

Marlena Wilk*, Barbara Gworek**

METALE CIĘŻKIE W OSADACH ŚCIEKOWYCH

HEAVY METALS IN SEWAGE SLUDGE

Słowa kluczowe: metale ciężkie, frakcje, osady ściekowe.

Key words: heavy metals, fractions, sewage sludge.

The introduction of sewage sludge containing large quantity of heavy metals is an enormous threat to the environment. In case of the heavy metals, the most important thing is their forms of occurrence in sewage sludge, because not all of the total content of heavy metals may be bioavailable.

This paper presents literature review about content of heavy metals forms in sewage sludge fractions and the factors affecting the degree of integration of different forms in biological circulation. In this work was presented also the issue of toxicity of heavy metals on living organisms, including plants.

1. WPROWADZENIE

Jednym z trudniejszych obecnie problemów w gospodarce ściekowej miast w większości krajów europejskich jest odpowiednie zagospodarowanie osadów ściekowych. Działalność i bytowanie człowieka jest nieodłącznie związane z produkcją ścieków, a to z kolei wiąże się z koniecznością ich oczyszczania. Powstałe w procesie oczyszczania osady ściekowe, stanowią odpad w myśl ustawy [Dz. U. Nr 62 z 2001r., poz.628] i nie mogą być w nieskończoność magazynowane na terenie oczyszczalni.

* *Mgr Marlena Wilk – Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Katedra Nauk o Środowisku Glebowym, ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa, tel. 022 59 326 18; Instytut Ochrony Środowiska, ul Krucza 5/11d, 00-548 Warszawa, tel.: 625 10 05, w. 48.*

** *Prof. dr hab. Barbara Gworek – Instytut Ochrony Środowiska, ul Krucza 5/11d, 00-548 Warszawa, tel.: 022 621 36 70, w. 47; Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego, Katedra Nauk o Środowisku Glebowym, ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa, tel. 022 59 326 18.*

Ilość produkowanych komunalnych i przemysłowych osadów ściekowych zwiększa się systematycznie i stanowi istotny problem w ich zagospodarowaniu. Informacje Komisji Europejskiej wskazują, że ilość tych osadów ściekowych w latach 1992 – 2000 zwiększyła się w „starych” państwach członkowskich Unii Europejskiej z 5,5 mln t s.m. do 7 mln ton s.m., czyli o ponad 27%. W roku 1992 50% wytworzonych osadów ściekowych wykorzystywano w rolnictwie, w latach 1999 – 2001 ilość osadów ściekowych wykorzystywanych w rolnictwie zmniejszyła się do 45%. W Polsce produkcja osadów ściekowych według danych GUS kształtowała się na poziomie 1 087 200 Mg w roku 2004 oraz 1 088 800 Mg w roku 2007.

Osady ściekowe zawierają wiele wartościowych substancji odżywczych, w związku z tym mogą być wykorzystywane jako nawóz organiczny. Zawierają one ponadto substancję organiczną, która wpływa na poprawę struktury gleby. Osady te jednak oprócz korzystnych biologicznie związków zawierać mogą związki szkodliwe i toksyczne, np. metale ciężkie [Morita i Tsuboi 2000; Hillman i in. 2003]. Metale ciężkie charakteryzuje bardzo długi okres persystencji (trwałości) w środowisku. Raz wprowadzone praktycznie już w nim pozostają, co powodować może bioakumulację w roślinach oraz włączanie do obiegu biologicznego. Część metali ciężkich w śladowych ilościach jest niezbędna do życia, jednak ich nadmiar pociąga za sobą negatywne skutki dla zdrowia roślin, zwierząt i ludzi [Bernacka, Pawłowska 2000]. Szczególnie wyraźne objawy obserwuje się po włączeniu do obiegu biologicznego około trzynastu pierwiastków, ale zdecydowanie najwięcej i najczęściej występują zaburzenia zdrowia wynikające z nadmiaru ołowiu, kadmu a czasami rtęci, a więc metali, które nie są potrzebne dla rozwoju i zdrowia organizmu [Kabata - Pendias i wsp. 1993; Snyman 2001].

Źródłem metali ciężkich w osadach ściekowych są ścieki przemysłowe oraz spływy powierzchniowe. Znajdujące się w ściekach metale ciężkie w około 80 – 90% gromadzone są w osadach ściekowych [Bernacka, Pawłowska 2000]. Zawartość poszczególnych pierwiastków śladowych w osadach ściekowych może się zmieniać w zależności od źródła pochodzenia ścieków [Bernacka, Pawłowska 2000]. Do branży przemysłowych, które w istotny sposób mogą spowodować zwiększenie zawartości metali ciężkich w osadach, zalicza się:

- 1) przemysł metalowy i obróbki metali,
- 2) przemysł maszynowy,
- 3) przemysł garbarski,
- 4) przemysł chemiczny,
- 5) oraz celulozowo-papierniczy [Siuta, Wasiak 1987].

Główne gałęzie przemysłu, biorące udział w bezpośrednim i pośrednim zanieczyszczeniu środowiska różnymi pierwiastkami śladowymi przedstawiono w tabeli 1.

Całkowita zawartość metali ciężkich w osadach najczęściej waha się w granicach 0,5 – 2% s.m. osadu i w niektórych przypadkach może zwiększać się do około 4% [Babel, del Mundo Dacera 2006]. Zawartość poszczególnych metali ciężkich w osadach ściekowych wg Shirivastava i Benerjee [2004] można uszeregować w następujący sposób: Zn > Cu >

Cr> Ni> Pb> Cd. Według Krzywego i Iżewskiej [2004] natomiast zawartości sześciu najważniejszych metali ciężkich w osadach układają się nieco inaczej, a mianowicie tworzą szereg: Zn> Cr> Pb> Cu> Ni> Cd.

Wieloletnie badania prowadzone w różnych krajach pozwoliły stwierdzić tendencję spadkową zawartości metali ciężkich w osadach, jednakże ciągle spotkać można jeszcze osady, które przekraczają dopuszczalne normy zawartości [Bernacka, Pawłowska 2000; Bernacka i wsp. 2002]. Wyniki doświadczeń przeprowadzonych przez Wangą i wsp. [2005] udowodniły przekroczenie w osadach z dwóch oczyszczalni zawartości dopuszczalnej: Cd (stwierdzono $112 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. – dopuszczalna zawartość $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.), Cr (stwierdzono $1844,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. – dop. zaw. $1000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.), Ni (stwierdzono $233,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. – dop. zaw. $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.), Zn (stwierdzono $6718,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. – dop. zaw. $3000 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) i Cu (stwierdzono $2051,3 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. – dop. zaw. $1500 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.).

Tabela 1. Udział poszczególnych gałęzi przemysłu w zanieczyszczeniu środowiska pierwiastkami śladowymi [Kabata-Pendias, Pendias 1999]

Table 1. Participation of industry branch in environment pollution by trace elements

Rodzaj przemysłu	Rodzaj wprowadzanych do środowiska pierwiastków śladowych
Przemysł chemiczny – farbiarstwo, garbarstwo, produkcja środków czystości i preparatów ochrony roślin oraz tworzyw sztucznych i wyrobów gumowych	As, B, Ba, Br, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Pb, De, Sr, Sn, Ti, Zn
Przemysł nawozów sztucznych	Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Se, V, ²²⁶ Ra
Przemysł celulozowo-papierniczy	Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn
Przemysł elektrotechniczny	Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Se, Ti, V, W, Zn
Rafinerie ropy naftowej	B, Br, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn
Elektrownie węglowe i przemysł koksowniczy	liczny zestaw pierwiastków śladowych zależny od ich nagromadzenia w przerabianym węglu, często B i Se
Hutnictwo i metalurgia żelaza	Fe, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn, Zn
Hutnictwo metali nieżelaznych	metale związane z główną produkcją hut oraz różne pierwiastki towarzyszące
Przemysł szklarski, ceramiczny, cementowy i azbestowy	B, Cr, F, Ni, Cu, Co, Pb, Sr
Hutnictwo glinu	F
Reaktory i elektrownie atomowe	radioizotopy

W krajowych oczyszczalniach można zaobserwować duży rozrzut zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych w zależności od oczyszczalni. Obok osadów z niewielką zawartością metali ciężkich występują osady ze zwiększoną, a nawet dużą zawartością jednego lub kilku tych pierwiastków. Badania osadów ściekowych pochodzących z 15 komunalnych oczyszczalni ścieków prowadzone w latach 2001 – 2002 przez Bernacką i in.

