

Piotr OFMAN, Monika PUCHLIK, Joanna STRUK-SOKOŁOWSKA,
Urszula WYDRO, Dawid ŁAPIŃSKI*

ANALIZA ZAWARTOŚCI PIERWIASTKÓW METALICZNYCH W GLEBIE PRZYGOTOWANEJ POD SKŁADOWANIE KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH

Celem pracy była analiza zmian w zawartości Cr ogólnego, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb i Hg w glebie, która wykorzystywana zostanie pod składowanie osadów ściekowych z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Stawiskach. Zawartość poszczególnych pierwiastków nie przekraczała poziomu tła geochemicznego, zgodnie z wytycznymi opracowanymi przez IUNG. Badania prowadzone były w okresie od 2011 do 2015 roku. Do oceny istotności różnic pomiędzy zawartością poszczególnych pierwiastków w ciągu okresu badawczego wykorzystano test NIR Fishera, który wykazał statystycznie istotną różnicę jedynie w zawartości Cd pomiędzy latami 2013 i 2015 oraz 2014 i 2015.

1. WSTĘP

Osady ściekowe powstające w trakcie oczyszczania ścieków są jednym z podstawowych odpadów procesów technologicznych [16]. Najczęściej osad nadmierny usuwany z układu poddawany jest higienizacji i odwodnieniu. Po tych procesach może on zostać wykorzystany do celów innych niż utylizacja. Jednym z najczęściej stosowanych rozwiązań jest składowanie osadów ściekowych. Jednakże przez wzgląd na ich właściwości nawozowe jedną z możliwości ich wykorzystania są cele rolnicze [1, 5]. Oprócz wielu zalet jakie niesie za sobą ich zastosowanie w hodowli roślin, należy mieć też na uwadze pewne zagrożenia i ryzyko związane z ich wykorzystaniem [7]. Mianowicie większość mikrozanieczyszczeń mineralnych i organicznych adsorbowana jest w kłaczkach osadu i wraz z nim opuszcza układ technologiczny oczyszczalni ścieków [15]. Efektem tego są mniejsze stężenia poszczególnych składników w ściekach oczyszczonych, ale większe zawartości w osadzie odprowadzonym z układu. Stąd też niezbędne jest przeprowadzenie badań, które

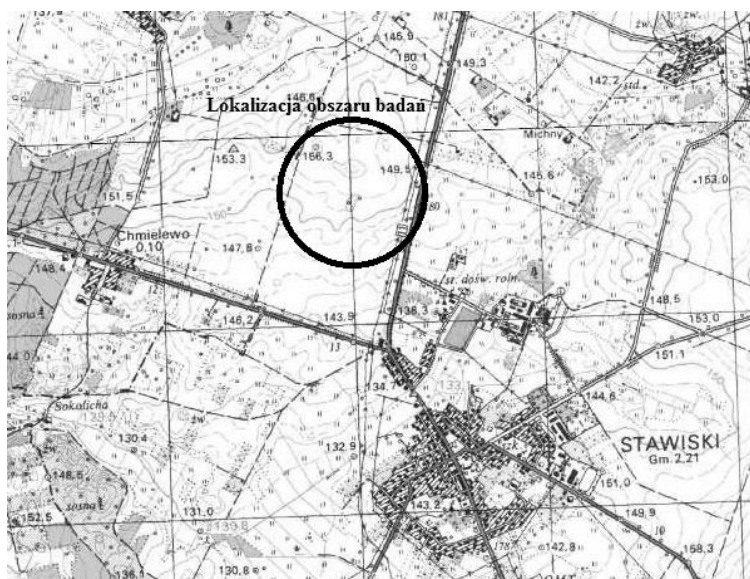
* Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45A, 15-333 Białystok, p.ofman@pb.edu.pl.

dokładnie określa zmiany jakim podlegają poszczególne pierwiastki metaliczne na przestrzeni wielolecia w glebach, na których osady mają być składowane.

