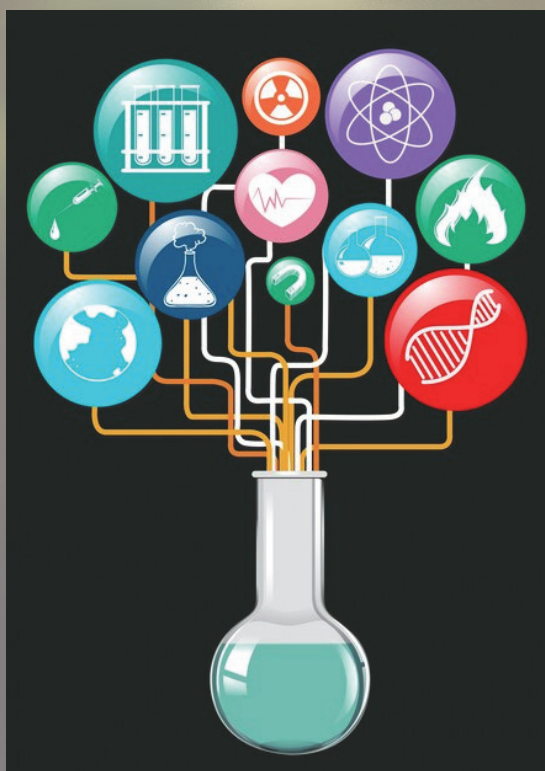


INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

**Czesława Rosik-Dulewska**

**Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna  
wybranych grup odpadów  
według stosowanych obecnie metodyk**



Zabrze 2023

**Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna  
wybranych grup odpadów  
według stosowanych obecnie metodyk**

**INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING  
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

**WORKS & STUDIES  
PRACE I STUDIA**

**No. 96**

**Editor-in-Chief  
Czesława Rosik-Dulewska**

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

**Czesława Rosik-Dulewska**

**Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna  
wybranych grup odpadów  
według stosowanych obecnie metodyk**

ZABRZE 2023 r.

Pracę opiniowali do druku:  
Prof. dr hab. Jerzy Siepak  
Prof. dr hab. Kazimierz Szymański

Redakcja WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA  
Archives of Environmental Protection  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska  
Polskiej Akademii Nauk  
Ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland  
Tel. : +48-32-271 64 81 Fax: +48-32-271 74 40  
e-mail: aep@ipispan.edu.pl

Redakcja i korekta: Jerzy Szdzuj

Fotografia na okładce: Designed by Freepik ([www.freepik.com](http://www.freepik.com))

© Copyright by Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy  
of Sciences, Zabrze, Poland 2023

PL ISSN 0208-4112  
ISBN 978-83-60877-27-2



**DOFINANSOWANO ZE ŚRODKÓW WOJEWÓDZKIEGO FUNDUSZU  
OCHRONY ŚRODOWISKA I GOSPODARKI WODNEJ W KATOWICACH**

Treści zawarte w publikacji nie stanowią oficjalnego stanowiska organów  
Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Katowicach.

Skład, druk i oprawa: Oficyna Drukarska – Jacek Chmielewski  
01-142 Warszawa, ul. Sokołowska 12A, tel. +48 22 632 83 52  
[info@oficyna-drukarska.pl](mailto:info@oficyna-drukarska.pl), [www.oficyna-drukarska.pl](http://www.oficyna-drukarska.pl)

## Podziękowanie

Badania, których wyniki przedstawiono w niniejszej monografii realizowane były w Uniwersytecie Opolskim, na Wydziale Przyrodniczo-Technicznym w Katedrze Ochrony Powierzchni Ziemi, której byłam Kierownikiem.

Badania statutowe pt. *Możliwości nieprzemysłowego wykorzystania odpadów z uwzględnieniem zasad obowiązujących w ochronie środowiska*, w tym zadanie *Formy wiązania metali w odpadach pochodzenia organicznego i mineralnego a zagrożenie dla środowiska wodno-glebowego – porównanie stosowanych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej* były wykonywane przez kilka lat w laboratoriach ww. Katedry.

Pani adiunkt dr Urszula Karwaczyńska, brała udział w badaniach, a przede wszystkim pełniła nadzór nad wykonaniem analiz chemicznych (w ramach badań statutowych), w których również brali udział magistranci będący na mojej specjalizacji *Gospodarka odpadami* (wymienieni są w spisie literatury – kolor niebieski). Dlatego też w tym miejscu pragnę serdecznie podziękować Pani dr Urszuli Karwaczyńskiej za ogromne zaangażowanie, na każdym etapie, w realizacji tych badań.

Dziękuję także za zaangażowanie w wykonywaniu analiz pracownikom inżynierjno-technicznym i osobom obsługującym aparaturę badawczą Katedry.

Dyskusje wyników badań odbywały się na nie tylko na spotkaniach sprawozdawczych ww. Katedry, ale i na prowadzonych przeze mnie seminariach studenckich stanowiąc ważny element edukacji.

## Spis treści

1. Wprowadzenie .....	23
2. Charakterystyka obiektów badań .....	33
3. Charakterystyka odpadów wybranych do badań .....	39
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	51
4. Cel prowadzonych badań .....	53
5. Metodyka badań .....	55
6. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Komposty z odpadów komunalnych uzyskane w technologii KKO .....	63
7. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Komposty z odpadów komunalnych uzyskane w technologii DANO ...	87
8. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Komunalne osady ściekowe (MOŚ Oława) .....	111
9. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Komunalne osady ściekowe (MOŚ Strzelce Opolskie) .....	135
10. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralnych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Popioły z węgla kamiennego .....	159
11. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralnych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Popioły z węgla brunatnego .....	183
12. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralnych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Popioły z biomasy .....	207
13. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralno-organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – granulaty popiołowo-osadowe (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe N39) .....	233
14. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralno-organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – granulaty popiołowo-osadowe (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe N43) .....	257
15. Podsumowanie całości badań .....	283
16. Literatura .....	295

## Spis tabel

Tabela 1. Typy analizy specjacyjnej .....	27
Tabela 2. Wymagania jakościowe dla PGE GiEK S.A. oddział ZEDO (Elektrownia Szczecin) .....	38
Tabela 3. Właściwości chemiczne kompostów uzyskanych z niesegregowanych odpadów komunalnych w wybranych latach (według technologii DANO) w Katowicach .....	42
Tabela 4. Zawartość wybranych pierwiastków śladowych w popiołach lotnych [mg/kg] .....	47
Tabela 5. Ilościowy stosunek zawartości poszczególnych składników w granulatach N39 – N 41 .....	49
Tabela 6. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera [mg/kg s. m] .....	74
Tabela 7. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w kompoście w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) .....	76
Tabela 8. Grupowanie połączeń sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej – Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera do schematu metody BCR .....	79
Tabela 9. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	79
Tabela 10. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	80
Tabela 11. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	80
Tabela 12. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	81
Tabela 13. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	82



Tabela 14. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera [mg/kg s.m.] .....	82
Tabela 15. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera [mg/kg s.m.] .....	99
Tabela 16. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji oznaczonych wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w kompoście w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [mg/kg s.m.] (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) .....	101
Tabela 17. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR .....	103
Tabela 18. Porównanie udziału procentowego miedzi w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	104
Tabela 19. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	104
Tabela 20. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	105
Tabela 21. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	106
Tabela 22. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	106
Tabela 23. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	107
Tabela 24. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera w osadzie ściekowym [mg/kg s.m.] .....	123
Tabela 25. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz metodyki z wodą królewską w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) .....	124
Tabela 26. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR .....	127

Tabela 27. Udział procentowy miedzi we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	128
Tabela 28. Udział procentowy cynku we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	128
Tabela 29. Udział procentowy kadmu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	129
Tabela 30. Udział procentowy niklu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	130
Tabela 31. Udział procentowy ołowiu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	130
Tabela 32. Udział procentowy chromu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	131
Tabela 33. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera w osadzie ściekowym [mg/kg s.m.] .....	147
Tabela 34. Całkowita zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera w porównaniu do metodyki z wodą królewską oraz wartości dopuszczalne wg Rozporządzeń (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765 i Dz. U. 2015 poz. 257) [mg/kg s.m.] .....	148
Tabela 35. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR .....	151
Tabela 36. Udział procentowy miedzi we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	151
Tabela 37. Udział procentowy cynku we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	152
Tabela 38. Udział procentowy kadmu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	153
Tabela 39. Udział procentowy niklu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	153
Tabela 40. Udział procentowy ołowiu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	154
Tabela 41. Udział procentowy chromu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera .....	154

Tabela 42. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera w popiołach z węgla kamiennego [mg/kg s.m.] .....	171
Tabela 43. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w popiołach z węgla brunatnego w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) .....	172
Tabela 44. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR .....	175
Tabela 45. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	175
Tabela 46. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	176
Tabela 47. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	177
Tabela 48. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	177
Tabela 49. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	178
Tabela 50. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	179
Tabela 51. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera w popiołach z węgla brunatnego [mg/kg s.m.] .....	194
Tabela 52. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w popiołach z węgla brunatnego w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) .....	196
Tabela 53. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR .....	199
Tabela 54. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	199

Tabela 55. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	200
Tabela 56. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	200
Tabela 57. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	201
Tabela 58. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	201
Tabela 59. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	202
Tabela 60. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera – popiołach z biomasy [mg/kg s.m.] .....	219
Tabela 61. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w popiołach z biomasy w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) .....	221
Tabela 62. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR .....	223
Tabela 63. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	224
Tabela 64. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	224
Tabela 65. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	225
Tabela 66. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	226
Tabela 67. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	226
Tabela 68. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	227
Tabela 69. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera – popiołach z biomasy [mg/kg s.m.] .....	244

Tabela 70. Całkowita zawartość mikroelementów jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w popiołach z biomasy w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) .....	246
Tabela 71. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR .....	249
Tabela 72. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	249
Tabela 73. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	250
Tabela 74. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	251
Tabela 75. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	251
Tabela 76. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	252
Tabela 77. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	253
Tabela 78. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera – granulaty N43 [mg/kg s.m.] .....	269
Tabela 79. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską oraz nadwyżki % w granulacie popiołowo-osadowym (N43) w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) .....	271
Tabela 80. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR .....	273
Tabela 81. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	274
Tabela 82. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	274
Tabela 83. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	275

Tabela 84. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	276
Tabela 85. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	276
Tabela 86. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) .....	277

## Spis rysunków

Rysunek A. Obszary badań w analizie specjacyjnej [Skalmowski, K. za Siepak 18] .....	25
Rysunek B. Schemat podziału form metali ciężkich według metodyki Tessiera ...	60
Rysunek 1. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO) .....	81
Rysunek 2. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg BCR w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO) .....	84
Rysunek 3. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO) .....	84
Rysunek 4. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg Tessieraw kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO) .....	85
Rysunek 5. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO) .....	85
Rysunek 6. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO) .....	85
Rysunek 7. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO) .....	86
Rysunek 8. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO) .....	86
Rysunek 9. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO) .....	108
Rysunek 10. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg BCR w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO) .....	108
Rysunek 11. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO) .....	109



Rysunek 12. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO) .....	109
Rysunek 13. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstena w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO) .....	109
Rysunek 14. Procentowy udział metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstena w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO) .....	110
Rysunek 15. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO) ....	110
Rysunek 16. Procentowy udział metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO) .....	110
Rysunek 17. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława) .....	132
Rysunek 18. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława) .....	132
Rysunek 19. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława) .....	133
Rysunek 20. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława) .....	133
Rysunek 21. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława) .....	133
Rysunek 22. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława) .....	134
Rysunek 23. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława) .....	134
Rysunek 24. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława) .....	134
Rysunek 25. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie) .....	156



Rysunek 26. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie) . . . .	156
Rysunek 27. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie) . . . . .	156
Rysunek 28. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie) . . . .	157
Rysunek 29. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie) . . . . .	157
Rysunek 30. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie) . . . . .	157
Rysunek 31. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie) . . . . .	158
Rysunek 32. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie) . . . . .	158
Rysunek 33. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z węgla kamiennego . . . . .	180
Rysunek 34. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z węgla kamiennego . . . . .	180
Rysunek 35. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla kamiennego . . . . .	181
Rysunek 36. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla kamiennego . . . . .	181
Rysunek 37. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z węgla kamiennego . . . . .	181
Rysunek 38. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z węgla kamiennego . . . . .	182
Rysunek 39. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla kamiennego . . . . .	182
Rysunek 40. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla kamiennego . . . . .	182

Rysunek 41. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z węgla brunatnego .....	203
Rysunek 42. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z węgla brunatnego .....	204
Rysunek 43. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla brunatnego .....	204
Rysunek 44. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla brunatnego .....	204
Rysunek 45. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z węgla brunatnego .....	205
Rysunek 46. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z węgla brunatnego .....	205
Rysunek 47. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla brunatnego .....	205
Rysunek 48. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla brunatnego .....	206
Rysunek 49. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z biomasy .....	228
Rysunek 50. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z biomasy .....	229
Rysunek 51. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z biomasy .....	229
Rysunek 52. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z biomasy .....	229
Rysunek 53. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z biomasy .....	230
Rysunek 54. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z biomasy .....	230
Rysunek 55. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z biomasy .....	230
Rysunek 56. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z biomasy .....	231

Rysunek 57. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 .....	254
Rysunek 58. Udział procentowy wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 .....	254
Rysunek 59. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 .....	255
Rysunek 60. Udział procentowy wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 .....	255
Rysunek 61. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstena w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 ...	255
Rysunek 62. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstena w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 .....	256
Rysunek 63. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 .....	253
Rysunek 64. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 .....	256
Rysunek 65. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w granulatach popiołowo-osadowych .....	278
Rysunek 66. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43 .....	279
Rysunek 67. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43 .....	279
Rysunek 68. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43 .....	279

Rysunek 69. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tressiera w modyfikacji Kerstena i Förstena w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43 . . . . .	280
Rysunek 70. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tressiera w modyfikacji Kerstena i Förstena w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43. . . . .	280
Rysunek 71. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43 . . . . .	280
Rysunek 72. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43. . . . .	281

# 1. Wprowadzenie

Możliwości oznaczania wielkości koncentracji poszczególnych form fizycznych bądź chemicznych pierwiastków w środowisku przyrodniczym lub różnego rodzaju materiałach, w tym w odpadach, umożliwiają bardziej precyzyjne określenie ich toksyczności, potencjalnej zdolności do migracji i kumulacji w środowisku oraz stopnia biodostępności i bioakumulacji w organizmach żywych.

Wcześniejsze badania wpływu metali na środowisko, które ukierunkowane były na ich zawartość całkowitą, ale nie dawały pełnego obrazu ich toksyczności. Oznaczenie całkowitej zawartości pierwiastków nie daje bowiem wystarczających informacji do określenia biodostępności, toksyczności, przemieszczania się, a nawet ich kumulacji w środowisku. Katastrofy ekologiczne zwróciły uwagę, że to forma występowania danego pierwiastka w środowisku znacząco wpływa na stopień jego toksyczności, i to właśnie forma metali ciężkich zwiększa lub zmniejsza ich zdolność do migracji w środowisku przyrodniczym, jak również wpływa na zdolność biokumulacji w organizmach żywych. Ze względu na zastosowanie różnych reagentów oraz stopnia ich stężenia, porównanie przedstawionych w pracy metodyk sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej pozwala na określenie przydatności poszczególnych metody, w ocenie konkretnych materiałów/odpadów, w aspekcie ochrony środowiska.

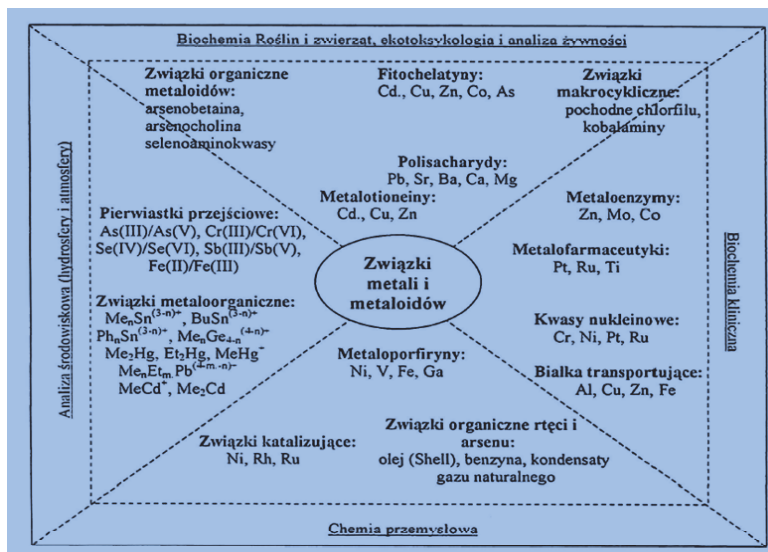
Pobieranie pierwiastków śladowych przez rośliny ma duże znaczenie w przypadkach ich niedoboru, jak i nadmiaru. Jest to szczególnie istotne przy zanieczyszczeniu gleb metalami o silnym oddziaływaniu toksycznym na organizmy zwierzęce. Od dawna stosowano roztwory kwasów, soli oraz związków kompleksujących do ekstrakcji rozpuszczalnych form metali, które nazywano niewłaściwie „przyswajalnymi dla roślin”. Do roztworów takich przechodzą zarówno pierwiastki występujące w wolnej fazie, jak i te zasorbowane przez mineralną i organiczną frakcję gleby. Najczęściej jednak w roztworach takich znajdują się pierwiastki w wodnej fazie gleb (roztwory glebowe). Zależność pomiędzy pobieraniem lub zawartością metali śladowych w roślinach, a ich frakcją rozpuszczalną w różnych roztworach była przedmiotem wieloletnich badań i nadal stanowi znaczący fragment różnych doświadczeń ukierunkowanych między innymi na ustalanie czynników siedliska wpływających na pokarmową jakość płodów rolnych. Nie uzyskano jednak dotychczas wyników w pełni zadowalających. Zależności takie (istotne statystycznie) wykazywano jedynie dla określonych roztworów i metali, a często tylko dla wybranych roślin i określonych gleb.