[2002] wykazały, że jedynie osady ściekowe z 3 obiektów spełniały kryteria ustalone w rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Rozporządzenie... 2002] w odniesieniu do osadów ściekowych stosowanych w rolnictwie. Okresowo warunki te były spełniane przez osady z 9 oczyszczalni. Do rekultywacji gruntów przeznaczonych na cele nierolnicze mogły być wykorzystane osady ściekowe z 9 oczyszczalni, a z 2 oczyszczalni okresowo. Osady ze wszystkich oczyszczalni, w tym z 3 okresowo, mogły być wykorzystane jedynie do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu oraz roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz. Metalami limitującymi były w 8 oczyszczalniach cynk, w 5 oczyszczalniach kadm, a także chrom i nikiel i w jednym przypadku rtęć.

Poziom metali ciężkich w osadach ściekowych może podlegać fluktuacji. W związku z tym osad ściekowy powinien być regularnie badany pod względem dynamiki zmian składu chemicznego i parametrów biologicznych.

2. METALE CIĘŻKIE WE FRAKCJACH OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Ogólna zawartość metali ciężkich nie jest miarodajnym wskaźnikiem oceny biodostępności metali ciężkich. Takiej oceny można dokonać przez określenie ilości metali związanych przez poszczególne składniki (frakcje) osadów ściekowych. Metodą powszechnie stosowaną w tym celu jest analiza sekwencyjna, pozwalająca na identyfikację grup związków, z którymi metal jest związany. Powszechnie stosowaną metodą ekstrakcji sekwencyjnej osadów ściekowych jest metoda wg Tessiera i in. [1979], która pozwala na wyodrębnienie następujących operacyjnie zdefiniowanych frakcji: wymiennej, węglanowej, redukcyjnej, utleniającej (związanej z materią organiczną) oraz rezydualnej.

Za wiązanie metali ciężkich w osadach ściekowych jest odpowiedzialna materia nieorganiczna oraz materia organiczna [Bernacka, Pawłowska 2000; Merrington i in. 2003]. Materię nieorganiczną osadów stanowią: węglany, fosforany, siarczki, a także w dużym stopniu niekryształiczne tlenki i wodorotlenki Fe i Al oraz Mn [Merrington i in. 2003]. Materia organiczna w osadach ściekowych składa się głównie z organizmów żywych, martwych szczątków organicznych (detrytusu) oraz z warstwy na cząsteczkach mineralnych [Rao i in. 2008] i wykazuje duże powinowactwo do metali ciężkich.

Jony metali ciężkich są zatrzymywane przez fazę stałą osadów ściekowych za pomocą różnych mechanizmów. Zaliczyć do nich można:

- 1) wymianę jonową,
- 2) adsorpcję na wewnętrznych i zewnętrznych powierzchniach minerałów,
- 3) strącanie i współstrącanie.

W zależności od sposobu wiązania metali ciężkich przez poszczególne składniki osadów oraz wpływu właściwości osadów na ten proces, można wyróżnić:

- 1) **metale związane w sposób czynny** (frakcja rozpuszczalna) – bezpośrednio występujące w roztworze i rozpuszczalne w wodzie. Mogą występować w postaci jonów lub połączeń kompleksowych z ligandami mineralnymi lub organicznymi [Karczevska 2002].
- 2) **metale związane wymiennie** (frakcja wymienna) – reprezentują metale, które są związane w sposób wymienny z trwałymi lub zmiennymi ładunkami mineralnych i organicznych składników stałych osadu ściekowego [Piotrowska, Dudka 1987]; metale te są bezpośrednio adsorbowane w pozycjach jonowymiennych, związane w sposób wymienny na zasadzie interakcji elektrostatycznych, jony zaś są uwalniane na zasadzie wymiany jonowej [Karczevska 2002]; ilość metali związanych z frakcją wymienną jest uzależniona od procesów sorpcji i desorpcji, siła wiązania metali przez tę frakcję osadów jest niewielka i po wprowadzeniu osadu do gleby łatwo ulegają uwolnieniu [Piotrowska, Dudka 1987]; zawartość metali ciężkich w tej frakcji jest najczęściej niewielka i możliwa do wyekstrahowania za pomocą soli neutralnych; stanowi najczęściej około 2% całkowitej ilości metali ciężkich w osadach ściekowych [Rao i in. 2008];
- 3) **metale związane z węglanami, fosforanami i siarczanami** (frakcja węglanowa) – metale uwalniane z tej fazy są bardzo podatne na zmiany w środowisku przyrodniczym, takie jak zakwaszenie (obniżenie pH) [Piotrowska, Dudka 1987]; odczyn silnie wpływa na osady pozbawione tlenu podczas napowietrzania, powodując obniżenie zawartości węglanów w miarę spadku pH, a to może powodować zmiany zawartości związanych z węglanami takich metali, jak Zn, Cd, Ni, Mn, Ca, podczas procesu napowietrzania; czas niezbędny do całkowitego rozpuszczenia węglanów zależy między innymi od ich ilości i typu w badanej próbce osadów [Rao i in. 2008];
- 4) **metale związane z tlenkami Mn, Fe i Al** (frakcja redukowalna) – sorbowane lub współstrącone z tlenkami lub wodorotlenkami Fe i Mn, występują w postaci konkrecji, lepiąc między cząstkami lub powłok pokrywających cząstki mineralne [Piotrowska, Dudka 1987], tworzą silne wiązania koordynacyjne z grupami funkcyjnymi uwodnionych tlenków Fe i Al oraz krzemianów lub też okludowane są w tlenkach Fe, Mn Al, wskutek dyfuzji do wnętrza kryształów; wg Tessiera i in. [1979] struktury te są niestabilne w warunkach niskiego potencjału oksydacyjno – redukcyjnego (Eh); metale związane z tą frakcją są w mniejszych proporcjach obecne w osadach ściekowych ze względu na niestabilność termodynamiczną, warunki beztlenowe w osadach ściekowych oraz ze względu na działalność mikroorganizmów, redukcja tlenków Mn i Fe w warunkach beztlenowych oraz ich rozpad może odblokowywać adsorpcje metali ciężkich [Jamali i in. 2007b].
- 5) **metale związane z materią organiczną i siarczkami** (frakcja utleniaalna) – metale związane z tą frakcją mogą być uwalniane na skutek mineralizacji w warunkach silnie utleniających [Piotrowska, Dudka 1987]; materia organiczna wiąże metale ciężkie głównie przez adsorpcję, tworzenie połączeń chelatowych i kompleksowych, a także wiązań heterocyklicznych [Kwapisz, Gworek 2000], metale są związane z materią orga-

niczną głównie w formie kompleksów metaloorganicznych, tworzonych z udziałem grup karboksylowych; kompleksy niskocząsteczkowe charakteryzuje duża rozpuszczalność, zaś wielkocząsteczkowe są zazwyczaj nierozpuszczalne w wodzie [Karczeńska 2002]; w osadach ściekowych występuje głównie materia wielkocząsteczkowa, w związku z tym metale z nią związane w niewielkim stopniu są uwalniane w warunkach naturalnych; tworzenie silnych kompleksów metalo-organicznych obniża w znaczny sposób mobilność metali ciężkich [Kwapisz, Gworek 2000];

- 6) **metale stanowiące pozostałość (frakcja rezydualna)** – obejmuje metale wbudowane i związane z siatką krystaliczną minerałów pierwotnych i wtórnych, praktycznie niedostępne roślinom; metale w tej fazie nie są zbyt podatne na działanie nawet najbardziej agresywnych odczynników, takich jak mocne kwasy mineralne, do tej frakcji można również zaliczyć spieki krzemianowe, jakie mogą trafić do osadów z przemysłu metalurgicznego [Filgueiras i in. 2002]; ilość metali śladowych stwierdzona we frakcji pozostałości może być bardzo zróżnicowana, w zależności od źródła pochodzenia osadów ściekowych [Piotrowska, Dudka 1987].

