

Anna Karczewska*, Leszek Gersztyn*, Bernard Gałka*

**WPŁYW DODATKU OSADÓW ŚCIEKOWYCH O RÓŻNYCH
WŁAŚCIWOŚCIACH NA UDZIAŁ ROZPUSZCZALNYCH FORM MIEDZI
W GLEBACH ZANIECZYSZCZONYCH**

**THE EFFECTS OF VARIOUS KINDS OF SEWAGE SLUDGE APPLIED
TO SOIL ON THE AMOUNTS OF SOLUBLE COPPER FORMS
IN POLLUTED SOILS**

Słowa kluczowe: osady ściekowe, gleby zanieczyszczone, rozpuszczalna miedź.

Key words: sewage sludge, contaminated soils, solubility copper.

Streszczenie

Zastosowanie osadów ściekowych do rekultywacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi jest prawnie ograniczone, ponieważ stwarza ryzyko mobilizacji tych pierwiastków wskutek kompleksowania z niskocząsteczkowymi frakcjami organicznymi. W pracy badano zmiany rozpuszczalności Cu w 5 różnych glebach zanieczyszczonych, poddanych działaniu 4 różnych osadów ściekowych. W celu porównania efektów mobilizacji połączeń łatwo rozpuszczalnych oraz ich wtórnej sorpcji na fazie stałej substancji organicznej, przeprowadzono równoległe testy wytrąsania gleb z zawiesiną osadów ściekowych i z równoważnymi dawkami ekstraktów z tych osadów. Testy ekstrakcji potwierdziły możliwość mobilizacji Cu z gleb, zależnie od ich właściwości oraz właściwości osadów ściekowych. Największe stężenie Cu w ekstrakcie (odpowiadające uwolnieniu 319 mg Cu·kg⁻¹) stwierdzono po zastosowaniu alkalicznych osadów z oczyszczalni wrocławskiej, co wynikało zapewne z reakcji kompleksowania Cu z jonami amonowymi, a nie z substancją organiczną. Nieco mniejsze, choć znaczące ilości Cu uwalniane były z gleb przez osady surowe z Wrocławia, najbogatsze w rozpuszczalną substancję organiczną. Porównanie efektów wytrąsania próbek gleb z zawiesiną i ekstraktem z osadów ściekowych potwierdza fakt mobilizacji Cu oraz wtórnej resorpcji na składnikach fazy stałej.

* *Prof. dr hab. inż. Anna Karczewska, mgr inż. Leszek Gersztyn, dr inż. Bernard Gałka – Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław; tel.: 71 320 56 04; e-mail: anna.karczewska@up.wroc.pl, leszek.gersztyn@up.wroc.pl, bernard.galka@up.wroc.pl*

Summary

Application of sewage sludge for reclamation of soils contaminated with heavy metals is legally restricted, as it may cause a risk of mobilization of these elements by forming complexes with low-molecular organic fractions. This study examined the changes in Cu solubility in 5 contaminated soils treated with 4 different sewage sludge. In order to compare the effects of mobilization of easily soluble compounds, and their secondary sorption on organic solid phase, parallel tests were carried out in which soil samples were shaken with sewage sludge suspension and equivalent doses of extracts obtained from the sludge. Extraction tests confirmed the possibility of Cu mobilization from soils, depending on soil characteristics and the properties of sewage sludge. The highest concentration of Cu in the extract (corresponding with a release of 319 mg Cu kg⁻¹) was found after application of alkaline sludge from Wrocław, which was probably the effect of Cu forming the complexes with ammonium ions rather than with organic matter. Lower, although significant, amounts of Cu were released from the soil by the raw sewage sludge from Wrocław, the richest in soluble organic matter. Compared effects of soil shaking with sewage sludge suspensions and extracts confirmed the mechanisms of Cu mobilization and secondary resorption on the components of solid phase.

