



Evaluation of the impact of liming sewage sludge on the leachability of heavy metals

Marta BOŻYM¹, Mateusz STRÓŻYK²

¹ Politechnika Opolska, Wydział Mechaniczny, Katedra Inżynierii Środowiska, Opole 45-271, ul. Mikołajczyka 5, tel.: +48 77 4498474, +48 77 4498381 e-mail: m.bozym@po.opole.pl

² Knorr-Bremse System für Schienenfahrzeuge GmbH, Moosacher Str. 80, 80809 München, e-mail: macion13@gmail.com

Abstract

The aim of this study was to estimate the influence of liming effect on leachability of heavy metals from sewage sludge. Samples were taken from the Wastewater Treatment Plant in Strzelce Opolskie. The research material were sewage sludge collected before and after liming process. Dry matter, pH, heavy metals content and their forms were analysed in sludge samples. It was found that the studied sewage sludge can be used for agricultural purposes, because the heavy metal content does not exceed the limit values. The average content of metals in limed sewage sludge was slightly lower than in the raw ones, except for cadmium. Leaching of heavy metals from sewage sludge samples was depended on the ionic strength of the extractant. It was found that liming of the sludge did not affected the reduction of leaching of metals.

Keywords: sewage sludge, liming, heavy metals, leachability,

Streszczenie

Ocena wpływu wapnowania osadów ściekowych na wymywalność metali ciężkich

Celem pracy było określenie wpływu wapnowania osadów ściekowych na wymywalność metali ciężkich. Próbkę do badań pobrano z Oczyszczalni Ścieków w Strzelcach Opolskich. Materiał badawczy stanowiły osady ściekowe przed i po procesie wapnowania. W próbkach osadów oznaczono zawartość suchej masy, odczyn pH, zawartość metali ciężkich oraz ich form chemicznych. Stwierdzono, że badane osady mogą być wykorzystane rolniczo, gdyż udział metali ciężkich nie przekroczył dopuszczalnych norm. Średni udział metali w osadach wapnowanych był nieco niższy niż w osadach surowych, za wyjątkiem kadmu. Wymywalność metali ciężkich zależała od siły jonowej zastosowanego ekstrahentu. Stwierdzono, że wapnowanie osadów ściekowych nie zmniejszyło wymywalności metali.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, wapnowanie, metale ciężkie, wymywalność

1. Wstęp

Znajomość ogólnej zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych wykorzystywanych przyrodniczo nie jest wystarczająca. W celu ustalenia wpływu metali ciężkich na środowisko należy określić ich potencjalną biodostępność i mobilność. Metody oceny mobilności metali opierają się na ekstrakcji poszczególnych form chemicznych przy pomocy wybranych ekstrahentów. Ekstrakcja może odbywać się z wykorzystaniem jednego roztworu, który symuluje naturalne warunki wymywania metali ze środowiska. Zaletą tej metody jest uzyskanie wyników w krótkim czasie. Bardziej precyzyjną metodą określania form chemicznych metali w próbkach środowiskowych jest stosowanie technik ekstrakcji wielostopniowej, czyli ługowania za pomocą serii ekstrahentów o wzrastającej agresywności. Wybór metody zależy od celu badań. Do oceny zdolności migracyjnych metali związanych z fazą stałą wykorzystuje się zwykle ekstrakcje pojedyncze, które wskazują równocześnie na potencjalną ich biodostępność. Natomiast ekstrakcje sekwencyjne stosuje się w celu poznania

form metali, ich pochodzenia, sposobu związania ze składnikami matrycy, możliwości uruchamiania i transportu w środowisku [1, 2, 3].

