



Zmienność zawartości pierwiastków śladowych w osadach ściekowych wybranych oczyszczalni ścieków w Polsce

Paulina Kostrz-Sikora¹



The variability in trace element contents in sewage sludge from selected wastewater treatment plants in Poland. *Prz. Geol.*, 72: 308–324; doi: 10.7306/2024.15

Abstract. Environmental policy places great emphasis on the implementation of a circular economy model, in which products and raw materials should remain in circulation for as long as possible and waste generation should be minimized as much as possible. The starting point for the effectiveness of these measures is the identification of opportunities for optimal use of both: raw materials and waste based on knowledge of their chemical composition. In the area of sewage sludge management, most research work to date has focused on investigating its fertilizer value (nitrogen, phosphorus), identifying the composition of organic matter and the content of heavy metals, primarily cadmium, copper, nickel, lead, zinc, mercury and chromium. The occurrence of other trace elements has been studied to a limited extent. Meanwhile, such studies could not only expand the body of information in environmental geochemistry with new data, but could also be used in the analysis of environmental pressures associated with sewage sludge recovery and disposal processes. In the aspect of the environmental use of sewage sludge, especially in agriculture and for land reclamation, more complete data on the chemical composition of sewage sludge, and thus on the potential pollutant load contained in it, could be useful for decision-making and the implementation of solutions to maintaining the chemical balance and biodiversity of soil ecosystems. This article presents information on the occurrence of 17 trace elements determined in 49 sewage sludge samples from different wastewater treatment plants from Poland, both in terms of the types of wastewater treated and the technological processes used.

Keywords: sewage sludge, trace elements, industrial/ municipal wastewater treatment plants

Osady ściekowe są organiczno-mineralną fazą stałą powstającą w procesie oczyszczania ścieków. Ich skład chemiczny jest zmienny w bardzo szerokim zakresie – podlega na ogół znacznym zmianom w cyklach: dobowym, tygodniowym, miesięcznym i rocznym i zależy od rodzaju oraz ilości dopływających ścieków i stosowanych procesów oczyszczania. Cechą charakterystyczną przemysłowych osadów ściekowych jest duża zawartość metali ciężkich i innych substancji toksycznych, natomiast komunalne osady ściekowe wyróżniają się dużym uwodnieniem, wysoką zawartością związków organicznych podatnych na rozkład biologiczny oraz związków azotowych (2–7% suchej masy) wobec mniejszej zawartości fosforu i potasu, a także zróżnicowaną zawartością metali ciężkich oraz dużą zdolnością do zagniewania (Skawińska, Kuklis, 2014; Bień, Wystalska, 2011).

Osady ściekowe stanowią od około 1–2% do nawet 3% objętości ścieków dopływających do oczyszczalni i zawierają ponad połowę niesionego przez nie ładunku zanieczyszczeń (Oleszkiewicz, 1998; Bień, Wystalska, 2011). Procesy przeróbki, stabilizacji, odwadniania i zagospodarowania osadów ściekowych są istotnym elementem pracy oczyszczalni, ale jednocześnie nastrożają wielu problemów, a źle prowadzona gospodarka osadowa może stanowić realne zagrożenie dla środowiska i zdrowia ludzi (Bień, Wystalska, 2011). Wskazywane przez ekspertów trudności w racjonalnym i skutecznym gospodarowaniu osadami są związane zarówno z funkcjonującymi rozwiązaniami prawnymi, jak też uwarunkowaniami środowi-

skowymi, technicznymi i ekonomicznymi (Cieślik, Koniczka, 2016; Strategia, 2018; Bień i in., 2020; Gromiec, 2020; Klaczyński, 2020; Rosiek, 2020). Wskutek postępujących procesów urbanizacji i uprzemysłowienia, zwłaszcza rozwoju przemysłu chemicznego i farmaceutycznego oraz technik medycznych, w osadach ściekowych coraz częściej pojawiają się nowe rodzaje zanieczyszczeń (np. farmaceutyki i środki higieny osobistej, mikroplastik, pestycydy, pierwiastki ziem rzadkich), których zawartość nie jest monitorowana, a które mogą negatywnie wpływać na środowisko.

Większość prac badawczych poświęconych osadom ściekowym koncentruje się na badaniu ich wartości nawozowej (azot, fosfor), określaniu składników materii organicznej oraz występowania metali ciężkich, w tym przede wszystkim kadmu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku, rtęci i chromu (np. Koc i in., 1976; Gambuś i in., 1996; Siebielec, Stuczyński, 2008; Roig i in., 2012; Cheng i in., 2014; Milik i in., 2016). Obecność innych pierwiastków śladowych w osadach ściekowych jest znacznie rzadziej badana. Tymczasem jest ona ważna ze względu na fakt, że wytworzone podczas oczyszczania ścieków osady stają się odpadami i zgodnie z obowiązującymi przepisami podlegają zagospodarowaniu w procesach odzysku lub unieszkodliwiania.

Podstawowym aktem prawnym, regulującym zagadnienia związane z gospodarowaniem odpadami, jest ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Ustawa, 2012), która m.in. definiuje pojęcie odpadów, określa ogólne zasady gospodarki nimi, a także formułuje odrębne wymagania

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00–975 Warszawa; paulina.kostrz-sikora@pgi.gov.pl; ORCID ID: 0000-0001-7633-9930

odnośnie postępowania z niektórymi rodzajami odpadów, w tym z komunalnymi osadami ściekowymi. Wskazane w rozdziale 4. działu VII ww. ustawy metody odzysku komunalnych osadów ściekowych obejmują ich stosowanie:

- [...] w rolnictwie, rozumianym jako uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczane do produkcji pasz;
- do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu;
- do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz;
- do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne;
- [...] do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu (art. 96 ust. 1).

Poza ustawą o odpadach do najważniejszych aktów legislacyjnych dotyczących problematyki zagospodarowania osadów ściekowych należą: Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów (Rozporządzenie, 2020), Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowiskach (Rozporządzenie, 2015a) oraz Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Rozporządzenie, 2015b), które dopuszcza przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych, jeśli spełnią one określone warunki, w tym m.in. w zakresie zawartości metali ciężkich: chromu, cynku, kadmu, miedzi, niklu, ołowiu i rtęci.

W Polsce według stanu na dzień 31.12.2022 r. funkcjonowało 3260 oczyszczalni komunalnych oraz 854 oczyszczalnie przemysłowe (Bank Danych Lokalnych, GUS). W ciągu roku instalacje te wytworzyły łącznie 1012 436 ton suchej masy (s.m.) osadów ściekowych, z których 22,8% (230 856 ton) zostało zagospodarowanych w rolnictwie, do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne, i do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu. Nieco ponad 25% wytworzonych osadów zostało przekształconych termicznie. Na składowiska skierowano niecałe 7% osadów, podczas gdy kolejne 7,6% magazynowano czasowo na terenie oczyszczalni. Pozostały odsetek osadów wytworzonych w 2022 r. (niecałe 38%) przeznaczono na inne cele, np. na dostosowanie gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu (Bank Danych Lokalnych, GUS; Ochrona środowiska, 2023).

W niniejszej pracy, mając na celu poszerzenie wiedzy na temat występowania pierwiastków śladowych w osadach ściekowych, przedstawiono wyniki badań osadów pochodzących z oczyszczalni oczyszczających różne rodzaje ścieków i stosujących odmienne procesy technologiczne.

METODY I ZAKRES BADAŃ

Próbki osadów do badań pobrano z 9 oczyszczalni ścieków przemysłowych (ryc. 1), reprezentujących branże: chemiczną (obiekt 1 i obiekt 2), celulozowo-papierniczą (obiekty 3–6), elektrotechniczną (obiekt 7), hutniczą

(obiekt 8) i górniczo-hutniczą (obiekt 9) oraz z 28 oczyszczalni ścieków komunalnych (obiekty 10–37).

Prace terenowe realizowano od października do grudnia 2013 r. oraz w lipcu 2014 r. Z instalacji, których właściciele lub eksploatacyjni wyrazili zgodę na pobór materiału do badań, pobierano próbki osadów ściekowych w stanie świeżym, po ich odwodnieniu. Z 12 oczyszczalni, na terenie których czasowo były magazynowane starsze partie osadów, pobrano dodatkowe próbki osadów. Łącznie do badań pobrano 49 próbek osadów ściekowych, w tym 11 próbek z oczyszczalni przemysłowych oraz 38 próbek z oczyszczalni komunalnych. Osady każdorazowo pobierano do polipropylenowych pojemników o objętości 0,5 l.

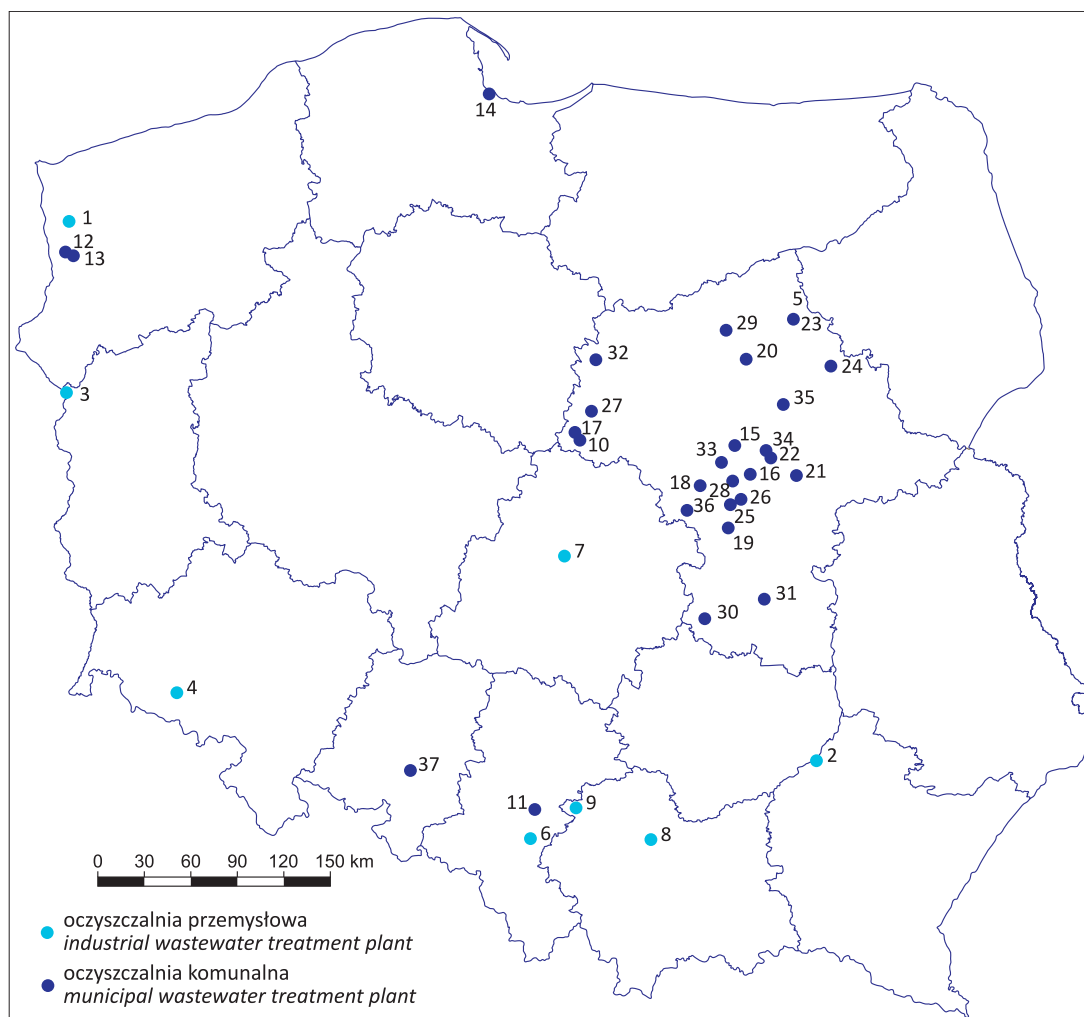
Metody analityczne

Oznaczenia zawartości Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V oraz Zn wykonano metodą emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnej (ICP-OES) w roztworzonych w wodzie królewskiej (*aqua regia*, 3 HCl + 1 HNO₃) powietrznie suchych, utartych próbkach osadów. Granice oznaczalności zastosowanej metody wynosiły: 5 mg/kg Ti, 3 mg/kg As, 2 mg/kg Mn, Sn i Pb, 1 mg/kg Ag, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Sr, V i Zn oraz 0,5 mg/kg Cd i Mo.

Hg oznaczono w próbkach stałych metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) na analizatorze AMA 254 z granicą oznaczalności 0,001 mg/kg. W przypadku próbek, z których uzyskano wyniki poza zakresem pomiarowym urządzenia, zastosowano – po ich roztworzeniu w wodzie królewskiej (*aqua regia*, 3 HCl + 1 HNO₃) – metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej w połączeniu z generowaniem zimnych par rtęci (CV-AAS). Do tego celu wykorzystano spektrometr AA 4100 ZL firmy *Perkin Elmer* z przystawką FIAS-100. Granica oznaczalności zastosowanej metody wynosiła 0,02 mg/kg. Analizy chemiczne wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – PIB.