1. WPROWADZENIE

Rekultywacja gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, na przykład w bezpośrednim sąsiedztwie hut, zazwyczaj sprowadza się do unieruchomienia metali oraz fitostabilizacji gleb w celu ograniczenia procesów erozji i bezpośredniego kontaktu ludzi i zwierząt z powierzchnią gleby [Dobrzański, Byrdziak 1995; Karczewska 2008]. Przed wprowadzeniem roślin lub na etapie zmiany sposobu zagospodarowania, gleby takie często wymagają wzbogacenia w substancję organiczną, która ma służyć poprawie właściwości fizycznych i chemicznych, jest źródłem makro- i mikrośladników, a także wpływa korzystnie na przyspieszenie przemian biologicznych. Poprawa zdolności sorpcyjnych gleb sprzyja ograniczeniu rozpuszczalności metali ciężkich.

Źródłem substancji organicznej w użytkowaniu rolniczym, a także w rekultywacji, mogą być osady ściekowe [Baran, Turski 1999; Siuta 2005]. Jest to też jedna z metod ich utylizacji [Kaniuczak i in. 2009]. Jednak wprowadzana do zanieczyszczonej gleby substancja organiczna może spowodować zwiększenie mobilności metali ciężkich w wyniku ich kompleksowania z niskocząsteczkowymi związkami organicznymi [Kalbitz, Wennrich 1998; Singh, Agrawal 2008; Kalembasa, Malinowska 2010]. Dlatego polskie prawo ogranicza możliwość stosowania osadów ściekowych do rekultywacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi [Rozporządzenie... 2010]. Wielu autorów dowodzi jednak, że zagrożenie zwiększeniem rozpuszczalności metali praktycznie nie istnieje. Przeciwnie – następuje ograniczenie ich mobilności w glebie, dzięki wiązaniu przez szumifikowaną substancję organiczną [Theodoratos i in. 2000; Gondek 2004, 2009].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu osadów ściekowych o różnych właściwościach na rozpuszczalność Cu w zanieczyszczonych glebach z rejonu oddziaływania przemysłu miedziowego.

2. METODY BADAŃ

Badaniom poddano gleby z 5 różnych lokalizacji, wybranych jako typowe na obszarach zanieczyszczonych przez przemysł miedziowy. Badane próbki gleb pochodziły z rejonu Huty Miedzi Głogów (1), Huty Miedzi Legnica (2, 3, 4) oraz składowiska osadów poflotacyjnych Żelazny Most (5). Gleby te różniły się właściwościami oraz sposobem użytkowania.

Materiał glebowy pobrany z warstwy powierzchniowej 0–20 cm wysuszono, przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i wymieszano. Oznaczono podstawowe właściwości gleb: skład granulometryczny, zawartość węgla organicznego C_{org} – metodą oksymetryczną wg Tiurina, pH w 0,01M $CaCl_2$, a także kwasowość wymienną i zawartość wymiennych kationów zasadowych, na podstawie których obliczono całkowitą pojemność sorpcyjną kationów T . Analizy wykonywano zgodnie ze standardową metodyką, opisaną przez Ostrowską i in. [1991]. Całkowitą zawartość Cu w glebach oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej AAS, po mineralizacji próbek kwasem nadchlorowym w układzie otwartym z chłodnicą zwrotną.

Osady ściekowe pozyskano z dwóch oczyszczalni ścieków komunalnych: w Środzie Śląskiej (S) i we Wrocławiu-Janówku (W). Z każdej oczyszczalni pobrano dwa rodzaje osadów: osady surowe z zagęszczacza (1) oraz osady stabilizowane (2), poddane w Środzie Śląskiej stabilizacji tlenowej, a we Wrocławiu – fermentacji metanowej i higienizacji wapnem palonym. Określono podstawowe właściwości osadów: uwodnienie – metodą wagową, pH w 0,01M $CaCl_2$, zawartość węgla organicznego C_{org} – na automatycznym analizatorze CS-MAT. Oznaczono też zawartość w osadach rozpuszczalnego węgla organicznego. W tym celu pozyskano wodne ekstrakty z osadów (1:20, s.m./v), które przesączono przez membranę 0,45 μm i oznaczono w nich zawartość węgla organicznego na analizatorze CS-MAT.

