisów krajowych do wymagań europejskich. W kolejnych latach UE planuje obniżenie wartości granicznych udziału metali w osadach [12]. Zarówno normatywy europejskie, jak i krajowe podają maksymalną zawartość metali w osadzie wykorzystywanym na różne cele przyrodnicze. Nie uwzględnia się tutaj form chemicznych metali, zwłaszcza mobilnych, które mogą migrować w głąb profilu lub być pobierane przez rośliny. Mobilność i biodostępność metali zależy od formy chemicznej i sposobu związania w osadzie czy glebie. Dostępnych jest wiele metod określania mobilności metali w różnych elementach środowiska. Metody chemicznego ługowania metali można podzielić na jedno- lub wielostopniowe. Zaletą metod jednostopniowych jest przede wszystkim krótki czas analizy i szybkie uzyskanie wyniku. Natomiast w metodach wielostopniowych (specjacyjnych) stosuje się wieloetapowe techniki separacji poszczególnych form metali w danej matrycy. Zaletą tych metod jest dokładniejsze oszacowanie form chemicznych metali i łatwiejsze przewidywanie ich biodostępności. Wadą natomiast jest czasochłonność i konieczność wykorzystania kilku ekstrahentów. Z uwagi na szeroki zakres procedur ekstrakcji metali

powstał problem ich zharmonizowania i standaryzacji. Z tego powodu w 1987 r. rozpoczęto program EC Standards, Measurement and Testing Programme (SM&T, wcześniej BCR), w ramach którego realizowano kilka projektów badawczych, obejmujących kilkadziesiąt laboratoriów w całej Europie. Efektem programu było ujednoczenie technik separacji metali w glebach i osadach dennych oraz opracowanie trzystopniowej metody frakcjonowania [13]. W niektórych krajach europejskich do oceny biodostępności metali w glebach stosowane są łatwiejsze techniki ekstrakcji jednostopniowej [14]. W Polsce w stacjach chemiczno-rolniczych do oceny biodostępności metali używa się najczęściej roztworu 1 M HCl [15-17]. W innych krajach do tego celu stosuje się roztwory soli o zbliżonym stężeniu do roztworu glebowego, na przykład w Holandii: 0,01 M CaCl₂ [18], w Szwajcarii: 0,1 M NaNO₃ [19, 20], a w Niemczech: 1 M NH₄NO₃ [21]. Natomiast w prawodawstwie francuskim do oceny biodostępności metali jest wykorzystywany buforowany roztwór DTPA (NFX31-121) oraz 1 M NH₄OAc (French standard NF X 31-108) [22].

Obecnie nie ma ujednoczonych metod określania biodostępności metali w osadach ściekowych stosowanych w rolnictwie. W tym celu adaptowane są techniki ekstrakcji opracowane dla gleb [23, 24]. Ekstrakcje jednostopniowe, z wykorzystaniem roztworów kwasów, soli lub substancji chelatujących, mogą określić możliwość uwolnienia metali do roztworu glebowego podczas stosowania osadów [25]. Uruchomienie metali zależy od rodzaju wykorzystanego eluentu. Największy stopień wymywania stwierdza się dla kwasów nieorganicznych (HNO₃, HCl), następnie związków kompleksujących (chelatów, np. EDTA, DTPA) i soli [14]. Odczynniki chelatujące wymywają zwykle frakcje węglanowe i organiczne [14, 26], z wyjątkiem glinokrzemianów [27]. Na stopień wymywania metali przez EDTA wpływa jego stężenie, temperatura oraz czas ekstrakcji. Zawartość metali w ekstraktach EDTA jest silnie skorelowana z udziałem w roślinach, dlatego ten czynnik chelatujący wykorzystuje się najczęściej do oceny biodostępności metali w glebie [25, 28, 29]. EDTA jest silniejszym ekstrahentem niż pozostałe substancje chelatujące, takie jak: DTPA, HEDTA, NTA czy EGTA [30]. Wykazano także, że EDTA może uwolnić większe ilości metali niż kwasy nieorganiczne [31].