Opracowanie wyników badań

Opracowanie statystyczne wyników badań wykonano za pomocą programów *Microsoft Office Excel 2010* oraz *STATISTICA 12*. Wyznaczono średnią arytmetyczną, średnią geometryczną, medianę, percentyle 25 i 75 oraz odchylenie standardowe badanych zmiennych (tab. 1). W przypadkach, w których stężenie oznaczanego pierwiastka było mniejsze od granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej, do obliczeń przyjmowano wartość równą połowie granicy detekcji, chociaż rzeczywiste stężenia w niektórych próbkach mogły być mniejsze. Nie wyznaczono parametrów statystycznych zawartości takich pierwiastków, których stężenie w ponad 50% próbek było mniejsze od granicy oznaczalności (srebro w próbkach przemysłowych osadów ściekowych). W badaniach normalności rozkładu oznaczonych zmiennych, wykonanych testem Shapiro–Wilka, część pierwiastków uzyskała negatywny wynik (pomimo transformacji danych). Spowodowało to, że do interpretacji wyników zastosowano pozycyjne miary statystyczne i testy nieparametryczne. Do oceny zróżnicowania zawartości badanych pierwiastków w przemysłowych i komunalnych osadach ściekowych wykorzystano współczynnik zmienności odchylenia ćwiartkowego V



Ryc. 1. Lokalizacja oczyszczalni, z których pobrano do badań próbki osadów ściekowych
Fig. 1. Location of wastewater treatment plants sampled for testing

(pozycyjny współczynnik zmienności), obliczony według wzoru (Jóźwiak, Podgórski, 2000; Stanisław, 2006):

$$V = \frac{Q}{M_e} \times 100\%$$

gdzie:

Q – odchylenie ćwiartkowe;

M_e – mediana.

Dla sprawdzenia hipotezy o braku przesunięcia porównywanych rozkładów, tzn. o nieistotności różnic pomiędzy medianami badanych zmiennych w analizowanych zbiorach próbek (w osadach pochodzących z przemysłowych oczyszczalni ścieków i w osadach wytworzonych w instalacjach komunalnych), zastosowano test U Manna-Whitney'a. Do oceny wzbogacenia badanych osadów w pierwiastki śladowe wykorzystano stosowany powszechnie w geochemii wskaźnik geoakumulacji (I_{geo}). Parametr ten, wprowadzony przez Müllera (1969), jest opisany równaniem:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{C_n}{1,5B_n}$$

gdzie:

C_n – stężenie badanego pierwiastka;

B_n – tło geochemiczne tego pierwiastka.

W celu zweryfikowania występowania i określenia relacji pomiędzy oznaczonymi pierwiastkami śladowymi w próbkach osadów z przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków wykonano obliczenia współczynnika korelacji rangowej rho (ρ) Spearmana.

WYNIKI

Stężenie srebra w 7 z 11 badanych próbek przemysłowych osadów ściekowych było niższe niż granica oznaczalności zastosowanej metody analitycznej, a pozostałe próbki zawierały od 4 do 76 mg/kg tego metalu (próbka z magazynowanej partii osadów z obiektu 9). Osady z komunalnych oczyszczalni ścieków cechowały się mniejszym zakresem stężenia srebra: minimalne wartości również były mniejsze niż limit oznaczalności zastosowanej metody, natomiast wartość maksymalna wyniosła 14 mg/kg. Większość badanych próbek osadów z oczyszczalni komunalnych (69%) charakteryzowała się zawartością srebra w zakresie 0–4 mg/kg.

Arsen odnotowano w osadach z oczyszczalni przemysłowych w ilości od poniżej granicy oznaczalności (<3 mg/kg) do 599 mg/kg. Największym wzbogaceniem w arsen charakteryzowały się próbki z obiektu 9, w pozostałych próbkach przemysłowych osadów ściekowych

stężenia arsenu były znacząco niższe (do 38 mg/kg). W osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków zawartość arsenu mieściła się w przedziale od poniżej granicy oznaczalności do 14 mg/kg (próbka z obiektu 11), przy czym w większości próbek (66%) nie przekraczała 4 mg/kg.

Bar stwierdzono w zakresie 40–348 mg/kg w próbkach osadów z oczyszczalni przemysłowych i w przedziale 78–364 mg/kg w próbkach pochodzących z oczyszczalni komunalnych. Większość badanych próbek – zarówno przemysłowych osadów ściekowych (9 z 11), jak i komu-

Tab. 1. Parametry statystyczne charakteryzujące występowanie pierwiastków śladowych [mg/kg] w osadach ściekowych pochodzących z przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków

Table 1. Statistical parameters characterizing the occurrence of trace elements [mg/kg] in sewage sludge from industrial and municipal wastewater treatment plants

Pierwiastek <i>Element</i>	Średnia arytmetyczna <i>Arithmetic mean</i>	Średnia geometryczna <i>Geometric mean</i>	Mediana <i>Median</i>	Minimum <i>Minimum</i>	Maksimum <i>Maximum</i>	Percentyl 25 <i>Percentile 25</i>	Percentyl 75 <i>Percentile 75</i>	Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i>
	[mg/kg]							
Osady ściekowe z przemysłowych oczyszczalni ścieków (n = 11) / Sewage sludge from industrial wastewater treatment plants (n = 11)								
Ag				<1	76			
As	104	14	7	<3	599	2	38	207
Ba	126	105	108	40	348	65	146	88
Cd	444,6	9,8	10,1	<0,5	2 901,0	0,8	16,5	998,0
Co	14	7	6	1	44	3	30	15
Cr	2 821	89	73	7	30 200	14	154	9 081
Cu	1 119	304	225	36	6 111	71	2 054	1 898
Hg	5,311	0,579	0,337	0,058	36,600	0,083	1,710	11,577
Mn	1 356	987	1 112	242	3 141	454	2 784	1 071
Mo	12,6	6,4	4,5	1,3	66,4	3,0	15,1	19,1
Ni	427	46	34	4	4 247	16	95	1 268
Pb	2 675	183	88	5	14 128	14	4 185	4 908
Sn	112	15	13	<2	627	3	87	209
Sr	235	211	191	108	387	124	378	110
Ti	185	104	83	17	842	53	271	241
V	64	21	16	3	496	10	32	144
Zn	36 900	1 319	466	70	226 200	132	15 020	77 408
Osady ściekowe z komunalnych oczyszczalni ścieków (n = 38) / Sewage sludge from municipal wastewater treatment plants (n = 38)								
Ag	4	3	3	<1	14	2	5	3
As	4	3	4	<3	14	2	6	3
Ba	180	166	159	78	364	116	242	74
Cd	1,5	1,2	1,1	0,5	7,1	0,8	1,5	1,3
Co	5	3	4	1	17	2	6	4
Cr	151	34	25	9	4 176	20	43	672
Cu	223	198	215	62	626	145	275	110
Hg	0,811	0,586	0,579	0,083	3,800	0,332	1,100	0,719
Mn	353	297	284	86	1 567	197	383	263
Mo	5,8	4,9	4,5	2,4	21,8	3,9	5,6	4,3
Ni	33	22	20	7	200	13	25	41
Pb	27	23	23	9	166	16	29	25
Sn	25	12	12	<2	282	8	19	51
Sr	171	149	139	66	488	98	227	103
Ti	70	40	42	<5	330	19	86	77
V	9	9	9	4	16	7	11	3
Zn	1 386	975	829	352	7 326	661	1 095	1 645

nalnych osadów ściekowych (64%) – cechowała się zawartością tego pierwiastka w zakresie 0–200 mg/kg.

Kadm występował w przemysłowych osadach ściekowych w zakresie od poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej (próbki z obiektów 3 i 4) do 2901,0 mg/kg. Jego największą zawartość oznaczono w próbkach z obiektu 9. W pozostałych próbkach przemysłowych osadów ściekowych stężenia tego pierwiastka mieściły się w zakresie od <0,5 do 16,5 mg/kg. Mniejsze zróżnicowanie zawartości kadmu stwierdzono w próbkach komunalnych osadów ściekowych (do 7,1 mg/kg), z których połowa zawierała 0–1 mg kadmu/kg.

Kobalt w przemysłowych osadach ściekowych oznaczono w zakresie od 1 do 44 mg/kg. Największym stężeniem tego pierwiastka charakteryzowała się próbka z obiektu 9 (pobrana ze świeżej partii osadów). W próbkach komunalnych osadów ściekowych zawartość kobaltu mieściła się w przedziale 1–17 mg/kg, przy czym stężenia większe niż 10 mg/kg odnotowano w 14% próbek.

Najwyższe stężenie chromu w osadach pochodzących z oczyszczalni przemysłowych oznaczono w próbce z obiektu 7 (30 200 mg/kg). W pozostałych próbkach z tego zbioru zawartość chromu była znacząco niższa (7–229 mg/kg). Komunalne osady ściekowe zawierały od 9 do 4176 mg chromu/kg. Wartość maksymalną oznaczono w próbce pochodzącej z obiektu 31, natomiast w przypadku pozostałych badanych próbek komunalnych osadów ściekowych stężenia chromu nie przekraczały 500 mg/kg.

Zawartość miedzi w przemysłowych osadach ściekowych wynosiła od 36 do 6111 mg/kg (próbka z obiektu 7). Dużą ilością tego pierwiastka charakteryzowały się również próbki osadów z obiektu 9 (2054 i 2805 mg/kg), natomiast pozostałe próbki przemysłowych osadów ściekowych zawierały od 36 do 441 mg miedzi/kg. W osadach komunalnych stwierdzono obecność miedzi w ilości 62–626 mg/kg, przy czym w 80% badanych próbek jej stężenia nie przekraczały 300 mg/kg.

Rtęć w osadach z oczyszczalni przemysłowych oznaczono w zakresie od 0,058 do 36,6 mg/kg. Najwyższą koncentracją tego pierwiastka charakteryzowała się próbka z obiektu 9 (pobrana z magazynowanej partii osadów), najuboższe w rtęć były natomiast osady z obiektu 3. Mniejszym zróżnicowaniem pod względem zawartości rtęci charakteryzowały się komunalne osady ściekowe (od 0,083 do 3,800 mg/kg). Stężenia rtęci wyższe od 1,000 mg/kg stwierdzono w 30% badanych próbek.

Mangan w przemysłowych osadach ściekowych występował w ilości od 242 do 3141 mg/kg. Jego najwyższą zawartość oznaczono w próbce z obiektu 9 (pobranej ze świeżej partii osadu), najniższą zaś w próbce z obiektu 4. Stężenia manganu w komunalnych osadach ściekowych mieściły się w przedziale od 86 do 1567 mg/kg, przy czym większość badanych próbek (53%) charakteryzowała się zawartością w zakresie 200–400 mg/kg.

Molibden w przemysłowych osadach ściekowych występował w ilości od 1,3 do 66,4 mg/kg, a w komunalnych osadach ściekowych – od 2,4 do 21,8 mg/kg. W 88% wszystkich analizowanych próbek stężenia tego pierwiastka nie przekraczały 10 mg/kg.

Zawartość niklu w próbkach osadów ściekowych pochodzących z instalacji przemysłowych wynosiła od 4 do 4247 mg/kg. Anomalnie wysokie stężenie tego pierwiastka, wpływające na zróżnicowanie uzyskanych wyników, oznaczono w próbce z obiektu 7. W pozostałych próbkach pobranych z oczyszczalni przemysłowych nikiel

był obecny w zakresie od 4 do 129 mg/kg. W komunalnych osadach ściekowych zawartość niklu mieściła się w przedziale od 7 do 200 mg/kg, przy czym stężeniami wyższymi niż 100 mg/kg charakteryzowało się 11% próbek. W większości badanych próbek komunalnych osadów ściekowych (61%) stężenie niklu nie przekraczało 20 mg/kg.

Spośród badanych osadów pochodzących z oczyszczalni przemysłowych najwyższymi stężeniami ołowiu charakteryzowały się próbki z obiektu 9 (10 104 i 14 128 mg/kg). Najniższą koncentrację ołowiu oznaczono z kolei w próbce z obiektu 3 (5 mg/kg). Komunalne osady ściekowe zawierały od 9 do 166 mg/kg ołowiu. Najwyższą zawartość tego pierwiastka oznaczono w próbce z obiektu 11 – była to jedyna próbka, w której stężenie ołowiu przekroczyło 100 mg/kg. Ponad połowa próbek komunalnych osadów ściekowych (53%) zawierała od 20 do 40 mg ołowiu/kg.

Najwięcej cyny w badanych przemysłowych osadach ściekowych stwierdzono w próbce z magazynowanej partii osadów z obiektu 9 (627 mg/kg), a w osadach komunalnych w próbce z magazynowanej partii osadów z obiektu 17 (282 mg/kg).

Stężenia strontu w próbkach osadów pobranych z oczyszczalni przemysłowych mieściły się w przedziale od 108 (próbka świeżej partii osadów z obiektu 9) do 387 mg/kg (próbka z obiektu 2 pobrana z magazynowanej partii osadów). W próbkach osadów z oczyszczalni komunalnych oznaczono od 66 do 488 mg strontu/kg. W większości tych próbek (61%) stężenia strontu mieściły się w przedziale 50–150 mg/kg.

Tytan w osadach z przemysłowych oczyszczalni ścieków oznaczono w zakresie od 17 (próbka z obiektu 4) do 842 mg/kg (próbka z obiektu 1). W komunalnych osadach ściekowych zawartość tytanu mieściła się w przedziale od poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej do 330 mg/kg, przy czym w większości próbek (58%) jego stężenia mieściły się w przedziale 0–50 mg/kg, a jedynie w 2 próbkach przekroczyły 300 mg/kg.