Celem pracy była analiza zawartości wybranych pierwiastków metalicznych w glebach, które zostaną wykorzystane na cele składowania osadów ściekowych z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków w Stawiskach.

2. METODYKA BADAŃ

Teren, na którym zaplanowano składowanie osadów ściekowych oddalony był od większych szlaków komunikacyjnych, stąd jego jedynym źródłem pierwiastków metalicznych powinny być w przyszłości osady dostarczane z oczyszczalni ścieków. Obszar zlokalizowany jest w okolicy miejscowości Stawiski, położonej w powiecie kolneńskim w województwie podlaskim. Oczyszczalnia ścieków w Stawiskach należy do grupy małych oczyszczalni (RLM = 2530). Odprowadzane są do niej systemem kanalizacyjnym ścieki z obrębu Stawisk oraz ścieki dowożone taborem asenizacyjnym z sąsiednich wsi.



Rys. 1. Lokalizacja obszaru badań [geoportal]

Na cele pracy wykorzystane zostały wyniki badań prowadzone przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Białymstoku Delegatura w Łomży z okresu od 2011 do 2015 roku. Próbkę pobierane były dwa razy do roku. W roku 2011 i 2015 pobrano tylko 1 próbkę, odpowiednio w drugiej i w pierwszej połowie. W glebie ba-

dano odczyn, zawartość fosforu przyswajalnego, Cr ogólnego, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb i Hg. Poszczególne składniki przeanalizowano zgodnie z następującymi normami i procedurami badawczymi:

- odczyn: PN-ISO 10390:1997
- Hg- PB- 69 wyd. 3 z dnia 03.09.2007
- Cr ogólny- PB- 68 wyd. 2 z dnia 25.26.2007
- Zn, Cd, Cu, Ni, Pb- PB- 67 wyd. 2 z dnia 25.06.2007

Analiza zawartości fosforu przyswajalnego wykonana została zgodnie z metodyką przedstawioną przez Ostrowską i in. [9].

Zakres statystycznej obróbki danych obejmował średnią arytmetyczną, minimum, maksimum, medianę i odchylenie standardowe, natomiast do oceny zmian pomiędzy zawartością poszczególnych pierwiastków metalicznych w ciągu trwania okresu badawczego wykorzystany został test NIR Fishera, którego wynikiem była wartość prawdopodobieństwa. Test NIR Fishera został wybrany do porównania wyników badań przez wzgląd na największą moc testu i jego najmniejszą kontrowersyjność co do otrzymanych wyników.

Statystyczną analizę wyników badań wykonano z wykorzystaniem pakietu Statistica 10 w polskiej wersji językowej pracującą na platformie Microsoft Windows 7 Home Edition.

3. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ I DYSKUSJA

W tabeli 1 zestawiono statystyki podstawowe obliczone na podstawie przeprowadzonych badań.

Odczyn badanej gleby zawierał się w przedziale od 5,7 do 8,3. Najmniejszą wartość zaobserwowano w drugiej połowie 2013 roku, a wartość największą w roku 2011. Wartość odchylenia standardowego (0,9) sugeruje, że pH gleby zmieniało się stopniowo w ciągu trwania okresu badawczego. Odczyn badanej gleby w ciągu okresu badawczego zmienił się z alkalicznego do lekko kwaśnego i był charakterystyczny dla gleb ciężkich [14].

Zawartość przyswajalnych form fosforu zmieniała się stosunkowo mocno w ciągu czasu prowadzenia badań. Przedział zmienności tego wskaźnika zawierał się od 2,3 do 40,0 mg $P_2O_5/100g$ przy odchyleniu standardowym równym 12,3. Największą zawartość fosforu przyswajalnego uzyskano w drugiej połowie 2013 roku, a najmniejszą w roku 2011. Średnia zawartość tego składnika równa była 15,5 mg $P_2O_5/100g$. Podobna wartość przyswajalnych form fosforu zaobserwowana została przez Jakubus i in. [4], w trakcie badań prowadzonych nad glebami sąsiadującymi z odkrywką węgla brunatnego niedaleko Konina. Uzyskane zawartości fosforu przyswajalnego tożsame były z wartościami jakie autorzy uzyskali dla murszastego poziomu diagnostycznego.