W ekstrakcji jednostopniowej wykorzystuje się różne rodzaje ekstrahentów, na przykład wodę dejonizowaną, roztwory soli nieorganicznych (CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , BaCl_2), roztwory soli zbuforowanych ($\text{NH}_4\text{OAc}/\text{AcOH}$), związki kompleksujące (EDTA, DTPA) czy roztwory kwasów organicznych i nieorganicznych (CH_3COOH , HCl , HNO_3). W wielu krajach zaleca się stosowanie wybranych metodyk, które umożliwią ocenę biodostępności metali w glebie. Na przykład w Holandii do tego celu stosuje się roztwór 0,01 M CaCl_2 , w Szwajcarii: 0,1 M NaNO_3 , w Niemczech: 1M NH_4NO_3 , natomiast w Polsce 1M HCl [4-8]. W chwili obecnej nie ujednociono metod określania biodostępności metali w osadach ściekowych wykorzystywanych rolniczo. Do tego celu adoptuje się najczęściej techniki opracowane dla gleb [9, 10].

W celu ujednoczenia warunków badań i uzyskiwania porównywalnych wyników dla próbek stałych, opracowano europejską metodykę frakcjonowania metali (*SM&T - Standard Measurement and Testing Programme*, wcześniej *Community Bureau of Reference - BCR*) [11]. Ma ona zastosowanie w badaniach gleb, osadów dennych, osadów ściekowych, pyłów czy odpadów stałych. Metoda polega na trzystopniowej ekstrakcji próbek przy wykorzystaniu wybranych roztworów. Frakcje mobilne, takie jak jonowymienna i węglanowa, uwalniane są roztworem 0,11M kwasu octowego (0,11M Ac). Natomiast frakcja mniej mobilna, tak zwana tlenkowa, ekstrahowana jest roztworem 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ przy pH 2 (HNO_3). Frakcję metali związanych z substancją organiczną ekstrahuje się roztworem 30% H_2O_2 przy pH 2 (HNO_3), a następnie roztworem 1M NH_4OAc . Oznacza się także zawartość ogólną lub całkowitą metali po rozтворzeniu w stężonych kwasach. Ma to na celu określenie udziału procentowego poszczególnych frakcji oraz zawartości frakcji resztkowej (rezydualnej) [11].

Celem pracy było określenie wpływu wapnowania osadów ściekowych na wymywalność metali ciężkich. Wykorzystano trzy rodzaje ekstrahentów o zwiększającej się sile ługowania: wodę dejonizowaną, kwas octowy o stężeniu 0,11 mol/dm³ (0,11M) oraz kwas solny o stężeniu 1mol/dm³ (1M HCl).

2. Opróbowanie i metodyka badań

Próbki osadów ściekowych pobrano z Oczyszczalni Ścieków w Strzelcach Opolskich. Oczyszczalnia przyjmuje ścieki pochodzące z miasta i gminy Strzelce Opolskie oraz z gminy Jemielnica. Przepustowość średnia oczyszczalni wynosi $Q_{\text{śrd}} = 6500 \text{ m}^3/\text{d}$ ($Q_{\text{maxd}} = 15\,000 \text{ m}^3/\text{d}$). Oczyszczone ścieki odprowadzane są na pola filtracyjne. Osady ściekowe odwadniane są na prasie, a następnie kierowane do higienizacji w węzle wapnowania. Dawka wapna palonego wynosi około 30 kg na 1Mg osadu surowego po odwodnieniu mechanicznym. Wapnowane osady wykorzystywane są przyrodniczo.

Próbki osadów pobrano trzykrotnie w terminach: 26.06.2013r., 13.01.2014r., 01.04.2014r. Osady surowe pobrano z prasy odwadniającej, kilkakrotnie w czasie 8h. Natomiast osad wapnowany pobrano bezpośrednio z kilku miejsc przyzmy znajdującej się na zadaszonym placu, służącym do czasowego przetrzymywania osadów. Próbki pobierano do pojemników z tworzywa sztucznego, w ilości około 0,5kg. Po przewiezieniu do laboratorium, osady mieszano, w celu ich homogenizacji. W pierwszym etapie oznaczono zawartość suchej masy w temp. 105⁰C zgodnie z normą PN-EN 15934:2013-02 [12]. Pozostałą część po wysuszeniu w temperaturze pokojowej, rozcierano w moździerzu i poddawano analizom. W osadach określono odczyn pH zgodnie z normą [13]. Zawartość ogólną metali ciężkich określono po mineralizacji osadów w wodzie królewskiej metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Mineralizację próbek wykonano techniką mikrofalową zgodnie z normą PN-EN 13346:2002 [14]. Frakcje metali ciężkich w osadach ściekowych zbadano zgodnie z obowiązującą metodyką analizy oznaczania form potencjalnie biodostępnych:

