

Ekstrakcja sekwencyjna metali ciężkich w kompozycie mineralno-organicznym

Kamila Mizerna^{1*}, Anna Król¹

¹ Katedra Inżynierii Środowiska, Wydział Mechaniczny, Politechnika Opolska, ul. St. Mikołajczyka 5, 45-271 Opole

* Autor do korespondencji: mizerna.kamila@gmail.com

STRESZCZENIE

W celu rekultywacji terenów zdegradowanych i poeksploatacyjnych, w tym składowisk odpadów komunalnych można stosować określone odpady komunalne, tj. popioły paleniskowe i ustabilizowane osady ściekowe. Zmieszanie tych odpadów w stosunku 1:1 stanowi kompozyt mineralno-organiczny wykorzystywany jako materiał rekultywacyjny. Przy analizie potencjalnego ryzyka jakie mogą stwarzać odpady preferowane jest stosowanie badania wieloetapowej ekstrakcji sekwencyjnej. W pracy dokonano analizy zawartości metali ciężkich w poszczególnych frakcjach kompozytu wydzielonych metodą ekstrakcji sekwencyjnej według procedury Tessiera. Badanie ekstrakcji sekwencyjnej przeprowadzono w celu poznania poszczególnych form i frakcji składających się na całkowitą zawartość danego metalu oraz oceny mobilności pierwiastków w środowisku. Zidentyfikowano pięć form występowania metali ciężkich: wymienną, węglanową, tlenkową, organiczną oraz pozostałościową. Dominującą formą występowania kadmu i cynku były połączenia węglanowe. Najwyższą zawartość ołowiu i miedzi oznaczono we frakcji organicznej, a chromu i niklu we frakcji pozostałościowej. Przeprowadzono także analizę poziomu uwalniania metali ciężkich za pomocą podstawowego testu wmywania według PN-EN 12457-2. Badanie to wykazało niską wymywalność metali ciężkich z kompozytu. Ze względu na niewielki udział form metali rozpuszczalnych w wodzie badany materiał uznano za bezpieczny dla środowiska gruntowo-wodnego.

Słowa kluczowe: ekstrakcja sekwencyjna, metale ciężkie, kompozyt mineralno-organiczny

Sequential extraction of heavy metals in mineral-organic composite

ABSTRACT

The specific municipal waste (bottom ash and stabilized sewage sludge) can be applied for reclamation of post-industrial areas and landfill sites. The mixture of this waste in a 1:1 ratio is a mineral-organic composite used as material for reclamation. The multi-stage procedure of sequential extraction constitutes the preferred tool applied in the analysis of the potential hazard that is formed by the waste. The paper presents the analysis of heavy metal contents in particular fractions of composite, separated by sequential extraction according to Tessier's procedure. The sequential extraction analysis was carried out in order to identify the particular forms and fractions forming the total content of a given metal and assess the mobility of elements into the environment. Five forms of heavy metals were identified: exchangeable, carbonate, oxide, organic and residual. Cadmium and zinc occurred primarily in the carbonate associations. The highest content of lead and copper was determined in the organic fraction. On the other hand, chromium and nickel occurred primarily in the residual fraction. The analysis of heavy metals release using basic leaching test, according to PN-EN 12457-2, was also carried out. The study demonstrated low leachability of heavy metals. Due to the very small ratio of heavy metal forms that are water-soluble, the waste was considered to be safe to the soil and water environment.

Keywords: sequential extraction, heavy metals, mineral-organic composite

WSTĘP

Poszukując sposobu zagospodarowania odpadów komunalnych należy postępować zgodnie z zasadami określonymi w Ustawie o odpa-

dach [Ustawa... 2012]. Zgodnie z wytycznymi zawartymi w ustawie, powstałe odpady powinny być w jak największym stopniu poddawane procesom odzysku, a ostatecznie powinny być unieszkodliwiane z uwzględnieniem wymogów