Celem pracy było określenie mobilności metali w osadach ściekowych z wiejskiej oczyszczalni ścieków oraz kompostach z tych osadów przy wykorzystaniu dwóch rodzajów ekstrahentów: roztworu 1 M HCl (metoda Rinkisa) [32] oraz odczynnika chelatującego 0,05 M Na₂EDTA [33-36].

1. Metodyka badań

Materiał badawczy stanowiły osady ściekowe pochodzące z wiejskiej, mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków o przepustowości do 160 m³·d⁻¹, znajdującej się w Dobrzeniu w woj. dolnośląskim. Na terenie Stacji Badawczej Dolnośląskiego Ośrodka Badawczego osady ściekowe poddawano kompostowaniu przy udziale materiału strukturotwórczego: trawy i trocin. Kompostowanie odbywało się w przyrodzie, na specjalnie przygotowanej do tego płycie kompostowej. Zawartość

materiału roślinnego obliczano, każdorazowo uwzględniając stosunek C:N = 20:1. Osady i komposty stosowano do nawożenia roślin energetycznych w doświadczeniu lizymetrycznym w latach 2008-2012. Próbkę osadu ściekowego i kompostu pobierano corocznie zgodnie z normami PN-EN ISO 5667-13:2011 i PN-Z-15011-1:1998P. Powietrznie suche próbki osadów ściekowych i kompostów rozdrobiono i poddano analizom. W próbkach oznaczono odczyn pH w KCl i zawartość substancji organicznej metodą wagową po wyprażeniu w 600°C. Próbkę osadów i kompostów poddano mineralizacji mikrofalowej w systemie zamkniętym w wodzie królewskiej zgodnie z normą PN-EN 13346:2002. W osadach i kompostach zbadano zawartość ogólną metali (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr i Ni) z użyciem spektrometru absorpcji atomowej Solaar 6M (Thermo) metodą płomieniową (FAAS). Dodatkowo przeprowadzono ekstrakcję jednostopniową z wykorzystaniem 1 M HCl i 0,05 M Na₂-EDTA. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze pokojowej, mieszając materiał z ekstrahentem przez 1 godzinę. Ekstrakty analizowano na zawartość metali ciężkich przy zastosowaniu ww. aparatury. Próbkę przygotowano w trzech powtórzeniach. Analizę statystyczną przeprowadzono, wykorzystując oprogramowanie Statistica 10 for Windows 7.0. Wyznaczono statystyki podstawowe oraz korelacje między zawartością ogólną metali a ekstraktami na poziomie istotności $\alpha = 0,05$. W celu sprawdzenia poprawności metodyki badań wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia „Sewage sludge amended soil” CRM005-050 firmy Tusnovics. Analizę CRM wykonano zgodnie z ISO 11466(1995) w wodzie królewskiej. Dla badanych metali uzyskano następujące wyniki (RSD): Cd 96%, Pb 95%, Cu 95%, Zn 97%, Cr 95%, Ni 95%.

2. Wyniki badań i dyskusja

pH badanych osadów ściekowych wynosiło 7,0÷7,9 a kompostów 6,1÷7,1. Zawartość substancji organicznej w osadach wyniosła 64÷76%, natomiast w kompostach była nieco mniejsza i stanowiła 53÷66%. Badane osady charakteryzowały się niskimi zawartościami metali ciężkich, podobnie jak komposty wytworzone na bazie osadów. Pozwala to na ich przyrodnicze wykorzystanie.

Kwasy nieorganiczne wymywają znaczne ilości metali z próbek. Kwaśny roztwór 1 M HCl jest silnym ekstrahentem i nie działa wybiórczo. Wymywa metale zarówno związane z frakcją wymienną, węglanową, tlenków Fe-Mn, jak i z materią organiczną. Ekstrakcja ta jest powszechnie wykorzystywana w badaniach rolniczych do oceny zawartości form metali potencjalnie przyswajalnych przez rośliny [15, 16]. W badanych osadach stwierdzono wymywanie metali przy użyciu 1 M HCl na poziomie od 20 do 60%. W glebach natomiast wymywanie metali przez 1 M HCl może wynosić nawet 70% [15].