Opisane wcześniej w literaturze różne procedury ekstrakcji sekwencyjnej dotyczyły głównie grupowego przeprowadzenia składników badanego materiału do roztworu. Intensywny rozwój prac prowadzonych w ostatnich dekadach, w zakresie specjacji metali poprzez ekstrakcję sekwencyjną próbek środowiskowych, spowodował znaczne poszerzenie wiedzy w tym obszarze, nie tylko w zakresie definicji frakcji chemicznych metali w materiałach środowiskowych i odpadach, ale przede wszystkim dzięki objęciu większej liczby metali występujących na poziomie makro i mikro badaniami. To przełożyło się także na dokładność otrzymywanych wyników [9, 11, 15, 18]

Rozróżnianie poszczególnych form występowania pierwiastków, jakie umożliwia analiza sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, pozwala uzyskać dokładniejszą ocenę stanu ekosystemów, jak i zachodzących w nich procesów [1, 9, 12, 14, 16, 17, 19]. Trudności z jakimi mamy do czynienia w badaniach metodą analizy specjacyjnej, wynikają jednak z różnorodności procedur ekstrakcji sekwencyjnych, a w szczególności dotyczą indywidualnego wydzielania metali z konkretnych połączeń (frakcje) w analizowanych materiałach i oceny ich mobilności a tym samym zagrożeń dla środowiska. Analityka specjacyjna, jako metoda identyfikacji i oznaczenia ilościowego poszczególnych form danego pierwiastka, oprócz badań stanu środowiska, ma także coraz większe znaczenie w medycynie spełniając wyjątkową rolę między innymi w: oznaczaniu toksyczności i ekotoksyczności wybranych pierwiastków, badaniu cykliów biochemicznych wybranych związków chemicznych, kontroli procesów technologicznych i jakości produktów żywnościowych i farmaceutyków, a także w ocenie ryzyka zdrowotnego i w analityce klinicznej. Badania specjacji, które dotyczą głównie pierwiastków toksycznych np. Hg, As, Pb, Se, Cd, Sb są niezbędne m.in. w toksykologii, obiegu i przemianach pierwiastków w przyrodzie w cyklach biochemicznych [2].

Analiza specjacyjna to analiza ilościowa, która jak wspomniano, odgrywa istotną rolę w poznaniu procesów chemicznych i biochemicznych, które zachodzą w środowisku, a także umożliwia szacowanie zagrożenia dla zdrowia oraz środowiska. To wszystko jest możliwe przy zastosowaniu właściwych technik przygotowania próbek, bowiem kiedy w czasie badań próbka zostaje poddana niewłaściwym czynnościom, następuje utrata części niektórych cech fizycznych, jak również chemicznych ze względu na fakt, że każda oznaczana próbka ma inne właściwości biologiczne, chemiczne i toksykologiczne [3, 2, 4, 28].

Do błędów w wynikach analityki specjacyjnej najczęściej przyczyniają się: nieuwzględnienie parametrów fizycznych (np. temperatura, sposób suszenia, itp.), stan wyjściowy próbki badanego materiału, jak również warunki prowadzenia ekstrakcji sekwencyjnej (np. czas, temperatura, skład roztworu ługującego itp.). Błędy te mogą zafałszować wyniki, a tym samym informacje o rozkładzie metali pomiędzy badanymi frakcjami, gdyż jest oczywiste, że wyekstrahowanie niepełnej ilości pierwiastka w poprzedzającym etapie ekstrakcji, może wpłynąć na jego zwiększenie w następnej frakcji [28].



Rysunek A. Obszary badań w analizie specjacyjnej [Skalmowski, K za Siepak 18]

## Specjacja/analiza specjacyjna – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna

### Podstawowe pojęcia w analizie specjacyjnej

**Specjacja** – słowo zostało zapożyczone z nauk biologicznych, z łac. species znaczy gatunek. Specjacja chemiczna „pojawiła się” w literaturze w 1993 r. i była określana jako przemieszczanie i przekształcanie się form pierwiastka w środowisku. Termin też był określany jako „wyszczególnienie rodzaju wiązań w danym związku chemicznym oraz określenie stopnia utlenienia jonów metali”. Według Jamrógiewicza i Łukasiaka [5, 6] specjacja oznacza „proces identyfikacji różnych form chemicznych i fizycznych w jakich dany pierwiastek występuje w danej próbce”. Pisząc o specjacji Międzynarodowa Unia Chemii Czystej Stosowanej [7] mówi o procesie mającym dostarczyć dowodów na fakt istnienia postaci atomowych. Frakcjonowaniem – w ramach specjacji określa się grupy związków danego pierwiastka o określonych właściwościach [8].

### Rodzaje specjacji

Próbki przeznaczone do analizy specjacyjnej muszą przejść kilka etapów, ponieważ analiza specjacyjna i frakcjonowanie wymagają zastosowania takich technik, które w żaden sposób nie naruszają równowagi w roztworze. Metodyki przygotowania próbki do analizy specjacyjnej lub frakcjonowania są stosowane do wyodrębnienia grupowego lub indywidualnego przed etapem końcowym



analizy. Skład próbek środowiskowych dostarcza przede wszystkim informacji dla współczesnych technologii, w tym także technologii żywności.

**Specjacja szczegółowa** – określa chemiczną istotę badanych związków w badanym materiale. Np. w przypadku arsenu konieczna jest identyfikacja i oznaczenie zawartości wszystkich związków, które zawierają As, a mówiąc o specjacji Ca i Mg we krwi ważna jest znajomość całkowitej zawartości Ca i Mg oraz zawartości ich formy zjonizowanej.

**Specjacja grupowa** – dotyczy badania łącznej zawartości grupy związków o zbliżonych właściwościach, np. bioprzyswajalności. Specjacja ta określa np. zawartość: Cr (III) niezbędnego dla organizmu i Cr (VI) silnie toksycznego.

**Specjacja operacyjna** – to rodzaj frakcjonowania, dotyczący operacji analitycznej, która powoduje wydzielenie określonej grupy związków danego pierwiastka.

**Specjacja fizyczna** – wykorzystuje właściwości fizyczne, a jej istotą jest występowanie pierwiastka w postaci takich samych lub różnych związków.

Przykład: dany pierwiastek występuje w wodach w postaci rozpuszczonej lub w formie koloidu czy jest zaadsorbowany na trudno rozpuszczalnym osadzie.

**Specjacja chemiczna** – polega na oznaczaniu poszczególnych indywidualów chemicznych. Specjację tą dzielimy na:

- specjację przesiewową – poszukiwanie i oznaczanie określonego indywiduum chemicznego,
- specjację grupową – poszukiwanie i oznaczanie grup lub klas indywidualów chemicznych.

**Specjacja cytologiczna** – polega na oznaczaniu rozkładu danego pierwiastka w komórkach oprócz stwierdzenia jego obecności.

Typ specjacji dystrybucyjnej wiąże się głównie z próbkami biologicznymi w płynach fizjologicznych i w surowicy krwi.

Innym sposobem specjacji jest specjacja indywidualna, najtrudniejsza ze specjacji, ponieważ polega na identyfikacji i oznaczeniu w próbce wszystkich indywidualów chemicznych, zawierających w swoim składzie dany pierwiastek (zakres zastosowań to m.in: środowisko, jakość żywności, ekotoksykologia i inżynieria środowiska [1, 11, 15, 18, 19, 20]).

W tabeli 1 przedstawiono pięć typów analizy specjacyjnej [21, 22, 23] i ich przykładowe zastosowanie.

## Frakcjonowanie

Jedną z technik rozdzielania poszczególnych form metali jest **ekstrakcja sekwencyjna**. Polega ona na wielokrotnym ekstrahowaniu tej samej próbki analitu odpowiednimi ekstrahentami, której siła ługowania (zazwyczaj) zwiększa się w miarę krotności etapów.

Na podstawie oznaczonych metodą analizy specjacyjnej form pierwiastków, w połączeniu z nowoczesnymi metodami statystycznymi, można określić



Tabela 1. Typy analizy specjacyjnej [21, 22, 23]

TYP ANALIZY SPECJACYJNEJ	OBSZAR ZASTOSOWANIA	UWAGI	PRZYKŁADY
Specjacja fizyczna	<ul style="list-style-type: none"> <li>– analiza zanieczyszczeń środowiska: <ul style="list-style-type: none"> <li>– powietrze,</li> <li>– woda,</li> <li>– gleba.</li> </ul> </li> </ul>	Analiza ta jest ważna z punktu widzenia badań procesów chemicznych i biochemicznych zachodzących w elementach środowiska.	<ul style="list-style-type: none"> <li>– oznaczanie stężenia metali, w postaci frakcji rozpuszczonej oraz frakcji związanej z zawiesiną,</li> <li>– oznaczanie związków organicznych np. WWA, dioksyn, PCB, występujących w postaci gazowej oraz związanych z frakcją pyłów i aerozoli,</li> <li>– oznaczanie śladowych ilości metali występujących w różnych formach w glebach czy osadach dennych.</li> </ul>
Specjacja chemiczna:			
1. Specjacja przesiewowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>– analityka zanieczyszczeń środowiska,</li> <li>– analityka zanieczyszczeń żywności,</li> <li>– ekotoksykologia</li> </ul>	Jest to najprostszy przypadek analizy specjacyjnej, wtedy, kiedy dąży się do wykrycia jednego określonego analitu	<ul style="list-style-type: none"> <li>– oznaczanie tributylocyny w wodzie morskiej, osadach,</li> <li>– oznaczanie metylorteci w tkankach</li> </ul>
2. Specjacja grupowa	<ul style="list-style-type: none"> <li>– analityka zanieczyszczeń środowiska,</li> <li>– analityka zanieczyszczeń żywności,</li> <li>– ekotoksykologia</li> </ul>	Ta analiza służy określeniu poziomu stężenia danej grupy związków lub badanego pierwiastka, który występuje w próbce w różnych związkach i formach	<ul style="list-style-type: none"> <li>– oznaczanie związków Cr(VI),</li> <li>– oznaczanie BZT i ChZT w wodach i ściekach,</li> <li>– określenie zawartości materii organicznej w próbkach</li> </ul>
3. Specjacja dystrybucyjna	<ul style="list-style-type: none"> <li>– analityka zanieczyszczeń środowiska,</li> <li>– ekotoksykologia</li> </ul>	Ten typ specjacji związany jest z analizą próbek biologicznych	<ul style="list-style-type: none"> <li>– oznaczanie metali śladowych w surowicy krwi i krwinkach,</li> <li>– oznaczanie dioksyn w tkankach ryb,</li> <li>– oznaczanie metali ciężkich w częściach roślin</li> </ul>
4. Specjacja indywidualna	<ul style="list-style-type: none"> <li>– analityka zanieczyszczeń środowiska,</li> <li>– analityka zanieczyszczeń żywności,</li> <li>– ekotoksykologia</li> </ul>	Analiza najtrudniejsza do realizacji. Najważniejszą rolę odgrywają techniki frakcjonowania i separacji	<ul style="list-style-type: none"> <li>– identyfikacja i oznaczanie w próbce wszystkich indywidualów chemicznych, które zawierają w swoim składzie dany pierwiastek</li> </ul>

takie czynniki jak: biodostępność, kumulacja, toksyczność, rozpuszczalność czy sorpcja. Z tą metodą wiąże się wiele problemów m.in. nietrwałość i zmienność form w czasie przechowywania próbek badanego materiału [24, 27]. Analiza ta więc powinna być szybko przeprowadzana, w czasie jak najkrótszym od momentu pobrania próby [23, 25].

Frakcjonowanie to metoda rozróżniania występowania metali, która pozwala rozdzielić pierwiastki śladowe na formy chemiczne, które mogą być uwalniane do roztworu w różnych warunkach środowiskowych. Problemy pojawiają się w przypadku analizy specjacyjnej wód głębinowych ubogich w tlen o niskiej temperaturze i wyższym ciśnieniu [1, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 20, 26].

W badaniach specjacyjnych stosowanych do analizy metali ciężkich wykorzystywane są dwa rodzaje postępowania:

- **ekstrakcja jednorazowa**, za pomocą roztworu symulującego naturalne warunki przechodzenia składników gleb do wód,
- **ekstrakcja sekwencyjna**, polegająca na kolejnej ekstrakcji roztworami o wzrastającej aktywności [26].

**Ekstrakcja jednorazowa (pojedyncza)** została zaprojektowana do rozpuszczania fazy, w której zawartość metali jest skorelowana z ich przyswajalnością dla roślin. Stosowana w badaniach nad urodzajnością i jakością płodów rolnych służy do określania zarówno niedoboru jak i nadmiaru pierwiastków w glebie, w badaniach fizykochemicznych oraz w celach pomiarowych. Metoda ta pozwala na określenie fitotoksyczności i ekotoksyczności metali wtedy, gdy zbędne staje się badanie form metali. Stosowane kwasy to: HF, azotowy (V), chlorowodorowy i octowy. Kwas azotowy jest stosowany do ekstrakcji makro i mikroelementów, oprócz niego stosuje się często kwas solny [7].

**Ekstrakcja sekwencyjna** to metoda oparta na ekstrakcji form metali związanych z poszczególnymi składnikami prób. Kolejne ekstrakty zostają oddzielone od fazy stałej poprzez wirowanie, natomiast stałą pozostałość poddaje się kolejnym czynnościom. Podczas analizy sekwencyjnej stosuje się następujące mechanizmy fizykochemiczne: rozpuszczalność w wodzie, wymiana jonowa, utlenianie i redukcja. Analizy sekwencyjne są bardzo rozpowszechnione. Różnią się rodzajem wydzielanych frakcji, parametrami procesu a także jakością odzyskiwanej fazy stałej z kolejnych faz ekstrakcji. Najczęściej jest wyodrębnianych od 3 do 7 frakcji. Wady tej metody są następujące: długi czas ekstrakcji, trudność w interpretacji wyników, duża wrażliwość na jakiegokolwiek zmiany. Jednakże metoda ta pomimo wielu wad jest najbardziej dostępna [7].

## Odczynniki stosowane w ekstrakcji sekwencyjnej [27]

### 1. Frakcja rozpuszczalna w wodzie

Współczesne metody pozwalają również na wyekstrahowanie frakcji metali rozpuszczalnych w wodzie za pomocą wody destylowanej o pH 7. Na frakcję tę składają się metale najłatwiej dostępne dla środowiska przyrodniczego. Wyodręb-

nianie tej frakcji, przy użyciu wody destylowanej, stosowane jest bardzo rzadko, tj. tylko przy analizie bardzo zanieczyszczonych substancji. Użycie wody destylowanej wiąże się z problemem braku jej buforujących zdolności, w związku z tym ekstrakcja ta charakteryzuje się małą efektywnością [28, 29, 25].

## **2. Frakcja wymienna, niesorbowana**

W oznaczeniu tej frakcji wykorzystywane są zmiany między jonami w procesie adsorpcji (wiązania się cząsteczek, atomów lub jonów na powierzchni lub granicy faz fizycznych, powodujący lokalne zmiany stężenia) i desorpcji (proces odwrotny do sorpcji, polegający na uwalnianiu cząsteczek, atomów lub jonów z powierzchni lub z masy jednej ciągłej fazy fizycznej do drugiej). W tej frakcji są wykorzystywane: azotany, chlorki oraz octany.

## **3. Frakcja sorbowana**

Stosowana najczęściej do oznaczania metali ciężkich w glebie lub osadach ściekowych. Wykorzystywany w tej frakcji jest najczęściej kwas octowy (o stężeniu do 2,5%) oraz fluorki (tworzące kompleksy z metalami).

## **4. Frakcja metali współstrącanych z tlenkami Mn**

Ta frakcja możliwa jest do wyodrębnienia wtedy, kiedy jest możliwe zastosowanie odczynników redukujących tlenki Mn, jednocześnie nieredukujących tlenków Fe. Następuje to wtedy, kiedy zastosujemy hydroksyloaminę  $\text{NH}_2\text{OH}$  w kwasie azotowym (V), lub kwasie solnym. Bardzo często frakcja ta jest łączona z frakcją związaną z tlenkami Fe.

## **5. Frakcja metali współstrącanych w amorficznych tlenkach Fe**

Na tlenki żelaza w sposób selektywny działa 0,02 M roztwór szczawianu amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  o pH 3,0. Stosowanie szczawianów ogranicza możliwość stosowania metod instrumentalnych.

W ekstrakcji tej istotne są właściwości redukcyjne związane z czasem i temperaturą. Najlepszy jest chlorowodorek hydroksylaminy o temp. 50°C.

## **6. Frakcja związana z substancją organiczną**

Stosowane są tu roztwory silnych zasad, odczynniki działające utleniająco, powodujące: rozkład substancji organicznej, dyspersję koloidów organicznych, chelatowanie. Stosowanie odczynników mocnych doprowadza do utlenienia siarczków metali, a do ekstrakcji metali związanych z materią organiczną najczęściej stosowane są związki kompleksujące (np. EDTA).

## **7. Frakcje węglanowe**

Ilość metali związanych z frakcją węglanową opiera się na rozdzielaniu minerałów węglanowych. Roztwarzanie frakcji węglanowej zachodzi przy zastosowaniu kwasów o niewielkiej mocy i stężeniu np. 1M roztwór octanu sodu

NaOAc o pH 5,0. Do ekstrakcji frakcji węglanowej są używane kwasy mineralne, np. 0,1 M HCl oraz związki EDTA.

Frakcja ta najczęściej jest łączona z frakcją organiczną ekstrahowaną metodą utleniania.

### **8. Frakcja rezydualna**

Jest ostatnią frakcją w sekwencjonowaniu, w której używane są mocne kwasy: fluorowodorowy lub podchlorowy. Kwasy te są niebezpieczne w użyciu, kwas HF jest bardzo toksyczny, natomiast chlorowy (VII) jest wybuchowy. Istnieje również możliwość stapiania z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , jednak metoda ta jest mało skuteczna, ponieważ Na przyjmuje duże stężenia w badanym roztworze.

## **Najpopularniejsze metody chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej**

Metoda/badane frakcje metali

### **BCR**

- węglanowa • tlenkowa • organiczna i siarczkowa [30, 31].

### **Gatehouse**

- rozpuszczalna w wodzie • wymienna • tlenkowa • organiczna i siarczkowa • pozostałość [32].

### **Hirner**

- rozpuszczalna w wodzie • wymienna • organiczna rozpuszczalna • organiczna rozpuszczalna z udziałem kwasów humusowych, fulwenowych • wbudowana w matrycę mineralną (łatworozpuszczalna) • wbudowana w matrycę (trudno rozpuszczalna) • organiczna nierozpuszczalna [33].

### **Kersten i Försten**

- wymienna • węglanowa • tlenkowa Mn • tlenkowa Fe (bezpostaciowa) • siarczkowa i organiczna • pozostałość [34].

### **Miller i McFee**

- rozpuszczalna w wodzie • wymienna • organiczna • węglany, Fe – zokludowana • zokludowana w tlenkach Mn • zokludowana w krystalicznych tlenkach Fe • siarczkowa • pozostałość [35].

### **Psenner**

- rozpuszczalna w wodzie • organiczna i humusowa • humusowa • węglanowa, wodorotlenkowa • Fe i siarczkowa • kaolinitowa [36].

### **Shuman i Hargrove**

- wymienna • organiczna tlenki Mn • tlenki Fe (bezpostaciowe) • tlenki Fe (krystaliczne) • pozostałość [37].

### **Sposito**

- wymienna • zaadsorbowana • organiczna • węglanowa • siarczkowa • redukowalna • tlenkowa • pozostałość [38].

### **Tessier**

- wymienna • węglanowa • tlenkowa • organiczna • pozostałość [19, 39].

**Kalembkiewicz**

• rozpuszczalna w wodzie • wymienna • węglanowa • tlenkowa • organiczna • pozostałość [40, 41].