1. Ekstrakcja wodą dejonizowaną: sporządzono wyciągi wodne w stosunku masowym 1:10 wytrząsane w temperaturze pokojowej przez 24h, zgodnie z normą PN-EN 12457-2:2006 "Charakteryzowanie odpadów -- Wymywanie -- Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów -- Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)" [15].
2. Ekstrakcja roztworem kwasu octowego (0,11M Ac): 1g osadów ściekowych zadano 40ml 0,11M Ac i wytrząsano w temp. pokojowej przez 16h. Analizę wykonano zgodnie z metodyką *SM&T - Standard Measurement and Testing Programme* dawniej *BCR* [11].
3. Ekstrakcja roztworem 1M HCl : sporządzono wyciągi 1M HCl w stosunku masowym 1:10 wytrząsane w temperaturze pokojowej przez 1h, zgodnie z metodyką Stacji Chemiczno-Rolniczych [5, 6].

W ekstraktach określono zawartość metali ciężkich przy wykorzystaniu spektrometru absorpcji atomowej, analogicznie jak mineralizaty. Dodatkowo obliczono udział procentowy wymywanych metali w poszczególnych frakcjach w celu określenia wpływu wapnowania osadów na mobilność metali. Sprawdzone także poprawność metodyki badań przy wykorzystaniu certyfikowanego materiału 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 odzysku: Cd 96%, Pb 95%, Cu 95%, Zn 97%, Cr 95%, Ni 95%. Granice oznaczalności oznaczania metali ciężkich w osadach ściekowych: Cd 0,2 mg/kg s.m., Pb 1,2 mg/kg s.m., Cu 0,5 mg/kg s.m., Zn 0,2 mg/kg s.m., Cr 0,4 mg/kg s.m., Ni 0,5 mg/kg s.m.

3. Omówienie wyników badań

Zawartość suchej masy w osadach surowych wyniosła $23\% \pm 1\%$, natomiast wapnowanych $34\% \pm 2\%$. pH osadów surowych wyniosło średnio $6,38 \pm 0,06$ i było zbliżone dla próbek pobranych w różnym czasie. pH osadów wapnowanych wahało się w granicach 9,85-10,45, średnio $10,22 \pm 0,32$. Zawartość kadmu w osadach wahała się w szerokich granicach: 1,85-3,09 mg/kg s.m. dla osadów surowych oraz 1,31-4,60 mg/kg s.m. dla osadów wapnowanych (Tab. 3.1). Zawartość ołowiu była zbliżona zarówno w osadach surowych i wapnowanych (średnio 49 mg/kg s.m. osad surowy i 43,3 mg/kg s.m. osad wapnowany). Najwięcej miedzi oznaczono w próbkach pochodzących z pierwszego pobrania, zarówno w osadach surowych (181 mg/kg s.m.) i wapnowanych (136 mg/kg s.m.), średnio zawartość tego metalu wyniosła 150 mg/kg s.m. w osadach surowych i 105 mg/kg s.m. w osadach wapnowanych. Podobnie w przypadku cynku i chromu. próbki pochodzące z pierwszego pobrania zawierały w osadach surowych 2333 mgZn/kg s.m. oraz 43 mgCr/kg s.m. a w osadach wapnowanych 1426 mgZn/kg s.m. i 26 mgCr/kg s.m. W pozostałych terminach oznaczono metale te na poziomie 1125-1213 mgZn/kg s.m. i 27,2-29,6 mgCr/kg s.m. w osadach surowych oraz 758-779 mgZn/kg s.m. i 17,6-18,2 mgCr/kg s.m. w osadach wapnowanych. Większy rozrzut wyników dla Ni zanotowano w osadach wapnowanych (18-29,2 mg/kg s.m.) niż surowych (27-32 mg/kg s.m.). Uzyskane wyniki porównano z obowiązującym prawem dotyczącym przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych (Tab. 3.1). Stwierdzono, że badane osady mogą być wykorzystane rolniczo, gdyż udział metali ciężkich nie przekroczył dopuszczalnych norm. Średni udział metali w osadach wapnowanych był niższy niż w osadach surowych, za wyjątkiem kadmu. Wapnowanie zwykle powoduje zmniejszenie ilości metali w suchej masie osadów, wynikające z rozcieńczenia masy osadowej. Zwiększenie udziału kadmu mogło być spowodowane zanieczyszczeniem wapna palonego tym metalem.