W tabeli 1 przedstawiono wyniki zawartości form metali określonych w 1 M HCl i 0,05 M Na₂EDTA w osadach ściekowych i kompostach w stosunku do zawartości ogólnej. Otrzymane wyniki ługowania metali przy użyciu 1 M HCl uszeregowano pod względem stopnia wymywania w osadzie: Zn>Ni>Cd>Cu>Pb>Cr.

Najłatwiej wymywany był cynk (37÷61%). W osadach zwykle cynk [39] i nikiel charakteryzują się dużą mobilnością [38, 40, 41], co również potwierdziły otrzymane wyniki. W kompostach uwalnianie metali w 1 M HCl było nieco większe niż w osadach. Kolejność w zależności od stopnia wymywania była podobna jak w osadach: Zn>Cu>Cd = Ni>Pb>Cr. Najmniejszym stopniem wymywania charakteryzował się chrom. Powszechnie wiadomo, że Cr związany jest głównie z substancją organiczną [37, 38]. Ekstrakcja kwasem nieorganicznym nie powoduje całkowitego rozkładu materii organicznej z uwagi na małe stężenie i ograniczony czas reakcji (1 h). Niektórzy autorzy podają, że większość metali w osadach ściekowych znajduje się w formach niemobilnych [12, 40].

Reagenty kompleksujące rozpuszczają nie tylko frakcję wymienną, ale również metale związane z materią organiczną i wodorotlenkami glebowymi. Ekstrakcję z EDTA czy DTPA zaprojektowano do oznaczania łatwo przyswajalnych form metali jako mikroelementów. Metale ekstrahowane przez odczynniki chelatujące mogą być rozważane jako zawartość potencjalnie dostępna dla roślin [42]. Ekstrahenty tego typu, ze względu na silną zdolność kompleksowania, mogą wypierać metale z kompleksów organicznych lub nierozpuszczalnych metaloorganicznych [25]. EDTA jest bardzo mocnym reagentem chelatującym, który może wymywać formy metali nawet silnie związane w glebie (nielabilne) [43]. Natomiast nie jest w stanie uwolnić metali związanych z glino- i żelazokrzemianami [28]. Do ekstrakcji zwykle stosuje się czystą formę kwasu EDTA lub roztwory jego soli czy mieszaniny, na przykład z kwasem octowym i octanami [28, 31, 44].

Tabela 1. Zawartość form metali wymywanych przez 1 M HCl i 0,05 M Na₂EDTA w stosunku do zawartości ogólnej w badanych osadach ściekowych (O) i kompostach (K) z lat 2008-2013

Table 1. The content forms of metals leached by 1 M HCl and 0.05 M Na₂EDTA compared to the total content of metals in the analyzed sewage sludge (O) and composts (K) from the years 2008 to 2013

Metale ciężkie	1 M HCl mg/kg s.m.	Stopień elucji, %	0,05 M Na ₂ EDTA mg/kg s.m.	Stopień elucji, %	Zawartość ogólna mg/kg s.m. [10]
Cd (O)	0,17÷0,56	26÷34	<0,05	<3	0,661÷1,819
Cd (K)	0,51÷0,62	33÷41	<0,05	<3	1,449÷1,798
Pb (O)	5,1÷9,7	20÷36	4,1÷8,6	16÷28	18,6÷42,5
Pb (K)	8,5÷10,1	27÷37	6,6÷8,2	23÷30	22,7÷34,7
Cu (O)	35,3÷75,7	20÷47	14,2÷57,2	9÷15	135÷374
Cu (K)	56,1÷90,2	33÷51	9,8÷31,3	6÷17	157÷187
Zn (O)	207÷352	37÷61	93÷112	16÷21	543÷639
Zn (K)	305÷441	60÷74	80÷102	16÷18	507÷600
Cr (O)	4,6÷16,5	18÷24	3,7÷14,7	16÷17	21,3÷84,3
Cr (K)	5÷13,6	22÷32	5÷10,2	22÷23	23,8÷45,1
Ni (O)	5,8÷8,6	26÷43	3,1÷3,9	15÷16	18,5÷25,4
Ni (K)	6,4÷7,5	33÷40	2,7÷3	14÷15	18,5÷20,2