ochrony środowiska. Wdrożenie unijnych regulacji prawnych dotyczących gospodarki odpadami wymusiło poszukiwanie nowych metod zagospodarowania odpadów. Powinno dążyć się do ponownego wykorzystania odpadów w różnych gałęziach przemysłu lub rolnictwie. Jedną z metod wykorzystania odpadów jest także stosowanie ich w celach rekultywacji terenów i składowisk odpadów. Zgodnie z Rozporządzeniem z dnia 30 kwietnia 2013 r. w sprawie składowisk odpadów [Rozporządzenie... 2013] w celach rekultywacyjnych stosuje się materiały niebędące odpadami lub ściśle określone odpady, w tym ustabilizowane osady ściekowe i popioły paleniskowe. Materiał rekultywacyjny wytwarza się na bazie komunalnego popiołu paleniskowego i ustabilizowanych osadów ściekowych, które przed wykorzystaniem należy wymieszać w proporcji 1:1. Wprowadzenie takiego materiału do wierzchniej warstwy terenów składowiska może przyczynić się do zwiększenia zawartości substancji organicznej oraz do wzrostu zawartości składników pokarmowych. Zwiększenie ilości substancji organicznej sprzyja tworzeniu się zaczątków poziomu próchnicznego i zwiększeniu zawartości przyswajalnych form składników pokarmowych. Procesy te z kolei stwarzają warunki do rozwoju roślinności na terenach poeksploatacyjnych. Dodatkowo stosowanie osadów ściekowych jako materiału rekultywacyjnego daje możliwości zakładom komunalnym zagospodarowania tego typu odpadów we własnym zakresie. Działanie takie jest również jak najbardziej pożądane w gospodarce odpadami, gdzie bezpośrednie składowanie nieprzetworzonych osadów ściekowych jest niedozwolone [Rozporządzenie... 2015].

W przypadku ponownego wykorzystania odpadów powinno przeprowadzać się badania zawartości oraz wymywalności zanieczyszczeń, zwłaszcza metali ciężkich. W celu precyzyjnego rozpoznania ewentualnego zanieczyszczenia odpadów metalami ciężkimi należy oznaczać ich formy rozpuszczalne, przyswajalne, czy biologicznie czynne, zwane również biodostępnymi [Nomeda i in. 2008]. Istotnym aspektem w badaniach środowiskowych jest prognozowanie zagrożeń wynikających z obecności metali ciężkich w różnych elementach środowiska. Metale ciężkie w środowiskowych próbkach stałych występują w wielu formach i fazach różniących się mobilnością, biodostępnością i toksycznością. Zidentyfikowanie form pierwiastków metalicznych w materiale, oprócz sumarycznych ich za-

wartości, jest niezbędne do prawidłowej oceny wpływu metali ciężkich na środowisko.

Do prognozowania zachowania metali obecnych w próbkach stałych powszechnie wykorzystuje się metody analizy specjacyjnej, przede wszystkim ekstrakcji sekwencyjnej. Polega ona na kolejnych ekstrakcjach roztworami o wzrastającej sile ługowania. Stopniowo oddziela się specyficznymi ekstrahentami metale występujące w różnych formach. Ekstrakcja sekwencyjna umożliwia symulowanie warunków środowiskowych, zarówno naturalnych, jak i zmienionych antropogenicznie. Metoda ta do niedawna wykorzystywana w analizie gleb i osadów, daje możliwość szerszego poznania składu odpadów stałych. Przyczynia się do poprawy wykorzystania odpadów i zmniejszenia ich negatywnego oddziaływania na środowisko [Świetlik i Trojanowska 2008; Rodgers i in. 2015].

Zjawisko występowania pierwiastka w środowisku w postaci różnych chemicznych i fizycznych form monoatomowych lub cząsteczkowych konfiguracji określa się pojęciem specjacji. Formy związania decydują o ruchliwości metali i ich przemieszczaniu się w środowisku. Do organizmów roślinnych i zwierzęcych mogą przedstawiać się tylko biodostępne metale ciężkie. Te z kolei mogą być wbudowane w tkanki i częściowo wydalane wraz z produktami przemiany materii i substancjami organicznymi [Czerniak 2006]. Pojęciem nieodłącznie związanym z analizą specjacyjną jest frakcjonowanie. Ekstrakcja sekwencyjna jest procesem, który frakcjonuje próbkę zgodnie z jej rozpuszczalnością i reaktywnością. W tym sensie frakcjonowanie można zdefiniować jako proces klasyfikacji analitu lub grupy analitów z określonej próbki zgodnie z właściwościami fizycznymi (rozmiar cząstek, rozpuszczalność) lub chemicznymi (wiązaną, reaktywność) [Rodgers i in. 2015; Templeton i in. 2000].