Tabela 3.1. Ogólna zawartość metali ciężkich w badanych osadach ściekowych w odniesieniu do wartości granicznych określonych dla osadów stosowanych przyrodniczo [16].

Metal	Jednostka	Osad surowy	Osad wapnowany	Zastosowanie przyrodnicze		
				w rolnictwie	do rekultywacji terenów na cele nierolne	inne
Cd	[mg/kg]	2,59 ±0,65	3,46 ±1,87	20	25	50
Pb		49,0 ±6,5	43,3 ±6,7	750	1000	1500
Cu		150 ±28	105 ±27	1000	1200	2000
Zn		1557 ±673	988 ±380	2500	3500	5000
Cr		33,3 ±8,5	20,6 ±4,7	500	1000	2500
Ni		29,0 ±2,6	24,8 ±6,0	300	400	500

W tabeli podano wartości średnie obliczone dla trzech powtórzeń oraz odchylenie standardowe podane za znakiem „±”.

W celu sprawdzenia biodostępności i mobilności metali w badanych osadach ściekowych wybrano trzy rodzaje ekstrahentów: wodę dejonizowaną, roztwór 0,11M kwasu octowego (0,11M Ac) i roztwór 1M HCl.

Ekstrakcja wodą dejonizowaną uwalnia wolne jony metali i jony kompleksów rozpuszczalnej materii organicznej. Stanowi potencjalnie najbardziej mobilne i dostępne formy metali i metaloidów. Stężenie pierwiastków w tej fazie jest zwykle bardzo niskie [3]. Roztwór kwasu octowego wymywa mobilne frakcje metali występujące w formie jonowymiennej i węglanowej. Są to formy dostępne dla roślin, które mogą migrować w środowisku [11]. Kwas solny (1M HCl) jest silnym ekstrahentem. 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 [5, 6].

Woda dejonizowana wymyła metale w niewielkim stopniu z badanych osadów ściekowych. Nie oznaczono zawartości kadmu w roztworze wodnym z osadów, gdyż znajdowała się poniżej granicy oznaczalności (<0,2 mgCd/kg s.m.). Udział procentowy metali w ekstrakcie wodnym podano w przeliczeniu do zawartości ogólnej. Udział ten wynosił:

- Cd – nie określono,
- Zn 0,1% dla obu rodzajów osadów,
- Cr 1,4% dla osadu surowego i 1,7% dla osadu wapnowanego,
- Pb 3,5% dla osadu surowego i 3,0% dla osadu wapnowanego,
- Cu 5,5% dla osadu surowego i 7,2% dla osadu wapnowanego,
- Ni 10,2% dla osadu surowego i 14,6% dla osadu wapnowanego.

Średni udział form mobilnych metali wymywanych wodą nie różnił się znacząco dla osadów surowych i wapnowanych. Największym udziałem form mobilnych (ekstrakt wodny) w badanych osadach charakteryzował się nikiel, miedź, ołów i chrom. Cynk i kadm wymywane były w niewielkim stopniu.

Roztwór kwasu octowego wymywał większe ilości metali w porównaniu z wodą dejonizowaną. Kwas octowy należy do słabych kwasów organicznych. W analizie specjacyjnej wykorzystuje się go zwykle do wymywania form jonowymiennych i węglanowych metali z próbek stałych. Wysoki odczyn osadów wapnowanych mógł spowodować ograniczenie w uwalnianiu obu frakcji przez ten ekstrahent. Średni udział procentowy metali w ekstrakcie 0,11M Ac w przeliczeniu do zawartości ogólnej wynosił:

- Cd 9,3% dla osadu surowego i 8,7% dla osadu wapnowanego,
- Pb 18,6% dla osadu surowego i 26,7% dla osadu wapnowanego
- Cu 18,9% dla osadu surowego i 19,1% dla osadu wapnowanego
- Zn 12,2% dla osadu surowego i 1,9% dla osadu wapnowanego,
- Cr 7% dla osadu surowego i 17% dla osadu wapnowanego,
- Ni 18,9% dla osadu surowego i 27,4% dla osadu wapnowanego.