W badanych osadach oznaczono stopień elucji metali przy użyciu 0,05 M Na₂EDTA rzędu 3÷28%. W największym stopniu wymywany był ołów z osadów (16÷28%), następnie Zn>Cr>Ni>Cu>Cd. Natomiast w kompostach stopień elucji metali był na podobnym poziomie jak w osadach i wynosił 3÷30%. Jednak metale, takie jak Pb (23÷30%) i Cr (22÷23%), wymywane były w nieco większym stopniu z kompostów niż z osadów. Stopień ługowania metali przy wykorzystaniu czynnika chelatującego (Na₂EDTA) z osadów i kompostów był znacznie mniejszy (do 30%) niż przy wykorzystaniu roztworu kwasu solnego (do 74%). Dlatego można wnioskować, że kwas solny wymywa nie tylko formy potencjalnie mobilne, ale także formy silniej związane, których uwolnienie do środowiska będzie wymagało czasu. Czynniki chelatujące, w postaci roztworów EDTA, podawany jest jako wskaźnik faktycznej biodostępności metali. Wskazują na to wyniki korelacji między stężeniem w ekstrakcie a zawartością w roślinie [13, 28, 45]. Niektórzy autorzy wskazują, że roztwory soli, takie jak 0,01 M CaCl₂, 0,1 M NaNO₃ i 1,0 M NH₄OAc, są bardziej przydatne do określenia przyswajalności metali przez rośliny niż ekstrahenty kompleksujące (EDTA, DTPA) czy kwasy (0,1 M HCl, 1 M HCl) [31, 46]. W pracy obliczono korelację liniową między stopniem elucji metali z wykorzystaniem ekstrahentów (1 M HCl i 0,05 M Na₂EDTA) a zawartością ogólną metali (tab. 2). Wystąpienie takiej korelacji zostało opisane w literaturze [28].

Tabela 2. Korelacja liniowa między stopniem elucji metali 1 M HCl i 0,05 M Na₂EDTA a zawartością ogólną oraz między ekstraktami (1 M HCl i 0,05 M Na₂EDTA) w badanych osadach i kompostach (r ; $\alpha \leq 0,05$)

Table 2. The linear correlation between the degree of elution of metals with 1 M HCl and 0.05 M Na₂EDTA, and the total content of metals, and between extracts (1 M HCl and 0.05 M Na₂EDTA) in the analyzed sewage sludges and composts (r ; $\alpha \leq 0.05$)

Zależność	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni
	Osady ściekowe					
Zaw.og. = f(1 M HCl)	0,987	0,474	0,496	0,039	0,986	0,003
Zaw.og. = = f(0,05 M Na ₂ EDTA)	brak	0,503	0,953	0,552	0,999	0,993
0,05 M Na ₂ EDTA = = f(1 M HCl)	brak	0,985	0,699	0,000	0,982	0,107
	Komposty					
Zaw.og. = f(1 M HCl)	0,381	0,233	0,207	0,722	0,978	0,034
Zaw.og. = = f(0,05 M Na ₂ EDTA)	brak	0,865	0,688	0,786	0,999	0,961
0,05 M Na ₂ EDTA = = f(1 M HCl)	brak	0,120	0,290	0,429	0,980	0,106