Zawartość wanadu w osadach pobranych z przemysłowych oczyszczalni ścieków mieściła się w zakresie od 3 do 496 mg/kg (próbka z obiektu 1). Najuboższa w wanad była próbka z obiektu 4. Stężenia wanadu w komunalnych osadach ściekowych wahały się od 4 do 16 mg/kg, przy czym w 26% próbek zawartość wanadu mieściła się w zakresie 6–10 mg/kg, w 16% próbek – w przedziale 8–9 mg/kg, a 13% próbek zawierało go od 5 do 6 mg/kg.

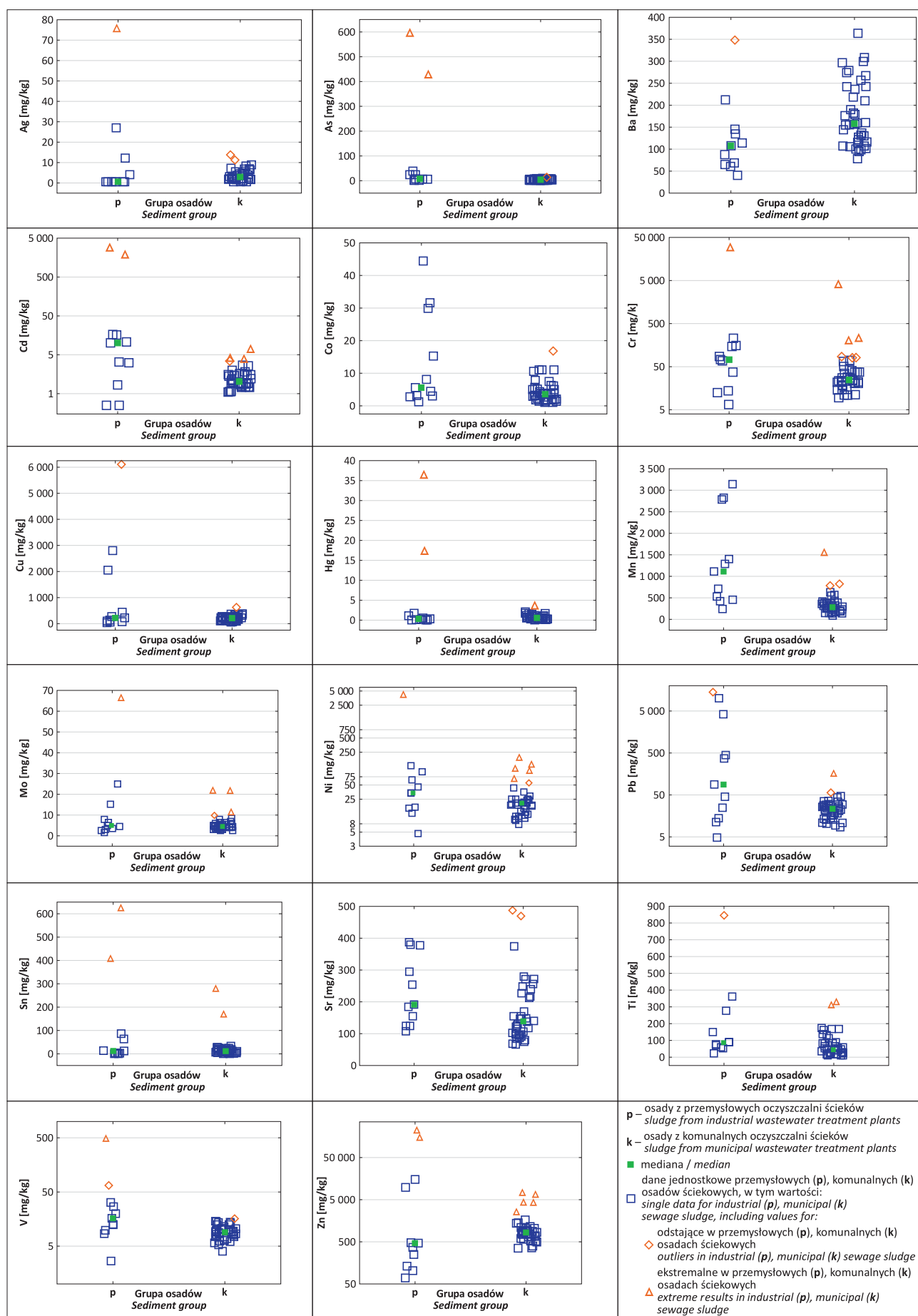
Stężenia cynku w przemysłowych osadach ściekowych mieściły się w szerokim zakresie: najwyższe, ekstremalne stężenia (226 200 i 153 000 mg/kg) oznaczono w próbkach osadów z obiektu 9, a najniższe w próbce osadów z obiektu 3 (70 mg/kg). Większość badanych próbek komunalnych osadów ściekowych (66%) charakteryzowała się zawartością cynku do 1000 mg/kg.

Zróżnicowanie zawartości poszczególnych pierwiastków śladowych w badanych próbkach osadów pobranych z przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków ilustruje ryc. 2.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w badanych osadach

Osady z przemysłowych oczyszczalni ścieków zawierały przeciętnie najwięcej manganu (mediana 1112 mg/kg), cynku (mediana 466 mg/kg) i miedzi (mediana 225 mg/kg),



Ryc. 2. Zawartość pierwiastków śladowych w badanych próbkach osadów ściekowych
 Fig. 2. Trace element concentrations in tested sludge samples

natomiast osady z komunalnych oczyszczalni ścieków – cynku (mediana 829 mg/kg), manganu (284 mg/kg) oraz miedzi (215 mg/kg).

Obecność pierwiastków śladowych w osadach ściekowych jest bezpośrednią konsekwencją ich występowania w ściekach dopływających do oczyszczalni. Jednak nie cały ładunek zanieczyszczeń ma pochodzenie antropogeniczne, ponieważ pierwiastki te występują również naturalnie w wodach wykorzystywanych w przemyśle i do celów komunalnych oraz w spływach burzowych.

Do zwiększonej obecności manganu w osadach ściekowych, wynikającej z działalności człowieka, przyczyniają się górnictwo i hutnictwo metali żelaznych oraz przemysł chemiczny. Związki manganu pochodzą także z mikronawozów (Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007). Mogą być również uwalniane do środowiska w następstwie spalania benzyny, do której trikarbonyłek metylocyklopentadienylomanganu jest dodawany jako środek przeciwstukowy (Główny Inspektorat Sanitarny, 2018).

Głównym antropogenicznym źródłem miedzi w osadach ściekowych, poza procesami związanymi z jej wydobyciem, przeróbką oraz produkcją stopów metalicznych, jest jej powszechne wykorzystywanie w budownictwie (rurociągi, instalacje hydrauliczne, oświetlenie, klimatyzatory, dachy), w motoryzacji, branży farmaceutycznej oraz do produkcji środków ochrony roślin (Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Wilk, Gworek, 2009).

Obecność cynku w osadach ściekowych jest uwarunkowana produkcją i wykorzystaniem stopów zawierających ten pierwiastek. Najważniejszym z nich jest mosiądz – wytwarza się z niego elementy maszyn w przemyśle chemicznym, precyzyjnym i elektrotechnicznym, monety, naczynia oraz wiele innych przedmiotów codziennego użytku. Ze względu na właściwości antybakteryjne, przeciwpalne i antygrzybicze cynk jest wykorzystywany także w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. W postaci bieli cynkowej znajduje zastosowanie w produkcji farb i opon oraz jako surowiec szklarski i ceramiczny. Ponadto cynk w osadach ściekowych pojawia się wskutek korozji ocynkowanych elementów konstrukcyjnych stosowanych w instalacjach wodno-kanalizacyjnych (Gordon i in., 2003; Kabata-Pendias, Mukherjee, 2007).

Skład komunalnych osadów ściekowych, szczególnie na obszarach silnie zurbanizowanych, może być również warunkowany dopływem ścieków odprowadzanych przez przelewy burzowe i kanalizację deszczową. Wody opadowe są bowiem istotnym nośnikiem zanieczyszczeń atmosferycznych oraz powierzchniowych, które trafiają do nich zarówno na etapie powstawania opadu, jak też podczas spływu wód deszczowych z powierzchni zlewni, a ostatecznie mogą być też wypłukiwane z osadów zgromadzonych w systemach kanalizacyjnych (Górska, Sikorski, 2013; Sakson i in., 2017). W ściekach deszczowych w największych stężeniach występują cynk i ołów, ale ścieki te zawierają również inne pierwiastki: miedź, chrom, kadm, nikiel, arsen, kobalt i żelazo (Górska, Sikorski, 2013).

Obliczone wartości pozycyjnego współczynnika zmienności (V) wskazują, że osady ściekowe z instalacji przemysłowych charakteryzowały się bardzo silnym zróżnicowaniem zawartości większości badanych pierwiastków śladowych: ołowiu, cynku, miedzi, cyny, arsenu, kobaltu, rtęci, molibdenu, tytanu, niklu i manganu (tab. 2). Silne

zróżnicowanie stężeń cechowało kadm i chrom, natomiast przeciętną zmienność wykazywał jedynie bar.

W osadach ściekowych z instalacji komunalnych żaden z pierwiastków śladowych nie wykazywał bardzo silnej zmienności stężenia względem mediany. Stwierdzono duże zróżnicowanie zawartości srebra, arsenu, kobaltu, chromu, rtęci, cyny, strontu i tytanu. Przeciętną zmiennością stężenia charakteryzowały się bar, kadm, miedź, mangan, nikiel, ołów i cynk, a małą – molibden i wanad (tab. 2).

Wyniki testu U Manna–Whitney’a wskazują natomiast, że w komunalnych i przemysłowych osadach ściekowych istotnie statystycznie zróżnicowanie przeciętnej zawartości wykazują jedynie arsen, bar, kadm, mangan, ołów, stront i wanad (tab. 3).

Tab. 2. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w osadach z przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków na podstawie wartości współczynnika zmienności odchylenia ćwiartkowego (V)

Table 2. Variation in trace element contents in sludge from industrial and municipal wastewater treatment plants based on the coefficient of variation of the quartile deviation (V)

Pierwiastek <i>Element</i>	Wartość współczynnika zmienności odchylenia ćwiartkowego w badanych próbkach osadów [%] <i>Coefficient of variation of the quartile deviation in the studied sludge samples [%]</i>	
	z przemysłowych oczyszczalni ścieków <i>from industrial wastewater treatment plants</i>	z komunalnych oczyszczalni ścieków <i>from municipal wastewater treatment plants</i>
Ag	nie obliczono <i>not calculated</i>	50
As	261	56
Ba	38	40
Cd	78	33
Co	225	57
Cr	96	47
Cu	441	30
Hg	241	66
Mn	105	33
Mo	134	19
Ni	116	30
Pb	2 370	28
Sn	323	46
Sr	66	46
Ti	131	80
V	69	22
Zn	1 597	26
Objaśnienia / Explanations:		
$V > 100\%$	bardzo silna zmienność / <i>very high variation</i>	
$45\% \leq V \leq 100\%$	silna zmienność / <i>high variation</i>	
$25\% \leq V \leq 45\%$	przeciętna zmienność / <i>moderate variation</i>	
$V < 25\%$	bardzo mała zmienność / <i>very low variation</i>	

Tab. 3. Wynik testu U Manna-Whitney'a (z poprawką na ciągłość) weryfikującego hipotezę o zgodności rozkładów pierwiastków śladowych w osadach z przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków (zaznaczone wyniki są istotne, gdy $p < 0,05$)**Table 3.** Results of the Mann-Whitney U-test (corrected for continuity) verifying the hypothesis about the concordance of trace elements distributions in sludge from industrial and municipal wastewater treatment plants ($p < 0.05$)

Zmienna Variable	Suma rang p. Rank sum i.	Suma rang k. Rank sum m.	U	Z	p p-value	Z Z adjusted	p p-value	n ważn. p. n valid i.	n ważn. k. n valid m.	2*1 str. p. 2*1 sided exact p
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
As	364,5	860,5	119,50	2,1326	0,0330	2,1841	0,0290	11	38	0,03055
Ba	176,0	1049,0	110,00	-2,3602	0,0183	-2,3604	0,0183	11	38	0,01670
Cd	371,5	853,5	112,50	2,3003	0,0214	2,3053	0,0211	11	38	0,01920
Co	351,5	873,5	132,50	1,8211	0,0686	1,8361	0,0663	11	38	0,06629
Cr	341,0	884,0	143,00	1,5695	0,1165	1,5703	0,1163	11	38	0,11755
Cu	279,5	945,5	204,50	0,0958	0,9236	0,0959	0,9236	11	38	0,91538
Hg	240,5	984,5	174,50	-0,8147	0,4152	-0,8147	0,4152	11	38	0,41382
Mn	433,0	792,0	51,00	3,7740	0,0002	3,7742	0,0002	11	38	0,00005
Mo	285,0	940,0	199,00	0,2276	0,8199	0,2278	0,8198	11	38	0,82248
Ni	332,5	892,5	151,50	1,3658	0,1720	1,3674	0,1715	11	38	0,17066
Pb	361,0	864,0	123,00	2,0487	0,0405	2,0500	0,0404	11	38	0,03924
Sn	269,0	956,0	203,00	-0,1318	0,8952	-0,1319	0,8950	11	38	0,89667
Sr	361,0	864,0	123,00	2,0487	0,0405	2,0491	0,0405	11	38	0,03924
Ti	368,0	857,0	116,00	2,2165	0,0267	2,2167	0,0266	11	38	0,02514
V	397,5	827,5	86,50	2,9233	0,0035	2,9354	0,0033	11	38	0,00243
Zn	226,0	999,0	160,00	-1,1621	0,2452	-1,1621	0,2452	11	38	0,24910