**Zeien i Brümmer**

• wymienna • tlenkowa Mn • organiczna • tlenkowa Fe (amorficzna) • tlenkowa Fe (krystaliczna) • pozostałość [42].

## **2. Charakterystyka obiektów badań**

### **Komunalna Oczyszczalnia Ścieków Śródmieście – Zabrze**

Oczyszczalnia Ścieków Śródmieście w Zabrzu o przepustowości 33 400 m<sup>3</sup>/d została oddana do eksploatacji w 1998 r. Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, wykorzystująca wielofazowy proces osadu czynnego do usuwania ze ścieków węgla organicznego, azotu i fosforu, co pozwalało utrzymywać bardzo wysoki stopień jakości ścieków oczyszczonych. Ścieki mechanicznie podczyszczone na kratkach i w piaskowniku są podawane przez pompownię główną do zhermetyzowanego osadnika wstępnego, gdzie następuje wytrącanie łatwoopadalnych zawiesin. Wstępna sedymentacja odciąża stopień biologiczny przez częściową redukcję ładunku zanieczyszczeń, a pracę poprawia proces fermentacji oraz umożliwia generację LKT potrzebnych w procesie denitryfikacji. W przypadku gdy jakość ścieków dopływających nie odpowiada zadany parametrom, istnieje możliwość przekierowania ich do zbiornika retencyjnego. Zawartość zbiornika odprowadzana jest sukcesywnie do części biologicznej oczyszczalni. Z osadnika wstępnego i zbiornika retencyjnego ścieki są pompowane przez pompownię II do dwóch bloków technologicznych – najpierw trafiają do komory defosfatacji, a następnie przepływają do komór denitryfikacji i nityfikacji. Osad recykulowany z osadników wtórnych kierowany jest do komór predenitryfikacji. W komorach defosfatacji i denitryfikacji ścieki są poddawane intensywnemu mieszaniu z wykorzystaniem mieszadeł wolnoobrotowych, natomiast w komorach nityfikacji napowietrzane są za pomocą sprężonego powietrza z wykorzystaniem rusztów napowietrzających. W celu uzyskania właściwego efektu usuwania azotu zastosowano recyrkulację wewnętrzną ścieków z komory nityfikacji do komór denitryfikacji. Biologiczny proces usuwania zanieczyszczeń w razie potrzeby jest wspomagany chemicznym strącaniem fosforu w postaci soli Ca i Mg. Ścieki z bloków technologicznych odpływają do osadników wtórnych, skąd po sklarowaniu kierowane są do odbiornika – rzeki Bytomki. Oczyszczone ścieki wykorzystywane są również do celów technologicznych i technicznych oczyszczalni (zasilanie wężła obróbki skratek i piasku, płukanie urządzeń do zagęszczania i odwadniania osadu). Mieszanina osadu surowego i nadmiernego doprowadzona jest do dwóch pracujących równolegle zamkniętych, podgrzewanych komór fermentacyjnych, gdzie ulega procesowi beztlenowego rozkładu. Czas fermentacji wynosi średnio około 30 dni. Produktem ubocznym

jest biogaz zawierający m.in. około 65 proc. metanu. Osad przefermentowany w komorach WKF I°, przelewa się grawitacyjnie do komór WKF II°, które służą do jego retencjonowania oraz odgazowania. Przefermentowany osad przy wspomaganii odpowiednim polimerem jest odwadniany na wirówkach dekantacyjnych, a następnie higienizowany wapnem.

## **Oczyszczalnia Ścieków Komunalnych w Strzelcach Opolskich**

Miejska oczyszczalnia ścieków w Strzelcach Opolskich składa się z dwóch zasadniczych części. Pierwsza służy do mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków, w którym po mechanicznym oczyszczeniu na kratkach, piaskowniku i tłuszczowniku, ścieki dopływają do części biologicznej gdzie poddawane są procesom defosfatacji i na przemian nityfikacji i denityfikacji, następnie sedymentacji. Oczyszczalnia dysponuje instalacją zagęszczania i odwadniania osadu na prasie filtracyjno-taśmowej. Do kondycjonowania osadu używano polimeru Optifloc SD-2065 (w ilości 5,1 l na 1 Mg osadu odwodnionego). Odwodniony osad poddany jest higienizacji w węźle wapnowania (wapno zadawane jest manualnie w ilości 0,035 Mg wapna palonego na 1 Mg osadu), po czym jest magazynowany do czasu jego ostatecznego unieszkodliwienia lub gospodarczego wykorzystania. Podstawowymi urządzeniami w zakresie realizacji procesu odwadniania osadów, oprócz pomp transportujących osad, wodę technologiczną i służących do przygotowania oraz dozowania flokulantów są: zespół wstępnego odwadniania o wydajności 80–100 m<sup>3</sup>/h oraz prasa filtracyjno-taśmowa o wydajności 7–10 m<sup>3</sup>/h [43].

## **Oczyszczalnia Ścieków Komunalnych w Olawie**

Jest to oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna, działająca w oparciu o technologii® osadu czynnego. W jej skład wchodził stacja zlewcza ścieków dowożonych, piaskowniki, sita obrotowe, komory osadu czynnego, stacja chemicznego strącania fosforu, osadniki wtórne, obiekty zagęszczania i odwadniania osadu. Osad nadmierny w ilości 1 883,6 Mg/r. (dane za 2019 rok) był poddawany autotermicznej tlenowej stabilizacji w wydzielonych dwóch reaktorach ATSO, po uprzednim zagęszczeniu na dwóch wirówkach pracujących w układzie 1+1. Ustabilizowany osad odwirowywano z dodatkiem flokulantu, po czym po zdezaktywowaniu odorów był transportowany przenośnikiem śrubowym na przyczepę (lub na inny środek transportu) i dalej wywożony do wydzielonego, zadaszonego magazynu na terenie oczyszczalni lub bezpośrednio do miejsca końcowego zagospodarowania. Wytworzona sucha masa osadów w ilości 441 Mg s.m./r. najczęściej była

wykorzystywana rolniczo do uprawy roślin nie przeznaczonych do spożycia i do produkcji pasz.

## **Kompostownia wg technologii KKO-100 w Zielonej Górze**

Została wybudowana w Zielonej Górze w oparciu o urządzenia krajowe. Kompostownia tego typu (przeciętnie o przepustowości 100 Mg/dobę) w czasie prowadzenia badań była przeznaczona do kompostowania nie w pełni segregowanych odpadów komunalnych. Dowożone odpady były zsypywane do otwartych betonowych komór kompostowych o pojemności czynnej 300 m<sup>3</sup> i poddawane procesowi kompostowania. Masa kompostowa w komorach była napowietrzana poprzez odsysanie ciepłych gazów z ich dna, a następnie schładzana w wymienniku ciepła i przetwarzana przez filtr dezodoracyjny. Odzyskane ciepło wykorzystano do ogrzewania świeżego powietrza kierowanego do suszenia przekompostowanej masy w zasobniach lub do ogrzewania budynku obróbki kompostu. W trakcie prowadzenia procesu (w czasie około 4 tygodni) odpady trzykrotnie przesypywano między zbiornikami tej samej komory. Po zakończeniu procesu masę kompostową kierowano na sito obrotowe, separator szkła, przesiewacz doczyszczający i oddzielnik elektromagnetyczny. Najdrobniejsza frakcja organiczna oczyszczona (ok. 45–50% ogólnej ilości) kierowana była do przetworzenia na pełnowartościowy kompost. Wydzielony i oczyszczony kompost przechodził na miejsce zapewniające miesięczne magazynowanie [44, 45].

## **Kompostownia wg technologii MUT DANO**

System DANO (Dania) stanowił znaczny postęp w metodzie kompostowania odpadów miejskich, co przejawiało się w zmechanizowaniu i skróceniu pierwszej fazy procesu, zwiększeniu wydajności i zredukowaniu emisji przykrych zapachów. W tym systemie rozdrabnianie, mieszanie i biologiczny rozkład odbywają się w obrotowej, zamkniętej komorze/biostabilizatorze. System ten jest oparty na patencie z 1923 r., który przechodził szereg ewolucji. Szybkość obrotowa bębna kształtuje się w przedziale 0,8–1,6 obr./min. Powietrze jest doprowadzane pod ciśnieniem za pomocą przewodów rozmieszczonych na stalowym płaszczu bębna i zakończonych zaworami wlotowymi. Proces technologiczny w tym systemie składa się z szeregu kolejno następujących po sobie faz.

Kompostownie według technologii typu DANO zalicza się do technologii komorowych, bez wstępnego mechanicznego rozdrabniania. Najważniejszym elementem technologicznym tego systemu jest biostabilizator. Ta zamknięta, dynamiczna metoda pozwala na spełnienie trzech kolejnych etapów



procesu, tj: homogenizację materiału wsadowego, selektywne samorozdrobienie masy odpadowej i zapoczątkowanie procesu biologicznego rozkładu substancji organicznych. System MUT (Austria) jest zmodyfikowaną wersją systemu DANO, w której powiększono biostabilizator z przerobu 50 t/dobę odpadów do 120 t/dobę oraz rozbudowano obróbkę końcową. Ze względu na wysokie walory eksploatacyjne znajduje ona szerokie zastosowanie w kompostowniach komunalnych o różnej wielkości (wydajności), w obiektach obsługujących miasta, a także większe regiony, ponieważ cechuje ją wysoka efektywność i możliwość pracy w różnych warunkach środowiskowych, przy różnym składzie i właściwościach technologicznych odpadów komunalnych (co oznacza, że jest to technologia przydatna również po wprowadzeniu całkowitej selekcji odpadów). Podstawowy element technologiczny systemu, jakim jest biostabilizator, dzięki swojej wielofunkcyjności umożliwia otrzymywanie kompostu, a stosunkowo niska energochłonność procesu, w porównaniu z systemami opartymi na wielostopniowym rozdrabnianiu młotkowym, pozwala na osiąganie większych efektów ekonomicznych i obniżenie kosztów przeróbki odpadów, możliwość pełnej hermetyzacji procesu w biostabilizatorze, co przy stosowaniu procesu kompostowania np. na obudowanej płycie fermentacyjnej ogranicza zasięg oddziaływania kompostowni na środowisko. Jest także możliwość wspólnego kompostowania odpadów stałych z osadami ściekowymi, a także innymi wybranymi odpadami przemysłowymi [45].

## **PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna SA**

### **Oddział Elektrownia Opole**

Trzecia co do wielkości elektrownia węglowa w Polsce (druga co do wielkości mocy zainstalowanej wśród elektrowni opalanych węglem kamiennym). Jest to kondensacyjna elektrownia ciepła, blokowa, z zamkniętym układem wody chłodzącej, wchodząca w skład holdingu PGE. Elektrownia zlokalizowana jest w Opolu, przy ujściu rzeki Mała Panew do Odry. Eksploatowane są 4 bloki energetyczne, uruchomione w latach 1993–1997, oraz 2 bloki wybudowane w latach 2014–2019, o łącznej mocy osiągalnej 3342 MW. Paliwem podstawowym jest węgiel kamienny, a wszystkie bloki posiadają instalację odsiarczania spalin. Zdolność produkcyjna elektrowni to 23,5 TWh rocznie. W 2010 oddano tu do użytku pierwszą w Polsce instalację odazotowania spalin zamontowaną na bloku nr 3. Dzięki uruchomieniu tej instalacji emisja tlenków azotu spadła do poziomu 180 mg/Nm<sup>3</sup> (przed uruchomieniem zawartość tlenków azotu w spalinach na bloku nr 3 wynosiła 482 mg/Nm<sup>3</sup>). Instalacja ma być montowana na pozostałych trzech jednostkach. Obecnie wszystkie bloki są wyposażone w instalacje redukcji związków azotu w spalinach. Stosowane są zarówno metody pierwotne (wszystkie bloki) jak i wtórne (bloki 1–4).

## **PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna S.A.**

### **Oddział Elektrownia Turów**

To czwarta co do wielkości w Polsce węglowa elektrownia ciepłna, kondensacyjna, blokowa z międzystopniowym przegrzewem pary i zamkniętym układem wody chłodzącej, opalana węglem brunatnym. Elektrownia została uruchomiona w sierpniu 1962 r. Elektrownia znajduje się w Bogatyni (powiat zgorzelecki) na styku granic Polski, Czech oraz Niemiec. Jej moc osiągalna wynosi 1498,8 MWe (bloki nr 1, 2, 3 – 235 MWe, nr 4, 5, 6 – 261 MWe, nowy blok 7 – 496 MWe). Roczna produkcja energii elektrycznej brutto to 13 144 008 MWh, przy zużyciu węgla brunatnego na jej produkcję i produkcję energii cieplnej na poziomie 11 991 500 ton. Elektrownia Turów pracuje nieprzerwanie od 1962 roku. W 2005 roku zakończono jej kompleksową modernizację, a był to jeden z największych procesów inwestycyjnych w Europie Środkowej dzięki czemu jest najnowocześniejszą w kraju elektrownią opalaną węglem brunatnym. Dysponuje 6 nowoczesnymi blokami z kotłami fluidalnymi, a blok 7 jest blokiem z kotłem pyłowym. Udział mocy w systemie energetycznym kraju wynosi 5% (2020 rok). Paliwo podstawowe – węgiel brunatny, dostarczany przenośnikami taśmowymi z Kopalni Węgla Brunatnego Turów. Jako paliwo uzupełniające stosuje się od 2009 roku biomasę [46].

## **PGE Elektrownia Szczecin Zespół Elektrowni**

### **Dolna Odra**

W 2012 roku oddano tu do eksploatacji największy kocioł do spalania biomasy w Polsce. Jest to kocioł fluidalny ze złożem stacjonarnym typu BFB opalany biomasą. W kotle spalana jest w 80% biomasa pochodzenia leśnego (gałęzie, zrębki drewniane i trociny), pozostałe 20% stanowi biomasa pochodzenia rolniczego, w tym np. brykiety ze słomy czy wierzba energetyczna. Roczne zużycie biomasy wynosi ok. 550 tys. ton (paliwo podstawowe zrębka pozyskana z lasów 561 500 t, zrębki wierzby energetycznej 122 100 t, pelety ze słomy 24 500 t). Paliwo pomocnicze stanowi bioester, spalany w dwóch palnikach pomocniczych gwarantujących pracę kotła z 50% wydajnością. Biomasa dostarczana może być transportem wodnym, drogowym, kolejowym co pozwala ograniczyć jego negatywny wpływ na środowisko i reagować na zmiany cen transportu. Blok jest w stanie wyprodukować 440 tys. MWh energii elektrycznej i 1,900 mln GJ ciepła w ciągu roku. Wg danych Elektrowni, dzięki zastąpieniu węgla biomasą, emisja siarki zmniejszyła się o 69%, natomiast pyłów – o 63%. Dodatkowo, ilość odpadów zmalała o 80%. Magazyn, instalacje podające i przygotowujące biomasę, urządzenia pomocnicze i infrastrukturę budowlaną wykonało kon-

sorcjum firm: BMH Technology Oy z Finlandii, Mostostal Zabrze Holding i Gliwickie Przedsiębiorstwo Budownictwa Przemysłowego, a kocioł wyprodukowała fińska firma Metso [76, 78],

Tabela 2. Wymagania jakościowe dla PGE GiEK S.A. oddział ZEDO  
(Elektrownia Szczecin)

Grupa biomasy	Rodzaj biomasy	Wymiar zewnętrzny biomasy [mm]	Wartość opałowa biomasy [GJ]	Średnia wartość opałowa biomasy [GJ]	Zawartość wilgoci [%]	Zawartość chloru [%]	Zawartość popiołu [%]
Biomasa leśna	Zrębka leśna	$L = 10 \div 63$	$8,2 \div 10,5$	9,35	$40 \div 50$	$\leq 0,008$	$\leq 1,5$
Biomasa pozaleśna	Pellet ze słomy	$L \leq 30$	$13,5 \div 16,7$	15,1	$5 \div 12$	$\leq 0,15$	$\leq 6,0$
	Biomasa z upraw energetycznych w postaci zrębków	$L = 10 \div 63$	$8,2 \div 10,5$	9,35	$40 \div 50$	$\leq 0,009$	$\leq 1,8$

[[http://www.elb2.pl/index.php?option=com\\_content&view=article&id=115&Itemid=1](http://www.elb2.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=115&Itemid=1)]

### 3. Charakterystyka odpadów wybranych do badań

#### Komunalne osady ściekowe

Ilość powstających komunalnych osadów ściekowych w Polsce, podobnie jak w pozostałych krajach Unii Europejskiej, zwiększa się corocznie, a jedną z przyczyn tej sytuacji jest zaostreżenie wymogów jakości oczyszczanych ścieków odprowadzanych do odbiorników (wody, gleby), a podejście do gospodarki osadowej od strony technologii mało- i bezodpadowych (GOZ) które jest teraz priorytetem przyczynia się do zmniejszenia zagrożenia dla środowiska. Skład chemiczny osadów ściekowych jest bardzo zmienny i zależy od wielu czynników m. in. od rodzaju oczyszczanych ścieków oraz stosowanych procesów ich oczyszczania, a niekontrolowany udział niewłaściwie podczyszczonych ścieków przemysłowych oraz ich charakter może mieć decydujący wpływ na jakość powstających osadów ściekowych [47, 48].