Najłatwiej przechodzą do roztworu glebowego formy metali rozpuszczalne w wodzie, związane wymiennie ze stałymi cząstkami osadu oraz z węglanami. W wymiennej frakcji osadu, której wielkość zależy od procesów sorpcji i desorpcji, najwięcej występuje niklu i kadmu. Mobilne są również formy metali związane z frakcją węglanową osadu, w której kumulują się głównie kadm, chrom i cynk, a także w mniejszym stopniu miedź i nikiel [Bernacka, Pawłowska 2000]. Również frakcje związane z tlenkami żelaza i manganu oraz z substancją organiczną, w pewnych warunkach mogą wykazać się biodostępnością [Piotrowska, Dudka 1987]. We frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu występują głównie cynk, miedź czy mangan. Metale występujące w organicznej frakcji osadu – w dużej ilości miedź, a również ołów, chrom i cynk – mogą być uwalniane do roztworu glebowego wskutek rozkładu tej frakcji w warunkach tlenowych. Za frakcję praktycznie niedostępną dla roślin uważa się frakcję rezydualną, w której występują głównie ołów i chrom, a także miedź i nikiel, które związane są z siatką krystaliczną minerałów w niewielkich ilościach znajdujących się w osadach [Kabata-Pendias, Pendias 1999; Alloway 1999; Bernacka, Pawłowska 2000; Karczeńska 2002].

Rozpuszczalność związków metali ciężkich wprowadzanych do gleb wraz ze ściekami i osadami ściekowymi jest zazwyczaj mniejsza ze względu na tworzenie trwałych połączeń z wielkocząsteczkową materią organiczną ścieków lub osadów [Alloway 1999; Kabata - Pendias i wsp. 1999]. Przy mieszaniu osadu z glebą formy metali ciężkich ulegają transformacji, co zmienia ich biodostępność. Transformacja wynika ze zmian równowagi i reakcji kinetycznych w glebie. Część metali jest absorbowana przez substancję organiczną, minerały ilaste, utlenione formy żelaza i manganu oraz węglan wapnia zawarte w glebie. Powoduje to obniżenie stężeń metali w formie rozpuszczonej. Większość rozpuszczalnej miedzi i część cynku, kadmu i niklu są skompleksowane z substancjami organicznymi, np. kwasem fulwonowym [Bernacka, Pawłowska 2000].

Według badań przeprowadzonych przez Shrivastava i Benerjee [2003] rozmieszczenie poszczególnych metali ciężkich we frakcjach osadów ściekowych przedstawia się w następujący sposób:

- 1) Cu: rezydualna > węglanowa > utleniająca > redukowalna > wymienna;
- 2) Zn: rezydualna > redukowalna > węglanowa > utleniająca > wymienna;
- 3) Pb: rezydualna > redukowalna > utleniająca > węglanowa > wymienna;
- 4) Ni: rezydualna > utleniająca > redukowalna > węglanowa > wymienna;
- 5) Cr: rezydualna > utleniająca > węglanowa > redukowalna > wymienna;
- 6) Cd: rezydualna > węglanowa > redukowalna > utleniająca > wymienna.

3. WPŁYW WŁAŚCIWOŚCI OSADÓW NA MOBILNOŚĆ METALI CIĘŻKICH

Formy metali ciężkich występujące w osadach ściekowych zależą nie tylko od metalu, jego właściwości chemicznych oraz pochodzenia, ale także od samych właściwości osadów.

Jak wspomniano jony metali ciężkich są podzielone w osadach ściekowych pomiędzy różne frakcje [Jamali i in. 2007b]. Prawidłowe określenie zawartości metali ciężkich w konkretnych frakcjach osadów ściekowych nie jest kwestią prostą, ponieważ zależy również od takich procesów przebiegających w osadach, jak:

- 1) ponowne rozpuszczanie przy niskim pH,
- 2) kompleksowanie przez związki amonowe i organiczne powstałe podczas transformacji ze związków lotnych,
- 3) strącanie ze związkami siarki, wodorotlenkami i węglanami,
- 4) adsorpcja na cząstkach stałych osadów [Garcia – Delgado i in. 2007].

Biodostępność metali ciężkich pochodzących z osadów ściekowych zależy od pochodzenia i pierwotnej formy metali, odczynu (pH), przewodnictwa elektrycznego (EC), zawartości materii organicznej (OM) czy właściwości oksydacyjno-redukcyjnych (Eh).

Pochodzenie. W osadach ściekowych przeważającą grupę stanowią metale ciężkie pochodzenia antropogenicznego. Dopiero osady ściekowe przetworzone (np. na skutek kompostowania) mogą zawierać niewielkie ilości metali pochodzenia naturalnego. Metale ciężkie pochodzenia antropogenicznego charakteryzuje najczęściej znaczna rozpuszczalność, ponieważ formy takich metali są bardziej podatne na działanie kwasów mineralnych oraz chelatujących związków organicznych, które powodują rozpuszczanie cząstek i ich przechodzenie do roztworu. Rozpuszczalność związków metali wprowadzonych do środowiska wraz ze ściekami i osadami ściekowymi jest mniejsza, niż rozpuszczalność form mineralnych pochodzenia metalurgicznego, co jest związane z tworzeniem się połączeń z materią organiczną wielkocząsteczkową ścieków czy osadów [Alloway 1999].

Odczyn. Odczyn jest głównym czynnikiem decydującym o rozpuszczalności związków metali w środowisku. Od odczynu zależy między innymi przesunięcie współczynnika równowagi między procesami sorpcji i desorpcji jonów metali i jonów wodorowych. Generalnie ujmując rozpuszczalność związków metali ciężkich warunkowana procesami sorpcji wymiennej jest niewielka w odczynie zasadowym i obojętnym, zaś znacznie wyższa w kwaśnym. Silne zakwaszenie może powodować uwalnianie metali ciężkich związanych z tlenkami Fe, Al, Mn, a także innymi minerałami. Za najbardziej ruchliwy jest uważany Cd – ulega mobilizacji już przy pH 6,5. Najmniejszą rozpuszczalność mają Cr, Pb, Hg [Alloway 1999, Karczewska 2002]. Niektóre metale (np. Zn, w mniejszym stopniu Cu) wykazują zwiększoną rozpuszczalność również przy odczynie zasadowym, co wiąże się z tworzeniem anionów kompleksowych lub połączeń jonów metali ze związkami amonowymi czy niskocząsteczkową materią organiczną [Karczewska 2002].

Biodostępność metali zmniejsza się wraz ze wzrostem pH oraz wraz ze zwiększeniem udziału w środowisku materii organicznej i minerałów ilastych. Gleby, które charakteryzuje duża pojemność sorpcyjna w stosunku do kationów metali oraz które zawierają znaczną ilość materii organicznej, wykazują zdolność wiązania metali ciężkich i zatrzymywania ich w warstwie powierzchniowej. Dzięki temu pobieranie metali ciężkich przez rośliny po zastosowaniu osadów ściekowych na takich glebach jest niewielkie, wymywanie zaś do wód gruntowych znacznie ograniczone. Nie jest to jednak trwałe zjawisko. Zakwaszenie gleby czy też obniżenie w niej zawartości materii organicznej powoduje rozpuszczalność związków metali ciężkich, a przez to zwiększone ich pobieranie przez rośliny. Wraz ze zwiększaniem się kwasowości stwierdza się zwiększenie dostępności cynku i kadmu zaś w mniejszym stopniu ołowiu, niklu i miedzi [Czekała, Jakubus 1999; Szulc, Rutkowska 2002].