Objaśnienia: **1** – suma rang w zbiorze próbek z przemysłowych oczyszczalni ścieków; **2** – suma rang w zbiorze próbek z komunalnych oczyszczalni ścieków; **3** – wartość testu stosowana dla zbiorów o małej liczebności (<20); **4** – wartość testu brana pod uwagę, gdy liczebność obu zbiorów >20; **5** – poziom istotności wyliczony dla powyższej wartości testu; **6** – wartość testu skorygowanego, stosowanego ze względu na rangi związane dla liczebności obu zbiorów >20; **7** – poziom istotności wyliczony dla powyższej wartości testu; **8** – liczebność zbioru próbek osadów przemysłowych; **9** – liczebność zbioru próbek osadów komunalnych; **10** – dokładne prawdopodobieństwo związane z rozkładem statystyki U dla zbiorów o małej lub średniej liczebności

Explanations: **1** – sum of ranks in the set of samples from industrial wastewater treatment plants; **2** – sum of ranks in the set of samples from municipal wastewater treatment plants; **3** – test value applied for low-cardinality sets (<20); **4** – test value taken into account when the cardinality of both sets is >20; **5** – significance level calculated for the above test value; **6** – corrected test value, applied due to the tied ranks for the size of both sets >20; **7** – significance level calculated for the above test value; **8** – cardinality of the set of industrial sludge samples; **9** – cardinality of the set of municipal sludge samples; **10** – exact probability associated with the distribution of the U-statistic for low- or medium-cardinality sets

Osady pochodzące z oczyszczania ścieków komunalnych zawierały przeciętnie mniej arsenu (o 3 mg/kg), kadmu (o 9,1 mg/kg), manganu (o 828 mg/kg), ołowiu (o 63 mg/kg), strontu (o 52 mg/kg), tytanu (o 42 mg/kg) i wanadu (o 7 mg/kg) niż osady z oczyszczania ścieków przemysłowych. Odwrotnie przedstawiało się stężenie baru – wartość jego mediany w komunalnych osadach ściekowych była przeważnie o 50 mg/kg większa niż w osadach pochodzących z instalacji przemysłowych (tab. 1).

Ocena zanieczyszczenia osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi

Stopień zanieczyszczenia badanych osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi oceniono na podstawie obliczonych wartości wskaźnika geoakumulacji (I_{geo}). Pierwotnie wskaźnik ten służył do oceny stanu zanieczyszczenia osadów wodnych metalami, natomiast wielu autorów wykorzystuje go także do określania zanieczyszczenia osadów ściekowych (np. Duan i in., 2017; Chen, 2019; Li i in., 2019; Nkinahamira i in., 2019; Tytła, 2019; Latosińska

i in., 2021; Sundha i in., 2022). W obliczeniach jako tło geochemiczne przyjęto mediany zawartości badanych pierwiastków śladowych w glebach opublikowane w *Atlasie geochemicznym Polski* (Lis, Pasieczna, 1995). Klasę wynikową określono zgodnie z zasadą: *najgorszy decyduje*.

W większości próbek przemysłowych osadów ściekowych wskaźnik I_{geo} wskazywał na nadmierne zanieczyszczenie co najmniej jednym z oznaczonych pierwiastków śladowych (tab. 4). Do klasy 6 zakwalifikowano osady pobrane z obiektu 9 (Ag, As, Cd, Cu, Hg, Pb i Zn), obiektu 7 (Cr, Cu, Ni, Zn), obiektu 8 (Cd, Pb, Zn), obiektu 2 (Cd w próbce świeżego osadu oraz Hg i Sr w próbce osadu pobranego z partii magazynowanej), obiektu 6 (Cu) oraz obiektu 1 (V). Ze względu na wartości I_{geo} obliczone dla Sr do klasy 5 zaliczono osady z obiektu 3 oraz 4.

Ocena komunalnych osadów ściekowych dokonana na podstawie wskaźnika I_{geo} wykazała (ryc. 3), że ponad połowa badanych próbek (24) była nadmiernie zanieczyszczona (klasa 6), przy czym w 15 próbkach decydowały o tym wartości I_{geo} uzyskane dla 1 pierwiastka (w 11 próbkach była to Cu, w 3 próbkach Hg, a w 1 próbce Ni), w przypadku

Tab. 4. Wartości wskaźnika geoakumulacji (I_{geo}) obliczone w celu oceny stopnia zanieczyszczenia osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi**Table 4.** Geoaccumulation index (I_{geo}) values calculated to assess the contamination degree of sewage sludge by trace elements

Obiekt Facility	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
Osady z przemysłowych oczyszczalni ścieków / Sewage sludge from industrial wastewater treatment plants															
1	-0,585	0,678	0,346	3,047	3,322	5,254	2,263	1,146	1,987	3,369	-0,478	3,369	4,432	5,562	0,972
2	-0,585	3,341	1,605	5,424	1,000	3,503	3,243	3,913	2,108	2,907	4,515	4,985	1,904	1,363	2,809
2*	-0,585	2,678	2,858	4,751	0,415	4,624	4,907	5,511	0,701	2,503	4,242	5,011	3,186	2,652	3,181
3	-0,585	-1,322	0,437	-0,585	1,415	1,222	3,024	0,629	1,125	1,415	-1,963	4,977	2,797	-0,222	0,415
4	-0,585	-1,322	1,170	-0,585	-1,585	0,222	3,751	2,506	-0,428	-0,585	0,358	4,620	-1,198	-1,807	1,330
5	-0,585	-1,322	1,492	1,093	0,000	2,624	5,878	3,168	1,772	1,503	-0,826	3,369	0,844	1,608	2,252
6	-0,585	0,900	1,248	3,138	0,000	1,000	5,175	1,890	0,375	1,000	2,174	3,939	0,206	-0,070	3,150
7	4,000	2,678	2,150	4,835	3,415	12,297	9,670	0,941	0,480	9,467	1,206	3,992	1,107	0,193	8,160
8	2,415	0,900	0,524	5,459	0,000	3,605	4,191	4,926	3,117	2,459	7,746	4,404	1,090	0,930	7,547
9	5,170	7,320	-0,263	12,328	3,874	4,682	8,097	8,866	3,270	3,985	9,017	3,170	0,443	0,608	12,073
9*	6,663	6,845	0,874	12,917	2,322	3,841	8,547	9,931	3,096	4,426	9,501	3,691	0,737	0,308	11,509
Osady z komunalnych oczyszczalni ścieków / Sewage sludge from municipal wastewater treatment plants															
10	2,415	1,263	1,700	3,485	1,000	2,170	3,951	5,000	-0,330	1,737	-0,585	2,644	2,037	0,193	4,301
11	2,415	1,900	2,923	4,243	0,737	3,459	4,907	5,544	0,216	3,143	3,090	3,524	2,063	0,415	5,642
12	2,000	-0,322	1,737	2,000	0,000	2,059	5,076	5,442	-1,127	1,737	0,844	4,242	0,238	-0,222	4,106
13	1,415	-1,322	1,157	1,415	0,737	2,000	4,888	5,341	-0,887	1,737	0,107	3,615	1,141	-0,392	3,871
13*	1,415	-1,322	1,157	1,263	0,415	2,000	4,744	4,172	-0,724	1,585	0,300	3,544	0,963	-0,222	3,710
14	4,222	0,093	1,415	2,093	0,415	2,624	4,994	4,626	0,204	2,222	1,174	3,624	0,206	-0,222	3,969
15	3,874	0,900	2,644	3,415	0,000	3,755	5,196	5,800	0,402	2,544	1,522	4,322	-0,156	0,067	4,713
16	3,222	0,093	2,629	2,000	1,222	1,874	5,121	5,283	-0,132	2,059	0,174	4,369	1,680	0,308	4,752
17	1,415	0,093	2,421	1,900	1,874	2,841	5,070	3,146	0,185	4,503	0,469	3,824	2,115	0,415	4,046
17*	2,000	-0,322	2,687	2,000	2,503	2,624	4,794	3,043	-0,029	5,059	0,174	4,170	1,759	0,415	4,070
18	3,585	1,415	2,476	2,000	0,000	2,000	5,392	3,651	0,037	4,235	0,415	4,503	0,981	-0,070	4,100
19	-0,585	0,093	0,700	1,553	-1,585	0,874	3,181	2,526	-1,920	0,585	-0,585	3,615	-0,076	-0,807	2,745
19*	2,415	1,093	2,513	2,415	-0,585	1,939	4,926	4,821	0,798	1,737	0,621	3,087	-1,478	-0,392	3,831
20	1,415	0,093	1,985	1,093	-1,585	1,663	4,202	5,012	-0,800	0,874	-0,585	3,015	-1,963	-0,392	3,294
21	3,222	-1,322	2,298	3,222	-0,585	2,737	5,093	4,273	0,141	2,000	0,573	3,437	-0,700	0,067	4,456
21*	3,000	-1,322	2,190	2,848	-0,585	3,059	4,442	5,503	-0,381	1,115	0,885	2,858	0,000	-0,222	4,382
Objaśnienia / Explanations:															
Klasa środowiska Environmental class		Środowisko Designation of environmental quality													
$I_{geo} \leq 0$	klasa 0 / class 0	środowisko niezanieczyszczone / unpolluted													
$0 < I_{geo} \leq 1$	klasa 1 / class 1	środowisko niezanieczyszczone–umiarkowanie zanieczyszczone / unpolluted to moderately polluted													
$1 < I_{geo} \leq 2$	klasa 2 / class 2	środowisko umiarkowanie zanieczyszczone / moderately polluted													
$2 < I_{geo} \leq 3$	klasa 3 / class 3	środowisko umiarkowanie–silnie zanieczyszczone / moderately to strongly polluted													
$3 < I_{geo} \leq 4$	klasa 4 / class 4	środowisko silnie zanieczyszczone / strongly polluted													
$4 < I_{geo} \leq 5$	klasa 5 / class 5	środowisko silnie–nadmiernie zanieczyszczone / strongly to extremely polluted													
$I_{geo} > 5$	klasa 6 / class 6	środowisko nadmiernie zanieczyszczone / extremely polluted													
* dodatkowe próbki pobrane ze starszych partii osadów, czasowo magazynowanych additional samples taken from older batches of sediments temporarily stored															

Tab. 4. Wartości wskaźnika geoakumulacji (I_{geo}) obliczone w celu oceny stopnia zanieczyszczenia osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi – cd.**Table 4.** Geoaccumulation index (I_{geo}) values calculated to assess the contamination degree of sewage sludge by trace elements – cont.

Obiekt Facility	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
22	2,737	-1,322	1,437	1,678	-0,585	1,322	5,481	3,601	-1,118	1,415	0,469	2,459	-3,963	-0,222	3,993
23	-0,585	-1,322	1,087	0,415	-1,585	0,585	3,617	2,874	0,235	0,222	-1,115	4,497	-0,156	-0,807	2,908
24	1,415	-1,322	1,737	1,263	-0,585	2,273	3,780	4,424	-0,578	1,585	-0,115	3,030	1,443	-0,585	4,082
25	2,737	0,415	2,539	2,263	0,415	3,544	5,640	3,687	0,261	4,143	0,415	4,143	0,621	-0,392	4,178
26	2,415	1,093	1,710	1,553	0,000	1,585	5,636	3,382	-0,507	1,503	-0,198	2,524	-0,478	-0,807	3,897
27	3,000	0,678	1,923	1,263	1,874	3,737	4,577	4,259	-0,392	1,939	0,522	5,288	-1,700	-0,070	7,021
27*	3,222	0,678	1,899	1,415	1,874	3,841	4,648	4,155	-0,302	2,059	0,573	5,346	-1,585	0,067	7,163
28	1,415	1,093	1,513	1,263	-0,585	1,874	4,293	3,322	-0,056	0,874	-0,826	4,966	-0,762	-0,807	3,654
29	2,000	0,093	1,459	0,900	-0,585	1,874	3,737	3,231	2,267	0,585	-1,115	3,157	0,174	-0,807	3,308
30	1,415	-1,322	0,985	1,415	1,000	0,874	3,047	3,271	1,338	1,503	-0,826	2,737	1,018	-0,585	3,443
30*	2,415	0,093	2,129	2,000	1,000	1,807	3,807	4,533	0,948	2,000	0,469	3,346	1,991	0,415	4,322
31	1,415	1,093	2,334	0,678	0,415	9,443	4,744	3,918	-0,286	3,503	-0,115	3,691	0,443	0,308	6,385
32	1,415	-1,322	1,143	0,900	1,874	2,663	5,202	4,874	0,347	1,807	-0,963	2,939	3,000	0,608	3,833
32*	1,415	-1,322	1,273	0,900	0,737	2,544	5,288	3,976	-0,061	1,585	-0,285	3,298	3,081	0,308	3,958
33	1,415	0,678	1,691	1,263	0,000	2,170	5,553	3,107	0,752	1,663	0,107	2,985	-1,963	-0,392	3,674
33*	0,415	-1,322	1,073	0,678	-0,585	1,222	4,609	1,880	-0,264	1,115	-0,478	3,691	-2,700	-0,222	2,770
34	2,737	0,900	2,340	2,000	0,415	5,316	6,383	3,911	1,268	1,737	1,269	3,392	0,573	-0,070	4,974
35	2,000	-0,322	1,874	2,794	1,415	5,122	4,369	6,663	-0,330	2,807	0,522	3,261	0,037	-0,070	6,380
36	1,415	-1,322	1,273	1,093	-1,585	0,874	3,988	2,465	-1,228	0,585	-0,285	3,030	-2,478	-0,585	3,630
36*	1,415	-0,322	1,585	1,093	-1,585	1,322	4,273	2,648	-0,954	0,874	0,174	2,807	-1,585	-0,392	3,874
37	-0,585	-1,322	1,044	0,678	0,000	1,737	5,143	1,146	-1,228	0,585	0,358	4,415	-1,037	-1,392	3,240
37*	3,415	-1,322	1,346	0,900	0,415	1,737	5,609	2,214	-0,879	0,737	0,802	4,544	-0,963	-1,070	3,510