Wiadomym jest, iż osady ściekowe z oczyszczalni w małych miastach i ośrodkach wiejskich cechują się dobrymi właściwościami fizycznymi, a przede wszystkim chemicznymi, więc przyrodnicze ich zastosowanie jest bardziej bezpieczne niż osadów z dużych miast. Sposób wykorzystania osadów określany jest m.in. na podstawie ilości substancji organicznej w nich zawartej. Różnice w zawartości są bardzo duże, bowiem osady niestabilizowane zawierają od 75% do 85% substancji organicznej w przeliczeniu na suchą masę, natomiast osady ustabilizowane zawierają jej tylko 30% do 50% [49, 50, 45]. Ponadto o możliwości przyrodniczego wykorzystania osadów decyduje przede wszystkim odczyn, zawartość: lotnych kwasów tłuszczowych, składników nawozowych, zanieczyszczeń nieorganicznych (głównie metali ciężkich) oraz organicznych. Substancje nawozowe występują w osadach w różnych formach i ilościach. Największe znaczenie spośród nich mają: azot ogólny, który stanowi od 0,9 do 7,6% s.m. (przeciętnie 2,5%), fosfor ogólny od 0,6 do 9,2% s.m. (przeciętnie ok. 3%), potas od 0,1 do 0,6% s.m. (niższy w nawozach organicznych naturalnych), wapń (CaO) od 1 do 10% s.m. (zależy głównie od udziału i charakteru ścieków przemysłowych) oraz magnez od 0,1 do 1,8% s.m. [45]. Azot w osadach występuje w dużej ilości w postaci związków łatwo przyswajanych, które stanowią od 30 do 50% zawartości całkowitej tego składnika. Są to głównie połączenia amonowe. Pozostała część azotu zawarta jest w połączeniach organicznych. Zawartość makro- i mikropierwiastków w osadach jest wielkością bardzo zmienną. Osady ściekowe, spełniające normy bezpieczeństwa dla środowiska, są dobrym

zamiennikiem dla nawozów organiczno-mineralnych. Popularnie dotychczas stosowana gnojowica czy obornik pod względem zawartości azotu oraz fosforu wypadają znacznie gorzej, w porównaniu z osadami ściekowymi, co dodatkowo potwierdza stosowność użytkowania osadów ściekowych jako nawozu [49, 50]. Wysoka zawartość azotu, fosforu, magnezu w osadach ściekowych może dodatkowo wpływać na bilans składników pokarmowych roślin w układzie: gleba-roślina, przyczyniając się do pełnego, względnie częściowego zaspokojenia potrzeb nawozowych roślin na składniki pokarmowe, głównie azot i fosfor. Tak więc, ze względu na bogactwo substancji organicznych, nutrientów (N, P, K) i wielu mikroelementów osady ściekowe predysponowane są do przyrodniczego wykorzystania [51, 52, 45]. Są one bardzo efektywnie wykorzystywane do nawożenia upraw rolnych, w procesach rekultywacji zdegradowanych gruntów, a tym samym w kształtowaniu szaty roślinnej nieużytków [51, 52]. Jednak poza pożądanymi składnikami, istotnymi ze względu na przyrodnicze wykorzystanie, osady ściekowe zawierają zanieczyszczenia organiczne, m.in. PCDD/PCDF, WWA, ksenobiotyki, pozostałości z mas plastycznych i nieorganiczne, n.in. metale ciężkie, które w ilościach śladowych są niezbędne do życia roślin i zwierząt, ale w większych stężeniach są toksyczne i rakotwórcze, gdyż akumulują się w organizmach żywych [53] oraz biologiczne składniki patogenne, takie jak wirusy, bakterie, grzyby i pasożyty [54, 45]. Bardzo duże ryzyko skażenia gleb w wyniku stosowania osadów ściekowych (do celów nawozowych) związane jest przede wszystkim z zawartością kadmu, cynku, niklu i ołowiu [49], a biologiczne poprzez składniki patogenne, takie jak wirusy, bakterie, grzyby i pasożyty [55, 45]. Wykorzystując rolniczo osady ściekowe wprowadzamy do gleby najczęściej łatwo rozpuszczalne i przyswajalne formy pierwiastków śladowych. Wiadomo, że metale ciężkie zarówno stymulują jak i działają hamująco na procesy życiowe, ale w zależności od stężenia, stopnia utlenienia i łatwości tworzenia kompleksów mogą stać się elementem toksycznym dla wszystkich organizmów żywych [55]. Wpływ na dostępność metali ciężkich dla roślin ma wiele czynników. Liczy się nie tylko ich ilość w podłożu, ale także zawartość substancji organicznej, odczyn podłoża itp. Najbardziej mobilne w osadach i glebach są cynk i kadm, a najmniej ruchliwymi są nikiel, miedź i ołów [55].

Na przestrzeni ostatnich lat zauważyć można zawężenie tego problemu do metali, które w największym stopniu skażają środowisko i toksycznie oddziałują na procesy biochemiczne. Wymienia się w tej grupie głównie metale ciężkie, w tym głównie: kadm, miedź, ołów, cynk, nikiel, rtęć, arsen.

W osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowanej lub zasocjowanej na cząstkach resztek biologicznych. Mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi [56]. Znajomość mechanizmów immobilizacji chemicznych form pierwiastków daje możliwość zmniejszenia zagrożenia dla środowiska [59]. W odniesieniu do me-

tali obecnych w osadach ściekowych ważne są szczególnie te ich formy, które są zdolne do migracji w środowisku wodno-gruntowym, a przez to łatwiej pobierane przez rośliny i włączane w łańcuch troficzny. Wobec powyższego, celowe staje się oznaczanie nie tylko ogólnej zawartości metali, ale również ich poszczególnych form specyficznych, w tym form przyswajalnych. Oznaczanie poszczególnych form metali wymaga ich wydzielenia, co może być zrealizowane na drodze chemicznej ekstrakcji sekwencyjnej [57, 45].

## Komposty z odpadów komunalnych

Frakcja organiczna odpadów komunalnych może być przetwarzana w procesach beztlenowych, gdzie produktem rozkładu jest m.in. biogaz, ale inną, tańszą metodą jest kompostowanie. Udział frakcji organicznej w ogólnej masie odpadów komunalnych od 40 do ponad 60%, i jest uzależniony od pory roku i wielkości miasta, z którego pochodzi [58]. Kompostowanie, należy do klasycznych metod przeróbki odpadów i jest uzasadnione z punktu widzenia ochrony środowiska, ponieważ składniki organiczne mogą być ponownie wprowadzane do naturalnego obiegu materii. [60, 45, 61]. Właściwości chemiczne kompostu zależą od wielu czynników, w których głównym z nich jest surowiec użyty do biologicznego przetwarzania. Kompost może być wartościowym nawozem o ile spełni wymogi Ustawy o nawozach i nawożeniu oraz stosownego rozporządzenia – Rozporządzenie MRiRW (2008). Jest on bogatym źródłem materii organicznej, jednocześnie najtańszym źródłem do użyźniania gleby. Podstawowymi makroskładnikami w kompostach są azot, fosfor, potas, magnez i wapń. Wartość nawozową kompostów charakteryzuje się, podając ich całkowite zawartości w produkcie oraz udziały form rozpuszczalnych i dostępnych dla roślin [58, 62]. Jednym z czynników ograniczających (wg ww. ustawy) jego rolnicze wykorzystanie może być zbyt wysoka zawartość metali ciężkich, które to mogą stać się toksycznym zanieczyszczeniem, zbyt niska zawartość wybranych biogenów oraz stan sanitarny. Przekroczenie dopuszczalnych normowanych zawartości metali powoduje, że taki produkt tlenowego rozkładu nie jest uznawany jako nawóz organiczny, a jedynie za ustabilizowany odpad, Natomiast kompost jako wartościowy nawóz organiczny nie tylko dostarcza roślinom substancji odżywczych, ale i poprawia wiele parametrów fizycznych i chemicznych gleby takich jak: pojemność wodna i sorpcyjna oraz odczyn. To właśnie organiczny charakter kompostów powoduje stopniowe i długotrwałe uwalnianie się składników odżywczych. Jest to szczególnie istotne w przypadku gleb lekkich o słabej pojemności sorpcyjnej, gdzie przy nawożeniu nawozami mineralnymi składniki odżywcze są w krótkim czasie wymywane z gleby. Zdolność absorbowania metali z kompostu rośnie wraz z obniżeniem się odczynu, dlatego też wartość pH kompostu nie powinna być niższa niż 6,5. Ważne, że nie może on także zawierać innych zanieczyszczeń, jak np. tworzywa sztuczne, metale, szkło i ceramika [63, 64, 65, 66].

W tabeli 3 przedstawiono wybrane właściwości chemiczne kompostów uzyskanych z niesegregowanych odpadów komunalnych w wybranych latach (według technologii DANO) w Katowicach [45]

Tabela. 3. Właściwości chemiczne kompostów uzyskanych z niesegregowanych odpadów komunalnych w wybranych latach (według technologii DANO) w Katowicach

Wskaźnik	Lata				
	1992	1995	1996	1997	2000
Substancja organiczna [%]	48,4	37,6	36,9	33,1	38,9
N – ogólny [%]	0,6	0,9	2,1	0,7	0,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [%]	0,4	0,9	1,4	0,4	0,6
K <sub>2</sub> O [%]	0,2	–	0,6	0,4	0,2
C – organiczny [%]	15,0	15,5	11,2	17,3	18,0
Cu [mg/kg s.m.]	288,9	269,7	356,5	325,8	420,8
Zn [mg/kg s.m.]	2 258,8	2 048,0	1 017,0	2 726,3	1 981,1
Cd [mg/kg s.m.]	11,3	14,1	10,8	8,8	8,2
Pb [mg/kg s.m.]	830,0	472,0	1 57,6	583,5	439,2
Cr [mg/kg s.m.]	58,9	95,6	149,7	80,0	88,0
Ni [mg/kg s.m.]	50,1	40,0	54,0	43,3	40,9

## Popioły lotne

Popioły lotne stanowią materiał odpadowy, a po spełnieniu wymagań ustawy surowiec wtórny, powstający podczas spalania węgla. Ze względu na rodzaj spalane go węgla popioły lotne dzieli się analogicznie na popioły z węgla kamiennego (typ PK ) i popioły z węgla brunatnego (typ PB) [66].

W typowych paleniskach, w procesie technologicznym, spala się pył węglowy, którego części palne ulegają utlenieniu, natomiast części niepalne, stanowiące mieszaninę substancji mineralnych, pod wpływem wysokiej temperatury ulegają przemianom fazowym i chemicznym. Ponad 80% części niepalnych stanowią popioły lotne, opuszczające palenisko wraz z gazami spalinowymi, które gromadzone są w wyniku odpylania elektrostatycznego lub mechanicznego. Pozostała część popiołów pozostaje w komorze spalania, tworząc spieki zwane popiołami rusztowymi.

Rodzaj i właściwości popiołów lotnych zależą od szeregu czynników do których można zaliczyć: rodzaj spalane go węgla (kamienny, brunatny), stopień rozdrobnienia spalane go węgla w młynach przed spaleniem, rodzaj paleniska, temperatura spalania i warunki eksploatacyjne paleniska, sposób wychwytywania popiołów lotnych z gazów spalinowych oraz sposób odprowadzania popiołów lotnych i warunki ich przechowywania [67, 68]. Dlatego też właściwości fizyczne popiołów lotnych są bardzo zróżnicowane.



Skład granulometryczny popiołów może być zróżnicowany, co związane jest z zastosowaniem różnych komór paleniskowych. Stosując klasyfikację gleboznawczą, popioły lotne to głównie utwory piaszczyste i pyłowe, choć można również spotkać takie, które wykazują skład granulometryczny glin pylastych. Skład granulometryczny, a szczególnie znaczna zawartość cząstek pyłowych, stanowi korzystny czynnik z punktu widzenia zastosowania np. w procesie poprawy właściwości gleb lekkich i w rekultywacji [69, 70]. I tak np. popioły lotne z węgla brunatnego charakteryzują się większą ilością frakcji drobnych (średnia zawartość frakcji pyłowej ok. 80% i ilowej ok. 8%), w porównaniu do popiołów z węgla kamiennego (średnia zawartość frakcji pyłowej ok. 70% i ilowej ok. 5%) [71], a to właśnie udział frakcji pyłowej i ilastej w znacznym stopniu wpływa na własności filtracyjne popiołów, które mają znaczenie dla oceny ich potencjalnego wpływu na środowisko wodne [66].

Skład mineralogiczny jest uzależniony od składu fazowego mineralnej części spalanego węgla oraz sposobu jego spalania. Wśród minerałów ilastych w składzie fazowym węgla można wyróżnić jeszcze kaolinit, haloizyt, montmorillonit, illit, zeolity. Połączenia węglanowe to dolomit, ankeryt, syderyt, magnezyt, kalcyt, cerusyt, a siarczkowe to piryt, markasyt, melnikowit, arsenopiryt i chalkopiryt, galena, sfaleryt oraz milleryt. Wśród soli można wyróżnić chlorek sodu, potasu i magnezu, a także siarczan glinu, żelaza, wapnia, sodu i baru. Występują również połączenia żelazowe, takie jak: getyt, hematyt i magnetyt, a wśród fosforanów różne formy apatyty. Spotkać można także minerały ciężkie, jak cyrkon, turmalin, hornblenda, augit, biotyt, a także kwarc [67].

Głównymi związkami chemicznymi tworzącymi popioły lotne są tlenki:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ . Skład chemiczny popiołów zmienia się w zależności od ich rodzaju, ale także od wielkości cząstek. Generalnie mniejsze cząstki zawierają większą ilość  $\text{CaO}$ , alkali i  $\text{SO}_3$ , natomiast większe cząstki są bogatsze w  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W popiołach lotnych występują także, choć w znacznie mniejszych ilościach, takie tlenki jak:  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{BaO}$  i  $\text{SrO}$ . Ich ilość nie przekracza na ogół odpowiednio: 3; 3,5; 1; 1 i 0,5% mas [67].

Podczas spalania węgla zachodzi utlenianie C i N, których ilość w popiołach lotnych drastycznie spada [72]. Udział fazy rozpuszczalnej w masie popiołów lotnych jest bardzo niewielki (0,2–5%) [73]. Do ważniejszych składników należą tutaj:  $\text{CaO}$  (0,18–0,31)/0,25%,  $\text{MgO}$  (0,09–0,097)/0,35%,  $\text{K}_2\text{O}$  (0,012–0,048)/0,30%,  $\text{Na}_2\text{O}$  (0,09–0,23)/0,18%. W składzie wyciągu wodnego wśród soli przeważa siarczan wapnia oraz kwaśne węglany wapnia i magnezu [60].

Pierwiastki takie jak sód i potas w cząstkach popiołów lotnych są związane z chlorkami i siarczanami, przy czym ilość potasu jest przeważnie większa niż sodu. Glin w popiołach lotnych jest najczęściej związany z nierozpuszczalną strukturą glinokrzemianów, co znacznie ogranicza jego biologiczną aktywność, z kolei zawartość tlenków żelaza w sferach cząstek popiołów wpływa na ich kolor. Potas jest zlokalizowany głównie w wewnętrznej macierzy fazy szklistej,



natomiast magnez występuje głównie w części zewnętrznej. W czasie spalania w wysokiej temperaturze węgla znaczna część nieorganicznych związków odparowuje w chłodniejszych częściach instalacji i ulega kondensacji na cząsteczkach popiołów lotnych [72].

Popioły lotne to bardzo różnorodny materiał, zarówno pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami, jak również wewnątrz nich. Faza szklista może absorbować różne elementy w różnych stężeniach i formach, w tym tworząc powłoki wapnia i siarczanów, jak również elementy połączone bezpośrednio z fazą stałą. Ilość metali i metaloidów, w tym Cd, As, Se, Pb, Ni, Cu, Cr, Co, Mo, Be w postaci węglanów, tlenków, wodorotlenków i siarczanów może występować w niższych ale wciąż znaczących stężeniach, a wymywalność jest ściśle związana z fazą z jaką są związane, jak również zależy od środowiska ługowania.

Elementy związane z łatwo rozpuszczalną fazą są wymywane w znacznie większych ilościach poprzez procesy wpływające na stopień wypłukiwania elementów i rozpad większych tworów przestrzennych, jak również z sorpcją, reakcjami hydrolizy i redox.

Ilość pierwiastków śladowych uwalnianych do roztworu, a także tempo ich uwalniania zależy m.in. od całkowitego stężenia w fazie stałej, oraz rozkładu tych pierwiastków w cząsteczkach popiołu [23]. Pierwiastki, takie jak: As, Mo, Se, Cd i Zn obecne, przede wszystkim na powierzchni cząsteczek, [74] w środowisku alkalicznym początkowo rozpuszczają się szybko, ale później ze wzrostem odczynu i stężeniem pierwiastków, mogą ponownie przechodzić w fazę stałą, bardziej stabilną. Reaktywne pierwiastki śladowe wykazujące wzrost stężenia wraz z ługowaniem mogą także wytrącać się tworząc fazę węglanową. Roztwory wodne z popiołów lotnych zawierają głównie jony Ca i S, oraz w mniejszej ilości Al, Cl, Fe, K, Mg, Na i Si. Wykryto również pierwiastki śladowe, takie jak As, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Hg, I, Li, Mn Mo, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, U, V i Zn [73, 77, 78].

Uruchomienie pierwiastków śladowych jest bardzo powolnym procesem, a równowaga między fazą stałą i ciekłą może nie zostać osiągnięta nawet po długim czasie ługowania. Zanieczyszczone odcieki ze składowisk popiołów lotnych mogą stanowić największy problem toksyczności dla środowiska wodnego. Początkowo w wodzie i słabych kwasach rozpuszczają się nietoksyczne rozpuszczalne pierwiastki. Usunięcie pierwiastków śladowych z popiołów lotnych przez wody gruntowe i podziemne jest zaś procesem długoterminowym, co związane jest z powolną mobilnością pierwiastków związanych z fazą szklistą, magnetytem czy z innymi minerałami.

Jedną z wielu możliwości zagospodarowania popiołów lotnych ze spalania węgla jest ich coraz szersze wykorzystanie w gospodarce [69, 100, 101] jako surowca m.in. do produkcji spoiw beczementowych, budowy dróg, produkcji klinkieru portlandzkiego, podsadzki samozestalającej w górnictwie, wytwarzania zestalonych zaczynów popiołów w technologii stabilizacji gruntów, nasypów, zwałowisk, dróg lokalnych i innych, jako dodatku aktywnego

do cementu oraz w rolnictwie do poprawy właściwości fizycznych i chemicznych gleb [75, 76, 77, 78].

## Popiół lotny ze spalania biomasy

Instalacja podawania biomasy daje możliwość mieszania przeróżnych rodzajów biomasy w proporcjach wymaganych dla prowadzenia prawidłowego procesu spalania.

Biomasa jest paliwem o bardzo zróżnicowanych właściwościach fizyko-chemicznych, co przekłada się na trudności technologiczne w procesie jej spalania. W przypadku popiołu z biomasy większa jest m.in. zawartość  $\text{CaO}$  oraz  $\text{K}_2\text{O}$ , natomiast znacznie mniejsza  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Niższa wartość opałowa biomasy w stosunku do węgla jest spowodowana wysoką jej wilgotnością, która wpływa negatywnie na efektywność procesu spalania. Biomasa w stosunku do węgla zawiera również średnio ok. czterokrotnie więcej tlenu oraz dwukrotnie mniej węgla. Natomiast popiół posiada większe zawartości części lotnych (2,5-krotnie wyższe niż w węglu kamiennym) oraz wysoką reaktywność [79, 80, 81]. Popiół z biomasy jest także odpadem/produktem wtórnym, nieorganiczną pozostałością powstałą podczas przetwarzania biomasy na energię cieplną i elektryczną zawierającą cenne makro- i mikroelementy. Zawartość popiołu w biomasie jest znacznie mniejsza od zawartości popiołu w większości węgla, a skład chemiczny i mineralny popiołów jest znacząco różny. Popiół pochodzący z biopaliw stałych zawiera duże ilości składników alkalicznych, przede wszystkim soli sodu i potasu. Związki te powodują znaczne obniżenie temperatury topnienia popiołu. Popioły ze spalania biomasy cechują się niższymi temperaturami mięknięcia (zwykle od 750 do 1000°C), podczas gdy dla popiołów z większości węgla wynosi około 1000°C i więcej. Według wielu autorów właściwości popiołu drzewnego zależą od następujących czynników: rodzaj rośliny i jej części (kora, drewno, liście), rodzaj drewna, rodzaj gleby, warunków klimatycznych, temperatury spalania, sposobu gromadzenia i przechowywania [82, 83, 84], a ze względu na dużą ilość czynników mających wpływ na właściwości popiołu, jego skład może być bardzo zróżnicowany [85].

