



Mobility of heavy metals in sewage sludge selected based on sewage treatment plant in an Ostrowiec Świętokrzyski

Jarosław GAWDZIK¹, Joanna DŁUGOSZ²

^{1,2} Politechnika Świętokrzyska, Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, Kielce 25-314, tel 41 -34-24-571, fax 41 – 34-24-535, e-mail: jgawdzik@tu.kielce.pl, j_dlugosz@interia.eu

Abstract

Stabilized sewage sludge from the wastewater treatment plant in Ostrowiec Św. was analyzed in accordance with the extraction method proposed by the Community Bureau of Reference (BCR). Zinc, cadmium, lead and nickel were determined by means of the standard addition with the use of the Perkin-Elmer 3100-BG FAAS atomic absorption spectrophotometer (with the background correction function turned on). Chromium and copper were tested using the FAAS technique. In order to determine mercury the CVAAS method was employed. The sequence analysis revealed the presence of heavy metals in all fractions. It should be strongly emphasised that organometallics and aluminosilicates constitute the most prevalent forms of metals under consideration. On the basis of the investigations, it can be concluded that the dominant forms of heavy metals are immobile. It was shown that the total content of heavy metals in the sewage sludge does not provide an objective criterion for the environmental risk evaluation.

Keywords: sewage sludge, heavy metal, sequential extraction, metal speciation, BCR

Streszczenie

Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Świętokrzyskim

Ustabilizowane osady ściekowe pochodzące z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Św. poddano analizie ekstrakcyjnej według metodyki proponowanej przez Community Bureau of Reference (BCR). Cynk, kadm, ołów i nikiel oznaczono metodą dodawania wzorca na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100-BG FAAS (przy włączonym korektorze tła BG). Chrom oraz miedź badano techniką FAAS. Oznaczenie rtęci wykonano metodą CVAAS. Analiza sekwencyjna wykazała obecność metali ciężkich we wszystkich frakcjach. Należy stanowczo podkreślić, iż dominującymi formami występowania analizowanych metali są połączenia metaloorganiczne oraz glinokrzemiany. Wykazano, że sumaryczna zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych nie jest obiektywnym kryterium oceny zagrożenia środowiska.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, metale ciężkie, ekstrakcja sekwencyjna, specjacja metali, BCR

1. Wprowadzenie

W Polsce, podobnie jak w pozostałych krajach Unii Europejskiej, ilość powstających komunalnych osadów ściekowych wzrasta. Jedną z przyczyn tej sytuacji, jest zaostrenie wymagań, jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do odbiorników wodnych. Osady ściekowe powstające na oczyszczalniach ścieków wykazują wysokie wartości nawozowe i mogą być używane w rolnictwie jako cenny nawóz organiczny pod warunkiem, że zawartość mikrozanieczyszczeń nie wywoła negatywnych skutków w środowisku glebowym [1÷3].

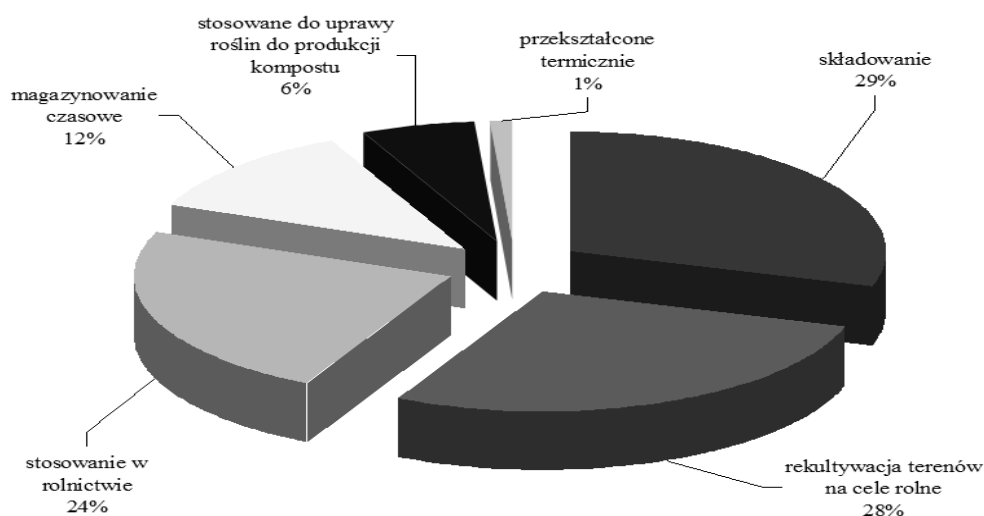
Obecność metali ciężkich w osadach ściekowych, a zwłaszcza ich duże koncentracje, są wynikiem udziału ścieków przemysłowych (np.: garbarskich, lakierniczych, hutniczych) w ogólnej masie ścieków miejskich. Ponadto metale ciężkie pochodzą ze ścieków bytowych, spływów powierzchniowych oraz występują w ściekach w następstwie korozji przewodów.