Metodę ekstrakcji sekwencyjnej zaczęto stosować od 1979 r. w analizie osadów [Tessier i in. 1979; Svete i in. 2001; Guevara-Riba i in. 2004] i od tego czasu wykorzystywano ją również w przypadku gleb [Davidson i in. 1998; Mossop i Davidson 2003; Fernandez i in. 2004] oraz materiałów odpadowych [Alvarez i in. 2002; Bruder-Hubscher i in. 2002]. Obecnie w literaturze przedstawianych jest wiele różnych technik ekstrakcji. Sekwencyjny schemat ekstrakcyjny Tessiera i in. [1979] umożliwia wyodrębnienie pięciu różnych form pierwiastka/frakcji: jono wymienną, węglanową, tlenkową (związaną z

tlenkami żelaza i manganu), organiczną i pozostałą (rezydualna). Forma wymienna wskazuje na łatwość przemieszczania się metali i dostępność dla roślin. Pozostałe formy przyswajane są w mniejszym stopniu. Jednakże węglany i tlenki, przy odpowiednich warunkach (niskie pH, zmiany potencjału oksydacyjno-redukującego) mogą uzupełniać formy rozpuszczalną i wymienną. Metale związane z formą organiczną mogą być również dostępne dla roślin, ale w warunkach sprzyjających utlenianiu [Czerniak 2006; Bień i in. 2011]. Drugą z powszechnie wykorzystywanych metod w analizie specyjnej jest BCR (Community Bureau of Reference) [Sutherland i Tack 2003; Gawdzik 2010]. Technika ta wyróżnia 4 etapy, których celem jest identyfikacja i pomiar zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami, identyfikacja i pomiaru zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu, identyfikacja i pomiaru zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej oraz mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z krzemianami.

Celem pracy było oznaczenie form metali ciężkich w kompozycie mineralno-organicznym wytworzonym na bazie dwóch odpadów komunalnych, tj. ustabilizowanych osadów ściekowych oraz popiołu paleniskowego z gospodarstw domowych. Badanie ekstrakcji sekwencyjnej przeprowadzono w celu poznania poszczególnych form i frakcji składających się na całkowitą zawartość danego metalu oraz oceny mobilności pierwiastków w środowisku. Przeprowadzono także analizę poziomu uwalniania metali ciężkich za pomocą podstawowego testu wymywania według PN-EN 12457-2 [2006]. Ocena środowiskowa tego kompozytu jest istotna, gdyż planuje się wykorzystać badany materiał do rekultywacji składowisk odpadów komunalnych.

MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

Materiał badawczy stanowił kompozyt mineralno-organiczny produkowany na bazie komunalnego popiołu paleniskowego i ustabilizowanych osadów ściekowych. Odpady pochodziły z jednej z gmin w województwie opolskim. Powstające z oczyszczania ścieków osady na etapie wydzielania i zagęszczania poddawane są procesowi stabilizacji tlenowej oraz odwadnianie na poletkach osadowych do 20% suchej masy. Na-