Ze względu na silną zależność rozpuszczalności związków metali od odczynu, wapnowanie uważa się za zabieg ograniczający mobilizację metali [Kabata - Pendias, Pendias 1999; Szulc i in. 2001]. Wprowadzenie związków wapnia ma także negatywne skutki. Przede wszystkim zmniejsza wartość nawozową osadów ściekowych. Zawarte w osadzie pierwiastki tzw. nawozowe (azot, siarka, fluor i bor) mają charakter anionowy. W środowisku lekko kwaśnym i kwaśnym przechodzą w formę kationową, która jest dobrze przyswajalna przez rośliny. Wzrost odczynu (po wapnowaniu) natomiast powoduje przesunięcie stanu równowagi w stronę formy anionowej, która tak jak w przypadku azotu ($\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3$) jest nie tyle gorzej przyswajalna (zmniejszeniu ulega wartość nawozowa), co może się z łatwością ulatniać do atmosfery w postaci amoniaku. Wapnowanie gleb jest w związku z tym korzystne tylko ze względu na obecność w osadach metali ciężkich. Metale ciężkie bowiem zachowują się odwrotnie niż pierwiastki nawozowe, ponieważ mają charakter kationowy w środowisku zasadowym. Formą dostępną dla roślin w tym wypadku jest forma anionowa, która pojawia się w środowisku kwaśnym. Dlatego tak ważne jest stosowanie osadów w warunkach wysokiego pH gleby, ponieważ zapobiega to mobilności metali ciężkich. Uważa się, że zwiększenie toksyczności pierwiast-

ków śladowych jest zdecydowanie bardziej niekorzystne, niż pogorszenie wartości nawozowych, dlatego nadal stosuje się wapnowanie jako najlepszą formę zapobiegającą pobieraniu przez rośliny metali ciężkich pochodzących z osadów ściekowych [Kabata - Pendias i wsp. 1993].

Przewodnictwo elektryczne (EC). Przewodność elektryczną oznacza się w ściekach i osadach ściekowych w celu określenia ogólnej zawartości rozpuszczonych w nich jonów [Hermanowicz i in. 1976]. Przewodność elektryczna jest zależna zarówno od zawartości rozpuszczonych w osadach jonów, jak również od temperatury. Wyrażana jest w $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ lub $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Łatwość i szybkość oznaczenia przewodności elektrycznej sprawia, że jest ona doskonałym wskaźnikiem mineralizacji wody, ścieków i osadów oraz ich zanieczyszczenia. Podwyższona przewodność elektryczna może wskazywać na zanieczyszczenie, zwłaszcza substancjami biogennymi czy metalami ciężkimi [Arvin i in. 2002]. Duże zmiany w przewodnictwie elektrycznym ścieków i osadów mogą świadczyć o zakłóceniu pracy oczyszczalni ścieków [Hermanowicz i in. 1976].

Ekstremalnie dużą ($>12 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) przewodnością (zawartością jonów) charakteryzują się osady wysuszone przez odparowanie [Merrington i in. 2003]. Według badań przeprowadzonych przez Guptę i Sinhę [2007] przewodność elektryczna świeżych osadów ściekowych może wynosić nawet $3859 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Zdaniem Shrivastava i Banerjee [2003] wartość ta w osadach ściekowych wynosi średnio około $560 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, podczas gdy przewodnictwo w próbkach gleby kształtuje się na poziomie $370 - 770 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Przewodnictwo elektryczne daje również pewne informacje o zasoleniu osadów ściekowych, które bardzo rzadko jest w ściekach badane. Występowanie w osadach jonów Cl^- powoduje przesunięcie izotermi procesu sorpcji w kierunku wyższego pH, współzawodnictwa między metalami ciężkimi a rozpuszczonymi kationami Ca^{2+} i Mg^{2+} , a także wiązanie metali ciężkich przez jony Cl^- [Kwapisz, Gworek 2000]. W miarę starzenia osadów zawartość w nich soli ulega redukcji [Merrington i in. 2003].

Wpływ jonów Cl^- na mobilizację i biodostępność Cd, po jego połączeniu z jonami chlorowymi, potwierdzono w badaniach zawartości tego pierwiastka w pszenicy i buraku [Merrington i in. 2003].

Materia organiczna. Substancja organiczna osadów ściekowych wykazuje zdolność do sorpcji kationów i ma istotny wpływ na wiązanie metali ciężkich. Wiązanie metali ciężkich może mieć charakter sorpcji wymiennej lub następować na skutek tworzenia się kompleksowych połączeń koordynacyjnych. Największe powinowactwo do materii organicznej wykazują takie pierwiastki, jak: Cu, Ni, Pb. Materia organiczna wykazuje zdolność do tworzenia trwałych kompleksowych połączeń, które w znaczny sposób mogą ograniczać ruchliwość metali [Karczewska 2002].

Ilość związanych metali ciężkich zależy głównie od właściwości materii organicznej. Materia organiczna obecna w osadach ściekowych ma zupełnie inny charakter niż ta obecna w glebie. W osadach ściekowych występuje głównie wielkocząsteczkowa materia or-

ganiczna, która tworzy stabilne połączenia z metalami ciężkimi. Jednak znaleźć można również frakcje niskocząsteczkowej materii organicznej, takiej jak: kwasy organiczne, polisacharydy, aminokwasy i polifenole, z których wiele posiada zdolność kompleksowania metali i przyczynia się do wzrostu ich rozpuszczalności. Ponadto, jeśli same osady ściekowe zawierają duże ilości metali ciężkich, może nastąpić ich immobilizacja w razie wprowadzenia do środowiska. Degradacja materii organicznej w warunkach tlenowych powoduje uwalnianie związanych z nią metali ciężkich [Rao i in. 2008].

Jakość materii organicznej różni się w ściekach napowietrzanych oraz w środowisku beztlenowym. Transformacje materii organicznej podczas mezofilowego beztlenowego procesu fermentacji są związane z działalnością mikroorganizmów i powodują zwiększenie zawartości stabilnych kompleksów z metalami ciężkimi [Merrington 2003].

Odrębne właściwości osadów ściekowych powstających na terenie oczyszczalni są związane z różnymi technikami ich przeróbki. Stabilizacja osadów ściekowych powoduje zmianę ogólnej zawartości materii organicznej, rozpuszczalnej materii organicznej oraz stopnia humifikacji. Kwasy próchniczne w osadach ściekowych charakteryzuje większa wartość stosunku H/C, większa zawartość N, wzrost kwasowości oraz większa zawartość grup karboksylowych w porównaniu z kwasami próchnicznymi gleb. Dla kontrastu komposty powstałe z osadów ściekowych charakteryzuje stosunkowo mniejsza ogólna zawartość materii organicznej. Jest to spowodowane mineralizacją materii organicznej podczas procesu kompostowania, co objawia się również zmniejszeniem wartości stosunku H/C. Ponadto materię organiczną w kompostach charakteryzuje sprężysta struktura, co sugeruje, że jest ona mniej podatna na uszkodzenia [Sluszny i in. 1999].

Zawartość substancji organicznej w suchej masie osadu może być różna i zależy od wielu czynników, między innymi od procesu przeróbki, stabilizacji i uwilgotnienia. Substancja organiczna w osadach dobrze ustabilizowanych stanowi 50 – 60 % s.m., a w osadach niestabilizowanych (surowych) 85% s.m. [Siuta 2002]. Badania Singh, Agrawal [2008] wykazały, że zawartość materii organicznej w osadach wynosi ok. 50%. Średnio zawartość materii organicznej może się wahać według Piotrowskiej [1989] i Książkowskiej i in. [2002] od 30 do 70%, według Mazura [1995] zaś zakres ten jest większy – od 17 do 87 % (średnio 60 %). Rolnicze znaczenie mają osady zawierające co najmniej 20% substancji organicznej.

Potencjał oksydacyjno – redukcyjny (Eh). Parametr ten jest przede wszystkim związany z warunkami natlenienia i uwilgotnienia osadów ściekowych oraz z aktywnością biologiczną mikroorganizmów. Zmiany potencjału związane są głównie z zawartością w osadach ściekowych związków organicznych, które są doskonałym źródłem węgla dla mikroorganizmów. W miarę obniżania potencjału w osadach zachodzą procesy redukcyjne i dochodzi do całkowitego rozkładu materii organicznej. Efektem procesów redukcyjnych jest rozpuszczenie tlenków Fe i Mn, przechodzenie do roztworu jonów Mn i Fe oraz uwalnianie metali ciężkich zaadsorbowanych na hydroksytlenkach lub okludowanych. Przy obniżeniu pH do

2, redukcji ulegają siarczany, a metale ciężkie łączą się z nimi na drodze chemisorpcji i strącają się w postaci słabo rozpuszczalnych siarczków [Karczewska 2002].