Zasadniczym elementem niniejszej pracy były testy ekstrakcji, podczas których próbki gleb wytrząsano przez 2 godziny z zawiesiną osadów ściekowych, zastosowanych w dawkach 10, 20 i 50 g s.m.:kg⁻¹ (odpowiadających około 25, 50 i 100 Mg s.m.:ha⁻¹), a także z równoważnymi ilościami ekstraktów pozyskanych z osadów ściekowych, pozbawionych fazy stałej. Równoległe testy ekstrakcji z zawiesiną osadów ściekowych (Z) i z równoważnymi dawkami ekstraktów (E) przeprowadzono w celu określenia efektów procesów elementarnych: mobilizacji połączeń łatwo rozpuszczalnych oraz ich wtórnej sorpcji na fazie stałej substancji organicznej. Roztworem podstawowym w ekstrakcjach był 0,001 mol·dm⁻³ $CaCl_2$ (1:5 m/v). Przeprowadzono też kontrolne ekstrakcje gleb bez dodatku osadów ściekowych.

Pozyskane ekstrakty odwirowano i przesączono, a następnie oznaczono ich odczyn – potencjometrycznie oraz stężenie rozpuszczalnych form Cu – metodą AAS. Wyniki ekstrakcji odniesiono do całkowitych zawartości Cu w glebach. Testy ekstrakcji przeprowadzono w 3 powtórzeniach, a w omówieniu wyników przedstawiono wartości średnie.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Właściwości analizowanych gleb, zwłaszcza skład granulometryczny i całkowita pojemność sorpcyjna, a także całkowita zawartość Cu, były bardzo zróżnicowane (tab. 1). Największe stężenie Cu ($1440 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) stwierdzono w glebie 1, o składzie gliny piaszczystej, pochodzącej z rejonu dawnej strefy ochronnej Huty Miedzi Głogów, najmniejsze natomiast ($52,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) – w glebie 5, wytworzonej z piasku słabogliniastego, z sąsiedztwa składowiska odpadów poflotacyjnych Żelazny Most. Gleby 2, 3 i 4, z rejonu Huty Miedzi Legnica, charakteryzowały się pyłowym uziarnieniem i zawartością Cu $472\text{--}927 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Odczyn wszystkich gleb był lekko kwaśny lub kwaśny (pH: 5,3–6,4).

Tabela 1. Podstawowe właściwości gleb

Table 1. Basic properties of soils

Nr gleby	Miejsce pobrania	Grupa granulometryczna*	Zawartość frakcji <0,002 mm	pH	Zawartość C_{org} $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	T $\text{cmol}^{(+)}\cdot\text{kg}^{-1}$	Całkowita zawartość Cu $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$
1	Głogów – rejon huty (teren zalesiony)	gp	11	6,2	9,1	9,5	1440
2	Legnica – rejon huty (teren zalesiony)	pyi	14	5,9	11,9	12,2	927
3	Legnica – rejon huty (teren zalesiony)	pyz	12	5,3	18,8	13,8	566
4	Legnica – rejon huty (pole orne)	pyz	14	6,4	22,6	15,9	472
5	Żelazny Most – (teren zalesiony)	ps	5	5,8	7,7	6,2	52,1

Objaśnienia: * Grupy granulometryczne gleb oznaczono wg Klasyfikacji uziarnienia PTG [2008]; T – całkowita pojemność sorpcyjna kationów.

Podstawowe własności osadów ściekowych wykorzystanych w badaniach były bardzo zróżnicowane (tab. 2). Osady średzkie (S1 i S2) i surowe osady z Wrocławia (W1) miały odczyn obojętny lub lekko alkaliczny (pH 7,0–7,5), natomiast wrocławskie osady stabilizowane W2 (po fermentacji metanowej i higienizacji wapnem) – silnie alkaliczny (pH 11,3), a ich charakterystyczną cechą było wydzielanie się wolnego amoniaku.