Produktami termicznego przekształcania biomasy są/mogą być także lotne związki organiczne (LZO), jak również mające charakter muta-, i kancerogeny wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Zanieczyszczenia powstające w procesie energetycznego przekształcania biomasy to także  $\text{NO}_x$  oraz pył, a zwłaszcza jego frakcje PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub> i docierająca nawet do pęcherzyków płucnych – PM<sub>1</sub>. Warunki w jakich przeprowadza się proces spalania decydują o emisji mikrocząstek. Pyły te zawierają metale ciężkie, jak również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), dioksyny i furany (PCDDs i PCDFs) [52]. Emisja  $\text{NO}_x$  z procesów termicznego przekształcania biomasy zależy od parametrów procesu spalania, budowy kotła oraz proporcji powietrza

pierwotnego do wtórnego w kotle. Zawartość  $\text{SiO}_2$  w popiołach jest uzależniona od rodzaju biomasy, i tak np. w przypadku spalanej biomasy z wierzby zawartość ditlenku siarki jest niższa w porównaniu do popiołów pochodzących ze spalania węgla, natomiast w przypadku spalania biomasy ze słomy czy pszenicy zawartość ditlenku siarki jest większa w porównaniu do popiołów z węgla. Również popioły ze spalania biomasy w porównaniu do popiołów ze spalania węgla nie wykazują właściwości pucolanowych [79].

Różnice pomiędzy popiołami lotnymi pochodzącymi ze spalania biomasy a spalania węgla to także wyższa zawartość części lotnych w przypadku biomasy, mniejsza gęstość objętościowa, mniejsze stężenie pierwiastków promieniotwórczych oraz mniejsze uziarnienie [86, 87].

Odczyn popiołów zarówno ze spalania biomasy, jak i ze spalania węgla jest alkaliczny. Wartości pH popiołów z biomasy są wyższe (w zależności od rodzaju spalanej biomasy) w porównaniu do popiołów z węgla i wahają się od 9,3 (w przypadku popiołów z ziarna owsa) do 13,9 (dla popiołów z drewna dębowego) [79]. W przypadku popiołów ze spalania wyłącznie drewna wartości pH są w granicach 8–13 [88]. Wg badań Ciesielczuka i wsp. [89] średnia wartość pH dla popiołów ze spalania drewna wynosi 11. Alkaliczny odczyn popiołów może być czynnikiem decydującym o ich rolniczym zastosowaniu, głównie jako nawozu mineralnego, również z powodu zwiększonej zawartości wapnia, magnezu oraz potasu w stosunku do popiołów z węgla [79].

## Granulowane mieszanki osadowo-popiołowe – komponenty

Do wytworzenia mieszanek osadowo-popiołowych wykorzystano komunalne osady ściekowe i popioły pochodzące ze spalania węgla kamiennego i brunatnego [90].

**Właściwości chemiczno-biologiczne osadów ściekowych.** Osady ściekowe z komunalnej Oczyszczalni Ścieków „Śródmieście” w Zabrzu (technologia oczyszczania została omówiona wcześniej) były zasobne w substancję organiczną. Jej zawartość wynosiła 58% s.m. Zawartość azotu i fosforu w badanym osadzie wynosiła odpowiednio 3,6% s.m i 2,9% s.m. Zawartość potasu, co jest charakterystyczne dla komunalnych osadów ściekowych, była niska i wynosiła 0,2% s.m.. Omawiane osady ściekowe charakteryzowały się wysoką zawartością wody na poziomie 86%, co z punktu widzenia ich dalszej przeróbki w procesach kompaktowania z popiołami lotnymi jest bardzo istotna. Zawartość metali ciężkich, z wyjątkiem cynku, była na poziomie umożliwiającym ich rolnicze zagospodarowanie [90].

**Popiół lotny z węgla brunatnego z Elektrowni Bełchatów,** zgodnie z klasyfikacją przyjętą jeszcze w normie branżowej BN-79/6722-09, jest popiołem krzemianowo-wapniowym. Podstawowymi składnikami tego typu popiołów są glinokrzemiany. Zawarte w nich składniki (np. kwarc,  $\text{CaO}$ , gliniany wapniowe, anhydryt) są reaktywne i nadają popiołom właściwości wiążące [90].

**Popioły lotne z węgla kamiennego z Elektrowni Łaziska** należą do popiołów krzemianowych. Mimo, iż uzyskano je z dwóch różnych systemów kotłowych (odpowiednio z kotłów pyłowych i fluidalnych), nie wykazywały one zasadniczych różnic w składzie tlenkowym, jedynie popiół z kotłów fluidalnych zawierał nieco więcej związków wapnia ( $\text{CaO}$ ) i siarki ( $\text{SO}_3$ ). Zawartość popiołu z kotłów jest na poziomie zawartości popiołu w popiele z kotłów pyłowych fluidalnych (tylko w kotłach fluidalnych starego typu znacznie niższa, niż w kotłach pyłowych) [90].

Tabela 4. Zawartość [mg/kg] wybranych pierwiastków śladowych w popiołach lotnych [90]

Lp.	Metal	Popiół Łaziska	Popiół Bełchatów
1	Cu	78	96
2	Zn	208	125
3	Cd	<2	<2
4	Ni	107	48
5	Pb	151	113
6	Cr	163	126
7	Mn	417	147

Zawartość pierwiastków śladowych (z wyjątkiem miedzi i Cd) była wyższa w popiele z Łazisk (kocioł pyłowy) niż w popiele z Bełchatowa (kocioł pyłowy przepływowy) (tabela 4). Biorąc pod uwagę główne przeznaczenie badanych popiołów lotnych, jakim jest zestalanie komunalnych osadów ściekowych stwierdzono, że najkorzystniejsze właściwości wykazuje popiół lotny z węgla brunatnego pozyskany w Elektrowni Bełchatów, ale jednocześnie popiół ten charakteryzował się najmniej rozwiniętą powierzchnią właściwą, która w procesach wiązania spoiw mineralnych odgrywa dużą rolę [90].

## Granulowane mieszanki osadowo-popiołowe

Coraz większą uwagę zwraca się na możliwość wykorzystania procesu granulowania w przygotowaniu różnych rodzajów odpadów, poprzedzającym ich przyrodnicze wykorzystanie. Do najistotniejszych zalet granulacji można zaliczyć: wyeliminowanie w dużym stopniu pylenia, uniknięcie kłopotliwego zbrylania się mieszanek osadowo-popiołowych i korzystniejsze warunki przy stosowaniu mieszanek zgranulowanych, np. do nawożenia.

Prace eksperymentalne oparte były na granulatach popiołowo-osadowych powstałych z połączenia osadów ściekowych z Komunalnej Oczyszczalni Ścieków w Zabrze i popiołów lotnych węgla brunatnego z Elektrowni Bełchatów oraz węgla kamiennego z Elektrowni Łaziska. W celu uzyskania trwałych struk-

tur, granulowane materiały mieszane były ze spoiwem w postaci wapna hydratyzowanego, a zachodzące reakcje chemiczne powodowały ich zestalanie.

W opracowywanych technologiach i recepturach wytwarzania nawozów osadowo-popiołowych stosowane są różne mineralne dodatki wiążące i aktywujące proces wiązania, jak również uzupełniające podstawowe składniki nawozowe [90, 91].

W omawianych badaniach zastosowano przefermentowane, odwodnione i higienizowane komunalne osady ściekowe (próbki pobierano bezpośrednio z prasy taśmowej, a reprezentatywną próbkę komunalnych osadów ściekowych pobrano zgodnie z [91] oraz popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego i zamiennie wapno hydratyzowane, mielony dolomit i kamień wapienny. Założeniem przy wyborze popiołów lotnych do badań były dobre właściwości chemicznych, w tym dobre właściwości wiążące/zestalające. Popioły lotne z węgla brunatnego pozyskano ze spalania węgla w kotłach pyłowych, przepływowych w Elektrowni Bełchatów, natomiast popioły lotne z węgla kamiennego ze spalania w kotłach pyłowych Elektrowni Łaziska. Wymienione popioły lotne nie zawierały produktów odsiarczania spalin.

Komunalne osady ściekowe w mieszankach z popiołem poddawanych granulacji pełnią rolę podstawowego składnika o właściwościach nawozowych i glebotwórczych. Popioły lotne są zarówno źródłem makro jak i mikroelementów oraz pełnią funkcję materiału sanitującego osad ściekowy, regulującego odczyn i spajającego/zestalającego jego składniki.

Uzyskanie produktu (nawozu) o odpowiednich parametrach fizyczno-mechanicznych, chemicznych i biologicznych jest wypadkową proporcji, składu i właściwości składników poddawanych granulacji oraz odpowiedniej techniki i metody granulacji. Zestalenie mieszanki poddawanej granulacji jest konsekwencją szeregu procesów fizycznych i reakcji chemicznych zachodzących podczas procesu granulacji [90, 92].

W opublikowanych pracach na temat granulatów osadowo-popiołowych długo nie było wielu informacji o badaniach potencjalnego ich oddziaływania na środowisko, w oparciu o stosowane powszechnie metody laboratoryjne dla odpadów wprowadzanych do środowiska tj. podatność na wymywanie składników (testy wymywania w statycznych i dynamicznych warunkach kontaktu faza stała i roztwór) oraz określenie biodostępności metali w oparciu o sekwencyjną ekstrakcję chemiczną, na co wskazują liczne prace [90, 92]. Odnośnie innych badań nad wymywaniem składników prowadzonych w oparciu o metodę batch, autorzy w wielu pracach wskazują, że ekstrakty uzyskane z wymywania granulatów i stabilizatów na bazie komunalnych osadów ściekowych i popiołów lotnych z węgla kamiennego cechują się wielokrotnie niższymi wskaźnikami zanieczyszczeń niż ekstrakty otrzymane z wymywania samych osadów ściekowych [90, 93].

Ilościowy stosunek zawartość poszczególnych składników granulatów przedstawiono w tabeli 5. Granulaty N39 zawierają w swoim składzie popioły lotne z Elektrowni Bełchatów, natomiast N43 popioły z Elektrowni Łaziska.



Tabela 5. Ilościowy stosunek zawartości poszczególnych składników w granulatach N39–N41 [90, 92, 95]

Próba Składniki %	N39	N43
Osad ściekowy	80 (26,7%)	80 (52,4%)
Popiół Bełchatów	20	–
Popiół Łaziska	–	20
Wapno hydratyzowane	5	5

Granulaty N39 i N43 są barwy ciemnoszarej, charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, różnym stopniem uziarnienia, od 1 do 4 cm (Zdjęcia 1, 2).



Zdjęcie 1. Mieszanka popiołowo-osadowa N39



Zdjęcie 2. Mieszanka popiołowo-osadowa N43

Mieszanki popiołowo osadowe poddane procesowi granulacji cechują się bardzo dobrymi właściwościami zarówno chemicznymi jak i fizycznymi, w porównaniu do odpadów, z których zostały wytworzone. Poza tym, granulaty cechują się dobrymi właściwościami nawozowymi dzięki zawartości znacznej ilości materii organicznej i związków wapnia wpływających na odczyn gleby. Poszerza to w znacznym stopniu możliwości ich zagospodarowania, umożliwia łatwiejszy i bezpieczniejszy transport, szczególnie z uwagi na brak pylenia. Możliwości przyrodniczego wykorzystania granulatów najczęściej ograniczone są jedynie ze względu na zawartość w nich sporej ilości metali ciężkich, które pierwotnie skumulowane były w osadach ściekowych. Spełniające normy granulaty wykorzystywać można do rekultywacji gruntów zdegradowanych, a także polepszania właściwości gleb ubogich w próchnicę [45, 90].

# **CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA**



## **4. Cel prowadzonych badań**

Celem badań było wykorzystanie sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, aby określić powiązania (a tym samym zagrożenia dla środowiska) w jakich występują metale ciężkie takie jak: kadm, chrom, miedź, mangan, nikiel, ołów, cynk w organicznych i mineralnych materiałach odpadowych, takich jak: komunalne osady ściekowe otrzymywane w wyniku oczyszczania ścieków komunalnych, komposty z niesegregowanych lub częściowo segregowanych odpadów komunalnych, popiół lotny z węgla kamiennego, brunatnego i biomasy oraz granulaty popiołowo-osadowe.

Drugim ważnym celem badań było porównanie wyników zawartości ww. metali ciężkich, przy zastosowaniu wybranych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, to jest: 5-stopniowej wg Tessiera, Tessiera w mod. Kerstena i Förstnera, wg BCR i Brünera [30, 34, 39, 42].

## 5. Metodyka badań

Do badań zaprezentowanych w niniejszym opracowaniu wykorzystano, nie tylko zróżnicowane materiały, ale i metody sekwencyjnej ekstrakcji, a mianowicie:

- czterofrakcyjną wg BCR [30],
- pięciofrakcyjną wg Tessiera [39],
- sześćiofrakcyjną wg Kerstena i Förstnera [34],
- siedmiofrakcyjną metoda Brümmera [42].

Zakres badań obejmował oznaczenie całkowitej zawartości każdego z ośmiu metali ciężkich (kadm, chrom, miedź, cynk, mangan, nikiel, ołów i żelazo). Metale ciężkie mogą stać się czynnikami toksycznymi dla wszystkich żywych organizmów, i zależy od ich stężenia, stopnia utlenienia i łatwości tworzenia związków kompleksowych.

Całkowita zawartość danego metalu jest tylko częściową informacją. Ważnym kryterium oceny analizowanych odpadów przy ich przyrodniczym (głównie rolniczym) wykorzystaniu, jest określenie zarówno ilościowe, jak i jakościowe metali ciężkich. Taki bowiem obraz daje nam dopiero możliwość prognozowania zmian, mogących wystąpić w środowisku glebowym i wodnym przy wykorzystaniu kompostów jako nawozów [Rosik-Dulewska 2015]. Zawartość ogólna metali nie pozwala zatem w jednoznaczny sposób określić ich biodostępności. Zastosowanie analizy specjacyjnej umożliwia prawidłową ocenę przyswajalności, rozpoznając przy tym grupy związków, z którym metal jest najsilniej powiązany.

Porównano także całkowitą zawartość metali wykonaną: a) z kwasem fluorowodorowym i b) z wodą królewską wg Ostrowskiej [94] z całkowitą zawartością metali obliczona jako suma frakcji I÷V.

Analizy wykonywano w trzech powtórzeniach, następnie obliczano średnią oraz średnie odchylenie standardowe.

Zawartości metali we wszystkich otrzymanych wyciągach oznaczano za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) na spektrometrze absorpcji atomowej ICE 3000 Thermo Scientific.

### **Całkowita zawartość metali według metody z kwasem fluorowodorowym**

Wykorzystując metodykę z kwasem fluorowodorowym oznaczono całkowite zawartości następujących metali ciężkich: Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr.

### Przebieg analizy

Wyprażone próbki popiołu ( $A = 1,002$  g,  $B = 1,185$  g,  $C = 1,000$  g) przeniesiono do parowniczek platynowych, dodano po  $1\text{ cm}^3$  stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oraz  $20\text{ cm}^3$  HF i ogrzewano do pojawienia się białych par  $\text{SO}_3$ . Po ostudzeniu ponownie dodano  $15\text{ cm}^3$  HF, odparowano do sucha i ogrzewano do czasu całkowitego zaniku białych par  $\text{SO}_3$ , następnie dodano  $10\text{ cm}^3$  roztworu HCl oraz  $10\text{ cm}^3$  wody destylowanej i ogrzewano w celu rozpuszczenia suchej pozostałości. Otrzymany roztwór przesączono na gorąco do kolby miarowej o pojemności  $100\text{ cm}^3$ , a po ostygnięciu uzupełniono do kreski 1% roztworem HCl. Równolegle przygotowano próbę kontrolną. Pomiar zawartości metali dokonano za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) na spektrometrze absorpcji atomowej ICE 3000 Thermo Scientific.

### Całkowita zawartość metali według metody z wodą królewską

Wykorzystując metodykę z wodą królewską oznaczono całkowite zawartości następujących metali ciężkich: Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr.

### Przebieg analizy

Do próbek popiołu ( $A = 1,002$  g,  $B = 1,185$  g,  $C = 1,000$  g) dodano  $40\text{ cm}^3$  wody królewskiej, podłączono do chłodnicy zwrotnej i podgrzewano na płycie grzewczej przez 40 min, następnie odparowano je do lekko wilgotnej masy, po czym dodano  $10\text{ cm}^3$  HCl/woda destylowana 1:1 i przeniesiono do kolby miarowej o pojemności  $100\text{ cm}^3$  i dopełniono do kreski wodą destylowaną. Ostatni etap polegał na przesączeniu przez twardy sączek do kolby miarowej o pojemności  $100\text{ cm}^3$ . Równolegle przygotowano próbkę kontrolną. Metale oznaczono za pomocą absorpcyjnej spektrometrii.

**Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna według metody Brümmera** polega na rozdziale form całkowitych na 7 frakcji:

- Frakcja I** – metale łatwo dostępne (występujące w roztworach porowych fazy stałej lub zaadsorbowane na jej powierzchni),
- Frakcja II** – metale występujące na pozycjach wymiennych kompleksu sorpcyjnego fazy stałej,
- Frakcja III** – metale związane z tlenkami Mn,
- Frakcja IV** – metale związane z materią organiczną,
- Frakcja V** – metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza,
- Frakcja VI** – metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza
- Frakcja VII** – metale związane w strukturze krzemianów i glinokrzemianów – residuum.

Procedurę ekstrakcji przeprowadzano zawsze w trzech powtórzeniach.

### Przebieg analizy

- Frakcja I** – do badanych próbek dodano po  $20\text{ cm}^3$  1 M azotanu amonu (utrzymując pH 7) i wytrząsano przez 24 godziny, następnie

próbki odwirowano i przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>.

- Frakcja II** – do pozostałości z wirowania frakcji I dodano po 20 cm<sup>3</sup> 1 M octanu amonu (utrzymując pH 6) i wytrząsano przez 24 godziny, następnie próbki odwirowano i przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 25 cm<sup>3</sup>.
- Frakcja III** – do pozostałości z wirowania frakcji II dodano po 20 cm<sup>3</sup> 1 M chlorowodoru hydroksyloaminy w 1 M octanie amonu (utrzymując pH 6) i wytrząsano przez 30 minut, następnie próbki odwirowano i przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup>.
- Frakcja IV** – do pozostałości z wirowania frakcji III dodano po 20 cm<sup>3</sup> 0,025 M wersenianu amonowego i wytrząsano przez 1,5 godziny (utrzymując pH 4,6), następnie próbki odwirowano i przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup>.
- Frakcja V** – do pozostałości z wirowania frakcji IV dodano po 40 cm<sup>3</sup> 0,2 M buforu szczawianowego i wytrząsano przez 4 godziny (utrzymując pH 3,25), następnie próbki odwirowano i przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup>.
- Frakcja VI** – do pozostałości z wirowania frakcji V dodano po 40 cm<sup>3</sup> 0,2 M buforu szczawianowego oraz 0,1 M kwasu askorbinowego i wytrząsano przez 30 minut, (utrzymując pH 3,25), następnie próbki odwirowano i przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 cm<sup>3</sup>.
- Frakcja VII** – pozostałość z wirowania frakcji VI przeniesiono ilościowo do parownic platynowych, odparowano nadmiar wody na łaźni wodnej do lekko wilgotnej masy, następnie dodano 1 cm<sup>3</sup> stężonego kwasu siarkowego (VI) i 20 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego i ogrzewano do pojawienia się białych par. Po ostudzeniu dodano 15 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego i odparowano do sucha, następnie ogrzewano do zaniku białych par. Potem dodano 20 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1:1) oraz 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i wstawiono do łaźni wodnej w celu rozpuszczenia suchej pozostałości. Otrzymany roztwór przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, a po wystudzeniu uzupełniono do kreski 1% kwasem solnym.