Ponowny wzrost potencjału redox powoduje utlenianie siarczków do siarczanów i wzrost rozpuszczalności metali ciężkich. Następnie strącaniu ulegają tlenki Fe oraz Mn, a także aniony. Mogą one ulegać współstrącaniu lub okludowaniu w minerałach [Karczewska 2002].

4. POWINOWACTWO METALI CIĘŻKICH DO SKŁADNIKÓW OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ ICH FITOTOKSYCZNOŚĆ

Poszczególne metale ciężkie ze względu na różny charakter fizykochemiczny oraz właściwości, wykazują powinowactwo do innych składników osadów ściekowych. Poniżej przedstawiono krótką charakterystykę metali ciężkich z uwzględnieniem ich fitotoksyczności oraz zaprezentowano badania dotyczące zawartości metali ciężkich związanych przez poszczególne składniki osadów.

Cynk. Jest to pierwiastek niezbędny do życia roślin, ale nadmierne jego koncentracje są niepożądane. Zawartość cynku w osadach ściekowych kształtuje się na poziomie 83 – 5124 mg · kg⁻¹ s.m. Zdecydowana większość osadów zawiera 1000 – 2000 mg Zn · kg⁻¹ s.m. [Siuta 2002]. Stosowanie osadów w rolnictwie powoduje nagromadzenie tego pierwiastka w wierzchniej warstwie gleby [Seńczuk 2002].

Cynk w osadach ściekowych jest silnie wiązany przez tlenki Fe i Mn (nawet do 60 %). Potwierdziły to badania między innymi Perčz – Cid i in. [1996], Ščančar i in. [2001], Fernández Alborčs i in. [2000], Piotrowskiej i Dudki [1987] oraz Dąbrowskiej [2004]. Dodatkowo prowadzone analizy udowodniły, że około 25% cynku tworzy połączenia z materią organiczną oraz z węglanami [Qiao i Ho 1996]. Pierwiastek ten w formie związanej z węglanami może uzupełniać ubytek cynku wymiennego, a co za tym idzie jest potencjalnie biodostępny dla roślin. Związane jest to z podatnością formy węglanowej na zmiany pH [Dziadek, Waławek 2005].

Rozpuszczalność związków cynku zmniejsza się wraz ze wzrostem pH gleby. Wyjątek stanowią anionowe kompleksowe połączenia organiczno-mineralne, które wykazują dużą ruchliwość nawet w środowisku alkalicznym. Obniżenie fitotoksyczności cynku następuje na skutek dodania do gleby wapnia, nawozów fosforowych oraz związków siarki, a także na glebach bogatych w Mn i Fe. Wszystkie formy rozpuszczalne cynku są łatwo pobierane przez rośliny. Cynk jest pobierany w formie Zn²⁺, jonów uwodnionych oraz chelatów organicznych. Cynk w roślinach jest składnikiem enzymów, a jego niedobory powodują zaburzenia w procesach rozwojowych i metabolicznych. Najbardziej wrażliwe są rośliny trawiaste w tym przede wszystkim zboża oraz szpinak. [Kabata - Pendias, Pendias 1999]. Cynk może być akumulowany w roślinach nawet w dużych ilościach (ponad 1%), bez wyraźnych obja-

wów toksycznego działania [Porębska, Gworek 1999]. Średnia koncentracja cynku w roślinach uprawnych wynosi 10 – 100 mg · kg⁻¹ s.m. [Seńczuk 2002]. Do pokrycia zapotrzebowania roślin na cynk wystarczy 15 – 30 mg Zn · kg⁻¹ s.m. [Lentyńska - Synoś 1997]. Rolnicze użycie osadów ściekowych jest dopuszczalne, jeśli dawka cynku nie przekroczy 2500 mg · kg⁻¹ s.m. osadu [Rozporządzenie... 2002 r.].

Chrom. Pierwiastek ten jest powszechnie stosowany do produkcji barwników, garbników, cementu, a także w galwanizacji, co może być źródłem metalu w osadach ściekowych [Seńczuk 2002]. Zawartość chromu w osadach ściekowych wynosi 5 – 1380 mg · kg⁻¹ s.m. osadu i jest podobna do zawartości miedzi [Siuta 2002; Bernacka i wsp. 2002]. Dawka chromu zezwalająca na rolnicze użytkowanie osadu wynosi 500 mg · kg⁻¹ s.m. osadu [Rozporządzenie... 2002 r.].

Na formę oraz proces sorpcji chromu wpływa przede wszystkim odczyn oraz potencjał oksydacyjno-redukcyjny. W osadach ściekowych chrom tworzy głównie połączenia w wodorotlenkami Fe oraz ze związkami organicznymi. Zawartość substancji organicznej może wpływać na proces redukcji związków chromu. Związki organiczne tworzą z chromem połączenia o zróżnicowanych właściwościach [Kabata - Pendias, Pendias 1999]. Do nieco innych wniosków doszli Ščančar i in. [2001], Garcia - Delgado i in. [2007] oraz Jamali i in. [2007a]. Stwierdzili oni, że chrom w osadach ściekowych występuje głównie w fazie rezydualnej oraz organicznej. Chrom w niewielkim stopniu występuje w osadach również w postaci węglanów i związków łatwo rozpuszczalnych. Na małą zawartość chromu w tych frakcjach najprawdopodobniej wpływa obecność węgla organicznego [Szymański i in. 2007].

Nie stwierdza się, aby chrom był niezbędnym pierwiastkiem dla roślin, ale umiarkowane dawki soli chromu mogą działać stymulująco na ich rozwój. Rośliny praktycznie nie akumulują chromu, jeżeli nawet występuje on w dużych ilościach, ponieważ jego związki są słabo rozpuszczalne. Chrom sześciowartościowy, łatwo rozpuszczalny i toksyczny dla roślin oraz człowieka, ulega redukcji podczas fermentacji osadów do chromu trójwartościowego, ten natomiast szybko przechodzi w formę nierozpuszczalną – wodorotlenek lub tlenek. Powoduje to słabą przyswajalność chromu przez rośliny, Cr⁶⁺ bowiem może być pobierany tylko w postaci jonu CrO₄²⁻. Chrom jest pobierany przez rośliny na drodze transportu biernego. Dawki bardzo wysokie (2 – 20 mg · kg⁻¹ s.m.) działają na rośliny toksycznie, ale głównie o charakterze miejscowym, powodują głównie więdnienie roślin, na skutek zaburzeń gospodarki wodnej, chlorozę liści oraz uszkodzenie stożków wzrostu oraz korzeni. Nie akumulują się natomiast w nasionach i ziarnach zbóż. Pobieranie i transport chromu w roślinach jest związane głównie z obecnością żelaza [Lentyńska - Synoś 1997; Kabata - Pendias, Pendias 1999].

Ołów. Pierwiastek ten w osadach ściekowych pochodzi głównie z przemysłu hutniczego, chemicznego, drukarskiego, z elektronicznego (produkcja akumulatorów, kabli, drutów). Ważnym źródłem ołowiu w ściekach są także zanieczyszczenia powietrza zbierane z dróg po opadach atmosferycznych w postaci odcieków kanalizacyjnych [Seńczuk 2002]. Zawar-

tość ołowiu w osadach jest zróżnicowana od 3 do 372 mg · kg⁻¹ s.m., ale najczęściej nie osiąga wartości kwalifikującej osad do rolniczego zagospodarowania (500 mg · kg⁻¹ s.m.) [Siuta 2002; Bernacka i wsp. 2002]. Ołów wprowadzany z osadem ściekowym jest w niewielkim stopniu toksyczny dla roślin, ulega bowiem sorpcji przez tlenki oraz wodorotlenki Fe i Mn oraz materię organiczną [Ščančar i in. 2001; Rosik - Dulewska i in. 2007]. Znaczna jest również zawartość ołowiu we frakcji rezydualnej, niedostępnej dla roślin, co wykazały badania Renoux i in. [2007] i Garcia - Delgado i in. [2007]. Jednak występuje on w osadach w formach znacznie bardziej mobilnych niż w glebach [Kabata - Pendias, Pendias 1999].