Do pełnej oceny mobilności metali w osadach i kompostach należy także uwzględnić inne parametry osadów, gleby czy roślin. Korelacja pojedyncza w tym przypadku nie jest wystarczającym wskaźnikiem biodostępności. W tabeli 2 przedstawiono współczynniki korelacji liniowej między stopniem elucji metali

w ekstraktach a ich zawartością ogólną, jak również korelację między ekstrahentami (0,05 M Na₂EDTA i 1 M HCl). W literaturze dla próbek środowiskowych za statystycznie istotną uznawano korelację dla $r > 0,6$ ($\alpha < 0,05$) [28, 31]. Niektórzy autorzy uznają korelację za istotną statystycznie na poziomie nawet $r > 0,5$ przy różnym poziomie ufności (α) [28, 33, 44]. Analiza współczynnika korelacji wykazała występowanie zależności między ilością wymywanych metali przez roztwór 1 M HCl oraz czynnik kompleksujący 0,05 M Na₂EDTA a ich zawartością ogólną. Jedynie w przypadku kadmu nie było możliwe obliczenie korelacji z uwagi na zbyt małe stężenia tego metalu w eluatach z czynnikiem kompleksującym 0,05 M Na₂EDTA.

Najwyższy współczynnik korelacji otrzymano dla chromu. W przypadku tego metalu stwierdzono występowanie dodatniej korelacji we wszystkich rozważanych zależnościach, zarówno w osadach, jak i w kompostach. Najwyższa korelacja dodatnia wystąpiła między zawartością w ekstraktach (0,05 M Na₂EDTA) a zawartością ogólną i wynosiła $r = 0,999$. Nieco niższa korelacja wystąpiła między zawartością chromu ekstrahowanego 1 M HCl a zawartością ogólną ($r = 0,986$ w osadach; $r = 0,978$ w kompostach) oraz między samymi ekstraktami (1 M HCl i 0,05 M Na₂EDTA) ($r = 0,982$ w osadach; $r = 0,982$ w kompostach). Stwierdzono także wystąpienie dodatniej korelacji między zawartością niektórych metali ekstrahowanych 0,05 M Na₂EDTA a zawartością ogólną w osadach ściekowych (Cu $r = 0,953$; Ni $r = 0,993$) oraz kompostach (Ni $r = 0,961$; Pb $r = 0,865$). W przypadku osadów ściekowych dodatnia korelacja wystąpiła dla Cd między zawartością w ekstrakcie (1 M HCl) a zawartością ogólną tego metalu ($r = 0,987$). W osadach wystąpiła również zależność między wymywaniem ołowiu przy wykorzystaniu obu ww. ekstrahentów ($r = 0,986$).

Podsumowanie

Stożenie wymywania metali z osadów i kompostów zależało od rodzaju pierwiastka i ekstrahentu. Roztwór 1 M HCl spowodował wymywanie metali z osadów i kompostów w szerokim zakresie od 20 do 70% w stosunku do zawartości ogólnej. Najbardziej mobilnym metalem okazał się cynk, zarówno w osadach, jak i kompostach. Odczynnik chelatujący 0,05 M Na₂EDTA ekstrahował mniejszą ilość metali (do 30%). W tym przypadku najbardziej mobilny okazał się ołów w osadach i kompostach. Stwierdzono występowanie zależności między udziałem form metali wymywanych przez EDTA a zawartością ogólną. Wydaje się, że wykorzystanie ekstrakcji jednostopniowej do oceny biodostępności metali z osadów ściekowych zagospodarowywanych przyrodniczo wymaga określenia wielu parametrów, między innymi rodzaju ekstrahentu, jego stężenia i warunków ekstrakcji, tak by otrzymać wynik skorelowany z zawartością w roślinie. W literaturze nie znaleziono dostępnych wyników badań wymywania metali z osadów i kompostów, wykorzystujących metodę Rinkisa. Przejmowanie procedur opracowanych dla gleb w tym przypadku wymaga konieczności sprawdzenia i uwzględnienia wpływu do-

datkowych parametrów osadów, kompostów oraz gleb. Przedstawione wyniki badań stanowią wstępny etap doświadczenia mającego na celu określenie możliwości wykorzystania ekstrakcji jednostopniowych do szacowania biodostępności metali w osadach ściekowych i kompostach stosowanych przyrodniczo. Badania zostaną rozszerzone o analizę gleb nawożonych badanymi osadami i kompostami oraz roślin uprawianych na tych podłożach.