**Sześciofrakcyjna sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Kerstena i Förstnera wyodrębnia 6 frakcji:**

- Frakcja I** – metale na pozycjach wymiennych kompleksu sorpcyjnego fazy stałej,
- Frakcja II** – metale związane z węglanami,
- Frakcja III** – metale związane z tlenkami Mn i słabo krystalicznymi tlenkami Fe,

- Frakcja IV** – metale związane z krystalicznymi tlenkami Fe,  
**Frakcja V** – metale związane z materią organiczną i siarczkami,  
**Frakcja VI** – metale związane w strukturze krzemianów i glinokrzemianów.

- Frakcja I** zawiera jony wymienne. Do każdej z prób dodano po 20 ml 1 M roztworu  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  i wytrząsano w temperaturze pokojowej przez dwie godz. Następnie próbki odwirowano a ekstrakt przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 25 ml.
- Frakcja II** wyodrębnia metale związane z węglanami. Do pozostałości z frakcji I dodano po 20 ml 1 M roztworu  $\text{CH}_3\text{COONa}$  o pH 5 i wytrząsano przez 5 godz. w temperaturze pokojowej, odwirowano a ekstrakt przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 ml.
- Frakcja III** zawiera metale związane z tlenkami manganu. Osad z frakcji II ekstrahowano 20 ml 0,01 M roztworem  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  (pH ustalono za pomocą stężonego kwasu azotowego) poprzez wytrząsanie przez 12 godz. w temperaturze pokojowej a ekstrakt przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 ml.
- Frakcja IV** zawiera wyodrębnione amfoteryczne tlenki żelaza. Do osadu z frakcji III dodano po 20 ml 0,1 M roztworu buforu szczawowego i wytrząsano przez 24 godziny w temperaturze pokojowej, odwirowano, a ekstrakt przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 100 ml.
- Frakcja V** zawiera metale powiązane z materią organiczną i siarczkami. Osad powstały z IV frakcji przeniesiono ilościowo do erlenmajerek o pojemności 250 ml i odparowano do sucha na łaźni wodnej, następnie dodano nadtlenu wodoru z kwasem azotowym. Po ochłodzeniu dodano po 20 ml 1 M  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  w 6%  $\text{HNO}_3$ , i wytrącano 12 godzin, następnie odwirowano a ekstrakt przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 100 ml.
- Frakcja VI** zawiera metale związane z minerałami i krzemianami. Pozostałość z etapu piątego ekstrahowano stężonym kwasem azotowym, do momentu pojawienia się bardzo małej ilości krzemionki, całość frakcji ogrzewano na łaźni piaskowej o temp  $130^\circ\text{C}$ , następnie ekstrakt przeniesiono ilościowo do kolbek o pojemności 100 ml.

**Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna według Tessiera** polega na podziale metali na pięć frakcji różniących się biodostępnością:

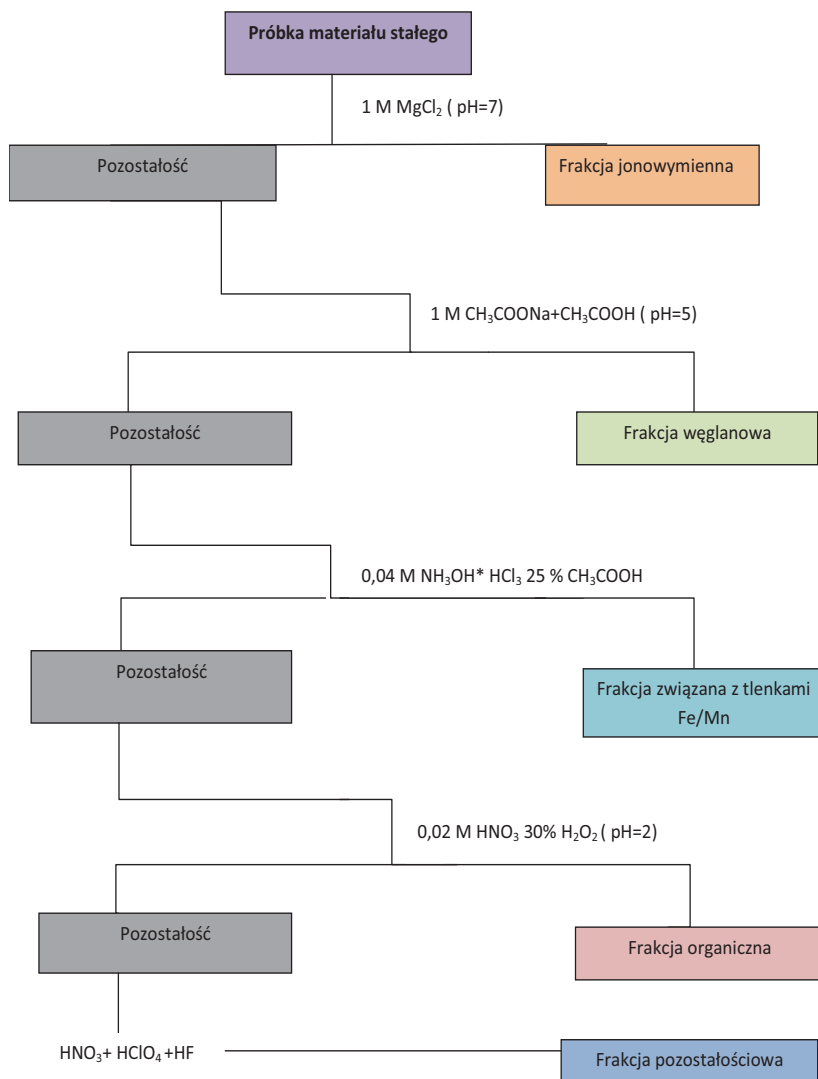
- Frakcja I** – metale wymienne,  
**Frakcja II** – metale związane z węglanami,  
**Frakcja III** – metale związane z tlenkami żelaza i manganu,  
**Frakcja IV** – metale związane z materią organiczną,  
**Frakcja V** – pozostałość związana z krzemianami.

## Metale wymienne

- Frakcja I** Próbki ekstrahowano w temperaturze pokojowej za pomocą 8 ml 1 M chlorku magnezu przy pH-7 (wyrzäsając przez 1 godzinę). Po odwirowaniu roztwór przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 25 ml.
- Frakcja II** Do pozostałości z frakcji I dodano po 8 ml 1 M octanu sodu i wyrzäsano (przy pH 5) w temperaturze pokojowej 5 godzin. Po odwirowaniu roztwór z nad osadu przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 25 ml.
- Frakcja III** Do pozostałości z frakcji II dodano po 8 ml 0,04 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  w 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i wyrzäsano (przez 6 godzin) w temperaturze  $96 \pm 3^\circ\text{C}$ . Po odwirowaniu roztwór z nad osadu przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 ml.
- Frakcja IV** Do pozostałości z frakcji III dodano po 3 ml 0,02 M kwasu azotowego(V) i 5 ml 30% wody utlenionej i wyrzäsano na łaźni wodnej w temperaturze  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  przez dwie godziny przy pH 2,0. Następnie dodano ponownie 3 ml 30% wody utlenionej i wyrzäsano w temperaturze  $85 \pm 2^\circ\text{C}$  przez trzy godziny, przy pH 2,0. Po oziębieniu do próbek dodano po 5 ml 3,2 M roztworu octanu amonu w 20%  $\text{HNO}_3$  i wyrzäsano przez 30 minut w temperaturze pokojowej. Po odwirowaniu roztwór przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 ml.
- Frakcja V** Pozostałość z frakcji IV przeniesiono ilościowo do parowniczek platynowych, odparowano na łaźni piaskowej i trawiono kilkakrotnie mieszaniną kwasu fluorowodorowego i nadchlorowego, po czym odparowano do pojawienia się białych dymów. Następnie pozostałość rozpuszczono w 12N HCl i przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 100 ml. Podgrzewania prób dokonano na łaźni wodnej Water Bath LW-8 lub łaźni piaskowej. Do wyrzäsania wykorzystano wyrzäsarkę uniwersalną Wu-4 Premed. Wirowanie prowadzono w wirówce laboratoryjnej MPW-350 z prędkością 4500 obrotów/minutę. Ekstrakty po wirowaniu przesączało przez twarde sączki ilościowe do kolbek miarowych o pojemności 25, 50 lub 100  $\text{cm}^3$  (w zależności od uzyskanej frakcji). Zawartości metali we wszystkich otrzymanych wyciągach oznaczano za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej ICE 300 Thermo Scientific.

**Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg BCR** (Communities Bureau of References – BCR) przebiega w następujących etapach:

- Frakcja I** w której oznaczane były metale wymienne. Do każdej z prób dodano po 20  $\text{cm}^3$  0,11 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$  i poddano wyrzäsaniu przez 16 h w temperaturze pokojowej, oddzielenie ekstraktu od fazy stałej nastąpiło poprzez odwirowanie.



Rysunek B. Schemat podziału form metali ciężkich według metodyki Tessiera

**Frakcja II** wyodrębniono metale związane z tlenkami żelaza i manganu. Do pozostałości z pierwszej frakcji dodano po 25 ml 0,5 M  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  o  $\text{pH}=3$  i wytrząsano przez 16h w temperaturze pokojowej, następnie próbki odwirowano i przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 ml.

**Frakcja III** zawiera metale związane z materią organiczną oraz z siarczkami. Osad z poprzedniego etapu (frakcji II) ekstrahowano 10  $\text{cm}^3$  30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{pH}=2$  przez 1h w temperaturze pokojowej, następnie dodano kolejne 10  $\text{cm}^3$  perhydrolu i ogrzewano w temp  $90^\circ\text{C}$  przez 2 h

na łaźni wodnej. Po ochłodzeniu do każdej z prób dodano po 40 cm<sup>3</sup> 1 M CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> i 16 h wytrząsano w temperaturze pokojowej, odwirowano, a ekstrakt przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 ml.

**Frakcja IV** zawiera metale związane z pozostałością mineralną. Do pozostałości z etapu trzeciego dodano 10 cm<sup>3</sup> wody królewskiej i pozostawiono na 24 h w temperaturze pokojowej, następnie dodano kolejne 10 cm<sup>3</sup> wody królewskiej i ogrzewano na łaźni wodnej przez 2 h w temp 90°C. Po ochłodzeniu odwirowano a ekstrakt przeniesiono do kolbek miarowych o pojemności 50 ml.



## **6. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Komposty z odpadów komunalnych uzyskane wg technologii KKO**

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Zawartość całkowita Zn (749,5 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–IV była najwyższa, prawie jedenastokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cu (69,8 mg/kg s.m.) i Pb (64,1 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cr (40,7 mg/kg s.m.), Ni (13,4 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono Zn (161,1 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (3,58 mg/kg s.m.), Cr (1,72 mg/kg s.m.), Ni (0,64 mg/kg s.m.), Pb (0,1 mg/kg s.m.), Cd (0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) najwięcej oznaczono także Zn (358,5 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 7,5 mg/kg s.m. (w sekwencji malejącej Pb – 7,16 mg/kg s.m., Cr – 1,44 mg/kg s.m., Cu – 1,15 mg/kg s.m., Ni – 0,91 mg/kg s.m., Cd – 0,46 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd.

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczka-  
mi) najwięcej oznaczono (podobnie jak we frakcjach poprzednich) także Zn (111,9 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (24,27 mg/kg s.m.), Cr (19,43 mg/kg s.m.), Ni (2,84 mg/kg s.m.), Pb (2,4 mg/kg s.m.) i Cd (0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną) najwięcej oznaczono (podobnie jak we wcześniejszych) Zn (117,9 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (54,44 mg/kg s.m.), Cu (40,85 mg/kg s.m.), Cr (18,08 mg/kg s.m.), Ni (8,99 mg/kg s.m.) i Cd (0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

## Podsumowanie

We frakcjach od I do IV dominuje Zn. Najwięcej oznaczono go w powiązaniu z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 358,5 mg/kg s.m.), znacznie mniej w powiązaniu z węglanami (frakcja I – 161,1 mg/kg s.m.), z krzemianami (frakcja IV 117,9 mg/kg s.m.), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 111,9 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach oznaczanych jako frakcje I–IV:

- z węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (21,50%), udział pozostałych metali nie przekracza 5,2% (Cu 5,13%, Ni 4,78%, Cr 4,23%, Pb 0,16% i Cd 0%), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (100%), znacznie mniejszy udział ma Zn (47,84%), Pb (11,17%), Ni (6,77%), Cr (3,54%) i Cu (1,64%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Pb>Ni>Cr>Cu,

- z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (47,79%), następnie w sekwencji malejącej Cu (34,75%), Ni (21,22%), Zn (14,93%), Pb (3,74%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Zn>Pb>Cd,

- z pozostałością mineralną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (84,93%), niższy dla Ni (67,22%), Cu (58,48%), Cr (44,44%), Zn (15,74%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Pb>Ni>Cu>Cr>Zn>Cd.

**Podsumowując** stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I – 21,50%) związany był głównie Zn, z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 100%) Cd, z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 47,79%) Cr, a z pozostałością mineralną (frakcja IV – 84,93%) Pb.

## Zawartość metali ciężkich w poszczególnych połączeniach/frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja IV – 40,85 mg/kg s.m. – 58,48%), w mniejszej ilości (w porównaniu do frakcji IV) z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 24,27 mg/kg s.m. – 34,75%), z węglanami (frakcja I – 3,58 mg/kg s.m. – 5,13%) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1,15 mg/kg s.m. – 1,64%), co daje uszeregowanie: IV>III>I>II,

**cynek** głównie związany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 358,5 mg/kg s.m. – 47,84%), w znacznie mniejszej ilości z węglanami (frakcja I – 161,1 mg/kg s.m. – 21,5%), z krzemianami (frakcja IV – 118 mg/kg s.m. – 15,74%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 111,9 mg/kg s.m. – 14,93%), co daje uszeregowanie: II>I>IV>III,

**kadm** głównie związany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 0,457 mg/kg s.m. – 100%), a w pozostałych frakcjach oznaczono go poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: II>I=III=IV,

**nikiel** głównie związany był z krzemianami (frakcja IV – 8,99 mg/kg s.m. – 67,22%), następnie w sekwencji malejącej z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 2,84 mg/kg s.m. – 21,22%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 0,91 mg/kg s.m. – 6,77%), z węglanami (frakcja I – 0,64 mg/kg s.m. – 4,78%), co daje uszeregowanie: IV>III>II>I,

**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja IV – 54,44 mg/kg s.m. – 84,93%), w mniejszej ilości z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 7,16 mg/kg s.m. – 11,17%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 2,4 mg/kg s.m. – 3,74%), z węglanami (frakcja I – 0,1 mg/kg s.m. – 0,16%), co daje uszeregowanie: IV>II>III>I,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 19,43 mg/kg s.m. – 47,79%) w mniejszej ilości z krzemianami (frakcja IV – 18,07 mg/kg s.m. – 44,44%), a najmniejszej ilości z węglanami (frakcja I – 1,72 mg/kg s.m. – 4,23%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1,44 mg/kg s.m. – 3,54%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>II.

### Podsumowanie

Kadm (0,457 mg/kg s.m. – 100%) i cynk (358,5 mg/kg s.m. – 47,84%) najsilniej wiązane były przez uwodnione tlenki żelaza i manganu (we frakcji II), Cr (19,43 mg/kg s.m. – 47,79%) przez materię organiczną i siarczki (we frakcji III), natomiast Cu (40,85 mg/kg s.m. – 58,48%), Ni (8,99 mg/kg s.m. – 67,22%), Pb (54,44 mg/kg s.m. – 84,93%) przez krzemiany (we frakcji IV).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita Zn (889,97 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–V była najwyższa, prawie ośmiokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cu (111,3 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cr (62,62 mg/kg s.m.), Pb (40,1 mg/kg s.m.), Ni (23,84 mg/kg s.m.), Cd (2,22 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

We frakcji I (metale związane wymienne) dominuje Zn (11,47 mg/kg s.m.) pozostałe metale oznaczono w znacznie mniejszych ilościach (Cu – 3,57 mg/kg s.m., Cr – 2,11 mg/kg s.m., Ni – 0,42 mg/kg s.m.), Pb – 0,10 mg/kg s.m., Cd – 0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) dominuje także Zn (274,4 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 8,1 mg/kg s.m. (Pb – 8,05 mg/kg s.m., Cu – 3,33 mg/kg s.m., Cr – 2,23 mg/kg s.m., Ni – 0,36 mg/kg s.m., Cd – 0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami żelaza i manganu) zawartość wszystkich metali jest zdecydowanie wyższa niż w pierwszych dwóch frakcjach. Dominuje Zn (272,6 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (13,63 mg/kg s.m.), Cr (12,27 mg/kg s.m.), Cu (2,41 mg/kg s.m.), Ni (2,32 mg/kg s.m.), Cd (0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$ .

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) dominuje Zn (139,8 mg/kg s.m.), znacznie mniej oznaczono Cu (44,26 mg/kg s.m.), Cr (27,6 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 4 mg/kg s.m., (Ni – 3,75 mg/kg s.m., Pb i Cd – po 0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Cr > Ni > Pb = Cd$ .

We frakcji V (metale związane z pozostałością mineralną) dominuje także Zn (191,7 mg/kg s.m.), ponad trzykrotnie mniej (w porównaniu do Zn) oznaczono Cu (57,69 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Cr (18,41 mg/kg s.m.), Pb (18,32 mg/kg s.m.), Ni (17 mg/kg s.m.) i Cd (2,22 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Cd$ .