Pobieranie ołowiu przez rośliny hamują zawarte w glebie fosforany i węglany, które wiążą jony tego pierwiastka, na aktywność ołowiu wewnątrz rośliny mają natomiast antagonistyczny wpływ jony Ca, S oraz P. Ołów często zmniejsza zawartość w roślinach Fe, Cu, Mg, Ca i K. Jest to pierwiastek stosunkowo mało ruchliwy w środowisku glebowym, a jego naturalna zawartość w glebie wynosi około 0,1 – 10 mg · kg⁻¹ s.m. Gromadzi się głównie w powierzchniowych warstwach gleby i wykazuje negatywny wpływ na florę i faunę gleb, powodując ograniczenie ich aktywności, a co za tym idzie zahamowanie procesów rozkładu materii organicznej i degradację gleb. Ekologiczne zagrożenie związane z uwalnianiem ołowiu z osadów ściekowych stanowić mogą mikroorganizmy glebowe. W niektórych sytuacjach proces mikrobiologicznej metylacji ołowiu prowadzić może do zwiększonej fitoprzyswajalności tego pierwiastka [Kabata - Pendias, Pendias 1999].

Objawy toksyczne u roślin to głównie zaburzenia fotosyntezy, podziałów komórkowych oraz gospodarki wodnej, które powodują zmianę zabarwienia na ciemnozielone, więdnienie liści oraz skrócenie korzeni. Ołów może być transportowany wewnątrz rośliny i ulegać odkładaniu głównie w korzeniach. Kumuluje się głównie w błonach komórkowych endodermy w postaci orto- i pirofosforanów. Może również powodować uszkodzenia plazmalemy, przez co zmniejsza się jej przepuszczalność dla wody. Duże zawartości ołowiu można zaobserwować w bulwach ziemniaka (ołów gromadzi się w skórce bulw, ulega zatem usunięciu podczas ich obierania), ziarnie zbóż i trawach – zagrożenie dla zwierząt [Lentyńska - Synoś 1997; Kabata - Pendias, Pendias 1999].

Miedź. Jest to pierwiastek, pełniący ważną rolę w rozwoju roślin, szczególnie zbożowych. Miedź pełni głównie funkcję metaboliczną, bowiem wchodzi w skład wielu enzymów i białek. Jest pobierana w formie jonów Cu²⁺ w sposób aktywny lub bierny. Ilość miedzi pobierana przez rośliny wyższe jest proporcjonalna do jej zawartości w podłożu. Nadmiar miedzi gromadzony jest przede wszystkim w korzeniach. Pierwiastek nie jest zbyt ruchliwy wewnątrz rośliny, dlatego na jej niedobór narażone są przede wszystkim młode, rosnące organy. Rośliny są zazwyczaj odporne na nadmierne ilości miedzi. W roślinach wrażliwych zawartość miedzi w granicach 15 – 20 mg · kg⁻¹ s.m. może spowodować zmniejszenie plonu, objawy toksyczne natomiast może powodować zawartość miedzi w granicach 20-100 mg · kg⁻¹ s.m. Rośliny kumulujące miedź mogą stanowić przyczynę zatruc u człowieka [Lentyńska - Synoś 1997; Kabata - Pendias, Pendias 1999].

Miedź nie stanowi jednak większego fitotoksycznego zagrożenia po wprowadzeniu do gleby, ponieważ jest związana ze związkami humusowymi. Miedź jest również silnie wiązana przez minerały ilaste, a także ulega wytrącaniu w postaci siarczanów, siarczków, węglanów tworząc mało mobilne formy. Na bioprzyzwajalność miedzi wpływa także obecność bezpostaciowych wodorotlenków Fe, Mn, Al. W związku z tym niewiele miedzi występuje w formie rozpuszczalnej i wymiennej [Garcia - Delgado i in. 2007]. Istotne znaczenie w wiązaniu miedzi odgrywają również mikroorganizmy obecne w osadach ściekowych i glebie. Drobnoustroje obecne w osadach powodują, że obecna w nich materia organiczna ma mniejszą masę właściwą. Im mniejsza masa właściwa cząsteczek związków organicznych, tym większa mobilność miedzi [Lentyńska - Synoś 1997; Kabata - Pendias, Pendias 1999]. Badania Garcia - Delgado i in. [2007] wykazały, że w formach rozpuszczalnej i wymiennej występowało 0,8 – 10% Cu, w formie związanej z tlenkami Fe i Mn 5 – 40%, związanej z materią organiczną 5 – 25% oraz we frakcji rezydualnej 5 – 60%.

Zagrożenie dla roślin wzrasta przy zmniejszeniu się wartości pH poniżej 6,5. Wtedy następuje wzmożona mobilizacja miedzi i pojawiają się objawy toksyczne u roślin [Lentyńska - Synoś 1997; Kabata - Pendias, Pendias 1999].

Siuta [2002] wskazuje na zawartość miedzi w osadach ściekowych w granicach 0,3 – 1340 mg · kg⁻¹ s.m. osadów (średnio ok. 200 mg). Na większe zawartości miedzi w osadach (w jednej z badanych oczyszczalni), sięgające nawet 2530 mg · kg⁻¹ s.m., wskazała Bernacka i wsp. [2002]. Jednak w większości przypadków zawartość miedzi rzadko przekracza 800 mg Cu · kg⁻¹ s.m., czyli wartość klasyfikującą osad do rolniczego użytkowania. Duże zawartości miedzi w osadach ściekowych wiążą się głównie z obecnością ścieków przemysłowych (z przemysłów gumowego, farbiarskiego, farmaceutycznego, tekstylnego, środków ochrony roślin i nawozów), ale są także wynikiem wzmożonego ruchu samochodowego i spływu zanieczyszczeń wraz z opadami.

Nikiel. W przemyśle nikiel jest głównie stosowany do produkcji stopów z żelazem i metalami kolorowymi oraz powłok antykorozyjnych. Jest również stosowany w syntezach organicznych jako katalizator oraz w produkcji materiałów mikroelektronicznych, sprzętu laboratoryjnego, narzędzi medycznych, baterii, naczyń i opakowań dla przemysłu spożywczego. Źródłem niklu w środowisku jest także spalanie węgla i paliw płynnych. Gazy wraz z opadami atmosferycznymi spływać mogą do kanalizacji i wchodzić w obieg oczyszczania [Kabata-Pendias, Pendias 1999].

Zawartość niklu w ściekach waha się w granicach 20 – 3924 mg · kg⁻¹ s.m. Zawartość niklu w osadach ściekowych wynosi 2,2 – 358 mg · kg⁻¹ s.m. i rzadko przekracza normy (100 mg Ni · kg⁻¹ s.m.) wyznaczone w rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2002 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Rozporządzenie... 2002], klasyfikujące osad do rolniczego użytkowania. Przekroczenie norm dotyczy tylko oczyszczalni z miast silnie uprzemysłowionych [Siuta 2002; Bernacka i wsp. 2002].

Nikiel, szczególnie w glebach mineralnych, może być wiązany przez wodorotlenki Fe i Mn, zaś w glebach organicznych jest chelatowany przez materię organiczną [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Badania Garcia - Delgado i in. [2007] wykazały, że w formie związanej z tlenkami Fe i Mn występowało 20–45% niklu, zaś we frakcji rezydualnej 25–60%. Do podobnych wniosków doszli Wong i in. [2001], którzy stwierdzili, że blisko 40% Ni związanych było z tlenkami Mn i Fe.

Zanieczyszczenie środowiska nikiem jest groźne dla roślin [Lentyńska - Synoś 1997; Kabata - Pendias, Pendias 1999]. Toksyczność niklu wynika z jego dużej ruchliwości – zarówno w glebie, jak i w roślinach. Przystawalność niklu dla roślin zwiększa się, jeżeli w glebie występują formy mobilne oraz jeżeli pH gleby obniży się poniżej 6. Pierwiastek ten łatwo ulega bioakumulacji głównie w nasionach lub ziarnie. Na toksyczne oddziaływanie niklu reagują szczególnie silnie zboża, w tym owies – są to rośliny bardzo wrażliwe na zwiększoną zawartość niklu. [Lentyńska - Synoś 1997; Kabata - Pendias, Pendias 1999]. Nikiel stanowi także zagrożenie dla roślin warzywnych i strączkowych, akumulują one bowiem szczególnie dużo tego pierwiastka. Dawka toksyczna dla roślin wynosi $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ [Seńczuk 2002]. Objawy o zwiększonej zawartości niklu to przede wszystkim chloroza, ograniczenia w sorpcji innych pierwiastków, zahamowanie wzrostu korzeni oraz zaburzenia metabolizmu [Kabata - Pendias, Pendias 1999].