Tabela 2. Podstawowe właściwości osadów ściekowych

Table 2. Basic properties of sewage sludge

Osad ściekowy	Uwodnienie %	pH	Całkowity C_{org} $g \cdot kg^{-1}$	Rozpuszczalny C_{org}	
				$g \cdot kg^{-1}$	% C_{org}
S1	78	7,5	261	3,2	1,2
S2	70	7,0	207	1,1	0,5
W1	95	7,0	226	4,5	2,0
W2	67	11,3	188	18,1	9,6

Objaśnienia: S1, S2 – surowe i stabilizowane osady ze Środy Śląskiej; W1, W2 – surowe i stabilizowane osady z Wrocławia.

Osady surowe ze Środy Śląskiej zawierały większe ilości rozpuszczalnego węgla organicznego niż osady stabilizowane, natomiast w przypadku osadów wrocławskich największą zawartość rozpuszczalnego węgla ($18,1 g \cdot kg \cdot s.m.^{-1}$) stwierdzono nieoczekiwanie w silnie alkalicznym osadzie W2. Oznacza to, że 9,6% węgla organicznego w tym osadzie stanowił węgiel związków organicznych rozpuszczalnych, niskocząsteczkowych.

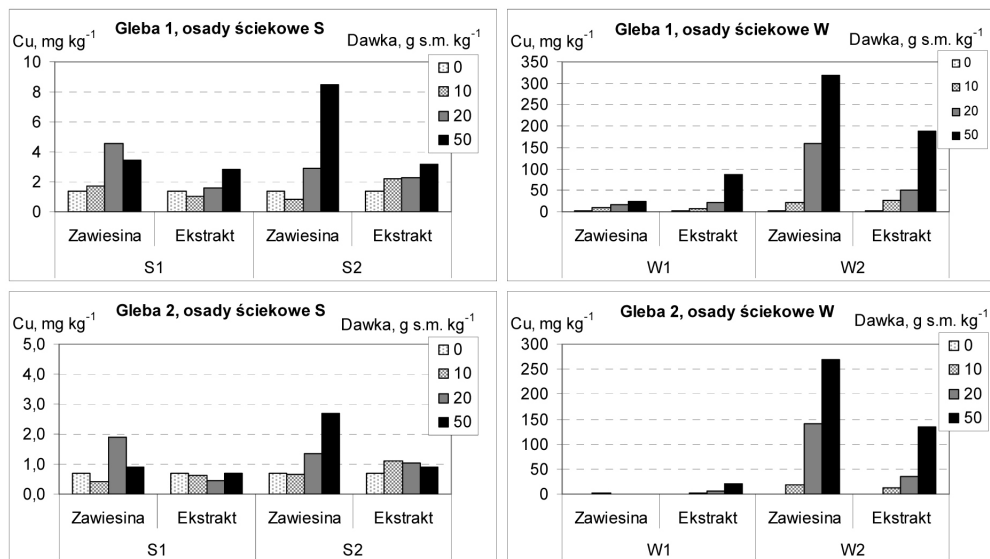
Wyniki testów ekstrakcji potwierdziły, że możliwe jest uwalnianie Cu z zanieczyszczonych gleb w wyniku działania osadów ściekowych lub ich łatwo rozpuszczalnych składników. Ekstrakcje kontrolne, bez osadów ściekowych, wykazały, że rozpuszczalność miedzi obecnej w badanych glebach jest niewielka i w przypadku gleb 1–4 wynosi $0,7$ – $1,4 mg \cdot kg^{-1}$, a w przypadku gleby 5 – pozostaje poniżej granicy oznaczalności AAS, odpowiadającej zawartości Cu w glebie $0,05 mg \cdot kg^{-1}$.

W testach z osadami ściekowymi uzyskano zróżnicowane wyniki, które zależały zarówno od właściwości gleb, jak i rodzaju osadu ściekowego oraz jego dawki. Zawartość miedzi podlegającej rozpuszczaniu na ogół zwiększała się wraz ze zwiększeniem dawki osadów, co na przykładzie najsilniej zanieczyszczonych gleb 1 i 2 przedstawiono na rysunku 1.