Zmniejszenie mobilności metali w wyniku wapnowania osadów wykazano jedynie w przypadku cynku. Dla kadmu i miedzi stopień wycięcia był zbliżony zarówno z osadów surowych jak i wapnowanych. Natomiast dla pozostałych metali stwierdzono zwiększenie udziału form mobilnych w osadach wapnowanych w porównaniu do surowych.

Stopień wycięcia metali z wykorzystaniem ekstrakcji mocnym kwasem nieorganicznym (1M HCl) był największy. Kwas ten uwalnia metale związane z frakcjami słabo mobilnymi (tlenków Fe-Mn i organiczną), stopniowo uwalnianymi w środowisku. Średni udział procentowy metali w ekstrakcie 1M HCl w przeliczeniu do zawartości ogólnej wynosił:

- Cd 40% dla osadu surowego i 29,9% dla osadu wapnowanego,
- Pb 39% dla osadu surowego i 35,8% dla osadu wapnowanego
- Cu 41,7% dla osadu surowego i 28,1% dla osadu wapnowanego
- Zn 47,7% dla osadu surowego i 44,8% dla osadu wapnowanego,
- Cr 28,5% dla osadu surowego i 28,4% dla osadu wapnowanego,
- Ni 39,2% dla osadu surowego i 33,3% dla osadu wapnowanego.

W tym przypadku wymywalność metali z osadów wapnowanych była nieco niższa niż z osadów surowych. Wysokie pH osadów wapnowanych mogło spowodować ograniczenie działania mocnego kwasu i zmniejszenie uwalniania metali.

Z analizy składu ekstraktów wynika, iż wapnowanie osadów ściekowych nie spowodowało immobilizacji metali. Podniesienie odczynu, może powodować przechodzenie jonów metali w formy tlenkowe i wodorotlenkowe,

rozpuszczalne w wodzie i słabych kwasach [17]. Bień i inni [1] wyjaśniają przyczyny zmian wymywalności metali z osadów ściekowych w zależności od pH i zawartości jonów wapnia i magnezu. Autorzy stwierdzili wzrost udziału jonowymiennych form miedzi w osadach ściekowych w środowisku silnie alkalicznym, spowodowane powstawaniem ruchliwych form anionowych $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ i $[\text{Cu}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$. W miarę wzrostu alkaliczności spada także sorpcja kadmu w osadach ściekowych, prawdopodobnie powodowana wypieraniem go z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali alkalicznych Ca^{2+} i Mg^{2+} . Wynikiem tego jest uwalnianie tego metalu do roztworu. W środowisku kwaśnym mobilne formy ołowiu występują głównie jako kationy Pb^{2+} i Pb^{-3} oraz kompleksy organiczne [1]. Dlatego wymywanie ołowiu zależy także od pH. Głównymi czynnikami wpływającymi na formę oraz sorpcję chromu są potencjał redoks i pH. W miarę wzrostu kwasowości wzrasta sorpcja Cr^{3+} , a maleje Cr^{6+} [1]. W tym przypadku wzrost pH powoduje uwalnianie form jonowych chromu sorbowanych na cząstkach stałych [1].

Można wnioskować, że wysoki odczyn osadów wapnowanych wpłynął na wyniki badań. Wydaje się zatem, że przed wyborem ekstrahentu, należy zbadać pH próbek. Wapnowane osady należy wstępnie doprowadzić do neutralnego pH, a dopiero wtedy poddać ekstrakcji. Takie procedury stosuje się w przypadku oceny wymywalności metali z odpadów przemysłowych, na przykład według metodyki TCLP, SPLP czy ASTM D 3987 [18].