Procesy oczyszczania ścieków, w tym proces symultanicznego strącania fosforu, a także procesy strącania chemicznego wapnem, powodują współstrącenie metali ciężkich w osadach oraz ich usunięcie ze ścieków [4÷6]. Również procesy bioakumulacji masy przez mikroorganizmy w komorach osadu czynnego oraz proces

fermentacji metanowej (utworzenie niemobilnych siarczków metali ciężkich) sprzyjają transferowi metali ciężkich ze ścieków do osadów [3].

W osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowane lub zasocjowane na cząstkach resztek biologicznych [1]. Mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi [6]. Powyższe przemiany wpływają na zróżnicowanie form chemicznych metali ciężkich skumulowanych w osadach ściekowych, z których jednak część (formy mobilne) może przenikać z osadów do środowiska gruntowego [7]. Jedną z głównych przeszkód rolniczego wykorzystania osadów ściekowych jest wysoka zawartość metali ciężkich, która może powodować skażenie środowiska [6÷11].

Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce przedstawiono na rysunku 1.1 [12].



Rys. 1.1. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce w roku 2007 [12].

Do metali ciężkich, oprócz uznawanych za szkodliwe, jak: kadm, ołów, arsen i rtęć, należą także mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju, takie jak miedź i cynk, które dopiero w większych stężeniach stają się toksyczne dla roślin oraz zwierząt [5]. Rośliny są głównym odbiorcą składników mineralnych z gleby i jednocześnie głównym ich źródłem w żywieniu zwierząt i ludzi. Pierwiastki śladowe są silnie sorbowane przez składniki stałej fazy gleby, bardzo słabo podlegają wymywaniu oraz przemieszczaniu się w profilu glebowym. Znaczące ich odprowadzenie z gleby wiąże się z pobraniem i wyniesieniem mikroelementów wraz z plonem roślin lub erozją gleby [11]. Po przekroczeniu dopuszczalnej zawartości w gruncie metale ciężkie zmniejszają żyzność gleby i działają hamująco na jej aktywność enzymatyczną [13]. Wpływ tych zanieczyszczeń jest istotny, ponieważ organizmy reagują silnie zarówno na niedobór, nadmiar, czy też zachwianie wzajemnej ich proporcji [13].

Całkowita zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych nie informuje wystarczająco, jaka ich ilość jest dostępna dla roślin i wejdzie do obiegu biochemicznego [13]. Dopiero analiza sekwencyjna pozwala oszacować, jaki jest procentowy udział metali w postaci mobilnej, dostępnej dla roślin. Metale ciężkie w hydrosferze występują w formie zawiesin oraz w postaci rozpuszczonej [2,14÷15]. Według wytycznych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010r. [16] do oznaczenia metali ciężkich zalecana jest metoda analityczna po mineralizacji prób wodą królewską (lub stężonymi kwasami) z wykorzystaniem spektrofotometru AAS.

Najpopularniejszą metodą uzyskiwania próbek do badań specjacji metali jest ekstrakcja sekwencyjna, która polega na ługowaniu z próbki różnych form metali przy pomocy specjalnych procedur. Istnieje kilka sposobów przeprowadzania tego procesu. Różnią się one rodzajem użytych odczynników, czasem reakcji czy też temperaturą dodawanych ekstrahentów. W tabeli 1.1 przedstawiono ogólne zalecenia dla dwóch metod ekstrakcji, będących modyfikacjami opracowanej w 1979 roku metody Tessier'a [2,15].