Osady z Wrocławia, zarówno surowe (W1), jak i przefermentowane, higienizowane wapnem (W2), wykazywały znacznie silniejsze działanie mobilizujące wobec miedzi zawartej w glebach niż osady ze Środy Śląskiej (S1 i S2). Ilości Cu uwalniane z badanych gleb pod wpływem osadów średnich (S) nie przekraczały $10 mg \cdot kg^{-1}$ i stanowiły mniej niż 1% całkowitej zawartości Cu w glebach, podczas gdy pod wpływem osadów wrocławskich do roztworu przechodziły znaczne ilości Cu, sięgające $320 mg \cdot kg^{-1}$, a ilość miedzi uwolnionej z różnych gleb wynosiła od kilku do ponad 30% jej całkowitej zawartości (rys. 2).

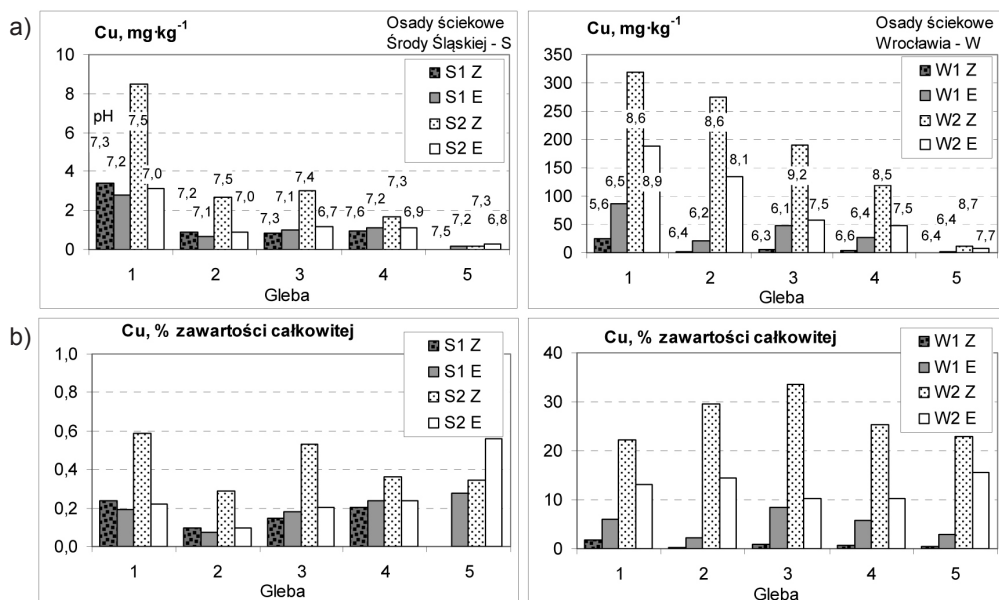
Szczególnie dużą skuteczność mobilizacji miedzi ze wszystkich gleb stwierdzono w ekstrakcji z wapnowanym osadem ściekowym z Wrocławia (W2), o silnie alkalicznym odczynie (rys. 1, 2). Ilość ekstrahowanej miedzi była znacznie większa w przypadku zastosowania zawiesiny tego osadu niż w przypadku zastosowania ekstraktu. Wydaje się to sprzeczne ze wstępną hipotezą, zgodnie z którą niskocząsteczkowe związki organiczne powodują rozpuszczanie miedzi, a powstałe rozpuszczalne kompleksy mogą być wtór-

nie sorbowane na fazie stałej (tj. na cząstkach zawiesiny) osadów ściekowych. Z bliższej analizy wynika jednak, że przyczyną przechodzenia do roztworu miedzi obecnej w zanieczyszczonych glebach pod wpływem ich kontaktu z osadem ściekowym W2 są nie tylko reakcje z rozpuszczalnymi związkami organicznymi, ale prawdopodobnie, przede wszystkim, reakcje z jonami amonowymi. W wyniku tych reakcji, w silnie alkalicznym środowisku, mogą powstawać łatwo rozpuszczalne, trwałe kompleksy miedziowo-amminowe. Efekt taki był już wcześniej opisywany dla gleb zanieczyszczonych miedzią [Karczewska 2002] i osadów poflotacyjnych [Bogda i in. 2003]. Jest on także wykorzystywany do odzyskiwania pozostałości miedzi z odpadów [Chmielewski, Wódka 1997]. W przedstawionym tu doświadczeniu proces pozyskiwania ekstraktu z osadów ściekowych W2, trwający ok. 2 dni, spowodował prawdopodobnie częściowe uwolnienie amoniaku i neutralizację tych osadów, w wyniku czego zmniejszyły się wartości pH (co potwierdzają pomiary pH po zakończeniu ekstrakcji). Dlatego ekstrakt z osadów ściekowych W2 powodował mobilizację mniejszych ilości miedzi niż zawiesina.