Literatura

- [1] Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M., Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 14(4), 375-384.
- [2] Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie „Krajowego planu gospodarki odpadami 2014”, *Monitor Polski*, Nr 101, poz. 1183.
- [3] Bień J., Wystalska K., Problemy gospodarki osadowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2008, 11(1), 5-11.
- [4] Bożym M., Wymagania jakościowe stawiane osadom ściekowym spalonym w krajowych cementowniach, *Chemik* 2013, 67(10), 1019-1024.
- [5] Czyżyk F., Rajmund A., Influence of agricultural utilization of sludge and compost from rural wastewater treatment plant on nitrogen passes in light soil, *Polish Journal of Chemical Technology* 16, 1, 1-6, 10.2478/pjct-2014-0001.
- [6] Fijałkowski K., Kacprzak M., Wpływ dodatku osadów ściekowych na wybrane fizyczno-chemiczne i mikrobiologiczne parametry gleb zdegradowanych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2009, 12(2), 133-141.
- [7] Nowak M., Kacprzak M., Grobelak A., Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13(2), 121-131.
- [8] Sikorski M., Bauman-Kaszubska H., Wybrane problemy gospodarki osadami ściekowymi na terenach wiejskich, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2008, 11(3), 343-353.
- [9] Ścisłowska M., Wolny L., Charakterystyka wybranych gminnych oczyszczalni ścieków, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13(2), 133-146.
- [10] Rajmund A., Bożym M., Ocena zawartości metali ciężkich w wiejskich osadach ściekowych i kompostach w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 2013, 13(4) 103-113.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, *DzU* 2010, Nr 137, poz. 924.
- [12] Latosińska J., Gawdzik J., Mobilność metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych z przykładowych oczyszczalni ścieków Polski Centralnej, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2011, 50, 20-32.
- [13] Ure A.M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B., Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 1993, 51, 135-151.
- [14] Szumska M., Gworek B., Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2009, 41, 42-63.
- [15] Ociepa E., Lach J., Ociepa A., Wpływ nawożenia gleb węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na bazie węgla brunatnego na zmianę rozpuszczalności ołowiu i cynku w glebach, *Nauka Przyroda Technologie* 2011, 5(4), 1-8.