Tabela 1.1. Schemat ekstrakcji sekwencyjnej używanej do rozdzielania próbek osadu [6]

Frakcja/forma występowania	Wersja rozszerzona (Kersten & Forstner, 1986)	Wersja EC/BCR
Jony wymienne	1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Do 0,5 g osadu należy dodać 20ml CH_3COOH 0,11 mol/l. Wyrzasać 16h
Metale związane z węglanami	1 mol/l CH_3COONa , pH 5 w/ CH_3COOH	
Frakcje łatwo redukowalne (np. tlenki Mn)	0,01 mol/l $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ w/ 0,01 mol/l HNO_3	Do pozostałości z powyższego należy dodać: 20ml $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ o stęż. 0,1 mol/l HNO_3 (pH =2). Wyrzasać 16h
Frakcje średnio redukowalne (np. tlenki Fe)	0,1 mol/l buforu szczawowego pH 3	
Siarczki/ Frakcja organiczna	30% H_2O_2 pH 2/ 0,02 mol/l HNO_3 ekstrakcja za pomocą 1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 6% HNO_3	10 ml H_2O_2 8,8 mol/l (x2); 50ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o stęż. 1 mol/l. Wyrzasać 16h
Frakcja rezydualna	Gorące, stężone HNO_3	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$

Problem specjacji metali ciężkich jest istotny z punktu widzenia oszacowania zdolności migracji różnych form metali z osadów ściekowych i wciąż jest przedmiotem badań wykorzystujących tą metodę analizy [2,15].

2. Materiały i metody

Do badań wykorzystano komunalne osady ściekowe pobrane zgodnie z PN-EN ISO 5667-13:2004 [17] z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Św. (woj. świętokrzyskie).

Teren oczyszczalni leży w obrębie doliny rzeki Kamiennej w regionie Podgórze Hżeckiego w północno-wschodniej części obrzeża mezozoicznego Gór Świętokrzyskich. W budowie geologicznej terenu biorą udział utwory czwartorzędowe i utwory jury. Pracująca oczyszczalnia jest oczyszczalnią mechanicznie-biologiczną. Ścieki dopływające na oczyszczalnię mają charakter ścieków bytowych, mieszanych za ściekami opadowymi lub roztopowymi. Obciążenie oczyszczalni która pracuje metodą osadu czynnego, wyrażone równoważną liczbą mieszkańców wynosi $\text{RLM} = 88060 \text{ M}$. Odbiornikiem ścieków jest rzeka Kamienna.

Pobraną próbe osadów ściekowych zredukowano do masy 8 g, suszono do stanu powietrzno-suchego w temperaturze 20°C przez 48 h.

Badania przeprowadzono metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR [2]. Zastosowano mineralizację z udziałem wody królewskiej [18].

Krok pierwszy - ekstrakcja metali wymiennalnych i/lub związanych z węglanami (F-I):

Odważono 2 g osadu ściekowego i przeniesiono do próbki wirnikowej o pojemności 100 cm^3 . Następnie dodano 40 cm^3 0,11-molowego roztworu kwasu octowego. Próbe wyrzasać 16 h w temperaturze pokojowej. Oddzielono ekstrakt od osadu ściekowego poprzez wirowanie (4000 obr/min.). W cieczy oznaczono zawartość metali rozpuszczalnych w wodzie.

Krok drugi – ekstrakcja frakcji redukowalnych (F-II):

Osad ściekowy przemyto 20 cm^3 wody destylowanej (wyrzasać i wirować). Następnie do osadu ściekowego dodano 40 cm^3 0,1-molowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy o pH=2. Do korekty pH wykorzystano kwas azotowy. Postępowano jak w kroku pierwszym (wyrzasać i wirować). W cieczy oznaczono metale frakcji II.

Krok trzeci – ekstrakcja frakcji utleniających (F-III):

Osad ściekowy przeniesiono ilościowo do parownic kwarcowych i dodano 10 cm³ 30 % nadtlenu wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 85°C w czasie jednej godziny. Czynność powtórzono dodając do osadu ściekowego 10 cm³ 8,8-molowego roztworu nadtlenu wodoru. Po wystudzeniu próbę osadu ściekowego przeniesiono do probówek wirnikowych, po czym dodano 50 cm³ roztworu octanu amonu (1mol/dm³, pH=2). Próbę wytrząsano 16 h, a następnie oddzielono osad ściekowy od ekstraktu. W roztworze oznaczono formy metali III.