Rys.1. Ilości Cu ekstrahowane z gleb 1 i 2 w wyniku zastosowania różnych dawek (0–50 g s.m.·kg⁻¹) zawiesiny i ekstraktów osadów ściekowych ze Środy Śląskiej oraz z Wrocławia; oznaczenia wg tabeli 1 i 2

Fig. 1. The amounts of Cu extracted from soils 1 and 2 as an effect of application of sewage sludge from Środa Śląska and Wrocław, added to soils in various rates (0–50 g s.m.·kg⁻¹), in the form of suspension or extract; explanations according to table 1 and 2



Rys. 2. Wyniki ekstrakcji Cu z gleb 1–5 z zastosowaniem najwyższej dawki (50 g s.m.·kg⁻¹) zawiesiny (Z) i ekstraktów (E) osadów ściekowych ze Środy Śląskiej oraz z Wrocławia; a) bezwzględne ilości uwalnianej miedzi, b) udziały miedzi rozpuszczalnej w całkowitej zawartości Cu w glebach; dodatkowo na wykresach podano wartości pH układu; oznaczenia wg tabeli 1 i 2

Fig. 2. The results of Cu extraction from soils 1–5 caused by application of maximum rate, (i.e. 50 g d.m.·kg⁻¹) of sewage sludge from Środa Śląska (S) and Wrocław (W), added to soils in the form of suspension (Z) or extract (E) a) absolute amounts of Cu released from soils, b) corresponding percentages of soluble Cu in total copper concentrations in soils; additionally, the data on pH are indicated in the graphs; explanations according to table 1 and 2

W przypadku zastosowania do ekstrakcji gleb wrocławskiego osadu surowego W1 także uwalniane były znaczące ilości Cu, ale mniejsze niż w przypadku zastosowania alkaliznego osadu W2. Zastosowanie największej dawki ekstraktu z osadu W1 (odpowiadającej dawce osadu 50 g s.m.·kg⁻¹) spowodowało uwolnienie z gleb 1,5–86,2 mg·kg⁻¹ miedzi, co odpowiadało 2,3–8,5% jej całkowitej zawartości w glebach (rys. 2). W tym przypadku wystąpił spodziewany efekt – większych ilości rozpuszczalnej Cu po zastosowaniu ekstraktu z osadów niż po zastosowaniu zawiesiny, co należy przypisywać wtórnej sorpcji uwolnionych kompleksów na stałych cząstkach wprowadzonych do układu osadów ściekowych. Ilość miedzi pozostającej w roztworze w warunkach kontaktu z największą dawką zawiesiny osadów ściekowych W1 wynosiła 0,2–25,1 mg·kg⁻¹, co odpowiadało 0,3–1,7% całkowitej zawartości Cu w glebach (rys. 2).