stępnie są mieszane w stosunku masowym 1:1 z popiołem z palenisk domowych pochodzącym z selektywnej zbiórki odpadów. Materiał do badań pobrano metodą kwartowania z terenu oczyszczalni ścieków i przeniesiono od razu do laboratorium. Z materiału przygotowano reprezentatywną próbkę laboratoryjną o masie 2 kg, z której następnie sporządzono porcje do badań. W celu oznaczenia całkowitej zawartości metali ciężkich przeprowadzono mineralizację kompozytu, stosując mieszaninę stężonych kwasów: HNO_3 i HCl w stosunku 1:3. Próbkę roztwarzano w piecu mikrofalowym zgodnie z instrukcją producenta mineralizatora. Do oznaczenia form występowania metali ciężkich w materiale przeprowadzono ekstrakcję sekwencyjną według metody Tessiera i in. [1979]. Schemat ekstrakcji sekwencyjnej zastosowanej do frakcjonowania metali w kompozycie przedstawiono w tabeli 1. Zaprezentowano rodzaje stosowanych ekstrahentów w poszczególnych etapach procedury, czas wytrząsania próbek oraz temperaturę procesu.

Poszczególne etapy ekstrakcji sekwencyjnej prowadzono w probówkach wirówkowych, a

Tabela 1. Procedura ekstrakcji sekwencyjnej [Tessier i in. 1979]

Table 1. Sequential extraction procedure [Tessier et al. 1979]

Forma/frakcja	Warunki prowadzenia ekstrakcji oraz stosowane ekstrahenty
F1-wymienna	Etap 1
	8 ml 1M NaOAc, pH 8,2 ciągłe wytrząsanie 1h temperatura 25°C
F2-węglanowa	Etap 2
	8 ml 1M NaOAc, pH 5 ciągłe wytrząsanie 5h temperatura 25°C
F3-tlenkowa	Etap 3
	20 ml 0,04M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ w 25% NaOAc okresowe wytrząsanie 5h temperatura $96 \pm 2^\circ\text{C}$
F4-organiczna	Etap 4
	1) 3 ml 0,2M HNO_3 + 5 ml 30% H_2O_2 , pH 2 okresowe wytrząsanie 2h temperatura $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 2) 3 ml H_2O 30%, pH 2 okresowe wytrząsanie 3h temperatura $85 \pm 2^\circ\text{C}$ 3) 5 ml 3,2M NH_4OAc w 20% HNO_3 okresowe wytrząsanie po schłodzeniu 0,5h temperatura 25°C
F5- pozostałościowa	Etap 5
	10 ml HF + 2 ml HClO_4 odparowanie do białych dymów rozpuszczenie pozostałości w HNO_3

próbki wytrząsano na wytrząsarce poziomej. Po każdym etapie próbki odwirowywano przez 30 minut. Klarowny roztwór z nad osadu oddzielano przy pomocy pipety i pozostawiano do analizy. Pozostały w probówce osad płukano wodą demineralizowaną i ponownie wirowano 30 minut. Następnie roztwór popłuczny oddzielano od osadu i łączono z pierwszą porcją ekstraktu. W otrzymanych ekstraktach oznaczono stężenia metali ciężkich (Cd, Ni, Cr, Pb, Cu, Zn) metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS).

Przeprowadzono również badanie wymywalności metali ciężkich z kompozytu za pomocą podstawowego testu wymywania zgodnie z PN-EN 12457-2 [2006]. Badanie obejmowało 24-godzinne wytrząsanie materiału w wodzie dejonizowanej przy stosunku cieczy do ciała stałego $L/S = 10 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Kompozyt mineralno-organiczny charakteryzował się zawartością metali ciężkich w zakresie podanym w tabeli 2. Przedstawione wyniki stanowią wartości stężeń pierwiastków oznaczonych po mineralizacji mieszaniną stężonych kwasów: HNO_3 i HCl , w przeliczeniu na suchą masę odpadu. Wśród analizowanych metali odnotowano najwyższą zawartość cynku (680 mg/kg), a najniż-

szą kadmu (poniżej granicy oznaczalności). Analiza zawartości ogólnej metali ciężkich w odpadzie nie jest miarodajną metodą oceny zagrożenia dla środowiska w aspekcie toksykologicznym. Odzwierciedla jedynie stopień zanieczyszczenia odpadu, a nie dostarcza informacji o potencjalnym uwolnieniu zanieczyszczeń do środowiska gruntowo-wodnego. Dlatego ważne jest poznanie poszczególnych form i frakcji składających się na całkowitą zawartość danego metalu oraz ocena mobilności pierwiastków w środowisku. W tym celu przeprowadzono badanie ekstrakcji sekwencyjnej w kompozycie.