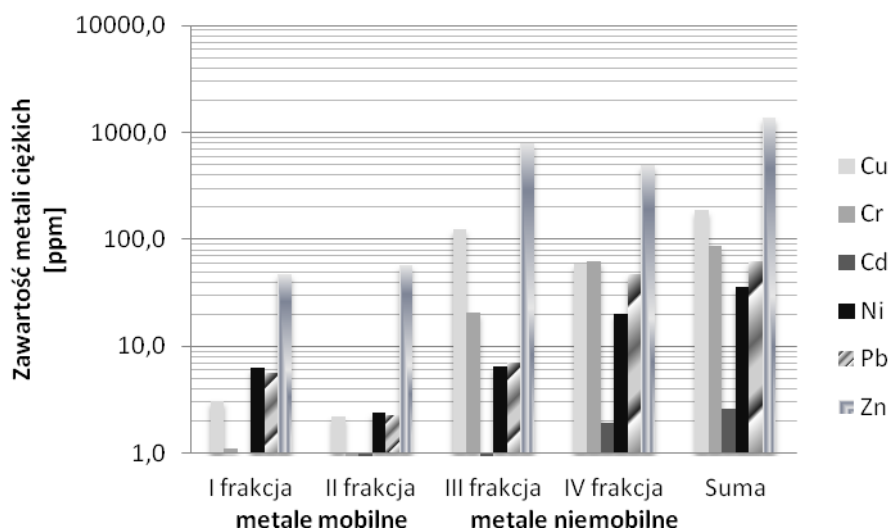
Krok IV – identyfikacja zawartości frakcji rezydualnej, (F-IV):

Osad przemyto i wysuszono do stałej masy. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono z udziałem wody królewskiej [18]. Do kolby stożkowej o objętości 300 cm³ zawierającej 0,5 g osadu dodano ostrożnie 30 cm³ stęż. HCl i 10 cm³ stęż. HNO₃. Zawartość kolby ogrzewano 30 min., następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm³ HCl (1+5), rozpuszczono osad ściekowy i przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm³, następnie wymieszano i przesączono zawartość kolby do suchego naczynia. W przesączu oznaczono formy metali IV.

Zawartość metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach oznaczono zgodnie z ISO 9001:2000 na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 AAS-BG w czterech niezależnych próbkach osadów ściekowych.

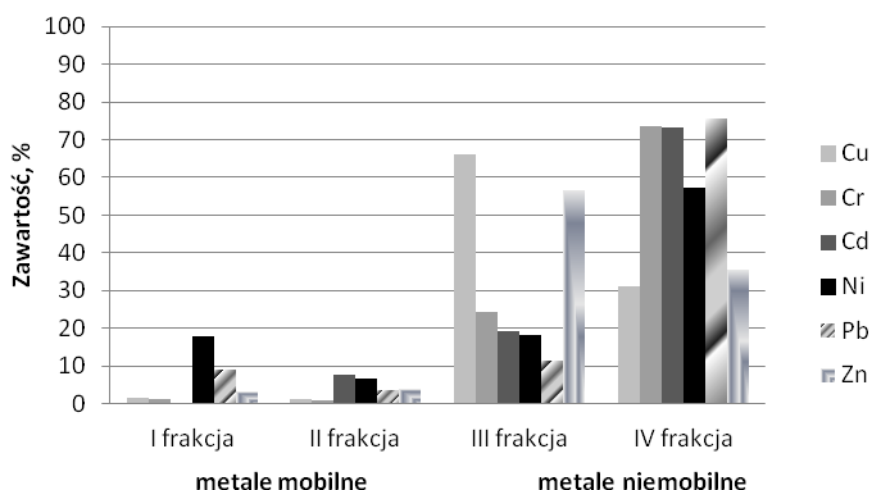
3. Wyniki badań i ich interpretacja

Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunkach 3.1.÷3.3. Na rysunku 3.1. przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości metali w badanych frakcjach, które zostały przeliczone na suchą masę osadu.