Objaśnienia / Explanations:

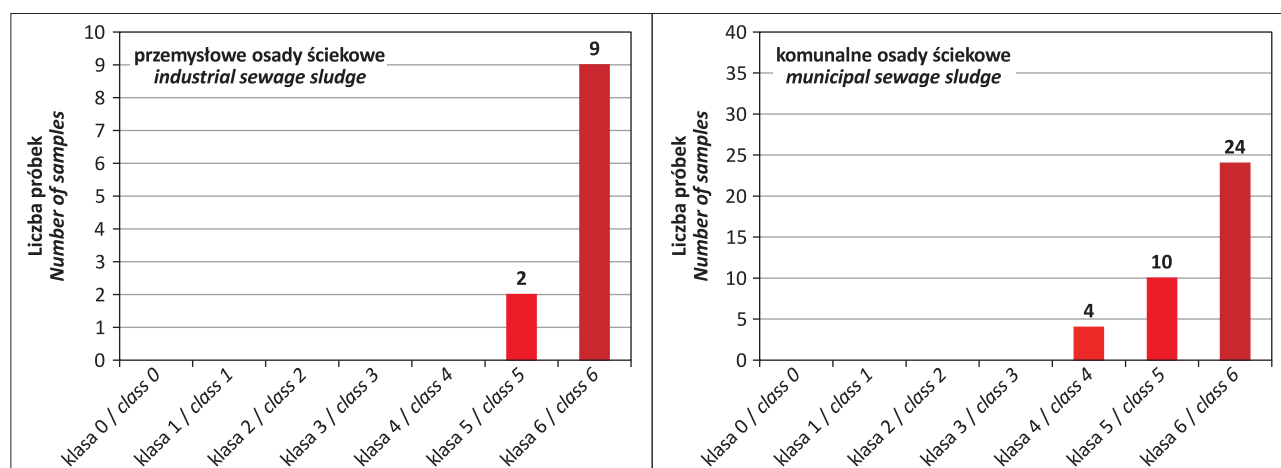
Klasa środowiska Environmental class	Środowisko Designation of environment quality
$I_{geo} \leq 0$	klasa 0 / class 0 środowisko niezanieczyszczone / unpolluted
$0 < I_{geo} \leq 1$	klasa 1 / class 1 środowisko niezanieczyszczone–umiarkowanie zanieczyszczone / unpolluted to moderately polluted
$1 < I_{geo} \leq 2$	klasa 2 / class 2 środowisko umiarkowanie zanieczyszczone / moderately polluted
$2 < I_{geo} \leq 3$	klasa 3 / class 3 środowisko umiarkowanie–silnie zanieczyszczone / moderately to strongly polluted
$3 < I_{geo} \leq 4$	klasa 4 / class 4 środowisko silnie zanieczyszczone / strongly polluted
$4 < I_{geo} \leq 5$	klasa 5 / class 5 środowisko silnie–nadmiernie zanieczyszczone / strongly to extremely polluted
$I_{geo} > 5$	klasa 6 / class 6 środowisko nadmiernie zanieczyszczone / extremely polluted

* dodatkowe próbki pobrane ze starszych partii osadów, czasowo magazynowanych
additional samples taken from older batches of sediments temporarily stored

8 próbek wartości I_{geo} obliczone dla 2 pierwiastków (w 3 próbkach były to Cu i Hg, w 2 próbkach Sr i Zn, w pozostałych próbkach Cr i Cu, Cr i Zn oraz Hg i Zn), a w 1 przypadku wartości I_{geo} obliczone dla 3 pierwiastków (Cr, Hg i Zn). Na podstawie wartości I_{geo} do klasy 5, wskazującej na bardzo silne zanieczyszczenie, zakwalifikowano 10 próbek osadów (2 próbki ze względu na Zn i Hg, 2 próbki ze względu na Cu, 2 próbki ze względu na Cu i Hg, 1 próbkę ze względu na Sr, 1 próbkę ze względu na Cu i Sr,

1 próbkę ze względu na Cu i Zn i 1 próbkę ze względu na Cu, Hg i Ag). Pozostałe 4 próbki komunalnych osadów ściekowych charakteryzowały się silnym zanieczyszczeniem (klasa 4), spowodowanym przez podwyższoną zawartość kolejno Cu i Sr; Cu, Sr i Zn; Cu, Hg i Zn oraz Cu, Hg, Sr i Zn.

Pierwiastki śladowe w przemysłowych osadach ściekowych, uporządkowane według malejącej wartości mediany I_{geo} , tworzą szereg: Cu (4,9) > Cd (4,8) > Sr (4,0) >



Ryc. 3. Ocena zanieczyszczenia przemysłowych i komunalnych osadów ściekowych na podstawie wskaźnika geoakumulacji (I_{geo})
Fig. 3. Assessment of the contamination of industrial and municipal sewage sludge based on geoaccumulation index (I_{geo}) value

Cr (3,6) > Hg (3,2) > Zn (3,1) > Ni (2,5) > Pb (2,2) > Mn (1,8) > Ba (1,2) > Ti (1,1) > Co (1,0) > As (0,9) > V (0,6) > Ag (-0,6). W komunalnych osadach ściekowych kolejność ta jest następująca: Cu (4,8) > Zn (4,0) > Hg (3,9) > Sr (3,5) > Cr (2,0) = Ag (2,0) > Ni (1,7) > Ba (1,7) > Cd (1,5) > Pb (0,2) = Co (0,2) > Ti (0,1) = As (0,1) > Mn (-0,2) = V (-0,2).

Ocena zanieczyszczenia komunalnych osadów ściekowych metalami ciężkimi w kontekście możliwości stosowania ich w rolnictwie i do rekultywacji terenów

Możliwość przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych jest uzależniona m.in. od zawartości w nich metali ciężkich (kadmu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku, rtęci i chromu). Dopuszczalne stężenia tych pierwiastków w osadach ściekowych określa Załącznik nr 1 do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Rozporządzenie, 2015b).

Spośród 38 zbadanych próbek komunalnych osadów ściekowych 33 próbki (87%) charakteryzowały się zawartością metali ciężkich odpowiadającą normom dopuszczającym ich rolnicze wykorzystanie (Rozporządzenie, 2015b), a w 5 próbkach (13%) oznaczono większą zawartość metali ciężkich. W 4 z tych 5 próbek (z obiektów 11, 27, 31 i 35) była przekroczona dopuszczalna zawartość jednego metalu – cynku, przy czym w próbce z obiektu 11 stężenie tego metalu (2622 mg/kg) było niższe niż wartość graniczna umożliwiającą zastosowanie osadów do rekultywacji na cele nierolne (3500 mg Zn/kg s.m.). Pozostałe badane osady zawierały ponad 5000 mg Zn/kg s.m., w związku z tym nie nadawały się one do dostosowania do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, ani do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu czy też do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz. W jednej próbce (z obiektu 31) oznaczono ponadnormatywną zawartość dwóch metali – cynku i chromu. Zawartość Zn wynosiła 4389 mg/kg. Stężenie Cr przekraczało zarówno normę przyjętą do stosowania osadów do rekultywacji terenów na cele nierolne (1000 mg Cr/kg s.m.), jak też wymaganą w przypadku dostosowywania gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodar-

ki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz (2500 mg Cr/kg s.m.).

Porównanie wyników badań do składu osadów ściekowych w Europie i Chinach

Osady z przemysłowych oczyszczalni ścieków. Dotychczas niewiele publikacji poświęcono składowi chemicznemu osadów ściekowych powstających w przemysłowych oczyszczalniach ścieków, co znacząco ograniczyło możliwości wykonania analizy porównawczej uzyskanych wyników badań. Zawartość pierwiastków śladowych rozpoznana w przemysłowych osadach ściekowych odniesiono do syntetycznych informacji o składzie takich osadów wytwarzanych w Chinach (Wang i in., 2005; Zhang i in., 2021). Stwierdzono, że badane przez autorkę próbki osadów ściekowych pochodzące z oczyszczalni zakładów zajmujących się produkcją i przetwórstwem papieru (obiekty 3–6) charakteryzowały się niższymi stężeniami większości pierwiastków śladowych niż osady powstające w jednym z przedsiębiorstw o podobnym profilu działalności znajdującym się w prowincji Zhejiang (Zhang i in., 2021). Probki badane przez Zhanga i in. (2021) zawierały w kilogramie suchej masy 636 mg baru, 33,6 mg kobaltu, 40,5 mg chromu, 44,0 mg niklu, 106 mg ołowiu oraz 62,9 mg wana-du (tab. 5). Trzy próbki z polskich obiektów (3, 4 i 5) były uboższe w cynk w porównaniu z próbkami z Chin, dwie próbki (z obiektów 6 i 4) zawierały mniej manganu, a tylko jedna próbka (z obiektu 3) charakteryzowała się niższą zawartością miedzi.

Próbka z innego chińskiego zakładu działającego w branży papierniczej (zlokalizowanego w prowincji Jiangsu) zawierała chrom w ilości 88,90 mg/kg s.m., miedź w stężeniu 169,73 mg/kg s.m., nikiel – 15,80 mg/kg s.m., ołów – 26,98 mg/kg s.m., kadm – 0,90 mg/kg s.m. i cynk – 327,03 mg/kg s.m. (Wang i in., 2005; tab. 5). Próbka osadów z prowincji Jiangsu, badana przez Wanga i in. (2005), w porównaniu z badanymi osadami z polskich instalacji oczyszczających ścieki powstające w sektorze produkcji i przetwórstwa papieru (n = 4) była wzbogacona w chrom, natomiast próbka z polskiego obiektu 6 była zasobniejsza w kadm, ołów, cynk i miedź. Wyższe stężenie miedzi i niklu

niż w chińskich osadach odnotowano w próbce z obiektu 5. Więcej niklu zawierała również próbka z obiektu 3.

Porównując skład pierwiastków śladowych w osadach ściekowych z polskich zakładów branży hutniczej i górnico-hutniczej (obiekty 8 i 9) do rozpoznanego w osadach wytwarzanych przez chińskie zakłady przemysłu metalowego, odnotowano, że w polskich osadach zakres występowania baru, kobaltu, chromu, miedzi, manganu, niklu i wanadu był mniejszy (tab. 5). Spośród 17 pierwiastków oznaczonych w osadach ściekowych z polskich zakładów hutniczych i górniczych jedynie ołów i cynk miały większe zakresy zmienności (4185–14 128 mg Pb/kg s.m. i 9815 do 226 200 mg Zn/kg s.m.) niż rozpoznane w chińskich

osadach tego typu. W chińskich osadach stężenia tych pierwiastków wynosiły: 5,94–127 mg Pb/kg s.m. i 117–3840 mg Zn/kg s.m. (Zhang i in., 2021). Anomalnie wysokie koncentracje cynku i ołowiu w próbkach osadów z instalacji oczyszczającej ścieki pochodzące z obiektu 9 są efektem eksploatacji i przeróbki rud Zn-Pb.

W osadach pochodzących z oczyszczania ścieków emitowanych przez dwa zakłady chemiczne w Chinach stężenie kobaltu (1,77 i 8,65 mg/kg s.m.), chromu (36,5 i 78,6 mg/kg s.m.), miedzi (23,0 i 22,2 mg/kg s.m.), manganu (74,8 i 231 mg/kg s.m.), niklu (2,08 i 25,3 mg/kg s.m.) i wanadu (10,5 i 98,0 mg/kg s.m.; Zhang i in., 2021) było niższe niż w osadach z polskiego zakładu chemicznego

Tab. 5. Porównanie zawartości pierwiastków śladowych w przemysłowych osadach ściekowych z terenu Polski (badania własne) i Chin (Wang i in., 2005, Zhang i in., 2021)

Table 5. Comparison of the content of trace elements in industrial sewage sludge from Poland (own research) and China (Wang et al., 2005, Zhang et al., 2021)