Ekstrakcja sekwencyjna umożliwiła zidentyfikowanie następujących form metali ciężkich w materiale badawczym: F1 – metale wymienne (frakcja wymienna), F2 – metale związane z węglanami (frakcja węglanowa), F3 – metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja tlenkowa), F4 – metale związane z materią organiczną (frakcja organiczna), F5 – metale związane z glinokrzemianami (frakcja pozostałościowa). W tabeli 3 przedstawiono zawartość poszczególnych form metali ciężkich w kompozycie mineralno-organicznym. Wyznaczono także procentowy udział metali ciężkich względem sumarycznej zawartości w pięciu frakcjach (rys. 1). Procentowy udział metali w wydzielonych frakcjach przedstawiono w następujących szeregach malejących wartości:

Tabela 2. Zawartość całkowita metali ciężkich uzyskana po mineralizacji kompozytu

Table 2. Total content of heavy metals obtained after mineralization of composite

Zawartość metali ciężkich [mg/kg]					
Cd	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
< g.o.*	45,1	34,6	43,4	330	680

*< g.o. – wynik poniżej granicy oznaczalności.

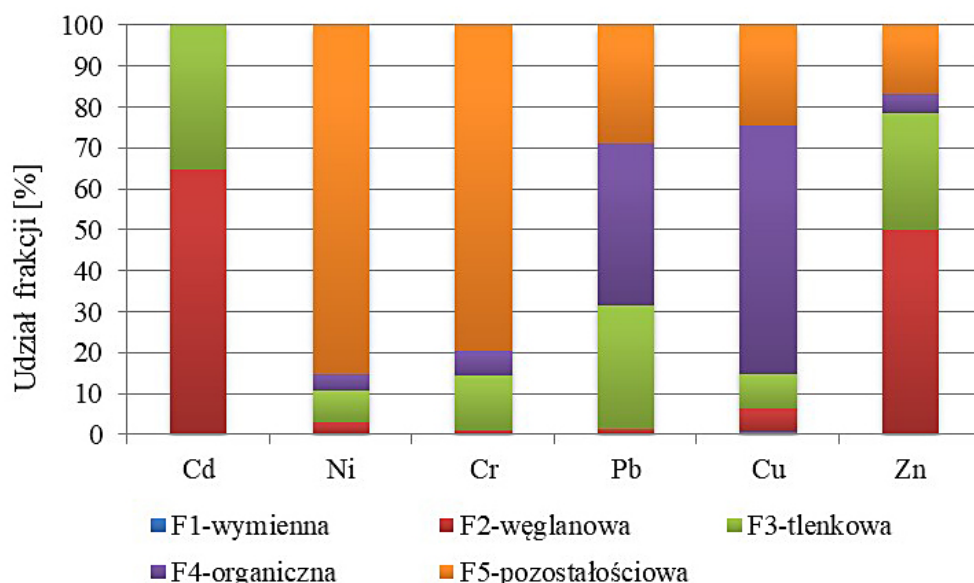
Tabela 3. Zawartości metali ciężkich w poszczególnych frakcjach kompozytu uzyskane podczas ekstrakcji sekwencyjnej

Table 3. Heavy metals content in particular fractions of composite obtained by sequential extraction

Frakcje	Zawartość metali ciężkich [mg/kg]					
	Cd	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
F1	< g.o.*	< g.o.	< g.o.	< g.o.	2,90	< g.o.
F2	2,87	1,98	0,61	1,12	22,3	451
F3	1,56	5,21	9,18	23,6	32,2	255
F4	< g.o.	2,63	3,82	31,2	237	41,8
F5	< g.o.	56,1	53,3	22,6	94,7	151
∑ F1-F5	4,43	65,9	66,9	78,5	389	899

Frakcje: F1 – wymienna, F2 – węglanowa, F3 – tlenkowa, F4 – organiczna, F5 – pozostałościowa.

*< g.o. – wynik poniżej granicy oznaczalności.