### Podsumowanie

We frakcjach od I do V dominuje cynk, w największej ilości związany był z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 5272,6 mg/kg s.m.), z węglanami (frakcja II – 274,4 mg/kg s.m.), z krzemianami (frakcja V – 191,7 mg/kg s.m.), z materią organiczną (frakcja IV – 139,8 mg/kg s.m.) i w formie wymiennej (frakcja I – 11,47 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera

Analizując udział procentowy metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach oznaczanych jako frakcje I–V stwierdzono, że:

- z metalami wymiennymi (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (3,37%), nieco niższy dla Cu (3,21%), a udział pozostałych metali nie przekracza 2% (Ni – 1,74%, Zn – 1,29%, Pb – 0,25%, Cd – 0%), co daje uszeregowanie:  $Cr > Cu > Ni > Zn > Pb > Cd$ ,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (30,83%), nieco niższy dla Pb (20,08%), a udział pozostałych metali nie przekracza 4% (Cr – 3,56%, Cu – 2,99%, Ni – 1,5%, Cd – 0%), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cr > Cu > Ni > Cd$ ,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (33,99%), nieco niższy dla Zn (30,63%), a najniższy dla: Cr (19,53%), Ni (9,73%), Cu (2,17%), Cd (0%), co daje uszeregowanie:  $Pb > Zn > Cr > Ni > Cu > Cd$ . Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest wyższy niż we frakcjach wcześniejszych,

- z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (44,08%), niższy dla Cu (39,78%), a udział pozostałych metali jest

znacznie niższy (Ni – 15,73%, Zn – 15,71%, Cd i Pb po 0%), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Zn>Cd=Pb,

– z pozostałością mineralną (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (100%), następnie w sekwencji malejącej: Ni (71,3%), Cu (51,85%), Pb (45,69%), Cr (29,4%) i Zn (21,54%), co daje uszeregowanie: Cd>Ni>Cu>Pb>Cr>Zn.

**Podsumowując** stwierdzić można, że w połączeniach wymiennych (frakcja I – 3,37%) głównie związany był Cr, z węglanami (frakcja II – 30,83%) Zn, z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 33,99%) Pb, z materią organiczną (frakcja IV – 44,08%) Cr, natomiast Cd z pozostałością mineralną (frakcja V – 100%).

### **Zawartość metali ciężkich w poszczególnych połączeniach/frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja V – 57,69 mg/kg s.m. – 51,85%), w mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 44,26 mg/kg s.m. – 39,78%), zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 3,6 mg/kg s.m. (frakcja I – 3,57 mg/kg s.m. – 3,21%, frakcja II – 3,33 mg/kg s.m. – 2,99%, frakcja III – 2,41 mg/kg s.m. – 2,17%), co daje uszeregowanie: V>IV>I>II>III,

**cynk** głównie związany był z węglanami (frakcja II – 274,4 mg/kg s.m. – 30,83%), w nieco mniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 272,6 mg/kg s.m. – 30,63%), z krzemianami (frakcja V – 191,7 mg/kg s.m. – 21,54%), z materią organiczną (frakcja IV – 139,8 mg/kg s.m. – 15,71%), wymiennie (frakcja I – 11,47 mg/kg s.m. – 1,29%), co daje uszeregowanie: II>III>V>IV>I,

**kadm** głównie związany był z krzemianami (frakcja V – 2,22 mg/kg s.m. – 100%),

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 17 mg/kg s.m. – 71,3%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 3,75 mg/kg s.m. – 15,73%), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 2,32 mg/kg s.m. – 9,73%), wymiennie (frakcja I – 0,42 mg/kg s.m. – 1,74%), z węglanami (frakcja II – 0,36 mg/kg s.m. – 1,5%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>I>II,

**ołów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 18,32 mg/kg s.m. – 45,69%), w mniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 13,63 mg/kg s.m. – 33,99%), z węglanami (frakcja II – 8,05 mg/kg s.m. – 20,08%), wymiennie (frakcja I – 0,1 mg/kg s.m. – 0,25%), z materią organiczną (frakcja IV – 0 mg/kg s.m. – 0%), co daje uszeregowanie: V>III>II>I>IV,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 27,6 mg/kg s.m. – 44,08%), z pozostałością mineralną (frakcja V – 18,41 mg/kg s.m. – 29,4%), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 12,27 mg/kg s.m.

– 19,59%), z węglanami (frakcja II – 2,23 mg/kg s.m. – 3,56%), wymienne (frakcja I – 2,11 mg/kg s.m. – 3,37%), co daje uszeregowanie: IV>V>III>II>I.

### Podsumowanie

Cynk głównie związany był z węglanami (frakcja II – 274,4 mg/kg s.m. – 30,83%), chrom z materią organiczną (frakcja IV – 27,6 mg/kg s.m. – 44,08%), natomiast pozostałe pierwiastki (Cu, Cd, Ni, Pb) z pozostałością mineralną (frakcja V kolejno: Cu – 57,69 mg/kg s.m. – 51,85%, Cd – 2,22 mg/kg s.m. – 100%, Ni – 17 mg/kg s.m. – 71,3%, Pb – 18,32 mg/kg s.m. – 45,69%).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Zawartość całkowita Zn (1051,7 mg/kg s.m.) obliczona jako suma ładunków frakcji I–VI była najwyższa. Ponad dwunastokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cu (86,74 mg/kg s.m.), Pb (85,34 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cr (45,22 mg/kg s.m.), Ni (27,25 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (4,14 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

We frakcji I (oznaczonej jako powiązania wymienne) najwięcej oznaczono Zn (113,7 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (7,06 mg/kg s.m.), Cu (6,23 mg/kg s.m.), Cr (1,99 mg/kg s.m.), Ni (1,16 mg/kg s.m.), Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono Zn (9,64 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (4,40 mg/kg s.m.), Cr (2,16 mg/kg s.m.), Pb (1,16 mg/kg s.m.), Ni (1,0 mg/kg s.m.), Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najwięcej oznaczono także Zn (566,8 mg/kg s.m.), znacznie mniej Ni (9,14 mg/kg s.m.), Pb (7,64 mg/kg s.m.), Cu (3,66 mg/kg s.m.), Cr (3,16 mg/kg s.m.), Cd (0,66 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Pb>Cu>Cr>Cd.

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono również Zn (164,5 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (35,55 mg/kg s.m.), Cr (8,98 mg/kg s.m.), Ni (6,64 mg/kg s.m.), Pb (2,99 mg/kg s.m.), Cd (0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najwięcej oznaczono Zn (156,2 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (62,50 mg/kg s.m.) i następnie w sekwencji malejącej Cu (22,27 mg/kg s.m.), Cr (17,96 mg/kg s.m.), Ni (3,99 mg/kg s.m.), Cd (0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najwięcej oznaczono Zn (40,89 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (14,63 mg/kg s.m.), Cr (10,97 mg/kg



s.m.), Ni (5,35 mg/kg s.m.), a najmniej Pb (3,99 mg/kg s.m.) i Cd (1,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

### Podsumowanie

Spośród wszystkich oznaczonych mikroelementów we wszystkich frakcjach ominuje Zn, najwięcej oznaczono go w powiązaniu z tlenkami manganu (frakcja III – 566,8 mg/kg s.m.), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 164,5 mg/kg s.m.), z materią organiczną (frakcja V – 156,2 mg/kg s.m.), na pozycjach jonowymiennych (frakcja I – 113,7 mg/kg s.m.), z krzemianami (frakcja VI – 40,89 mg/kg s.m.), z węglanami (frakcja II – 9,64 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, w powiązaniach oznaczanych jako frakcje I–VI:

- połączenia wymienne (frakcja I) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (10,81%), znacznie niższy dla Pb (8,27%), Cu (7,18%), Cd (6,04%), Cr (4,40%), Ni (4,26%), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cd>Cr>Ni,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (6,04%), niższy dla Cu (5,07%), Cr (4,78%), Ni (3,67%), Pb (1,36%), Zn (0,92%), co daje uszeregowanie: Cd>Cu>Cr>Ni>Pb>Zn,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (53,89%), znacznie niższy dla Ni (33,54%), Cd (15,94%), a najniższy dla Pb (8,95%), Cr (6,99%), Cu (4,22%), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cd>Pb>Cr>Cu,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (40,98%), znacznie niższy dla Ni (24,37%), Cd (23,91%), Cr (19,86%), Zn (15,64%), a najniższy dla Pb (3,50%), co daje uszeregowanie: Cu>Ni>Cd>Cr>Zn>Pb,

- z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy obliczono dla Pb (73,24%), znacznie niższy dla Cr (39,72%), Cu (25,67%), Cd (23,91%), Zn (14,85%), Ni (14,64%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Cu>Cd>Zn>Ni,

- z pozostałością mineralną (frakcja VI) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cr (24,26%), Cd (24,15%), niższy dla Ni (19,52%), Cu (16,87%), najniższy dla Pb (4,68%), Zn (3,89%), co daje uszeregowanie: Cr>Cd>Ni>Cu>Pb>Zn.

### Podsumowanie

W połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska w kompoście najwyższy udział procentowy przypada dla Zn i Cd (frakcja I – wymienna – Zn – 10,81%, frakcja II – węglanowa – Cd – 6,04%), w połączeniach trudniej dostępnych dla Zn (53,89% powiązanie z tlenkami manganu – frakcja III), Cu (40,98% z amor-

ficznymi tlenkami żelaza – frakcja IV), Pb (73,24% – powiązanie z materią organiczną i siarczkami – frakcja V) i w połączeniach praktycznie niedostępnych dla środowiska Cr (24,26% – frakcja VI).

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 35,55 mg/kg s.m. – 40,98%), w nieco mniejszej ilości z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 22,27 mg/kg s.m. – 25,67%), z krzemianami (frakcja VI – 14,63 mg/kg s.m. – 16,87%), jonowymiennie (frakcja I najłatwiej dostępna dla środowiska – 6,23 mg/kg s.m. – 7,18%), z węglanami (frakcja II – 4,40 mg/kg s.m. – 5,07%), z tlenkami manganu (frakcja III – 3,66 mg/kg s.m. – 4,22%), co daje uszeregowanie: IV>V>VI>I>II>III,

**cynek** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 566,8 mg/kg s.m. – 53,89%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 164,5 mg/kg s.m. – 15,64%), materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 156,2 mg/kg s.m. – 14,85%), jonowymiennie (frakcja I najłatwiej dostępnej dla środowiska – 113,7 mg/kg s.m. – 10,81%), z krzemianami (frakcja VI – 40,89 mg/kg s.m. – 3,89%), z węglanami (frakcja II – 9,64 mg/kg s.m. – 0,92%), co daje uszeregowanie: III>IV>V>I>VI>II,

**kadm** głównie związany był z krzemianami (frakcja VI – 1,0 mg/kg s.m. – 24,05%), w nieco mniejszej ilości z materią organiczną i siarczkami oraz amorficznymi tlenkami żelaza (frakcje IV i V po 0,99 mg/kg s.m. – 23,91%), z tlenkami manganu (frakcja III – 0,66 mg/kg s.m. – 15,94%), jonowymieniem (frakcja I najłatwiej dostępna dla środowiska) i z węglanami (frakcja II po 0,25 mg/kg s.m. – 6,04%), co daje uszeregowanie: VI>IV=V>III>I=II,

**nikiel** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 9,14 mg/kg s.m. – 33,54%), w nieco mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 6,64 mg/kg s.m. – 3,50%), z krzemianami (frakcja VI – 5,32 mg/kg s.m. – 19,52%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 3,99 mg/kg s.m. – 14,64%), jonowymiennie (frakcja I – najłatwiej dostępna dla ekosystemu – 1,16 mg/kg s.m. – 4,26%), z węglanami (frakcja II – 1,0 mg/kg s.m. – 3,67%), co daje uszeregowanie: III>IV>VI>V>I>II,

**ołów** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 62,50 mg/kg s.m. – 73,24%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcji III – 7,64 mg/kg s.m. – 8,95%), jonowymiennie (frakcja I – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu – 7,06 mg/kg s.m. – 8,27%), z krzemianami (frakcja VI – 3,99 mg/kg s.m. – 4,68%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 2,99 mg/kg s.m. – 3,50%), z węglanami (frakcja II – 1,16 mg/kg s.m. – 1,36%), co daje uszeregowanie: V>III>I>VI>IV>II,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 17,96 mg/kg s.m. – 39,72%), w znacznie mniejszej ilości z krzemianami (frak-



cja VI – 10,97 mg/kg s.m. – 24,26%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 8,98 mg/kg s.m. – 19,86%), z tlenkami manganu (frakcja III – 3,16 mg/kg s.m. – 6,99%), z węglanami (frakcja II – 2,16 mg/kg s.m. – 4,78%), jonowymiennie (frakcja I – 1,99 mg/kg s.m. – 4,40%), co daje uszeregowanie V>VI>IV>III>II>I.

### Podsumowanie

W badanym kompoście Zn i Ni w największej ilości związane były z tlenkami manganu (frakcja III), Cu z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV), Pb i Cr z materią organiczną i siarczkami (frakcja V), a Cd z krzemianami (frakcja VI).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

Zawartość całkowita Zn (1585,2 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I – VII, była najwyższa, znacznie niższa dla Pb (159,7 mg/kg s.m.), Cu (95,25 mg/kg s.m.), Cr (73,6 mg/kg s.m.), a najniższa dla Ni (31,58 mg/kg s.m.) i Cd (3,49 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach I–VII – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

We frakcji I (łatwo rozpuszczalne sole metali) najczęściej oznaczono Zn (59,10 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (14,34 mg/kg s.m.), Cr (2,0 mg/kg s.m.), Ni (1,08 mg/kg s.m.), Pb (0,75 mg/kg s.m.) i Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane wymiennie) najczęściej oznaczono także Zn (163,5 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie przekraczała 3,4 mg/kg s.m. (Cu – 3,31 mg/kg s.m., Ni i Pb po 1 mg/kg s.m., Cr – 0,99 mg/kg s.m. i Cd – 0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni=Pb>Cr>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono także Zn (239,2 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (10,8 mg/kg s.m.), Ni (1,99 mg/kg s.m.), Cr i Cu (po 1,49 mg/kg s.m.), Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Ni>Cr=Cu>Cd.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) najczęściej oznaczono również Zn (330,9 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (47,9 mg/kg s.m.), Cu (18,73 mg/kg s.m.), Cr (2,49 mg/kg s.m.), Ni (2,15 mg/kg s.m.) oraz Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (212,4 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (19,4 mg/kg s.m.), Ni (6,8 mg/kg s.m.), Cr (6,3 mg/kg s.m.), Pb (5,3 mg/kg s.m.), natomiast Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (159,1 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb

(5,64 mg/kg s.m.), Cu (2,49 mg/kg s.m.), Ni (1,99 mg/kg s.m.), Cr (1,66 mg/kg s.m.), Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd.

We frakcji VII (pozostałość związana z krzemianami) najwięcej oznaczono także Zn (421,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (88,34 mg/kg s.m.), Cr (58,67 mg/kg s.m.), Cu (35,49 mg/kg s.m.), Ni (16,57 mg/kg s.m.), Cd (0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd.

### Podsumowanie

W połączeniach I–VII wg metodyki Brümmera dominuje cynk – najwięcej oznaczono go w połączeniach z krzemianami (frakcja VII – 421 mg/kg s.m.), z materią organiczną (frakcja IV – 330,9 mg/kg s.m.), z tlenkami manganu (frakcja III – 239,2 mg/kg s.m.), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 212,4 mg/kg s.m.), z metalami wymiennymi (frakcja II – 163,5 mg/kg s.m.), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 159,1 mg/kg s.m.), jonowymiennie (frakcja I – 59,1 mg/kg s.m.). Najwyższa zawartość wszystkich metali (Zn, Cu, Cd, Ni, Pb i Cr) skumulowana była we frakcji rezydualnej (VII).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera

Analizując udział procentowy metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach oznaczanych jako frakcje I–VII w połączeniach:

- z łatwo rozpuszczalnymi solami (frakcja I) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (15,06%), dwukrotnie niższy dla Cd (7,16%), a udział pozostałych metali nie przekracza 3,8% (Zn – 3,73%, Ni – 3,42%, Cr – 2,72%, Pb – 0,47%), co daje uszeregowanie: Cu>Cd>Zn>Ni>Cr>Pb,

- jonowymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (10,31%), znacznie niższy dla Cd (7,16%), a udział pozostałych metali nie przekracza 3,5% (Cu – 3,48%, Ni – 3,17%, Cr – 1,35%, Pb – 0,63%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Cu>Ni>Cr>Pb,

- związanych z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy obliczono podobnie jak we frakcji poprzedniej dla Zn (15,09%), nieco niższy dla Cd (14,33%), a udział pozostałych pierwiastków nie przekracza 7% (Pb – 6,76%, Ni – 6,30%, Cr – 2,02%, Cu – 1,56%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Pb>Ni>Cr>Cu,

- z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy obliczono dla Pb (29,99%), nieco niższy dla Zn (20,87%), Cu (19,66%), Cd (14,33%), a najniższy dla Ni (6,81%), Cr (3,38%), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Cu>Cd>Ni>Cr,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy obliczono dla Ni (21,53%), nieco niższy dla Cu (20,37%), Cd (14,33%), Zn (13,40%), a najniższy dla Cr (8,56%), Pb (3,32%), co daje uszeregowanie: Ni>Cu>Cd>Zn>Cr>Pb,

- z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (14,33%), niższy dla Zn (10,04%), Ni (6,30%), a najniż-

szy dla Pb (3,53%), Cu (2,61%) Cr (2,26%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Pb>Cu>Cr,

– z pozostałością mineralną (frakcja VII) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cr (79,71%), niższy dla Pb (55,31%), Ni (52,47%), Cu (37,26%), Cd (28,37%) i Zn (26,56%), co daje uszeregowanie: Cr>Pb>Ni>Cu>Cd>Zn.

**Podsumowując** stwierdzić można, że w połączeniach/frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (frakcja I – 15,06%) i Zn (frakcja II – 10,31% i III – 15,09%), we frakcjach trudniej dostępnych dominuje Pb (29,99% – frakcja IV – związana z materią organiczną), Ni (21,53% – frakcja V – związana z amorficznymi tlenkami żelaza), Cd (14,33% – frakcja VI – związana z krystalicznymi tlenkami żelaza), Cr (79,71% – frakcja VII – związana z krzemianami).