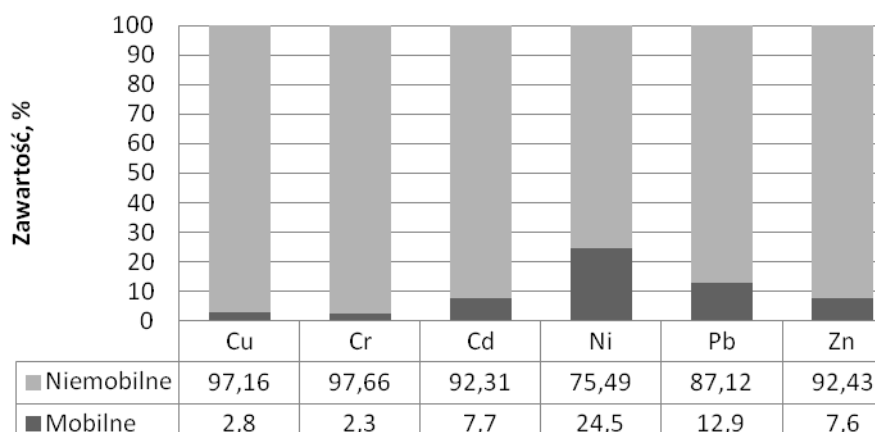
Rys. 3.1. Średnia zawartość metali ciężkich w poszczególnych formach mobilności

Rysunek 3.2. przedstawia relatywną zawartość wybranego metalu (% mas.) ciężkiego oznaczanego we frakcji BCR w stosunku do jego sumarycznej zawartości w osadzie ściekowym. Przeprowadzona analiza sekwencyjna wykazała, że w osadach ściekowych są obecne różnorodne formy metali.



Rys. 3.2. Średni udział procentowy frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Św.

Analizy wykazały duże zróżnicowanie zarówno w sumarycznej zawartości pierwiastków w badanym osadzie, jak i w ich przynależności do poszczególnych frakcji. Zawartość frakcji mobilnych (frakcje FI÷FII) w zestawieniu z frakcjami niemobilnymi (frakcje FIII÷FIV) w badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków komunalnych w Ostrowcu Św. była mała (rys. 3.3.).



Rys. 3.3. Średni udział procentowy metali niemobilnych w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Św.

W przypadku metali ciężkich uzyskanych we frakcji FI, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami istotny, bo prawie 17,9% udział – odnotowano dla niklu (rys.3.2.). Poza ołowiem, którego udział wyniósł niespełna 9,2 %, pozostałe metale ciężkie uzyskały niewielki – bo niższy niż 3,5% udział procentowy. Nikiel był również metalem najbardziej mobilnym (FI÷FII=24,6%). Maksymalna zawartość metali ciężkich w mobilnej frakcji FII wystąpiła dla kadmu (7,8%). Wyniki badań dla ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych (FIII i/lub FIV) [2,15]. Miedź oraz cynk wykazały znaczną zawartość frakcji związanej z materią organiczną i/lub siarczkową (FIII). W przypadku frakcji FIII miedź stanowiła ok 66,0% zaś cynk stanowi 56,8%.

Również istotna jest zawartość cynku we frakcji III i wynosi ponad 56,8%. Zachowanie metali ciężkich związanych w F-III uzależnione jest od przebiegającej mineralizacji w gruncie [2].

Największą zawartość metali ciężkich we frakcji rezydualnej odnotowano dla ołowiu. W przypadku frakcji IV stanowił on aż 75,6% udziału. Wysoka była również zawartość chromu i kadmu, odpowiednio 73,4% oraz 72,8% (rys.3.2.). W najmniejszym udziale procentowym wystąpiła tu miedź, jedynie – 31,1%.

Pomimo tego, to właśnie miedź oraz chrom wykazują sumarycznie najwyższą niemobilność (FIII+FIV). Wynosi ona odpowiednio 97,1% dla miedzi oraz 97,6% dla chromu podczas, gdy dla niklu wartość ta nie przekracza nawet 75,5% (rys.3.2.).

Sumaryczną zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków miejskich w Ostrowcu Św. przedstawiono w tabeli 3.1. Oznaczenie rtęci wykonano metodą CVAAS.

Tabela 3.1. Średnia zawartość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadów ściekowych.