Tabela 1. Statystyki podstawowe

Wielkość	Jednostka	Średnia arytmetyczna	Minimum	Maksimum	Mediana	Odchylenie standardowe
Odczyn	pH	-	5,7	8,3	6,7	0,9
Fosfor przyswajalny	mg P ₂ O ₅ / 100g	15,5	2,3	40,0	13,6	12,3
Cr ogólny	mg·kg ⁻¹	8,19	4,16	11,20	10,00	2,75
Zn	mg·kg ⁻¹	32,07	25,30	54,10	27,20	10,16
Cd	mg·kg ⁻¹	0,39	0,10	1,00	0,38	0,30
Cu	mg·kg ⁻¹	7,58	4,33	10,00	7,85	2,52
Ni	mg·kg ⁻¹	7,80	4,85	10,00	8,89	2,44
Pb	mg·kg ⁻¹	7,27	1,25	10,00	8,05	3,28
Hg	mg·kg ⁻¹	0,028	0,016	0,047	0,022	0,011

Zawartość Cr ogólnego mieściła się w przedziale od 4,16 do 11,20 mg·kg⁻¹. Średnia arytmetyczna dla tego pierwiastka równa była 8,19 mg·kg⁻¹, a odchylenie standardowe 2,75 mg·kg⁻¹, stąd też zmiany jakie zostały odnotowane w zawartości Cr ogólnego nie były znaczne. Najmniejszą zawartość zaobserwowano w pierwszej połowie 2012 roku, a największą w roku 2011. Podobne zawartości Cr ogólnego zaobserwowali Żurek i Prokopiuk [17] podczas badania gleb przyległych do autostrady A2. Jednakże, uzyskane przez nich wyniki nie pozwalały na jednoznaczne określenie wpływu zanieczyszczeń drogowych na zawartość tego pierwiastka w badanej glebie.

Zawartość Zn w poszczególnych etapach realizacji badań nie była mocno zróżnicowana. Średnia arytmetyczna równa była 32,07 mg·kg⁻¹, natomiast odchylenie standardowe 10,16 mg·kg⁻¹. Najczęściej zawartość tego pierwiastka mieściła się w przedziale od około 26,00 do 31,00 mg·kg⁻¹. Wyjątek stanowi wartość maksymalna, którą zaobserwowano w pierwszej połowie 2012 roku. Poziom Zn w badanej glebie odpowiadał poziomowi tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Zbliżone zawartości Zn otrzymała Skawaryło- Bednarz [13] badające gleby produkcyjne przyległe do Roztoczańskiego Parku Narodowego. Wartości uzyskane przez autorkę zmieniały się w przedziale od 11,0 do 37,1 mg·kg⁻¹ Zn.

Zawartość Cd w ciągu okresu badawczego ulegała znacznym wahaniom. Przedział zmienności wielkości tego pierwiastka w badanej glebie zawierał się od 0,10 do 1,00 mg·kg⁻¹ przy średniej arytmetycznej równej 0,39 mg·kg⁻¹ i odchyleniu standardom równym 0,30 mg·kg⁻¹. Największą zawartość Cd zaobserwowano w roku 2015, a najmniejszą w 2011. Poziom Cd w badanej glebie oscylował w granicy poziomu tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Podobne zawartości Cd zaobserwował Gonddek [3] w glebach, na których stosowane były osady ściekowe z przemysłu garbarskiego. Średnia zawartość Cd uzyskana przez Gondka równa była około 0,50 mg·kg⁻¹.