Kadm. Jest to silnie toksyczny metal wykorzystywany przede wszystkim w metalurgii, jako stop z innymi pierwiastkami, do produkcji barwników, w energetyce m.in. do produkcji akumulatorów niklowo - kadmowych oraz w galwanizacji – ma właściwości zabezpieczające przed korozją [Seńczuk 2002].

Zawartość kadmu w osadach ściekowych kształtuje się najczęściej w granicach $0,3 - 83,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Małe i średnie oczyszczalnie rzadko przekraczają wartości podane w ustawie o komunalnych osadach ściekowych i w nich zawartość kadmu wynosi najczęściej $0,2 - 12,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ [Siuta 2002]. Problem stanowią oczyszczalnie duże. Jak wykazały badania osadów z 15 oczyszczalni ścieków w latach 2001 i 2002, zdarzają się także przypadki poważnego wzrostu zawartości kadmu [Bernacka i wsp. 2002]. Związki kadmu wprowadzone do gleby są przeważnie dobrze rozpuszczalne, szczególnie w środowisku kwaśnym.

Kadm wykazuje powinowactwo praktycznie do każdego składnika osadów ściekowych i jest stosunkowo łatwo rozpuszczalny. Badania Garcia - Delgado i in. [2007] wykazały, że we frakcji wymiennej występowało 10 – 25% Cd, we frakcji związanej z tlenkami Fe i Mn 20 – 50%, związanej z węglanami 5 – 60%, we frakcji związanej z materią organiczną 15 – 70% oraz we frakcji rezydualnej 10 – 60%. Badania Jamali i in. [2007a] natomiast wykazały, że największe ilości kadmu związane były z frakcją związaną z tlenkami Mn i Fe (52,4%) oraz wymienną (32,2%). Z frakcją rezydualną związane było zaledwie 9,1% tego pierwiastka.

Rośliny pobierają kadm proporcjonalnie do zawartości tego pierwiastka w środowisku, bez względu na odczyn. Dlatego działanie wapnowania jest w odniesieniu do tego pierwiastka ograniczone. Do unieruchamiania i wiązania kadmu można zastosować jedynie

siarczkowe związki chelatujące lub zeolity – substancje silnie sorbujące [Gworek i in. 2002; Gworek 2004].

Kadm bardzo łatwo przedostaje się do wód gruntowych i podziemnych, dlatego stanowi bardzo duże zagrożenie toksykologiczne. Ulega silnej akumulacji nie tylko w roślinach, ale również w faunie glebowej (np. w dżdżownicach). Rośliny pobierają kadm głównie w postaci kationu Cd^{2+} , jonów uwodnionych oraz chelatów metalo - organicznych. Obecność w glebach chloru zwiększa przyswajalność kadmu dla roślin, dodatek materii organicznej zaś ją zmniejsza. Zmniejszenie toksyczności kadmu obserwuje się także przy zwiększonej zawartości cynku, ze względu na antagonistyczny charakter tych jonów [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Kadm jest odkładany głównie w korzeniach spichrzowych oraz liściach warzyw liściastych, w mniejszym stopniu w owocach i nasionach [Lentyńska - Synoś 1997].

Naturalna zawartość kadmu w roślinach jest zróżnicowana i wynosi od 0,05 do 0,2 $mg \cdot kg^{-1}$ s.m. Objawy toksycznego oddziaływania kadmu pojawiają się przy zawartości tego pierwiastka od 5 do 30 $mg \cdot kg^{-1}$ s.m. Należą do nich chlorozy i brunatnienie liści oraz zaczerwienie żyłek. Liście i korzenie ulegają skróceniu. Najbardziej wrażliwe są rośliny motylkowate, owies, szpinak, rzodkiewka, marchew, roślinami magazynującymi bardzo dużo kadmu jest natomiast np. sałata, nasiona słonecznika, rośliny strączkowe, a także grzyby [Seńczuk 2002].

5. PODSUMOWANIE

Całkowita zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych służy jedynie ocenie ich zanieczyszczenia. Na jej podstawie nie można określić puli pierwiastków potencjalnie biodostępnych. Dlatego ważne jest rozpoznanie ilości metali ciężkich związanych z poszczególnymi składnikami osadów ściekowych. Ocenę taką można oprzeć na metodzie ekstrakcji sekwencyjnej. Metoda ta pozwala na identyfikację grup związków i minerałów, z którymi metal jest związany, przez wyodrębnienie operacyjnie zdefiniowanych frakcji: wymiennej, węglanowej, redukcyjnej, utleniającej (związanej z materią organiczną) oraz rezydualnej.

Za biodostępne uważane są metale znajdujące się w roztworze wodnym i wymienne (operacyjnie nazywane frakcją wymienną) oraz związane z węglanami, fosforanami i siarczanami (operacyjnie nazywane frakcją węglanową). Metale związane z tlenkami Fe, Mn i Al (frakcja redukowalna) oraz z materią organiczną i siarczkami (frakcja utleniająca) mogą być biodostępne na ogół w określonych warunkach, w zależności od odczynu (pH), przewodnictwa elektrycznego (EC), zawartości materii organicznej (OM) oraz właściwości oksydacyjno-redukcyjnych (Eh), a także od właściwości samych metali ciężkich i ich pierwotnej formy występowania. Za praktycznie niedostępne uważane są metale związane z frakcją rezydualną (pozostałości), znajdujące się w siatce krystalograficznej minerałów wchodzących w skład suchej masy osadów ściekowych.

AKTY PRAWNE

- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. [Dz. U. Nr 62 z 2001r., poz.628].
Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 roku w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz. U. Nr 134 z 2002r., poz.1140].

PIŚMIENNICTWO

- ALLOWAY B.J., AYRES D.C. 1999. Chemiczne podstawy zanieczyszczania środowiska. PWN, Warszawa: 423.
- ARVIN E., JANSEN J., HARREMOËS P., HENZE M. 2002. Oczyszczanie ścieków – procesy biologiczne i chemiczne. Politechnika Świętokrzyska, Kielce.
- BABEL S., DEL MUNDO DACERA D. 2006. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review. *Waste Management* 26: 988–1004.
- BERNACKA J., PAWŁOWSKA L., 2000. Substancje potencjalnie toksyczne w osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków. Instytut Ochrony Środowiska. Monografia. Warszawa: 123.
- BERNACKA J., PAWŁOWSKA L., KROBSKI A. 2002. Zmiany składu osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków w latach 1998 – 2002. Ministerstwo Środowiska. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa: 32 – 35.
- CZEKAŁA J., JAKUBUS M. 1999. Metale ciężkie oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne integralnymi składnikami osadów ściekowych. *Folia Univers. Agricult. Stetinensis* 200, *Agricultura* (77): 39 – 44.
- DĄBROWSKA L. 2004. Speciation of heavy metals in sewage sludge, in: "Pathways of pollutants and migration strategies of their impact on the ecosystems edited by Dudzińska M.R. and Pawłowska M. Lublin: 38–47.
- DZIADEK K., WACŁAWEK W. 2005. Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym. *Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Meteorologia*, R.10, nr 1–2: 33–44.
- FERNÁNDEZ ALBORÉS A., PÉREZ CID B., FERNÁNDEZ GÓMEZ E., FALQUE LÓPEZ E., 2000. Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst* 125: 1353 – 1357.
- FILGUEIRAS A.V., LAVILLA I., BENDICHO C. 2002. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples. *Journal of Environmental Monitoring* 4: 823 – 857.
- GARCIA-DELGADO M., RODRIGUEZ – CRUZ M.S., LORENZO L.F., ARIENZO M., SANCHEZ-MARTIN M.J. 2007. Seasonal and time variability of heavy metal content and of its chemical forms in sewage sludges from different wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment* 382(2007): 82 – 92.