- [16] Ociepa E., Ociepa-Kubicka A., Okoniewska E., Lach J., Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych, *Rocznik Ochrona Środowiska* 2013, 15, 1772-1786.
- [17] Karczewska A., Kabała C., *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin, Metodyka obowiązująca w laboratoriach Zakładu Ochrony Środowiska INGOS, Wrocław 2008.*
- [18] Houba V.J.G., Lexmond T.M., Novozamsky I., van der Lee J.J., State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment, *Science of the Total Environment* 1996, 178(1-3), 21-28.
- [19] Hani H., Gupta S., Chemical methods for the biological characterization of metal in sludge and soil, Commission of the European Communities, Report 10361, 1996, 157-167.
- [20] Norma szwajcarska nr 814.12: Verordnung über Schadstoffgehalt im Boden (VSBö), Swiss ordinance on pollutants in soils, Publ. Eidg. Drucksachen und Materialzentrale (EDMZ), 1986, Bern, Switzerland.
- [21] Norma niemiecka nr DINV 19730: Deutsches Institut für Normung (DIN), Bodenbeschaffenheit. Extraktion von Spurenelemente mit Ammonium-Nitratlösung. Boden-Chemische Bodeuntersuchungsverfahren, 1995, Berlin, Germany.
- [22] Meers E., Du Laing G., Unamuno V., Ruttens A., Vangronsveld J., Tack F.M.G., Verloo M.G., Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols, *Geoderma* 2007, 141, 247-259.
- [23] Dąbrowska L., Porównanie procedur stosowanych do analizy specjacyjnej metali ciężkich w osadach ściekowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2008, 11(1), 105-113.
- [24] Gawdzik J., Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2012, 15(1), 5-15.
- [25] Rao C.R.M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez J.F., A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, *Water Air Soil Pollution* 2008, 189, 291-333.
- [26] Świetlik R., Trojanowska M., Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego* 2008, 9, 29-36.
- [27] Khanmirzaei A., Bazargan K., Moezzi A.A., Richards B.K., Shahbazi K., Single and sequential extraction of cadmium in some highly calcareous soils of southwestern Iran, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition* 2013, 13(1), 153-164.
- [28] Anju M., Banerjee D.K., Associations of cadmium, zinc, and lead in soils from a lead and zinc mining area as studied by single and sequential extractions, *Environmental Monitoring and Assessment* 2011, 176, 67-85.
- [29] Ure A.M., Single extraction schemes for soil analysis and related applications, *The Science of the Total Environment* 1996, 178, 3-10.
- [30] Diatta J.B., Grzebisz W., Evaluation of chelating agents as heavy metals extractants in agricultural soils under threat of contamination, *Polish Journal of Environmental Studies* 1999, 8(3), 149-154.
- [31] Chen S., Sun L., Chao L., Zhou Q., Sun T., Estimation of lead bioavailability in smelter-contaminated soils by single and sequential extraction procedure, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 2009, 82, 43-47.
- [32] Smoleń S., Sady W., Ledwozyw-Smoleń I., Quantitative relations between the content of selected trace elements in soil extracted with 0.03 M CH₃COOH or 1 M HCl and its total concentration in lettuce and spinach, *Acta Scientiarum Polonorum, Hortorum Cultus* 2010, 9(4), 13-23.
- [33] Chojnacka K., Chojnacki A., Gorecka H., Gorecki H., Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants, *Science of the Total Environment* 2005, 337, 175-182.
- [34] Quevauviller P., Rauret R., Rubio G., Lopez-Sanchez J.F., Ure A.M., Bacon H., Muntau J.R., Certified reference materials for the quality control of EDTA - and acetic acid-extractable con-

- tents of trace elements in sewage sludge amended soils (CRMs 483 and 484), *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 1997, 357, 611-618.
- [35] Fangueiro D., Bermond A., Santos E., Carapuca H., Duarte A., Heavy metal mobility assessment in sediments based on a kinetic approach of the EDTA extractions: search for optimal experimental conditions, *Analytica Chimica Acta* 2002, 459, 245-256.
- [36] Archer F.E., Hodgson I.H., Total and extractable trace element contents of soils in England and Wales, *Journal Soil Science* 1987, 38, 421-432.
- [37] Dąbrowska L., Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych stabilizowanych procesem fermentacji termofilowo-mezofilowej, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2009, 12(4), 271-280.
- [38] Dąbrowska L., Wpływ zwiększonego stężenia jonów miedzi i ołowiu na proces fermentacji osadów ściekowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13(3), 211-220.
- [39] Latosińska J., Gawdzik J.I., Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Daleszycach, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2010, 13(4), 301-309.
- [40] Gawdzik J., Gawdzik B., Mobility of heavy metals in municipal sewage sludge from different throughput sewage treatment plant, *Polish Journal of Environmental Studies* 2012, 21(6), 1603-1611.
- [41] Dąbrowska L., Karwowska B., Porównanie metod oceny zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego metalami ciężkimi wymywanymi z osadów ściekowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2007, 10(4), 281-291.
- [42] Gupta S.K., Vollmer M.K., Krebs R., The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management, *Science of the Total Environment* 1996, 178, 11-20.
- [43] Bermond A., Yousfi I., Ghestem J.P., Kinetic approach to the chemical speciation of trace metals in soils, *Analyst* 1998, 123, 785-789
- [44] Meers E., Samson R., Tack F.M.G., Ruttens A., Vandegheuchte M., Vangronsveld J., Verloo M.G., Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by *Phaseolus vulgaris*, *Environmental and Experimental Botany* 2007, 60, 385-396.
- [45] Sanders J.R., Adams T.M., Christensen B.T., Extractability and bioavailability of Zn, Ni, Cd and Cu in three Danish soils sampled 5 years after application of sewage sludge, *Journal of Science Food Agriculture* 1986, 37, 1155-1164.
- [46] Menzies N.W., Donn M.J., Kopittke P.M., Evaluation of extractants for estimation of the phytoavailable trace metals in soils, *Environmental Pollution* 2007, 145, 121-130.