Zawartość Cu zmieniała się w zakresie od 4,33 do 10,00 mg·kg⁻¹. Średnia zawartość tego pierwiastka w badanej glebie wynosiła 7,85 przy odchyleniu standardowym 2,52 mg·kg⁻¹ co sugeruje stosunkowo równomierne zmiany tego pierwiastka w ciągu okresu badawczego. Poziom Cu w badanej glebie zaliczyć można do poziomu tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Podobne zawartości Cu zaobserwowali Piekarczyk i in. [12] na glebach nawożonych popiołem z jęczmienia, pszenicy i rzepaku. Średnia całkowita zawartość Cu oznaczona przez Piekarczyka wynosiła 5,22 mg·kg⁻¹.

Podobnie do Cu zawartość Ni nie zmieniała się znacząco w ciągu trwania badań o czym świadczy stosunkowo mała wartość odchylenia standardowego (2,44 mg·kg⁻¹) w porównaniu do średniej arytmetycznej (7,80 mg·kg⁻¹) i mediany (8,89 mg·kg⁻¹). Przedział wartości jakie przyjmowały zawartości Ni w badanej glebie mieściły się w zakresie od 4,85 do 10,00 mg·kg⁻¹. Najmniejszą zawartość Ni zaobserwowano w pierwszej połowie 2012 roku, natomiast największą w roku 2015. Poziom Ni w badanej glebie zaliczany jest do poziomu tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Podobne zawartości Ni zaobserwowali Kaszubkiewicz i Jezierski [8] badając gleby powiatu Kłodzkiego. Zbliżone do zbadanych wartości autorzy otrzymali w okolicy miejscowości Kudowa (11,95 mg·kg⁻¹), Szczytno (11,56 mg·kg⁻¹) i Polanicy Zdrój (12,08 mg·kg⁻¹).

Podobnie jak w przypadku Cu i Ni zmiany Pb w ciągu okresu badawczego był stosunkowo ujednoczone, pomimo znacznej różnicy pomiędzy zawartością minimalną i maksymalną. Średnia zawartość tego pierwiastka w badanej glebie wynosiła 7,27 mg·kg⁻¹ przy odchyleniu standardowym 3,28 mg·kg⁻¹. Najmniejszą zawartość Pb zaobserwowano w pierwszej połowie 2012 roku, natomiast największą w pierwszej połowie 2014. Poziom Pb w badanej glebie odpowiadał poziomowi tła geochemicznego zgodnie z wytycznymi Instytutu Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa [6]. Uzyskane zawartości Pb zbliżone były do wartości minimalnych (16,50 mg·kg⁻¹) jakie uzyskali w swoich badaniach Petlyk i Belda [10], analizując gleby na terenie gminy Trzebinia.

Tabela 2. Wyniki testu NIR Fishera dla Cr ogólnego

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,21	0,39	0,77	0,77
2012	0,21		0,46	0,28	0,28
2013	0,39	0,46		0,54	0,54
2014	0,77	0,28	0,54		1,00
2015	0,77	0,28	0,54	1,00	

Zawartość Hg w badanej glebie nie podlegała znacznym zmianom w ciągu okresu badawczego co sugeruje stosunek średniej arytmetycznej (0,028 mg·kg⁻¹) i mediany (0,022 mg·kg⁻¹) do odchylenia standardowego (0,011 mg·kg⁻¹). Zawartość minimalną

tego pierwiastka zaobserwowano w drugiej połowie 2014 roku i była ona równa $0,016 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, natomiast wartość maksymalną równą $0,047 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ uzyskano w drugiej połowie 2012 roku. Uzyskana zawartość Hg zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez Piaseczną [11] nie przekracza poziomu tła geochemicznego, które dla gleb Polski równe jest $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Test NIR Fishera przeprowadzony dla zawartości Cr ogólnego (tab. 2) w poszczególnych latach okresu badawczego nie wykazał istotnych statystycznie różnic. Sądzić zatem można, że zaobserwowane zmiany tego pierwiastka należą do przemian naturalnych zachodzących w ciągu roku. Podobne zjawisko zaobserwowano dla zawartości Zn, Cu, Ni, Pb i Hg. Wartości prawdopodobieństwa uzyskane na drodze testu NIR Fishera dla tych pierwiastków zostały przedstawione odpowiednio w tabeli 3 i 4-8.