Pierwiastek <i>Element</i>	Zawartość pierwiastków śladowych w przemysłowych osadach ściekowych [mg/kg] <i>Trace element contents of industrial sewage sludge [mg/kg]</i>						
	przemysł papierniczy <i>paper industry</i>			przemysł obróbki metali <i>metalworking industry</i>		przemysł chemiczny <i>chemical industry</i>	
	badania autorki <i>the author's research</i>	Wang i in., 2005	Zhang i in., 2021	badania autorki <i>the author's research</i>	Zhang i in., 2021	badania autorki <i>the author's research</i>	Zhang i in., 2021
	n = 4*	n = 1	n = 1	n = 3**	n = 9	n = 3***	n = 2
Ag	<0,5	nie badano <i>not tested</i>	nie badano <i>not tested</i>	4–76	nie badano <i>not tested</i>	<0,5	nie badano <i>not tested</i>
As	<3–7	nie badano <i>not tested</i>	nie badano <i>not tested</i>	7–599	nie badano <i>not tested</i>	6–38	nie badano <i>not tested</i>
Ba	65–135	nie badano <i>not tested</i>	636	40–88	4,59–1 640	61–348	44,8–62,4
Cd	<0,5–3,3	0,90	nie badano <i>not tested</i>	16,5–2 901,0	nie badano <i>not tested</i>	3,1–16,1	nie badano <i>not tested</i>
Co	1–8	nie badano <i>not tested</i>	33,6	3–44	2,43–299	4–30	1,77–8,65
Cr	7–37	88,90	40,5	73–154	14,7–9 220	68–229	36,5–78,6
Cu	61–441	169,73	88,3	137–2 805	51,9–18 300	36–225	22,2–23,0
Hg	0,058–0,337	nie badano <i>not tested</i>	nie badano <i>not tested</i>	1,140–36,600	nie badano <i>not tested</i>	0,083–1,710	nie badano <i>not tested</i>
Mn	242–1 112	nie badano <i>not tested</i>	609	2 784–3 141	44,6–3 290,0	529–1 403	74,8–231
Mo	3,0–6,3	nie badano <i>not tested</i>	nie badano <i>not tested</i>	4,1–24,6	nie badano <i>not tested</i>	1,3–7,7	nie badano <i>not tested</i>
Ni	4–17	15,80	44,0	33–129	16,1–9 050	34–62	2,08–25,3
Pb	5–88	26,98	106	4 185–14 128	5,94–127	14–446	21,9–23,5
Sn	<2–4	nie badano <i>not tested</i>	nie badano <i>not tested</i>	13–627	nie badano <i>not tested</i>	<2–64	nie badano <i>not tested</i>
Sr	124–378	nie badano <i>not tested</i>	nie badano <i>not tested</i>	108–155	nie badano <i>not tested</i>	124–387	nie badano <i>not tested</i>
Ti	17–271	nie badano <i>not tested</i>	nie badano <i>not tested</i>	53–83	nie badano <i>not tested</i>	146–355	nie badano <i>not tested</i>
V	3–32	nie badano <i>not tested</i>	62,9	13–20	0,06–201	27–496	10,5–98,0
Zn	70–466	327,03	345	9 815–226 200	117–3 840	103–476	135–302

Objaśnienia / Explanations: * próbki z obiektów 3–6 / *samples from facilities 3–6*; ** próbki z obiektów 8 i 9 / *samples from facilities 8 and 9*; *** próbki z obiektów 1 i 2 / *samples from facilities 1 and 2*.

(obiekt 1). W porównaniu z osadami chińskimi próbka z obiektu 1 zawierała natomiast mniej ołowiu i cynku, podczas gdy oznaczona w niej zawartość baru mieściła się pomiędzy wynikami oznaczeń tego pierwiastka w osadach chińskich (44,8 i 62,4 mg/kg s.m.). Z kolei osady z obiektu 2 (zakład chemiczny) zawierały więcej baru, kobaltu, miedzi, manganu, niklu, cynku i ołowiu niż osady badane przez Zhanga i in. (2021). W jednej z próbek z obiektu 2 (pobranej z magazynowanej partii osadu) odnotowano także wzbogacenie w chrom względem osadów badanych w Chinach, natomiast wynik drugiej próbki mieścił się w zakresie zawartości tego pierwiastka w osadach chińskich. Również zawartość wanadu oznaczona w próbkach z obiektu 2 mieściła się pomiędzy wynikami oznaczeń tego pierwiastka w osadach chińskich.

Osady z komunalnych oczyszczalni ścieków. Stężenia pierwiastków śladowych oznaczone w komunalnych osadach ściekowych z obiektów 10–37 (ryc. 1) porównano z ich zawartością w komunalnych osadach ściekowych wytwarzanych w Szwecji (Eriksson, 2021), w wybranych krajach Europy (Austria, Belgia, Czechy, Finlandia, Niemcy, Grecja, Węgry, Irlandia, Litwa, Portugalia, Rumunia, Słowenia, Szwecja, Niderlandy; Tavazzi i in., 2012) oraz w Chinach (Yang i in., 2014), a także z wynikami podobnych badań prowadzonych w Polsce (tab. 6; Siebielec, Stuczyński, 2008). Zaobserwowano, że w zbiorze próbek badanych przez autorkę artykułu przeciętna zawartość srebra była niższa o 2,4 mg/kg niż w osadach szwedzkich i wyższa o 0,6 mg/kg od oznaczonej w osadach innych krajów Europy.

Komunalne osady ściekowe badane przez autorkę zawierały przeciętnie 4 mg arsenu/kg, szwedzkie 4,1 mg/kg, podczas gdy mediana tego pierwiastka w osadach chińskich była niemal pięciokrotnie większa. Duża koncentracja arsenu w chińskich osadach ściekowych może być związana z powszechnym wykorzystywaniem w tym kraju tarcicy impregnowanej chromowanym arsenianem miedzi (CCA), ale także z tym, że Chiny są wiodącym producentem trójtlenku arsenu i arsenu metalicznego (Yang i in., 2014). W południowej i północno-wschodniej części Chin obserwuje się bardzo silne wzbogacenie gleb w arsen – średnia zawartość tego pierwiastka wynosi odpowiednio 18,7 i 15,8 mg/kg (Zhou i in., 2018). Chiny są w czołówce krajów najbardziej dotkniętych problemami zdrowotnymi, które wynikają z używania do celów komunalnych wód podziemnych zanieczyszczonych arsenem (Rodriguez-Lado i in., 2013; Sanjrani i in., 2019).

Nie tylko małą zawartością arsenu, ale także najmniejszą przeciętną zawartością baru (o 23% mniejszą niż w osadach europejskich i o 82% mniejszą niż w osadach szwedzkich) i kobaltu (o 40% niższą od osadów europejskich i 12,5% od osadów pochodzących ze Szwecji) charakteryzowały się badane przez autorkę komunalne osady ściekowe. Prawdopodobnie jest to spowodowane odmiennym składem chemicznym spływów burzowych, uzależnionym od litologii terenu – duża część Polski jest pokryta utworami czwartorzędowymi, podczas gdy w Szwecji i wielu krajach europejskich na powierzchni terenu odsłaniają się skały magmowe i metamorficzne, które są bogatsze w te pierwiastki.

Przeciętna zawartość kadmu (mediana) w komunalnych osadach ściekowych opisywanych w niniejszym artykule była zbliżona do mediany stężeń tego pierwiastka w osadach szwedzkich i europejskich. Najwyższą wartością

mediany wśród porównywanych zbiorów próbek charakteryzowały się osady badane przez Siebielca i Stuczyńskiego (2008). Zakres zmienności występowania kadmu w komunalnych osadach ściekowych stwierdzony przez tych autorów (1,1–149,1 mg/kg) był większy niż notowany zazwyczaj – zawartość kadmu w komunalnych osadach ściekowych kształtuje się bowiem najczęściej w granicach 0,3–83,8 mg/kg (Wilk, Gworek, 2009). Zaobserwowana przez Siebielca i Stuczyńskiego (2008) podwyższona zawartość kadmu występowała przede wszystkim w osadach pochodzących z oczyszczalni zlokalizowanych na Górnym Śląsku. Jest to najbardziej uprzemysłowiony region Polski, na obszarze którego występują liczne złoża rud Zn-Pb zawierające kadm, będące przedmiotem wielowiekowej eksploatacji i przeróbki (Lis, Pasieczna, 1999).

Podobną prawidłowość zaobserwowano także w przypadku ołowiu – największą medianą jego zawartości (132 mg/kg) charakteryzowały się osady badane przez Siebielca i Stuczyńskiego (2008). Według Wilk i Gworek (2009) stężenia ołowiu w osadach ściekowych najczęściej są notowane w zakresie od 3 do 372 mg/kg, podczas gdy w próbkach badanych przez Siebielca i Stuczyńskiego zawartość tego pierwiastka mieściła się w przedziale 45–932 mg/kg. Wysokie stężenia ołowiu, obserwowane przede wszystkim w osadach z górnośląskich oczyszczalni ścieków, najprawdopodobniej były spowodowane przedostawaniem się pyłów przemysłowych wraz z wodami opadowymi do systemów kanalizacji miejskiej (Siebielec, Stuczyński, 2008). Do wzbogacenia osadów ściekowych w ołów, ale też kadm i cynk, przyczynia się również występowanie na Górnym Śląsku wychodni okruszczonych dolomitów. Badany przez autorkę zbiór próbek osadów z komunalnych oczyszczalni ścieków charakteryzował się najmniejszą medianą ołowiu w porównaniu z osadami z innych krajów (tab. 6).

Komunalne osady ściekowe z obiektów 10–37 cechują się najniższą przeciętną zawartością chromu (25 mg/kg; tab. 6), choć średnie stężenie tego pierwiastka (151 mg/kg) było wyższe niż w osadach europejskich (79,8 mg/kg) i szwedzkich (33 mg/kg). Najwyższą medianę zawartości chromu stwierdzono w osadach chińskich (85,3 mg/kg).

W porównaniu z osadami ściekowymi z innych państw zbadane przez autorkę próbki komunalnych osadów ściekowych zawierały najmniej miedzi. Jej średnia zawartość (223 mg/kg) i mediana (215 mg/kg) były zbliżone do wyników badań osadów europejskich, podczas gdy wartości tych miar w osadach ze Szwecji wynosiły odpowiednio 390 mg/kg i 330 mg/kg, a w osadach z Chin 499,1 mg/kg i 223 mg/kg.

Osady badane przez autorkę zawierały przeciętnie więcej rtęci (0,579 mg/kg) niż osady europejskie (0,4 mg/kg), ale mniej niż osady wytwarzane w Szwecji (0,9 mg/kg).

Mediana zawartości manganu w badanych komunalnych osadach ściekowych (284 mg/kg) była nieznacznie wyższa od przeciętnej zawartości tego pierwiastka w osadach pochodzących z Europy (281 mg/kg). Również osady szwedzkie cechowały się mniejszym przeciętnym stężeniem manganu (230 mg/kg). Najwyższą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w polskich osadach badanych przez Siebielca i Stuczyńskiego (2008).

Zdaniem Wilk i Gworek (2009) zawartość niklu w polskich osadach ściekowych mieści się zwykle w przedziale od 2,2 do 358 mg/kg, natomiast w badanym zbiorze próbek osadów przedział ten był mniejszy (7–200 mg/kg). Mediana zawartości niklu wyniosła 20 mg/kg i była zbliżona do mediany charakteryzującej osady europejskie (20,1 mg/kg).

Niższą przeciętną zawartość niklu niż w badanym zbiorze próbek stwierdzono w osadach szwedzkich (15 mg/kg). Najwięcej tego pierwiastka zawierały chińskie osady ściekowe (mediana 46,2 mg/kg).

Średnia zawartość strontu w badanych osadach z komunalnych oczyszczalni ścieków była porównywalna do wyników uzyskanych w Szwecji przez Erikssona (2001). Większą rozbieżność wykazywały natomiast mediany zawartości strontu: w osadach szwedzkich przeciętna zawartość strontu była niższa o 29 mg/kg niż w badanych osadach polskich (tab. 6).

Na tle wyników badań przeprowadzonych w innych krajach Europy (Eriksson, 2001; Tavazzi i in., 2012) stwierdzono, że opisywane w artykule osady z komunalnych oczyszczalni ścieków charakteryzują się najmniejszą zawartością wanadu i tytanu. Mediana zawartości wanadu w osadach szwedzkich była większa o ponad 66%, a w osadach europejskich o blisko 139%. W przypadku tytanu różnice te były znacząco większe – osady europejskie zawierały

przeciętnie 8-krotnie więcej tego pierwiastka, a osady pochodzące ze Szwecji 33-krotnie więcej niż badane osady. Jednym z czynników powodujących tak duże różnice w zawartości wanadu i tytanu może być zastosowanie odmiennych metod roztwarzania próbek.

Największym przeciętnym stężeniem cynku (1760 mg/kg) charakteryzowały się osady badane przez Siebielca i Stuczyńskiego (2008) oraz osady chińskie (1025 mg/kg; Yang i in., 2014). W badanym zbiorze próbek mediana zawartości cynku była mniejsza i wyniosła 829 mg/kg. Jeszcze mniejszą medianą zawartości cynku charakteryzowały się osady europejskie i szwedzkie (Eriksson, 2001; Tavazzi i in., 2012).