Rys. 1. Procentowa zawartości metali ciężkich w poszczególnych frakcjach kompozytu
 Fig. 1. Percentage of heavy metals content in particular fractions of composite

- dla Cd: F2 (64,8%) > F3 (35,2%) > F1, F4, F5 (0,0%),
- dla Ni: F5 (85,1%) > F3 (7,9%) > F4 (4,0%) > F2 (3,0%) > F1 (0,0%),
- dla Cr: F5 (79,7%) > F3 (13,7%) > F4 (5,7%) > F2 (0,9%) > F1 (0,0%),
- dla Pb: F4 (39,7%) > F3 (30,1%) > F5 (28,8%) > F2 (1,4%) > F1 (0,0%),
- dla Cu: F4 (60,9%) > F5 (24,3%) > F3 (8,3%) > F2 (5,7%) > F1 (0,8%),
- dla Zn: F2 (50,2%) > F3 (28,4%) > F5 (16,8%) > F4 (4,7%) > F1 (0,0%).

Badania kompozytu minerlano-organicznego wykazały najwyższą zawartość cynku (899 mg/kg) spośród analizowanych metali ciężkich (tab. 3). Stężenie tego pierwiastka we frakcji wymiennej F1 odnotowano poniżej granicy oznaczalności. Ponad połowę zawartości cynku oznaczono we frakcji węglanowej F2. Może to wskazywać na mobilność tego pierwiastka w środowisku. Kolejno odnotowano zawartość miedzi, na poziomie 389 mg/kg. 60,9% miedzi oznaczono we frakcji organicznej F4 (warunkowo niemobilnej). Metale w tej frakcji związane są z materią, jednakże w wyniku zmian środowiskowych oraz naturalnej mineralizacji odpadów mogą z czasem przejść do frakcji F1–F3 lub zostać uwolnione do fazy wodnej [Pawłowski i in. 2014]. Zaledwie 0,8% miedzi występowało w formie wymiennej F1 (rozpuszczalnej w wodzie). Stężenie tylko tego pierwiastka, spośród sześciu analizowanych,

oznaczono powyżej granicy oznaczalności we frakcji F1. Ołów, podobnie jak miedź, występował w najwyższym stężeniu we frakcji węglanowej F4 (39,7%). Nieco niższą zawartość na poziomie 30,1% i 28,8% odnotowano odpowiednio we frakcji tlenkowej F3 i pozostałościowej F5 (niemobilnej). W przypadku połączeń metali z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu, w warunkach beztlenowych (redukcujących), może dojść do rozpuszczenia materiału i przejścia pierwiastków do fazy wodnej. Metale we frakcji pozostałościowej trwale związane są z minerałami i występują w połączeniach niemobilnych, głównie z glinokrzemianami.

Dominującą formą występowania chromu i niklu była forma pozostałościowa F5, nie mająca istotnego znaczenia toksykologicznego. Zawartości tych pierwiastków we frakcji F5 oszacowano na poziomie 79,7% dla chromu i 85,1% dla niklu. Sumaryczna zawartość chromu w pięciu frakcjach wyniosła 66,9 mg/kg, a niklu 65,9 mg/kg. Kadm występował głównie w połączeniach węglanowych (F2) w ilości 2,87 mg/kg, co stanowi 64,8% jego zawartości w materiale badawczym.

W celu określenia mobilności metali ciężkich, obok ekstrakcji sekwencyjnej, przeprowadzono również badania wymywalności metali ciężkich zgodnie z podstawowym testem wymywania według PN-EN 12457-2 [2006] (tab. 4). Wartości stężeń metali oznaczono w wyciągach wodnych po uprzednim 24-godzinnym wytrząsaniu próbek materiału w wodzie. Taka procedura

Tabela 4. Wymywalność metali ciężkich z kompozytu według procedury PN-EN 12457-2 [2006]**Table 4.** Leaching of heavy metals from composite according to PN-EN 12457-2 [2006]