Assessment of the Bioavailability of Heavy Metals in Sewage Sludge from Rural Area and Composts, in the Aspect of Their Natural Use

An appropriate utilization of sewage sludge from small, rural waste-water treatment plants should be used in agriculture, since these wastes are usually characterized by a high fertilizer value and low heavy metal content. Natural use of sludges may be limited by the presence of pathogenic microorganisms and eggs of helminths. However, after such treatment as: stabilisation and hygenisation, it can be used as fertilizer. To small waste-water treatment plants there flows mainly domestic waste water. Thus, there is a slight risk of sewage sludge contamination by heavy metals, because mainly industrial wastewater flows determine its concentration. According to Polish regulations only total content of metals in sewage sludge used in agriculture is limited. Mobile fraction content of metals in those wastes and soil is omitted. Simple acid extractions (1 M HCl, Rinkis test) can be classified amongst methods simulating bioavailability of metals in soils, and used in Polish Agricultural-Chemical Stations. There are many studies testing the mobility of metals in soils, sediments and sewage sludge. For sewage sludge, a four-step extraction procedure is frequently used, which is recommended by the EC Standards, Measurement and Testing Programme (SM&T, previous BCR - Community Bureau of Reference). Sequential extrac-

tion is time-consuming and requires many specific reagents. For one-step (single-step) extraction there is needed only one appropriately selected extraction solvent. That method is most often used for soil analysis. Single-extraction tests are commonly used to study the bioavailability and mobility of metals in soils. In single extractions, a large spectrum of extractants have been used to mobilize of metals, e.g. deionized water, buffered and unbuffered salt solutions, chelating agents like EDTA or DTPA, inorganic acid solution (e.g. HCl, HNO₃) or organic acid solutions (e.g. acetic acid, citric acid). Normally for extraction of potentially bioavailable forms of metals in soil HCl or EDTA extracts are commonly used, especially for determination of extractable metal content of soils, sediments and sewage sludges. The aim of the study was to determine the content of digestible forms of metals in sewage sludge from rural waste-water treatment plants and composts. Sediments came from mechanical-biological treatment plant with a capacity of up to 160 m³/d, located in Dobrzeń, Lower Silesian. A part of sewage sludge were composted with structure material (sawdust, grass). Sewage sludges and composts were used as fertilizer for the energy crops, in long-term lysimeter experiment, conducted in Lower Silesian Research Centre in Wrocław, Institute of Technology and Life Sciences. Samples of sewage sludge and compost were extracted with a 1 M HCl solution (Rinkis' method) and a chelating reagent (Na₂EDTA). Results of extraction were compared with total content, in order to determine the degree of elution of metals. The correlation coefficient ($r; \alpha \leq 0.05$) between metal concentration in each fractions to the total metal content were also examined. It was found that 1 M HCl extracted more metals from the sewage sludge and composts than the chelating agent (EDTA). The efficiency of the test with 1 M HCl to determine the mobility of metals in sewage sludge and compost was confirmed.

Keywords: sewage sludge, compost, one-step extraction, heavy metals