Tabela 3. Wyniki testu NIR Fishera dla Zn

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,66	0,99	0,89	0,88
2012	0,66		0,59	0,56	0,55
2013	0,99	0,59		0,88	0,87
2014	0,89	0,56	0,88		0,99
2015	0,88	0,55	0,87	0,99	

Tabela 4. Wyniki testu NIR Fishera dla Cd

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		1,00	0,50	0,29	0,08
2012	1,00		0,42	0,24	0,07
2013	0,50	0,42		0,50	0,05
2014	0,29	0,24	0,50		0,04
2015	0,08	0,07	0,05	0,04	

Tabela 5. Wyniki testu NIR Fishera dla Cu

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,31	0,95	0,53	0,53
2012	0,31		0,23	0,16	0,16
2013	0,95	0,23		0,50	0,50
2014	0,53	0,16	0,50		1,00
2015	0,53	0,16	0,50	1,00	

Istotne statystycznie różnice zaobserwowano jedynie w zawartości Cd (tab. 4) pomiędzy latami 2013 i 2015 oraz 2014 i 2015. Różnice te pokrywają się z okresem prac budowlanych przy obwodnicy Stawisk. Stąd też sądzić można, że zmiany w zawarto-

ści Cd w tym okresie odpowiadał wzmożony ruch komunikacyjny w bliskim sąsiedztwie obszaru badawczego.

Tabela 6. Wyniki testu NIR Fishera dla Ni

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,39	0,69	0,79	0,79
2012	0,39		0,52	0,29	0,29
2013	0,69	0,52		0,50	0,50
2014	0,79	0,29	0,50		1,00
2015	0,79	0,29	0,50	1,00	

Tabela 7. Wyniki testu NIR Fishera dla Pb

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,26	0,95	0,65	0,65
2012	0,26		0,19	0,16	0,16
2013	0,95	0,19		0,64	0,64
2014	0,65	0,16	0,64		1,00
2015	0,65	0,16	0,64	1,00	

Tabela 8. Wyniki testu NIR Fishera dla Hg

Rok	2011	2012	2013	2014	2015
2011		0,80	0,46	0,34	0,45
2012	0,80		0,52	0,36	0,51
2013	0,46	0,52		0,65	0,89
2014	0,34	0,36	0,65		0,77
2015	0,45	0,51	0,89	0,77	

Istotne statystycznie różnice zaobserwowano jedynie w zawartości Cd (tab. 4) pomiędzy latami 2013 i 2015 oraz 2014 i 2015. Różnice te pokrywają się z okresem prac budowlanych przy obwodnicy Stawisk. Stąd też sądzić można, że zmiany w zawartości Cd w tym okresie odpowiadał wzmożony ruch komunikacyjny w bliskim sąsiedztwie obszaru badawczego.

4. WNIOSKI

Nie zaobserwowano istotnych statystycznie różnic pomiędzy poszczególnymi latami badań dla zawartości Cr ogólnego, Zn, Cu, Ni, Pb i Hg. Zaobserwowano jedynie

różnice w zawartości Cd pomiędzy latami 2013 i 2015 oraz 2014 i 2015, której prawdopodobną przyczyną były prace budowlane związane z obwodnicą Stawisk.

Wszystkie spośród badanych pierwiastków charakteryzowały się zawartością na poziomie tła geochemicznego, w każdej z analizowanych próbek w ciągu okresu badawczego.