Zawartość metali ciężkich w wyciągu wodnym [mg/kg]					
Cd	Ni	Cr	Pb	Cu	Zn
< g.o.	0,19	0,08	< g.o.	3,00	0,25

umożliwiła wymycie zanieczyszczeń na następujących poziomach względem ich sumarycznej zawartości uzyskanej w pięciu frakcjach w badaniu ekstrakcji sekwencyjnej (tab. 3): Cd: 0,0%, Ni: 0,3%, Cr: 0,1%, Pb: 0,0%, Cu: 0,8%, Zn: 0,03%. Wskazuje to na małą mobilność analizowanych metali ciężkich do środowiska wodnego. Należy mieć na uwadze, iż badanie uwalniania metali ciężkich za pomocą podstawowego testu wymywania nie dostarcza w pełni informacji o potencjalnym ryzyku jakie mogą stwarzać odpady dla środowiska. W wyniku zmian różnych czynników atmosferycznych oraz właściwości odpadów może dojść do zwiększenia poziomu wymywania zanieczyszczeń.

Metoda zagospodarowania popiołów komunalnych oraz ustabilizowanych osadów ściekowych w postaci kompozytu mineralno-organicznego w celach rekultywacji terenów i składowisk odpadów zyskuje coraz większą popularność. Wprowadzenie takiego materiału do wierzchniej warstwy terenów składowiska może przyczynić się do zwiększenia zawartości substancji organicznej oraz do wzrostu zawartości składników pokarmowych. Czynniki te stwarzają warunki do rozwoju roślinności na terenach poeksploatacyjnych. Przeprowadzone badanie ekstrakcji sekwencyjnej kompozytu mineralno – organicznego wykazało małą mobilność metali ciężkich do środowiska gruntowo – wodnego, stąd materiał można uznać za bezpieczny dla środowiska. Szerszy zakres badań wspomnianego materiału pod kątem wpływu na środowisko przedstawiono w pracy [Mizerna i in. 2017]. Ponadto badanie ekstrakcji sekwencyjnej umożliwiło uzyskanie wyższych sumarycznych zawartości analizowanych metali ciężkich w kompozycie w porównaniu z całkowitymi zawartościami odnotowanymi po mineralizacji materiału mieszaniną stężonych kwasów. Analiza zawartości całkowitej metali ciężkich w odpadzie nie jest miarodajną metodą oceny zagrożenia dla środowiska w aspekcie toksykologicznym. Odzwierciedla jedynie stopień zanieczyszczenia odpadu, a nie dostarcza informacji o potencjalnym uwolnieniu zanieczyszczeń do środowiska gruntowo-wodnego. Dlatego waż-

ne jest poznanie poszczególnych form i frakcji składających się na całkowitą zawartość danego metalu oraz ocena mobilności pierwiastków w środowisku.

WNIOSKI

Zawartość metali ciężkich w kompozycie mineralno-organicznym kształtowała się w następującym szeregu malejących wartości: Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd. Przeprowadzona analiza sekwencyjna nie wykazała obecności cynku, ołowiu, chromu, niklu i kadmu we frakcji wymiennej (F1). W tej frakcji stwierdzono jedynie obecność miedzi. Dominującą formą występowania chromu i niklu były ich połączenia niemobilne, stanowiące frakcję pozostałościową (F5). Metale te obecne w materiale nie stanowią zagrożenia dla środowiska. Najwyższą zawartość miedzi i ołowiu oznaczono we frakcji organicznej (F4). Cynk i kadm występował głównie w połączeniach węglanowych (F2). Metale ciężkie charakteryzowały się małą mobilnością w eluatach uzyskanych z kompozytu zgodnie z PN-EN 12457-2. Wymywalność kadmu i ołowiu odnotowano poniżej granicy oznaczalności, a pozostałych metali ciężkich na poziomie poniżej 0,8%. Przy analizie potencjalnego ryzyka jakie stwarzają odpady preferowane jest stosowanie wieloetapowej ekstrakcji sekwencyjnej. Metoda ta umożliwia prognozowanie zagrożeń wynikających z obecności metali ciężkich w odpadach, ale także glebach i osadach. Analiza całkowitej zawartości metali w odpadzie odzwierciedla jedynie stopień jego zanieczyszczenia i nie powinna być wykorzystywana jako wskaźnik zagrożenia. Ważne jest poznanie poszczególnych form i frakcji składających się na całkowitą zawartość danego metalu oraz możliwość jego uwolnienia do środowiska.