4. Podsumowanie

Stwierdzono, że badane osady mogą być wykorzystane rolniczo, gdyż udział metali ciężkich był wielokrotnie niższy niż dopuszcza polskie prawo. Średni udział metali w osadach wapnowanych był nieco niższy niż w osadach surowych, za wyjątkiem kadmu. Zwiększenie udziału kadmu mogło wynikać z zanieczyszczenia wapna palonego tym metalem. Wymywalność metali ciężkich zależała od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika. Woda dejonizowana wymyła metale w niewielkim stopniu z badanych osadów ściekowych. Średni udział form mobilnych metali wymywanych wodą nie różnił się znacząco dla osadów surowych i wapnowanych. Największy udział form mobilnych w ekstraktach wodnych oznaczono dla niklu (10-15%), miedzi (6-7%) i ołowiu (3-4%). Roztwór kwasu octowego wymywał większe ilości metali w porównaniu z wodą dejonizowaną. Największy udział form mobilnych w ekstrakcie 0,11Ac stwierdzono w przypadku niklu i ołowiu (19-27%), miedzi (19%) oraz chromu (7-17%). Zmniejszenie mobilności metali w wyniku wapnowania osadów wykazano jedynie w przypadku cynku. Stopień wymycia metali z wykorzystaniem ekstrakcji kwasem solnym był największy, rzędu 30-50%. W tym przypadku wymywalność metali z osadów wapnowanych była nieco niższa niż z osadów surowych. Z analizy składu ekstraktów wynika, iż wapnowanie osadów ściekowych nie zawsze powoduje immobilizację metali.

Literatura

1. Bień J., Chlebowska-Ojrzyńska M., Zabochnicka-Świątek M.: Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych, *Proceedings of ECOpole*, 5(1), 2011, 173-178.
2. Świetlik R., Trojanowska M.: Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych, *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, 9, 2008, 29-36.
3. 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*, 189, 2008, 291-333.
4. Karczewska A., Kabała C.: *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*, *Metodyka obowiązująca w laboratoriach Zakładu Ochrony Środowiska INGOŚ*, Wrocław, 2008.
5. 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*, 5(4), 2011, 1-8.
6. Ociepa E., Ociepa-Kubicka A., Okoniewska E., Lach J.: Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych, *Rocznik Ochrona Środowiska*, 15, 2013, 1772-1786.

7. Rajmund A., Bożym M.: Ocena biodostępności metali ciężkich w kompostach i osadach ściekowych z wiejskiej oczyszczalni ścieków w aspekcie przyrodniczego wykorzystania, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2014 (w recenzji).
 8. Szumska M., Gworek B.: Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41, 2009, 42-63.
 9. Dąbrowska L.: Porównanie procedur stosowanych do analizy specjacyjnej metali ciężkich w osadach ściekowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 11(1), 2008, 105-113.
 10. Gawdzik J.: Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(1), 2012, 5-15.
 11. 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*, 51, 1993, 135–151.
 12. PN-EN 15934:2013-02: Osady ściekowe, uzdatnione bioodpady, gleba oraz odpady -- Oznaczanie suchej masy poprzez oznaczanie zawartości suchej pozostałości lub zawartości wody.
 13. PN-EN 12176:2004: Charakterystyka osadów ściekowych -- Oznaczanie wartości pH.
 14. PN-EN 13346:2002: Charakterystyka osadów ściekowych -- Oznaczanie pierwiastków śladowych i fosforu - - Metody ekstrakcji wodą królewską.
 15. PN-EN 12457-2:2006: Charakteryzowanie odpadów -- Wymywanie -- Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów -- Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
 16. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. z 2010, Nr 137, poz. 924).
 17. Bożym M., Waclawek W.: Wpływ nawożenia gleby osadem ściekowym na możliwość zanieczyszczenia wód podziemnych, *Inżynieria Ekologiczna*, 3, 2001, 90–98.
 18. Bożym M., Zalejska K., Badanie wymywalności metali ciężkich z pyłów odlewniczych pod kątem ich wpływu na środowisko, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 16(3), 2014, 1-6.
-