Analizując prace naukowe dotyczące oceny zanieczyszczenia osadów ściekowych przy użyciu wskaźnika I_{geo} zaobserwowano, że wielu autorów oblicza wartości wskaźnika geoakumulacji tylko tych metali, których obecność w osadach ściekowych jest normowana przepisami prawa. Niezależnie od tego, rezultaty ich prac dowodzą, że

Tab. 6. Porównanie zawartości pierwiastków śladowych w komunalnych osadach ściekowych w Polsce, wybranych krajach Europy i w Chinach

Table 6. Comparison of the content of trace elements in municipal sewage sludge in Poland, selected European countries and China

Pierwiastek Element	Średnie (i mediany) zawartości pierwiastków śladowych w komunalnych osadach ściekowych [mg/kg] <i>Mean (and median) contents of trace elements in municipal sewage sludge [mg/kg]</i>				
	Polska Poland		Szwecja Sweden	Wybrane k. Europy* Selected c. in Europe*	Chiny China
	badania własne the author's research	Siebielec, Stuczyński (2008)	Eriksson (2001)	Tavazzi i in. (2012)	Yang i in. (2014)
	n = 38	n = 60	n = 47**	n = 61	n = 107
Ag	4 (3)	nie badano not tested	7,4 (5,4)	3,3 (2,4)	nie badano not tested
As	4 (4)	nie badano not tested	4,7 (4,1)	– (–)	25,23 (19,88)
Ba	180 (159)	nie badano not tested	310 (290)	225 (197)	nie badano not tested
Cd	1,5 (1,1)	10,5 (4,9)	1,4 (1,2)	0,9 (0,9)	3,88 (1,71)
Co	5 (4)	nie badano not tested	6,2 (4,5)	6,3 (5,6)	nie badano not tested
Cr	151 (25)	320 (69,9)	33 (31)	79,8 (37,9)	259,2 (85,3)
Cu	223 (215)	184 (154)	390 (330)	257 (240)	499,1 (223,0)
Hg	0,811 (0,579)	nie badano not tested	1,1 (0,9)	0,4 (0,4)	3,18 (2,18)
Mn	353 (284)	539 (451)	280 (230)	329 (281)	nie badano not tested
Mo	5,8 (4,5)	nie badano not tested	nie badano not tested	nie badano not tested	nie badano not tested
Ni	33 (20)	69,2 (39,1)	20 (15)	29,0 (20,1)	166,9 (46,2)
Pb	27 (23)	173 (132)	33 (32)	47,6 (30,4)	112,2 (83,6)
Sn	25 (12)	nie badano not tested	nie badano not tested	nie badano not tested	nie badano not tested
Sr	171 (139)	nie badano not tested	170 (110)	nie badano not tested	nie badano not tested
Ti	70 (42)	nie badano not tested	1 800 (1 400)	440 (350)	nie badano not tested
V	9 (9)	nie badano not tested	18 (15)	25,0 (21,5)	nie badano not tested
Zn	1 386 (829)	2 135 (1 760)	550 (500)	0,07 (0,07)***	2 088 (1 025)

Objaśnienia / Explanations: * Austria, Belgia, Czechy, Finlandia, Niemcy, Grecja, Węgry, Irlandia, Litwa, Portugalia, Rumunia, Słowenia, Szwecja, Szwajcaria, Niderlandy / Austria, Belgium, Czech Republic, Finland, Germany, Greece, Hungary, Ireland, Lithuania, Portugal, Romania, Slovenia, Sweden, Switzerland, Netherlands; ** n = 48 dla Ba, Hg, V / n = 48 for Ba, Hg, V; *** wynik w [%] / result in [%]

Tab. 7A. Macierz współczynników korelacji przemysłowych osadów ściekowych (n = 11, p < 0,05)
Table 7A. Matrix of correlation coefficients for industrial sludge, n = 11, p < 0.05

	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Ag	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
As	x	1,00	0,06	0,91	0,58	0,56	0,51	0,66	0,53	0,52	0,74	0,87	0,87	-0,12	-0,05	0,18	0,84
Ba	x	0,06	1,00	-0,06	-0,31	-0,04	0,28	-0,02	-0,52	0,29	-0,01	-0,05	0,23	0,54	0,11	0,11	0,07
Cd	x	0,91	-0,06	1,00	0,45	0,53	0,53	0,73	0,70	0,51	0,71	0,93	0,86	-0,21	-0,10	0,22	0,88
Co	x	0,58	-0,31	0,45	1,00	0,80	0,26	0,02	0,44	0,30	0,84	0,22	0,42	-0,38	0,36	0,17	0,39
Cr	x	0,56	-0,04	0,53	0,80	1,00	0,32	0,16	0,41	0,39	0,90	0,30	0,47	-0,30	0,49	0,53	0,50
Cu	x	0,51	0,28	0,53	0,26	0,32	1,00	0,38	0,06	0,96	0,47	0,45	0,75	-0,39	-0,46	-0,15	0,81
Hg	x	0,66	-0,02	0,73	0,02	0,16	0,38	1,00	0,60	0,40	0,30	0,84	0,71	-0,12	-0,26	0,32	0,67
Mn	x	0,53	-0,52	0,70	0,44	0,41	0,06	0,60	1,00	0,04	0,51	0,58	0,46	-0,38	0,14	0,45	0,44
Mo	x	0,52	0,29	0,51	0,30	0,39	0,96	0,40	0,04	1,00	0,49	0,44	0,74	-0,26	-0,34	-0,14	0,81
Ni	x	0,74	-0,01	0,71	0,84	0,90	0,47	0,30	0,51	0,49	1,00	0,48	0,71	-0,32	0,31	0,36	0,63
Pb	x	0,87	-0,05	0,93	0,22	0,30	0,45	0,84	0,58	0,44	0,48	1,00	0,80	-0,08	-0,28	0,10	0,85
Sn	x	0,87	0,23	0,86	0,42	0,47	0,75	0,71	0,46	0,74	0,71	0,80	1,00	-0,13	-0,21	0,09	0,89
Sr	x	-0,12	0,54	-0,21	-0,38	-0,30	-0,39	-0,12	-0,38	-0,26	-0,32	-0,08	-0,13	1,00	0,33	-0,15	-0,27
Ti	x	-0,05	0,11	-0,10	0,36	0,49	-0,46	-0,26	0,14	-0,34	0,31	-0,28	-0,21	0,33	1,00	0,61	-0,33
V	x	0,18	0,11	0,22	0,17	0,53	-0,15	0,32	0,45	-0,14	0,36	0,10	0,09	-0,15	0,61	1,00	0,03
Zn	x	0,84	0,07	0,88	0,39	0,50	0,81	0,67	0,44	0,81	0,63	0,85	0,89	-0,27	-0,33	0,03	1,00
Objaśnienia / Explanations:																	
rho (ρ) > 0,90		korelacja bardzo silna / <i>very strong correlation</i>															
0,70 < rho (ρ) ≤ 0,90		korelacja silna / <i>strong correlation</i>															
0,40 < rho (ρ) ≤ 0,70		korelacja średnia / <i>moderate correlation</i>															
rho (ρ) < 0,40		korelacja słaba / <i>weak correlation</i>															
		korelacja nieistotna / <i>non-significant correlation</i>															
x		nie obliczono współczynników korelacji, ponad 50% wyników poniżej granicy oznaczalności <i>correlation coefficient non-significant, over 50% of results below the limit of determination</i>															

osady ściekowe wykazują bardzo duże zróżnicowanie w tym zakresie. Średnie wartości I_{geo} , obliczone dla próbek osadów ściekowych pochodzących z 9 komunalnych oczyszczalni ścieków z chińskiej prowincji Shanxi (Duan i in., 2017), szeregowyły oznaczone w tych osadach metale ciężkie w następującej kolejności: Cd (2,94) > Zn (1,65) > Cu (0,68) > As (0,53) > Cr (0,06) > Ni (-0,86) > Pb (-1,09). Z kolei wyniki badań osadów ściekowych wytwarzanych w oczyszczalniach funkcjonujących na terenie przemysłowego miasta Wuxi wskazywały na inną kolejność: Cu (3,83) > Hg (3,48) > Zn (2,69) > Ni (1,90) > Cd (1,84) > Pb (1,10) > Cr (0,34) > As (-0,33; Li i in., 2019). Również Latosińska i in. (2021), na podstawie wyników badań osadów z 3 oczyszczalni ścieków komunalnych w województwie świętokrzyskim doszli do wniosku, że zawartość metali ciężkich w osadach wytwarzanych przez każdą z tych instalacji jest inna (obiekt 1: Zn > Cd > Pb > Cr > Cu > Ni; obiekt 2: Cr > Zn > Cd > Ni > Cu > Pb; obiekt 3: Zn > Cu > Cr > Cd > Ni > Pb).

Korelacje zawartości pierwiastków w osadach z przemysłowych i komunalnych oczyszczalni ścieków

Obliczone dla poszczególnych par badanych pierwiastków wartości współczynnika rang Spearmana wskazują, że w

badanym zbiorze próbek osadów z przemysłowych oczyszczalni ścieków odnotowano występowanie bardzo silnych dodatnich korelacji pomiędzy arsenem i kadmem ($\rho = 0,91$), kadmem i ołowiem ($\rho = 0,93$), a także miedzią i molibdenem ($\rho = 0,96$). Silne dodatnie zależności wykazywało 21 par pierwiastków: Cr i Ni ($\rho = 0,90$), Sn i Zn ($\rho = 0,89$), Cd i Zn ($\rho = 0,88$), As i Pb ($\rho = 0,87$), As i Sn ($\rho = 0,87$), Cd i Sn ($\rho = 0,86$), Pb i Zn ($\rho = 0,85$), As i Zn ($\rho = 0,84$), Hg i Pb ($\rho = 0,84$), Co i Ni ($\rho = 0,84$), As i Ni ($\rho = 0,74$), Cd i Hg ($\rho = 0,73$), Cd i Ni ($\rho = 0,71$), Co i Cr ($\rho = 0,80$), Cu i Sn ($\rho = 0,75$), Cu i Zn ($\rho = 0,81$), Hg i Sn ($\rho = 0,71$), Mo i Sn ($\rho = 0,74$), Mo i Zn ($\rho = 0,81$), Ni i Sn ($\rho = 0,71$) oraz Pb i Sn ($\rho = 0,80$). Średnie dodatnie korelacje zaobserwowano u 5 par pierwiastków: Cd i Mn ($\rho = 0,70$), Hg i Zn ($\rho = 0,67$), Hg i As ($\rho = 0,66$), Ni i Zn ($\rho = 0,63$) oraz Ti i V ($\rho = 0,61$) (tab. 7A).

W badanym zbiorze próbek komunalnych osadów ściekowych nie stwierdzono występowania bardzo silnych dodatnich korelacji pomiędzy żadnymi z oznaczonych pierwiastków śladowych, jednak odnotowano silne dodatnie zależności pomiędzy: Cr i Zn ($\rho = 0,80$), Ni i V ($\rho = 0,77$), Ni i Zn ($\rho = 0,75$), Ni i Cr ($\rho = 0,74$), Ni i Sn ($\rho = 0,73$), Ni i Ba ($\rho = 0,72$), a także Ba i Zn ($\rho = 0,72$). Silne korelacje między tymi pierwiastkami wskazują na ich geogeniczne pochodzenie (spływ burzowy). Średnie dodatnie korelacje

Tab. 7B. Macierz współczynników korelacji komunalnych osadów ściekowych (n = 38, p < 0,05)
Table 7B. Matrix of correlation coefficients for municipal sludge (n = 38, p < 0.05)

	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Sr	Ti	V	Zn
Ag	1,00	0,36	0,59	0,64	0,27	0,44	0,43	0,43	0,23	0,35	0,49	0,69	0,68	0,17	0,02	0,32	0,64
As	0,36	1,00	0,59	0,41	0,15	0,35	0,15	0,22	0,33	0,41	0,44	0,20	0,34	0,16	0,06	0,22	0,41
Ba	0,59	0,59	1,00	0,63	0,26	0,61	0,29	0,45	0,34	0,57	0,72	0,56	0,66	0,17	0,21	0,54	0,72
Cd	0,64	0,41	0,63	1,00	0,24	0,43	0,18	0,60	0,24	0,30	0,58	0,61	0,57	-0,10	0,28	0,41	0,59
Co	0,27	0,15	0,26	0,24	1,00	0,54	0,22	0,30	0,27	0,34	0,68	0,22	0,65	0,22	0,59	0,65	0,52
Cr	0,44	0,35	0,61	0,43	0,54	1,00	0,33	0,54	0,30	0,63	0,74	0,54	0,69	0,21	0,34	0,62	0,80
Cu	0,43	0,15	0,29	0,18	0,22	0,33	1,00	0,04	0,10	0,38	0,36	0,46	0,32	0,14	0,03	0,20	0,23
Hg	0,43	0,22	0,45	0,60	0,30	0,54	0,04	1,00	0,12	0,32	0,47	0,40	0,39	-0,12	0,36	0,49	0,61
Mn	0,23	0,33	0,34	0,24	0,27	0,30	0,10	0,12	1,00	0,13	0,38	0,04	0,34	-0,01	0,34	0,31	0,15
Mo	0,35	0,41	0,57	0,30	0,34	0,63	0,38	0,32	0,13	1,00	0,59	0,37	0,51	0,18	0,10	0,41	0,52
Ni	0,49	0,44	0,72	0,58	0,68	0,74	0,36	0,47	0,38	0,59	1,00	0,48	0,73	0,26	0,49	0,77	0,75
Pb	0,69	0,20	0,56	0,61	0,22	0,54	0,46	0,40	0,04	0,37	0,48	1,00	0,59	0,25	-0,04	0,32	0,61
Sn	0,68	0,34	0,66	0,57	0,65	0,69	0,32	0,39	0,34	0,51	0,73	0,59	1,00	0,41	0,44	0,56	0,70
Sr	0,17	0,16	0,17	-0,10	0,22	0,21	0,14	-0,12	-0,01	0,18	0,26	0,25	0,41	1,00	-0,02	0,05	0,15
Ti	0,02	0,06	0,21	0,28	0,59	0,34	0,03	0,36	0,34	0,10	0,49	-0,04	0,44	-0,02	1,00	0,53	0,29
V	0,32	0,22	0,54	0,41	0,65	0,62	0,20	0,49	0,31	0,41	0,77	0,32	0,56	0,05	0,53	1,00	0,68
Zn	0,64	0,41	0,72	0,59	0,52	0,80	0,23	0,61	0,15	0,52	0,75	0,61	0,70	0,15	0,29	0,68	1,00

Objaśnienia / Explanations:

rho (ρ) > 0,90	korelacja bardzo silna / <i>very strong correlation</i>
0,70 < rho (ρ) ≤ 0,90	korelacja silna / <i>strong correlation</i>
0,40 < rho (ρ) ≤ 0,70	korelacja średnia / <i>moderate correlation</i>
rho (ρ) < 0,40	korelacja słaba / <i>weak correlation</i>
x	korelacja nieistotna / <i>non-significant correlation</i>
x	nie obliczono współczynników korelacji, ponad 50% wyników poniżej granicy oznaczalności <i>correlation coefficient non-significant, over 50% of results below the limit of determination</i>

wykazywało 56 par pierwiastków, a słabe dodatnie zależności zaobserwowano u 18 kolejnych par (tab. 7B).