Ze względu na niewielki udział form metali ciężkich rozpuszczalnych w wodzie, badany materiał uznano za bezpieczny dla środowiska gruntowo – wodnego. Kompozyt może być wykorzystany jako materiał rekultywacyjny na terenach poeksploatacyjnych.

LITERATURA

1. Alvarez E.A., Mochon M.C., Sanchez J.C.J., Rodriguez M.T. 2002. Heavy metals extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 47, 765-775.
2. Bień J., Chlebowska-Ojrzyńska M., Zabochnicka-Świątek M. 2011. Ekstrakcja sekwencyjna w osadach ściekowych. *Proceedings of ECOpole*, 5(1) 173-178.
3. Bruder-Hubscher V., Lagarde F., Leroy M.J.F., Coughanowr C., Enguehard F. 2002. Application of a sequential extraction procedure to study the release of elements from municipal solid waste incineration bottom ash. *Analytica Chimica Acta*, 451, 285-295.
4. Czerniak A. 2006. Formy występowania chromu w zasięgu oddziaływania leśnych dróg cementowo-gruntowych. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 3(1), 17-30.
5. Davidson C.M, Duncan A.L, Littlejohn D., Ure A.M., Garden L.M. 1998. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially contaminated land. *Analytica Chimica Acta*, 363, 45-55.
6. Fernandez E., Jimenez R., Lallena A.M, Aguilar J. 2004. Evaluation of the BCR sequential extraction procedure applied for two unpolluted Spanish soils. *Environmental Pollution*, 131, 355-364.
7. Gawdzik J.I. 2010. Specjacja metali ciężkich w osadzie ściekowym na przykładzie wybranej oczyszczalni komunalnej. *Ochrona Środowiska*, 32(4), 15-19.
8. Guevara-Riba A., Sahuquillo A., Rubio R., Rauret G. 2004. Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain. *Science of The Total Environment*, 321, 241-255.
9. Mizerna K., Król A., Mróz A. 2017. Environmental assessment of applicability of mineral-organic composite for landfill area rehabilitation. *E3S Web of Conferences*, 19, 02020.
10. Mossop K.F, Davidson C.M. 2003. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in solids and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478, 111-118.
11. Nomeda S., Valdas P., Chen S., Lin J. 2008. Variations of metal distribution in sewage sludge composting. *Waste Management*, 28, 1637-1644.
12. Pawłowski J., Rozental, Drzewińska A., Neffe S. 2014. Analiza specjacyjna osadów dennych pobranych na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego. *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej*, 63(4), 113-134.
13. PN-EN 12457-2:2006: Charakteryzowanie odpadów – Wymywanie – Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów – Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
14. Rodgers K.J., Hursthouse A., Cuthbert S. 2015. The potential of sequential extraction in the characterisation and management of wastes from steel processing: a prospective review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 12(9), 11724-11755.
15. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz. U. 2015, poz. 257).
16. Sutherland R.A., Tack F.M.G. 2003. Fractionation of Cu, Pb and Zn in certified reference soils SRM 2710 and SRM 2711 using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 37-50.
17. Svete P., Milacic R., Pihlar B. 2001. Partitioning of Zn, Pb, and Cd in river sediments from a lead and zinc mining area using the BCR three-step extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring*, 3, 586-590.
18. Świetlik R., Trojanowska M. 2008. Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych. *Monitoring Środowiska Przyrodniczego*, 9, 29-36.
19. Templeton D.M, Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.G., Muntau H., van Leeuwen H.P., Lobinski R. 2000. Guidelines for terms related to speciation of trace elements. *Pure and Applied Chemistry*, 72, 1453-1470.
20. Tessier A., Campbell P.G.C, Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844-850.
21. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz.U. 2013 poz. 21).