LITERATURA

- [1] AUGUSTYNOWICZ J., PIETKIEWICZ S., KALAJI M.H., RUSSEL S., *Wpływ nawożenia osadem ściekowym na wybrane parametry aktywności biologicznej gleby oraz wydajność aparatu fotosyntetycznego słonecznika bulwiastego (Helianthus tuberosus L.)*, Woda- Środowisko- Obszary Wiejskie, 2010, Vol. 10, No. 2(30), 7–18.
- [2] geoportal.gov.pl
- [3] GONDEK K., *Zawartość metali ciężkich w glebie nawożonej osadami garbarskimi I kompostami z tych osadów*, Inżynieria Ekologiczna, 2003, No. 9, 112–121.
- [4] JAKUBUS M., GAJEWSKI P., KACZMAREK Z., *Właściwości fizykochemiczne i chemiczne poziomów wierzchnich wybranych gleb zlokalizowanych w sąsiedztwie planowanej odkrywki węgla brunatnego "Tomislawice"*, Rocznik Ochrony Środowiska, 2013, Vol. 15, 2232–2248.
- [5] JAKUBUS M., *Ocena przydatności osadów ściekowych w nawożeniu roślin*, Woda- Środowisko- Obszary Wiejskie, 2006, Vol. 6, No. 2(18), 87–97.
- [6] KABATA-PENDIAN A., PIOTROWSKA M., *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, PIOŚ, IUNG, Warszawa 1995.
- [7] KACPRZAK M., GROBELAK A., *Wpływ różnych dawek osadów ściekowych na proces fitostabilizacji Cd, Zn i Pb*, Inżynieria Ekologiczna, 2011, No. 25, 99–109.
- [8] KASZUBKIEWICZ J., JEZERSKI P., *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach na terenie powiatu Kłodzkiego*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, 2009, No. 573, 29–39.
- [9] OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z., *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin: katalog*, Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa 1991.
- [10] PETRYK A., BEDŁA D., *Ocena zawartości Pb, Zn, Cr, Fe w bulwach ziemniaka oraz w glebie na terenie gminy Trzebinia*, Inżynieria ekologiczna, 2010, No. 22, 18–24.
- [11] PIASECZNA A., *Rtęć w glebach obszarów zurbanizowanych Polski*, Przegląd Geologiczny, 2012, Vol. 60, No. 1, 46–58.
- [12] PIEKARCZYK M., KOBIERSKI M., KOTWICA K., *Zawartość miedzi i cynku w glebie lekkiej nawożonej popiołem ze słomy jęczmienia, pszenicy i rzepaku*, Soil Science Annual, 2013, Vol. 64, No. 3, 93–97.
- [13] SKAWARYŁO-BEDNARZ B., *Zawartość Pb, Cu i Zn w glebach otuliny Roztoczańskiego Parku Narodowego i terenów produkcyjnych do niej przyległych*, Acta Agrophysica, 2007, Vol. 10, No 1, 199–205.
- [14] TKACZYK P., BEDNAREK W., *Ocena odczynu gleb Lubelszczyzny*, Acta Agrophysica, 2011, Vol. 18, No 1, 173–186.
- [15] WILK M., GWOREK B., *Metale ciężkie w osadach ściekowych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 2009, No. 39, 40–59.
- [16] WYDRO U., WOLEJKO E., BUTAREWICZ A., ŁOBODA T., *Warunki i możliwości wykorzystania komunalnych osadów ściekowych do nawożenia trawników miejskich*, [w:] Interdyscyplinarne

zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska. Tom 4, pod. red. T.M. Tarczewskiej i B. Kaźmierczaka, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.

- [17] ŻUREK G., PROKOPIUK K., *Zawartość ołowiu, kadmu i chromu w glebach rolniczych przyległych do autostrady A2*, Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin, 2011, No 262, 175–181.

ANALYSIS OF METALLIC ELEMENTS CONTENT IN SOIL PREPARED FOR MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE STORAGE

Main purpose of this paper was to evaluate Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb and Hg concentration in soil that will be used as sewage sludge storage from wastewater treatment plant in Stawiski. Concentration of each analyzed element was not above geochemical background, according to directive given by IUNG. Studies were carried out in period from 2011 to 2015. For significance evaluation of studied elements, the LSD Fishers test was used, which shown statistically least significance difference between Cd concentration in years 2013 and 2015, 2014 and 2015.