- GWOREK B. 2004. Preventing heavy metals from biocycling in: Pathways of pollutants and migration strategies of their impact on the ecosystems edited by Dudzińska M.R. and Pawłowska M. Lublin: 47 – 54.
- GWOREK B., SIĘNCZEWSKI J., PIKUŁA D., POLUBIEC E. 2002. The effect of zeolites on selected heavy metal fractions in soils fertilized with sewage sludge. *Acta Agrophysica* nr 73: 111 – 121.
- GUPTA A.K., SINHA S. 2007. Phytoextraction capacity of the plants growing on tannery sludge dumping sites. *Bioresource Technology* 98: 1788 – 1794.
- HERMANOWICZ W., DOŻAŃSKA W., DOJLIDO J., KOZIOROWSKI B. 1976. Fizyczno - chemiczne badanie wody i ścieków. Arkady. Warszawa.
- HILLMAN J.P. HILL J., MORGAN E., WILKINSON J.M. 2003. Recycling of sewage sludge to grassland: a review of the legislation to control of localization and accumulation of potential toxic metals in grazing systems. *Grass and Forage Science*. 58: 101 – 111.
- JALALI M., KHANLARI Z.V. 2006. Mobility and Distribution of Zinc, Cadmium and Lead in Calcareous Soils Receiving Spiked Sewage Sludge. *Soil & Sediment Contamination* 15:603 – 620.
- JAMALI M.H., KAZI T.G., ARAIN M.B., AFRIDI H.I., JALBANI N., MEMON A.U.R., ANSARI R., SHAH A. 2007a. The feasibility of using an industrial sewage sludge produce in Pakistan as agricultural fertilizer used for cultivation of *Sorgum Bicolor* L. *Archives of Agronomy and Soil Science* 53(6): 659 – 671.
- JAMALI M.H., KAZI T.G., AFRIDI H.I., ARAIN M.B., JALBANI N., MEMON A.U.R. 2007b. Speciation of heavy metals in untreated domestic wastewater sludge by time saving BRC sequential extraction method. *Journal of Environmental Science and Health. Part A* 42, 649 – 659.
- KABATA - PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa: 398.
- KABATA - PENDIAS A., PIOTROWSKA M., WITEK T. 1993. Ocena jakości i możliwości rolniczego użytkowania gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Informacje z biuletynu nt. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG Puławy: 5 – 14.
- KARCZEWSKA A. 2002. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. *Zesz. Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu* nr 432: 159.
- KRZYWY E., IŻEWSKA A. 2004. Gospodarka ściekami i osadami ściekowymi, Wydawnictwo AR w Szczecinie: 51 – 99.
- KSIĘŻOPOLSKA A., ŻUKOWSKI G., FLIS-BUJAK M. 2002. Wpływ nawożenia osadami ściekowymi na powierzchni właściwą gleby lekkiej i wydzielonych z niej kwasów humusowych. *Acta Agrophysica* 73: 221–229.
- KWAPISZ J, GWOREK B., 2000. Rola składników gleby w wiązaniu metali ciężkich oraz możliwości ich określenia. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 19: 51 – 61.

- LENTYŃSKA - SYNOŚ A. 1997. Ocena porównawcza metodyk badań wybranych wskaźników zanieczyszczeń w osadach ściekowych. Seminarium krajowe PIOŚ nt. Gospodarka osadami ściekowymi. Rzeszów: 153 – 169.
- MAZUR T. 1995. Stan i perspektywy bilansu substancji organicznej w glebach uprawowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. (421a): 267 – 276.
- MERRINGTON G., OLIVER I., SMERNIK R.J., MCLAUGHLIN M.J. 2003. The influence of sewage sludge properties on sludge – borne metal availability. *Advances in Environmental Research*. 8: 21 – 36.
- MORITA H., TSUBOI H. 2000. Basic investigation on the chemical forms of heavy metals in a sewage treatment plant. *Water Science and Technology* Vol 42, No 9: 159 – 165.
- PÉREZ - CID B., LAVILLA I., BENDICHO C. 1996. **Analytical assessment of two sequential extraction schemes for metal partitioning in sewage sludge.** *Analyst* Vol. 121 (1474 – 1484).
- PIOTROWSKA M. 1989. Metody oceny przydatności osadów ścieków bytowych w rolnictwie. “Wybrane zagadnienia związane z chemicznym zanieczyszczeniem gleb – zbiór studiów pod redakcją Aliny Kabaty - Pendias.” Wyd. PAN: 83 – 100.
- PIOTROWSKA M., DUDKA S. 1987. Frakcje metali śladowych w osadach ściekowych jako kryterium ich przydatności w rolnictwie. *Archiwum Ochrony Środowiska PAN* nr 1–2: 65–72.
- PORĘBSKA G., GWOREK B. 1999. Ocena przydatności roślin w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* nr 17: 81–89.
- RAO C.R.M., SAHUQUILLO A., LOPEZ SANCHEZ F. 2008. **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, and Soil Pollution* 189:291 – 333.
- RENOUX A.Y., ROCHELEAU S., SARRAZIN M., SUNAHARA G.I., BLAIS J.F. 2007. Assessment of a sewage sludge treatment on cadmium, copper and zinc bioavailability in barley, ryegrass and earthworms. *Environmental Pollution* 145(2007): 41–50.
- ROSIK-DULEWSKA CZ., KARWACZYŃSKA U., GŁOWALA K. 2007. Przyrodnicze wykorzystanie komunalnych osadów ściekowych i kompostów z odpadów komunalnych – wartość nawozowa a zagrożenia dla środowiska. VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Koszalin; www.wbiis.tu.koszalin.pl/konferencja/konferencja2007/2007/06karwaczynska_t.pdf
- QIAO L., HO G. 1996. The effect of clay amendment on speciation of heavy metals in sewage sludge. *Wat. Sci. Tech.* Vol. 34, No. 7 – 8: 413 – 420.
- ŠČANČAR J., MILAČI R., STRAŽAR M., BURICA O., BUKOVEC P. 2001. Environmentally safe sewage sludge disposal: The impact of liming on the behaviour of Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb and Zn. *J. Environ. Monit.* 3:226 – 231.
- SEŃCZUK W.(RED.). 2002. Toksykologia. Wydawnictwo lekarskie PZWL. Warszawa: 888.
- SHRIVASTAVA S.K., BANERJEE D.K. 2004. Speciation of metals in sewage sludge and sludge – amended soils. *Water, Air and Soil Pollution* 152: 219 – 232.

- SINGH R.P., AGRAWAL M. 2008. Potential benefits and risk of land application of sewage sludge. *Waste Management* 28: 347 – 358.
- SIUTA J. 2002. Przyrodnicze użytkowanie odpadów. Monografia. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa: 6 – 77.
- SIUTA J., WASIAK G. 1987. Zasady gospodarowania odpadami bytowymi w środowisku przyrodniczym. Warszawa: 60 – 67.
- SLUSZNY C., GRABER E.R., GERSTL Z. 1999. Sorption of s-triazine herbicides in organic matter amended soils: fresh and incubated systems. *Water, Air, and Soil Pollution* 115: 395 – 410.
- SNYMAN H.G. 2001. Charakterisation of sewage sludge metals for classification purposes using the potentially leachable metal fraction. *Water Science and Technology* Vol 44, No 10: 107 – 114.
- SZULC W., RUTKOWSKA B. 2002. Ocena możliwości wykorzystania w rolnictwie osadu ściekowego z miejskiej oczyszczalni ścieków. *Acta Agrophysica* (70): 317 – 323.
- SZULC W., RUTKOWSKA B., ŁABĘTOWICZ J. 2001. Ocena wpływu wapnowania na ograniczenie pobierania metali ciężkich przez rośliny w warunkach stosowania osadu ściekowego z warszawskiej oczyszczalni ścieków "Czajka". *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* (476): 319 – 325.
- SZYMAŃSKI K, SIEŁKO R., JANOWSKA B., SIEBIELSKA I. 2007. Monitoring składowisk odpadów. VIII Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Koszalin; www.wbiis.tu.koszalin.pl/konferencja/konferencja2007/2007/05szymanski_t.pdf
- TESSIER A., CAMPBELL P.G.C., BISSON M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* Vol 51, No. 7: 344 – 351.
- WANG CH., HU X., CHEN M.L., WU Y.H. 2005. Total concentrations as fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*. B119: 245 – 249.
- WONG J.W.C., LI K., FANG M., SU D.C. 2001. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong. *Environment International* 27: 373–380.