4. WNIOSKI

1. Wyniki testów ekstrakcji potwierdziły możliwość mobilizacji Cu z zanieczyszczonych gleb pod wpływem osadów ściekowych, przy czym efekt ten był bardzo zróżnicowany i zależał od właściwości gleb i zastosowanych osadów ściekowych.
2. Osady ściekowe ze Środy Śląskiej, zarówno surowe, jak i stabilizowane tlenowo, nie powodowały uwalniania znacznych ilości Cu z badanych gleb.
3. Łatwo rozpuszczalne frakcje obecne w surowych osadach ściekowych z Wrocławia powodowały znaczące zwiększenie rozpuszczalności Cu w glebach, jednak uruchomione połączenia Cu podlegały w znacznym stopniu wtórnej sorpcji na cząstkach fazy stałej tych osadów.
4. Stwierdzono duże zwiększenie rozpuszczalności Cu zawartej w glebach w wyniku zastosowania silnie alkalicznych stabilizowanych osadów ściekowych z Wrocławia, co prawdopodobnie było rezultatem kompleksowania Cu z jonami amonowymi, a nie z rozpuszczalną substancją organiczną.
5. Badania nad procesami uruchamiania Cu z zanieczyszczonych gleb pod wpływem osadów ściekowych, zwłaszcza higienizowanych wapnem, powinny być kontynuowane z uwzględnieniem zmian właściwości osadów w czasie, a także potencjalnej fitotoksyczności uruchomionych połączeń Cu oraz warunków ich resorpcji na cząstkach fazy stałej.

Praca została sfinansowana ze środków MNiSW w ramach projektu badawczego nr N N305 39553.

PIŚMIENNICTWO I AKTY PRAWNE

- BARAN S., TURSKI R. 1999. Wybrane zagadnienia z utylizacji i unieszkodliwiania odpadów. Wyd. AR w Lublinie, Lublin.
- BOGDA A., SZOPKA K., KARCZEWSKA A. 2003. Zawartość i rozpuszczalność wybranych metali ciężkich w osadach poflotacyjnych górnictwa miedzi. W: Obieg pierwiastków w przyrodzie: bioakumulacja, toksyczność, przeciwdziałanie. T. II. Gworek B., Misiak J. (red.). Wydawn. IOŚ, Warszawa: 238–241.
- CHMIELEWSKI T., WÓDKA J. 1997. Odzyskiwanie srebra i miedzi z odpadowego żużła srebronośnego na drodze ługowania amoniakalnego. Fizykochem. Prob. Mineral. 31: 51–61.
- DOBRZAŃSKI J., BYRDZIAK H. 1995. Wpływ polskiego przemysłu miedziowego na środowisko naturalne. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 418: 383–389.
- GONDEK K. 2004. Wpływ nawożenia mineralnego, obornikiem i osadem grabarskim na zawartość wybranych metali ciężkich w roślinach i glebie. Acta Agrophysica 3(3): 465–478.

- GONDEK K. 2009. Content of cadmium in maize (*Zea mays* L.) and soils fertilized with sewage sludges and mixtures of sewage sludge and peat. *Pol. J. Natur. Sc.* 24(3): 146–157.
- KALBITZ K., WENNRICH R. 1998. Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. *Sci. Total Environ.* 209: 27–39.
- KALEMBASA D., MALINOWSKA E. 2010. Działanie osadu ściekowego na zawartość metali ciężkich w biomase trawy *Miscanthus sacchariflorus* oraz w glebie. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 42: 198–203.
- KANIUCZAK J., HAJDUK E., ZAMORSKA J., ILEK M. 2009. Charakterystyka osadów ściekowych pod względem przydatności do przyrodniczego wykorzystania. *Zesz. Nauk. P-W O/PTIE i O/PTG w Rzeszowie* 11: 89–94.
- KARCZEWSKA A. 2002. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. *Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu* 159 nr 432.
- KARCZEWSKA A. 2008. *Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych*. Wyd. UP we Wrocławiu, Wrocław.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI Z., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin*. IOŚ, Warszawa.
- PTG 2008. *Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych*. 2008. Polskie Towarzystwo Gleboznawcze. www.ptg.sggw.pl/uziarnienie.htm
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych** (Dz. U. 2010 nr 137, poz. 924).
- SINGH R.P., AGRAWAL M. 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Manag.* 28 (2): 347–358.
- SIUTA J. 2005. Rekultywacyjna efektywność osadów ściekowych na składowiskach odpadów przemysłowych. *Acta Agroph.* 5(2): 417–425.
- THEODORATOS P., MOIROU A., XENIDIS A., PASPALIARIS J. 2000. The use of municipal sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities. *J. Hazard. Mat.* 77 (1–3): 177–191.