Lp.	Skład chemiczny próbki	Zawartość metali ciężkich w mg/kg _{s.m.} osadu
1.	Ołów (Pb)	62,2
2.	Kadm (Cd)	2,5
3.	Rtęć (Hg)	0,0
4.	Nikiel (Ni)	35,5
5.	Cynk (Zn)	1387
6.	Miedź (Cu)	186,7
7.	Chrom (Cr)	85,6

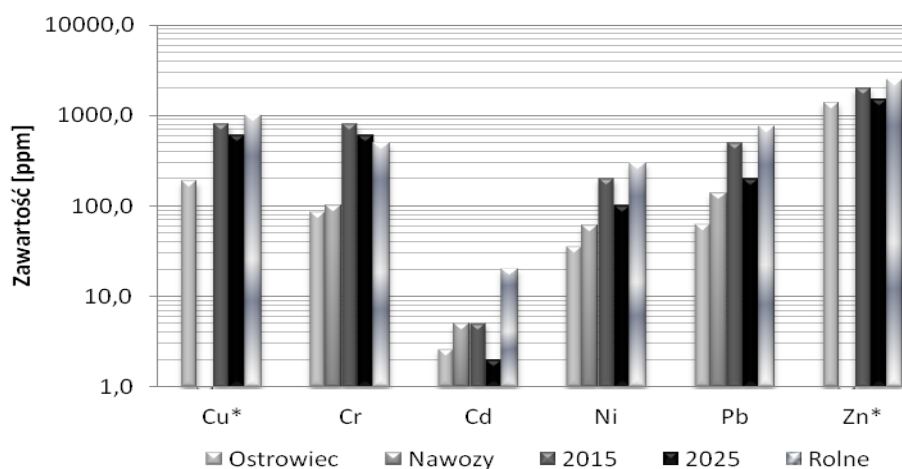
Poziomy zawartości metali ciężkich w badanych osadach ściekowych nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania rolniczego (tab.3.2.) [16].

Tabela 3.2. Dopuszczalne udziały metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania przyrodniczego według obowiązujących normatywów i planowanych zmian [16,19,20]

Metal	Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania [mg/kg s.m.]					
	w rolnictwie			Rozp Min. Środ. Dz. U. Nr 137, poz. 924, 2010		
	1986/278/EEC –obowiązujące	ENV/E.3/LM–proponowane zmiany		w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	do rekultywacji terenów na cele nierolne	przy dostosowaniu gruntów do określonych potrzeb*
		2015 rok	2025 rok			
Ołów	750 – 1200	500	200	750	1 000	1 500
Kadm	20-40	5	2	20	25	50
Rtęć	16-25	5	2	16	20	25
Nikiel	300-400	200	100	300	400	500
Cynk	2500 -4000	2000	1500	2 500	3 500	5 000
Miedź	1000 -1750	800	600	1 000	1 200	2 000
Chrom	-	800	600	500	1 000	2 500

*wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach i zagospodarowaniu terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz

Wprowadzenie proponowanych zmian limitów metali ciężkich (tab.3.2, rys. 3.4) wykluczy wykorzystanie badanych osadów ściekowych. Osady ściekowe w przypadku zmian limitów w prognozowanym okresie od 2025r. zawierają ponadnormatywną ilość kadmu (tab.3.1, rys. 3.4) [20].



Rys. 3.4. Dopuszczalne udziały metali ciężkich (w ppm) w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do wykorzystania według obowiązujących normatywów i planowanych zmian [16,20,21].

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni w Ostrowcu Św. przedstawiono w następujących szeregach malejącej zawartości:

dla Cu: FIII (66,0%) > FIV (31,1%) > FI (1,7%) > FII (1,2%)

dla Cr: FIV (73,4%) > FIII (24,2%) > FI (1,3%) > FII (1,1%)

dla Cd: FIV (72,8%) > FIII (19,4%) > FII (7,8%) > FI (0,0%)

dla Ni: FIV (57,1%) > FIII (18,3%) > FI (17,9%) > FII (6,7%)

dla Pb: FIV (75,6%) > FIII (11,4%) > FI (9,2%) > FII (3,7%)

dla Zn: FIII (56,8%) > FIV (35,7%) > FII (4,1%) > FI (3,5%)

4. Podsumowanie

Podczas procesu oczyszczania ścieków metale są z nich usuwane i kumulują się w osadach ściekowych. Proces ten może mieć wpływ na dalszy przebieg beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych, a w końcu może uniemożliwić ich przyrodnicze wykorzystanie. Znajomość całkowitej zawartości metali ciężkich nie obrazuje jednak potencjalnego zagrożenia, jakie stwarzają. Toksyczność metali ciężkich zależy od formy fizykochemicznej w jakiej one występują. Otrzymane wyniki badań mogą być pomocne przy ocenie mobilności metali, czasu i tempa ich uwalniania do środowiska gruntowo-wodnego, oraz potencjalnie negatywnego wpływu na glebę i rośliny. W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Św. metale ciężkie występowały głównie w formach uznawanych za niemobilne. Były to metale związane z glinokrzemianami oraz ich siarczki i trwałe połączenia metaloorganiczne. Formy te nie stanowią zagrożenia toksykologicznego. Poziomy zawartości metali ciężkich w badanych osadach ściekowych nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania rolniczego.