WNIOSKI

Wyniki badań potwierdzają, że osady ściekowe charakteryzują się bardzo zróżnicowanym składem chemicznym, na który wpływają zarówno naturalne, jak i antropogeniczne źródła pochodzenia poszczególnych pierwiastków. Wartości współczynnika zmienności odchylenia ćwiartkowego – obliczone dla badanych zbiorów próbek – dowodzą, że osady z przemysłowych oczyszczalni ścieków cechuje znacznie większy zakres zmienności występowania pierwiastków śladowych niż osady z instalacji komunalnych. Jest to konsekwencją bardzo dużych różnic w składzie chemicznym ścieków wytwarzanych przez zakłady przemysłowe, wynikających przede wszystkim z profilu ich działalności, jak też stosowanych technologii i surowców. Mniejsza zmienność występowania pierwiastków w osadach pochodzących z oczyszczalni komunalnych jest spowodowana wprowadzaniem do kanalizacji głównie ścieków bytowych, charakteryzujących się zbliżonym składem.

Badane próbki osadów z komunalnych i przemysłowych oczyszczalni ścieków wykazywały istotne statystycznie zróżnicowanie zawartości arsenu, baru, kadmu, manganu, ołowiu, strontu, tytanu oraz wanadu, przy czym

większą zawartością tych pierwiastków (z wyjątkiem baru) charakteryzowały się osady z instalacji przemysłowych.

W osadach z przemysłowych oczyszczalni ścieków stwierdzono występowanie statystycznie istotnych bardzo silnych dodatnich zależności między arsenem i kadmem, kadmem i ołowiem oraz miedzią i molibdenem, co może wskazywać na wspólne pochodzenie tych pierwiastków. W komunalnych osadach ściekowych żadne z oznaczonych pierwiastków śladowych nie korelowały ze sobą bardzo silnie, co sugeruje większe rozproszenie źródeł ich pochodzenia.

Wyznaczone wartości wskaźnika geoakumulacji I_{geo} wykazały, że zbadane osady ściekowe były zanieczyszczone pierwiastkami śladowymi: nadmiernie (82% próbek z instalacji przemysłowych i 63% próbek z oczyszczalni komunalnych), silnie–nadmiernie (18% próbek przemysłowych osadów ściekowych i 26% próbek komunalnych osadów ściekowych) i silnie (11% próbek z oczyszczalni komunalnych). Wskazuje to, że osady ściekowe są wzbogacone w metale śladowe w porównaniu z glebami z obszaru Polski.

Składam serdeczne podziękowania Recenzentom za cenne uwagi, propozycje uzupełnień i komentarze, które przyczyniły się do znacznej poprawy ostatecznej formy artykułu. W artykule przedstawiono część wyników dysertacji doktorskiej autorki. Wykonane badania i analizy zostały sfinansowane ze środków

przeznaczonych na działalność statutową Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego (zadanie nr 61.6704.1301.00.0: *Zmienność składu fazowego i zawartości pierwiastków śladowych oraz ziem rzadkich w osadach ściekowych wybranych oczyszczalni ścieków*).

LITERATURA

- BANK Danych Lokalnych, GUS – <https://bd1.stat.gov.pl/bd1/start>
- BIEŃ J.B., WYSTALSKA K. 2011 – Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa.
- BIEŃ J.B., MYSZOGRAJ S., PŁUCIENNIK-KOROPCZUK E. 2020 – Gospodarka komunalnymi osadami ściekowymi w obiegu zamkniętym. [W:] Bień J., Gromiec M., Pawłowski L. (red.) 2020 – Ocena gospodarki ściekowo-osadowej w Polsce. Raport. Wyd. Polskiej Akademii Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska, Monografie, 166.
- CHEN S. 2019 – Occurrence Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sewage Sludge. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 295, 5; doi:10.1088/1755-1315/295/5/052041
- CHENG M., WU L., HUANG Y., LUO Y., CHRISTIE P. 2014 – Total concentrations of heavy metals and occurrence of antibiotics in sewage sludges from cities throughout China. J. Soils Sedim., 14: 1123–1135.
- CIEŚLIK B., KONIECZKA P. 2016 – Sewage sludge management methods. Challenges and opportunities. Archives of Waste Management and Environmental Protection, 18 (1): 15–32.
- DUAN B., ZHANG W., ZHENG X., WU C., ZHANG Q., BU Y. 2017 – Disposal Situation of Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plants (WWTPs) and Assessment of the Ecological Risk of Heavy Metals for Its Land Use in Shanxi, China. Intern. J. Environ. Res. Public Health, 14, (7): 823.
- ERIKSSON J. 2001 – Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil and crops. Report 5159. Swedish Environm. Protection Agency.
- GAMBUŚ F., GORLACH E., GRABOWSKI M., WIECZOREK J. 1996 – Porównanie zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni województwa krakowskiego. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol., 437: 175–180.
- GŁÓWNY Inspektorat Sanitarny 2018 – Mangan w wodzie przeznaczony do spożycia przez ludzi. Znaczenie i zagrożenia dla bezpieczeństwa zdrowotnego. Postępowanie w przypadku podwyższonych wartości stężeń.
- GORDON R.B., GRAEDEL T.E., BERTRAM M. FUSE K., LIFSET R., RECHBERGER H., SPATARI S. 2003 – The characterization of technological zinc cycles. Resources, Conservation and Recycling, 39: 107–135.
- GÓRSKA K., SIKORSKI M. 2013 – Występowanie metali ciężkich w ściekach deszczowych na przykładzie zlewni miejskiej w Kielcach. Proc. ECoPole, 7 (1): 333–341.
- GROMIEC M. 2020 – Nowe koncepcje gospodarki wodno-ściekowej-osadowej. [W:] Bień J., Gromiec M., Pawłowski L. (red.), Ocena gospodarki ściekowo-osadowej w Polsce. Raport. Wyd. Polskiej Akademii Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska. Monografie, 166; Lublin.
- JÓZWIĄK J., PODGÓRSKI J. 2000 – Statystyka od podstaw, wyd. 5, zmienione. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne S.A.
- KABATA-PENDIAS A., MUKHERJEE A.B. 2007 – Trace Elements from Soil to Human. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999 – Biogeochemia pierwiastków śladowych, wyd. 2, zmienione. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
- KLACZYŃSKI E. 2020 – Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych – plany i strategia działania? Forum Eksploatatora, 2 (107): 40–43.
- KOC J., KREFFT L., MAZUR T. 1976 – Badania nad wartością nawozową osadów garbarskich. Roczn. Glebozn., 27 (1): 113–122.
- LATOSIŃSKA J., KOWALIK R., GAWDZIK J. 2021 – Risk Assessment of Soil Contamination with Heavy Metals from Municipal Sewage Sludge. Appl. Sci., 11 (2): 548.
- LI J., LUO G., XU J. 2019 – Fate and Ecological Risk Assessment of Nutrients and Metals in Sewage Sludge from Ten Wastewater Treatment Plants in Wuxi City, China. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 102: 259–267.
- LIS J., PASIECZNA A. 1995 – Atlas geochemiczny Polski w skali 1:2 500 000. Wyd. Geol., Warszawa.
- LIS J., PASIECZNA A. 1999 – Szczegółowa Mapa Geochemiczna Górnego Śląska w skali 1:25 000, ark. Sławków. Państw. Inst. Geol.
- MILIK J., PASELA R., SZYMCHAK M., CHALAMOŃSKI M. 2016 – Ocena składu fizykochemicznego osadów ściekowych pochodzących z komunalnej oczyszczalni ścieków. Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. Roczn. Ochr. Środ., 18: 579–590.
- MÜLLER G. 1969 – Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. Geol. J., 2: 108–118.
- NKINAHAMIRA F., SUANON F., CHI Q., LI Y., FENG M., HUANG X., YU C.P., SUN Q. 2019 – Occurrence, geochemical fractionation, and environmental risk assessment of major and trace elements in sewage sludge. J. Environ. Manag., 249; <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109427>
- OCHRONA Środowiska 2023 – Główny Urząd Statystyczny, Warszawa; <https://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/srodowisko-energia/srodowisko-ochrona-srodowiska-2023,1,24.html>
- OLESZKIEWICZ J.A. 1998 – Gospodarka osadami ściekowymi. Poradnik decydenta. LEM s.c., Kraków.
- RODRÍGUEZ-LADO L., SUN G., BERG M., ZHANG Q., XUE H., ZHENG Q., JOHNSON C.A. 2013 – Groundwater arsenic contamination throughout China. Sci., 341 (6148): 866–868.
- ROIG N., SIERRA J., NADAL M., MARTÍ E., NAVALÓN-MA-DRIGAL P., SCHUHMACHER M., DOMINGO J.L. 2012 – Relationship between pollutant content and ecotoxicity of sewage sludges from Spanish wastewater treatment plants. Sci. Total Environ., 425: 99–109.
- ROSIEK K. 2020 – Directions and Challenges in the Management of Municipal Sewage Sludge in Poland in the Context of the Circular Economy. Sustainability, 12: 3686; <https://doi.org/10.3390/su12093686>
- ROZPORZĄDZENIE, 2015a – Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015 r. w sprawie dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. Dz. U. z 2015 r. poz. 1277.
- ROZPORZĄDZENIE, 2015b – Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. t.j. Dz. U. z 2023 r. poz. 23.
- ROZPORZĄDZENIE, 2020 – Rozporządzenie Ministra Klimatu z dnia 2 stycznia 2020 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz. U. z 2020 r. poz. 10.
- SAKSON G., BRZEZIŃSKA A., ZAWILSKI M. 2017 – Możliwości ograniczenia wpływu ścieków deszczowych odprowadzanych z obszarów zurbanizowanych na jakość wód powierzchniowych w aspekcie uregulowań prawnych. Ochr. Środ., 39 (2): 27–38.
- SANJRANI M.A., ZHOU B., ZHAO H., BHUTTO S.A., MUNEEER A.S., XIA S.B. 2019 – Arsenic contaminated groundwater in China and its treatment options. A review. Ecology and Environ. Res., 17 (2): 1655–1683.
- SIEBIELEC G., STUCZYŃSKI T. 2008 – Metale śladowe w komunalnych osadach ściekowych wytwarzanych w Polsce. Proc. ECoPole, 2 (2): 479–484.
- SKAWIŃSKA A., KUKLIS I. 2014 – Analiza parametrów fizykochemicznych komunalnych osadów ściekowych w świetle oceny ich energetycznego wykorzystania. Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 4: 290–291.
- STANISZ A. 2006 – Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL na przykładach z medycyny. t. 1. Statystyki podstawowe. StatSoft Polska sp. z o.o., Kraków.
- STRATEGIA 2018 – Strategia postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi na lata 2019–2022. Ministerstwo Środowiska, Warszawa.
- SUNDHA P., BASAK N., RAI A.K., CHANDRA P., BEDWAL S., YADAV G., YADAV R.K., SHARMA P. C. 2022 – Characterization and ecotoxicological risk assessment of sewage sludge from industrial and non-industrial cities. Environ. Sci. Pollution Res.; <https://doi.org/10.1007/s11356-022-21648-2>
- TAVAZZI S., LOCORO G., COMERO S., SOBIECKA E., LOOS R., GHANI O., GHIANI M., UMLAUFT G., SUURKUUSK G., PARAC-CHINI B., CRISTACHE C., FISSIAUX I., RIUZ A.A., GAWLIK B.M. 2012 – Occurrence and levels of selected compounds in European sewage sludge samples. Results of a Pan-European Screening Exercise (FATE SEES). JRC Scientific and Policy Reports. European Commission. Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, Luxembourg; doi: 10.2788/67153; <http://ies.jrc.ec.europa.eu/>
- TYTŁA M. 2019 – Assessment of heavy metal pollution and potential ecological risk in sewage sludge from municipal wastewater treatment plant located in the most industrialized region in Poland – case study. International J. Environ. Res. Public Health, 16, (13): 2430.
- USTAWA 2012 – Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach. t.j. Dz. U. z 2023 r., poz. 1587 ze zm.
- WANG C., HU X., CHEN M.-L., WU Y.-H. 2005 – Total concentration and fractions of Cd, Cr, Pb, Cu, Ni and Zn in sewage sludge from municipal and industrial wastewater treatment plants. J. Hazard. Mat., 119 (1–3): 245–249.
- WILK M., GWOREK B. 2009 – Metale ciężkie w osadach ściekowych. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 39: 40–59.
- YANG J., LEI M., CHEN T., GAO D., ZHENG G., GUO G., LEE D. 2014 – Current status and developing trends of the contents of heavy metals in sewage sludges in China. Front. Env. Sci. Eng., 8: 719–728.
- ZHANG X., CHEN S., AI F., JIN L., ZHU N., MENG X.-Z. 2021 – Identification of industrial sewage sludge based on heavy metal profiles: a case study of printing and dyeing industry. Environ. Sci. Poll. Res., 29: 12377–12386.
- ZHOU Y., NIU L., LIU K., YIN S., LIU W. 2018 – Arsenic in agricultural soils across China: Distribution pattern, accumulation trend, influencing factors, and risk assessment. Sci. Total Environ., 616–617: 156–163.

Praca wpłynęła do redakcji 21.06.2024 r.
Akeptowano do druku 15.07.2024 r.