Procedura ekstrakcji progresywnej proponowana przez European Community Bureau of Reference umożliwiła określenie udziału mobilnych form metali w osadach ściekowych, w stosunku do ich sumarycznej zawartości, co może być pomocne przy ocenie zdolności migracji badanych metali z osadów ściekowych do środowiska gruntowo-wodnego.

Dzięki wykorzystaniu procedur symulujących przebieg naturalnych zjawisk przyrodniczych (np. kwaśne deszcze) ekstrakcja sekwencyjna BCR ułatwia określenie biodostępności i mobilności metali.

Pierwiastki śladowe, które występują w osadach ściekowych mogą stanowić źródło substancji odżywczych dla roślinności. Jednak w dużych stężeniach mogą być zagrożeniem zarówno dla roślin, jak i dla środowiska gruntowo-wodnego.

Literatura

1. Alvarez E. A., Mochón M.C., Jiménez Sánchez J.C., Rodríguez M.T.: Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*, 47, 2002, s. 765–775.
2. Chen M., Li X., Yang Q., Zeng G., Zhang Y., Liao D., Liu J., Hu J., Guo L.: Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle – south region of China, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 2008, s. 324-329.
3. Dahlin C. L., Williamson C. A., Collins W. K., Dahlin D. C.: Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils, *Environmental Forensics*, 3, 2002, s. 191-201.
4. Fytli D., Zabaniotou A.: Utilization of sewage sludge in UE application of old and new methods – A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 2008, s. 116 – 140.
5. Ryu H. W., Moon H. S., Lee E. Y., Cho K. S., Choi H.: Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET, *Journal of Environmental Quality*, 32, 2003, s.751–759.
6. Weiner R. F., Matthews R. A.: *Environmental Engineering*, Elsevier Science, Burlington 2003
7. Xiang L., Chan L. C., Wong J. W. C.: Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria, *Chemosphere*, 41, 2000, s. 283–287.
8. Strawn D.G., Sparks D.L.: Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil, *Soil Sci. Am. J.*, 64, 2000, s. 144-156.
9. De La Guardia M., Morales-Rubio A.: Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge, *Trends in Analytical Chemistry*, 15 (8), 1996, s. 311–318.
10. Krogmann U., Boyles L.S., Bamka W.J., Chairapat S., Martel C. J.: Biosolids and sludge management, *Water Environ. Res.*, 71 (5), 1999, 71, 5, s. 692-714.
11. Gruca-Królikowska S., Waclawek W.: Metals in the environment part II. Effect of heavy metals on plants, *Chemia- Dydaktyka- Ekologia – Metrologia*, 11, 2006, s. 41-56.
12. GUS, Bank danych regionalnych, 2009
13. Karczewska A., Bogda A., Wolszczak M., Gałka B., Szopka K., Kabała C: Copper, lead, and zinc in soils within the industrial part of Różanka district in Wrocław, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41, 2009, s. 516-522.
14. Dziadek K., Waclawek W.: Metals in the environment part I Heavy metals (Zn,Cu,Ni,Pb,Cd) in the soil environment, *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia*, 10, 2005, s. 33-44.
15. Del Castillo P., Rix J., Interm J. *Environ. Anal. Chem.*, 51, 1993, s. 59-64.
16. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, *Dziennik Ustaw* Nr 137, Poz. 924.
17. PN-EN ISO 5667-13:2004. Jakość wody-Pobieranie próbek-Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody.
18. EN ISO 15587:2002. Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1: Aqua regia digestion.
19. Council Directive of 12 June 1986, on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, 86/278/EEC.
20. Working document on sludge. 2000. 3rd Draft – EC DG XI, ENV/E.3/LM.
21. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, *Dziennik Ustaw* Nr 119, Poz.765.