### **Zawartość metali ciężkich w poszczególnych połączeniach/frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja VII – 35,49 mg/kg s.m. – 37,26%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 19,4 mg/kg s.m. – 20,37%), z materią organiczną (frakcja IV – 18,73 mg/kg s.m. – 19,66%), wymiennie (frakcja I – 14,34 mg/kg s.m. – 15,06%), specyficznie sorbowana (frakcja II – 3,31 mg/kg s.m. – 3,48%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 2,49 mg/kg s.m. – 2,61%), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,49 mg/kg s.m. – 1,56%), co daje uszeregowanie: VII>V>IV>I>II>VI>III,

**cynek** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 421 mg/kg s.m. – 26,56%), w mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 330,9 mg/kg s.m. – 20,87%), z tlenkami manganu (frakcja III – 239,2 mg/kg s.m. – 15,09%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 212,4 mg/kg s.m. – 13,40%), specyficznie sorbowany (frakcja II – 163,5 mg/kg s.m. – 10,31%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 159,1 mg/kg s.m. – 10,04%), wymiennie (frakcja I – 59,1 mg/kg s.m. – 3,73%), co daje uszeregowanie: VII>IV>III>V>II>VI>I,

**kadm** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 0,99 mg/kg s.m. – 28,37%), w znacznie mniejszej ilości (po 0,5 mg/kg s.m.) z tlenkami manganu (frakcja III), z materią organiczną (frakcja IV), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI), a najmniejszej ilości (po 0,25 mg/kg s.m.) we frakcjach najłatwiej dostępnych dla ekosystemu: II (specyficznie sorbowanej) i I (wymiennej), co daje uszeregowanie: VII>III=IV=V=VI>I=II,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 16,57 mg/kg s.m. – 52,47%), ponad dwukrotnie mniej (w stosunku do frakcji VII) z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 6,8 mg/kg s.m. – 21,53%), z materią organiczną (frakcja IV – 2,15 mg/kg s.m. – 6,81%), z tlenkami man-

ganu (frakcja III) i krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI po 1,99 mg/kg s.m. – 6,30%), wymiennie (frakcja I – 1,08 mg/kg s.m. – 3,42%), specyficznie sorbowany (frakcja II – 1 mg/kg s.m. – 3,17%), co daje uszeregowanie: VII>V>IV>III=VI>I>II,

**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 88,34 mg/kg s.m. – 55,31%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 47,9 mg/kg s.m. – 29,99%), z tlenkami manganu (frakcja III – 10,8 mg/kg s.m. – 6,76%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 5,63 mg/kg s.m. – 3,53%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 5,3 mg/kg s.m. – 3,32%), specyficznie sorbowany (frakcja II – 1 mg/kg s.m. – 0,63%), wymiennie (frakcja I – 0,75 mg/kg s.m. – 0,47%), co daje uszeregowanie: VII>IV>III>VI>V>II>I,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 58,67 mg/kg s.m. – 79,71%), ponad dziesięciokrotnie mniej z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 6,3 mg/kg s.m. – 8,56%), z materią organiczną (frakcja IV – 2,49 mg/kg s.m. – 3,38%), wymiennie (frakcja I – 2,0 mg/kg s.m. – 2,72%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 1,66 mg/kg s.m. – 2,26%), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,49 mg/kg s.m. – 2,02%), specyficznie sorbowany (frakcja II – 0,99 mg/kg s.m. – 1,35%), co daje uszeregowanie: VII>V>IV>I>VI>III>II.

### Podsumowanie

Największe ilości wszystkich oznaczanych pierwiastków (Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr) powiązane były z krzemianami (we frakcji VII – praktycznie niedostępnej dla ekosystemu).

### Porównanie zawartości metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w badanych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej w kompostach z odpadów komunalnych (KKO)

Tabela. 6. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	69,80	111,3	86,74	95,25
Zn	749,5	8,0	1051,7	1585,2
Cd	0,50	2,22	4,14	3,49
Ni	13,40	23,84	27,25	31,58
Pb	64,10	40,10	85,34	159,7
Cr	40,70	62,62	45,22	73,60

Najwyższą zawartość:

– Cu oznaczono w metodzie Tessiera (111,3 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Brümmera (95,25 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (86,74 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (69,80 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $T > B > TKF > BCR$ ,

– Zn oznaczono w metodzie Brümmera (1585,2 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1051,7 mg/kg s.m.), Tessiera (890,0 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (749,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $B > TKF > T > BCR$ ,

– Cd oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,14 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Brümmera (3,49 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera (2,22 mg/kg s.m.) i BCR (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $TKF > B > T > BCR$ ,

– Ni oznaczono w metodzie Brümmera (31,58 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (27,25 mg/kg s.m.), Tessiera (23,84 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (13,40 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $B > TKF > T > BCR$ ,

– Pb oznaczono w metodzie Brümmera (159,7 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (85,34 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie BCR (64,10 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera (40,10 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $B > TKF > BCR > T$ ,

– Cr oznaczono w metodzie Brümmera (73,60 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Tessiera (62,62 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (45,22 mg/kg s.m.) i BCR (40,70 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $B > T > TKF > BCR$ .

## Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość w kompostach z technologii KKO (jako suma ładunków frakcji) dla Zn, Ni, Pb, Cr oznaczono w metodzie Brümmera, Cd w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, a Cu w metodzie Tessiera.

**Porównanie zawartości całkowitej metali ciężkich, traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską**

Z zestawionego w tabeli 7 porównania uzyskanych danych wynika, że wyższą zawartość:

– Cu uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (93,43 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki BCR (69,80 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (86,74 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do pozostałych metodyk specjacyjnych (Brümmera – 95,25 mg/kg

s.m. i Tessiera – 111,3 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości miedzi,

– Zn uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (1284,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki BCR (749,5 mg/kg s.m.), Tessiera (890,0 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1051,7 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do metodyki Brümmera (1585,2 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości cynku,

– Cd uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (1,49 mg/kg s.m.) w porównaniu do metodyki BCR (0,50 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) pozostałych metodyk specyjalnych (Tessiera – 2,22 mg/kg s.m., Brümmera – 3,49 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 4,14 mg/kg s.m.) i w każdej z metodyk nie przekraczała zawartości dopuszczalnej (5 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wy-

Tabela 7. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w kompoście w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [mg/kg s.m.] (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765)

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I – IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I – V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I – VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I – VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	Zawartość dopuszczalna wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu * [mg/kg s.m.]
Cu	69,80	111,3 (19,13)	86,74	95,25 (1,95)	93,43	–
Zn	749,5	890,0	1051,7	1585,2 (27,02)	1248,0	–
Cd	0,50	2,22 (49,0)	4,14 (177,9)	3,49 (134,2)	1,49	5
Ni	13,40	23,84 (32,97)	27,25 (51,98)	31,58 (76,13)	17,93	60
Pb	64,10	40,10	85,34 (3,72)	<u>159,7</u> (94,10)	82,28	140
Cr	40,70 (6,08)	62,62 (63,20)	45,22 (17,86)	73,60 (91,82)	38,37	100

\* (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) – podkreślono zawartości wyższe

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę w stosunku do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską



konania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], więc wg aktualnie obowiązującej metodyki (z wodą królewską) nadaje się do wykorzystania rolniczego,

- Ni uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (17,93 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki BCR (13,40 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do pozostałych metodyk specjacyjnych (Tessiera – 23,84 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 27,25 mg/kg s.m., Brümmera – 31,58 mg/kg s.m.) i w każdej z metodyk nie przekraczała zawartości (60 mg/kg s.m.) zamieszczonej w Rozporządzeniu w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765],

- Pb uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (82,28 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki Tessiera (40,10 mg/kg s.m.) i BCR (13,40 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do pozostałych metodyk specjacyjnych (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 85,34 mg/kg s.m., Brümmera – 159,7 mg/kg s.m.) i tylko wg metodyki Brümmera przekraczała zawartość dopuszczalną (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]. Biorąc pod uwagę analizę specjacyjną, procentowy udział ołowiu we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (w tej metodyce) nie przekracza 1,2%,

- niższą zawartość Cr uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (38,37 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodyk specjacyjnych (BCR – 40,70 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 45,22 mg/kg s.m., Tessiera – 62,62 mg/kg s.m., Brümmera – 73,60 mg/kg s.m.) i w każdym przypadku wartości liczbowe nie przekraczały zawartości (100 g/kg s.m.) zamieszczonej w Rozporządzeniu w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765). Wg obecnie obowiązujących wytycznych (metodyka z wodą królewską) kompost nadaje się do wykorzystania rolniczego.

## Podsumowanie

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali, w porównaniu do oznaczania ilości całkowitej z wodą królewską. Procentowo wynosi to dla:

- Cu więcej o 1,95% (metoda Brümmera) i o 19,13% (metoda Tessiera),
- Zn – tylko o 27,02% (metoda Brümmera),
- Cd więcej o 49,0% (metoda Tessiera), o 134,2% (metoda Brümmera) i w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera o 177,9%,



- Ni więcej o 32,97% (metoda Tessiera), o 51,98% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz o 76,13% (metoda Brümmera),
- Pb więcej o 3,72% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i o 94,10% (metoda Brümmera),
- Cr więcej o 6,08% (metoda BCR), o 11,86% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 63,20% (metoda Tessiera) oraz o 91,82% (metoda Brümmera).

Uzeregowanie zawartości metali w analizowanych metodach badawczych:

Cu = T>B>woda królewska>TKF>BCR

Zn = B> woda królewska>TKF>BCR

Cd = TKF>B>T> woda królewska>BCR

Ni = B>TKF>T> woda królewska>BCR

Pb = B>TKF> woda królewska>BCR>T

Cr = B>T>TKF>BCR> woda królewska

### **Zestawienie frakcji sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej w poszczególnych metodach badawczych i ich porównanie**

Proces ekstrahowania w przedstawionych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat czterofrakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując, uwzględniono podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego (tab. 8 i 9).

W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono wg metody Brümmera (18,54%), niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (12,25%), natomiast najniższy wg Tessiera (6,20%) i BCR (5,13%),
- z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (49,20%), niższy wg Brümmera (24,54%), znacznie niższy wg pozostałych metod, w sekwencji malejącej: Tessiera 2,17% i BCR 1,64%,
- organicznych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono wg metody Tessiera (39,78%), niższy wg BCR (34,75%), a zdecydowanie najniższy (w porównaniu do powyższych metod) wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (25,67%) i Brümmera (19,66%),
- z krzemianami najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono wg metody BCR (58,48%), niższy wg Tessiera (51,85%), znacznie niższy wg Brümmera (37,26%), natomiast najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (16,87%) (tab. 10).

Tabela 8. Grupowanie połączeń sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej – Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu.

Tabela 9. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w kompozycji w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	5,13	F1 + F2	6,20	F1 + F2	12,25	F1 + F2	18,54
F2	1,64	F3	2,17	F3 + F4	49,20	F3+F5+F6	24,54
F3	34,75	F4	39,78	F5	25,67	F4	19,66
F4	58,48	F5	51,85	F6	16,87	F7	37,26

Tabela 10. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	21,50	F1 + F2	32,12	F1 + F2	11,73	F1 + F2	14,04
F2	47,84	F3	30,63	F3 + F4	69,53	F3+F5+F6	38,53
F3	14,93	F4	15,71	F5	14,85	F4	20,87
F4	15,74	F5	21,54	F6	3,89	F7	26,56

W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody Tessiera (32,12%), niższy wg BCR (21,50%), a najniższy wg Brümmera (14,04%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (11,73%),
- związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (69,53%), znacznie niższy wg BCR (47,847%), Brümmera (38,53%) i Tessiera (30,63%),
- organicznych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody Brümmera (20,87%), niższy wg Tessiera (15,71%), BCR (14,93%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (14,85%),
- z krzemianami najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody Brümmera (26,56%), znacznie niższy wg Tessiera (21,54%), BCR (15,74%), natomiast najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (3,89%) (tab. 11).

Tabela 11. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0	F1 + F2	0	F1 + F2	12,08	F1 + F2	14,32
F2	100	F3	0	F3 + F4	39,85	F3+F5+F6	42,99
F3	0	F4	0	F5	23,91	F4	14,33
F4	0	F5	100	F6	24,15	F7	28,37

W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono wg metody Brümmera (14,32%), niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerste-

na i Förstnera (12,08%), natomiast nie występował w próbkach oznaczanych wg metody Tessiera i BCR,

- związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono metody BCR (100%), znacznie niższy wg Brümmera (42,99%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (39,85%), natomiast nie występował w próbkach oznaczanych wg metody Tessiera,

- organicznych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (23,91%), niższy na metodę Brümmera (14,33%), natomiast nie występował w próbkach oznaczanych wg metody Tessiera i BCR,

- z krzemianami najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono wg metody Tessiera (100%), znacznie niższy wg Brümmera (28,37%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (24,15%), natomiast nie występował w próbkach oznaczanych wg metody BCR (tab. 12).

Tabela 12. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	4,78	F1 + F2	3,24	F1 + F2	7,93	F1 + F2	6,59
F2	6,77	F3	9,73	F3 + F4	57,91	F3+F5+F6	34,13
F3	21,22	F4	15,73	F5	14,64	F4	6,81
F4	67,22	F5	71,30	F6	19,53	F7	52,47

W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (7,93%), niższy wg Brümmera (6,59%), a najniższy wg BCR (4,78%) i Tessiera (3,24%),

- związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (57,91%), znacznie niższy wg Brümmera (34,13%), a najniższy wg Tessiera (9,73%) i BCR (6,77%),

- organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody BCR (21,22%) zdecydowanie niższy wg metod: Tessiera (15,73%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (14,64%), a najniższy wg Brümmera (6,81%),

- z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody Tessiera (71,30%), niższy wg BCR (67,22%) i Brümmera (52,47%), a najniższy wg metod Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (19,53%) (tab. 13).

Tabela 13. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0,16	F1 + F2	20,33	F1 + F2	9,63	F1 + F2	1,10
F2	11,17	F3	33,99	F3 + F4	12,45	F3+F5+F6	13,61
F3	3,74	F4	0	F5	73,24	F4	29,99
F4	84,93	F5	45,69	F6	4,68	F7	55,31

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Tessiera (20,33%), znacznie niższy wg pozostałych metod, tj. Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (9,63%), Brümmera (1,10%) i BCR (0,16%),

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Tessiera (33,99%), znacznie niższy wg Brümmera (13,61%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (12,45%), a najniższy wg BCR (11,17%),

– połączeniach organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (73,24%), znacznie niższy wg Brümmera (29,99%), a najniższy (w porównaniu do powyższych metod) wg BCR (3,74%), natomiast nie występował w próbkach oznaczanych wg metody Tessiera,

– z krzemanami najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody BCR (84,93%), znacznie niższy wg Brümmera (55,31%) i wg Tessiera (45,69%), natomiast najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,68%) (tab. 14).

Tabela 14. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	4,23	F1 + F2	6,93	F1 + F2	9,18	F1 + F2	4,07
F2	3,54	F3	19,59	F3 + F4	26,85	F3+F5+F6	12,84
F3	47,79	F4	44,08	F5	39,72	F4	3,38
F4	44,44	F5	29,40	F6	24,26	F7	79,71

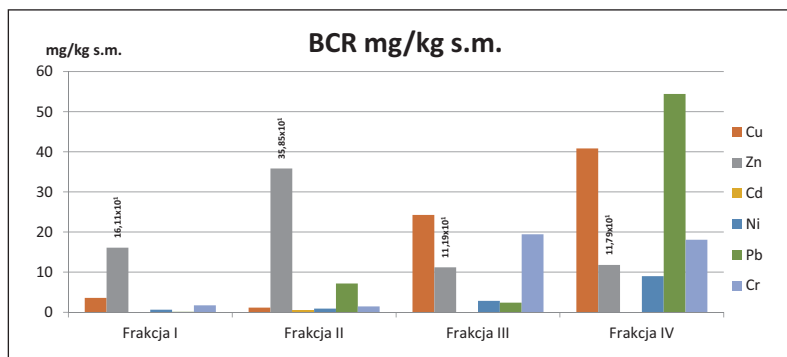
W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (9,18%), niższy wg Tessiera (6,93%), a najniższy wg BCR (4,23%) i wg Brümmera (4,07%),
- związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział chromu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (26,85%), znacznie niższy wg pozostałych metod, w sekwencji malejącej: wg Tessiera (19,59%), wg Brümmera (12,84%) i wg BCR (3,54%),
- organicznych najwyższy procentowy udział chromu przypada na metodę BCR (47,79%), niższy na metodę Tessiera (44,08%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (39,72%) i zdecydowanie najniższy na metodę Brümmera (3,38%),
- z krzemianami najwyższy procentowy udział chromu oznaczono wg metody Brümmera (79,71%), znacznie wg BCR (44,44%), a najniższy wg Tessiera (29,40%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (24,26%).

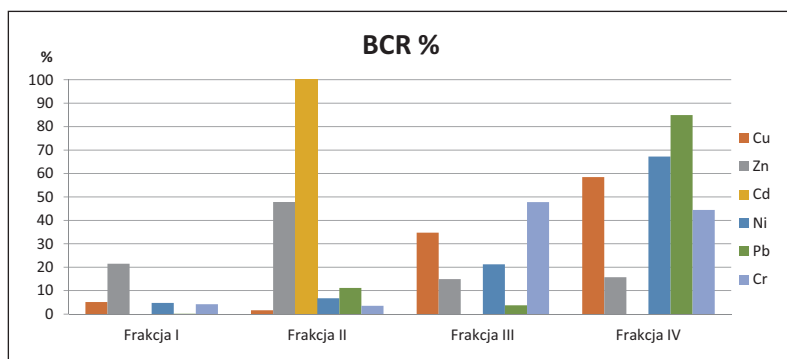
### **Podsumowanie – komposty z odpadów komunalnych wg technologii KKO**

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny kompostu z odpadów komunalnych (technologia KKO) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

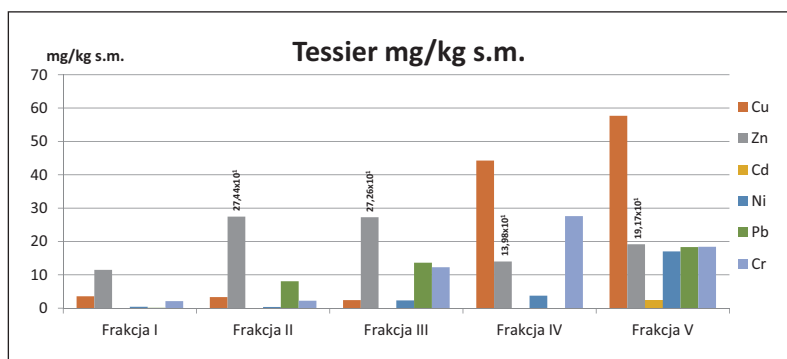
- (F1/F1+F2) najłatwiej dostępnych dla ekosystemu w najwyższym procentowym udziale (mimo zróżnicowania między metodami) oznaczono Zn (32,12% oznaczony wg metody Tessiera i 21,50% i wg BCR) oraz Cu (18,54% wg Brümmera i 12,25% i wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera); Zn (T, BCR) > Cu (B, TKF),
- z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) w najwyższym procentowym udziale (mimo zróżnicowania między metodami) oznaczono Cd (100% wg metody BCR i 42,99% w metodzie Brümmera) oraz Zn (69,53% wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i Pb (33,99% wg Tessiera); Cd (BCR i B) > Zn (TKF) > Pb (T),
- z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) w najwyższym procentowym udziale (mimo zróżnicowania między metodami) oznaczono Cr (47,79% wg BCR i 44,08% wg Tessiera) oraz Pb (73,24% wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i 29,99% wg Brümmera): Pb (T) > (BCR i T) > Pb (B),
- z krzemianami (F4/F5/F6/F7) w najwyższym procentowym udziale oznaczono Cd (100% – wg Tessiera), Pb (84,93% – wg BCR) oraz Cr (79,71% wg Brümmera i 24,26% wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera); Cd (T) > Pb (BCR) > Cr (B i TKF).



Rys. 1. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO)

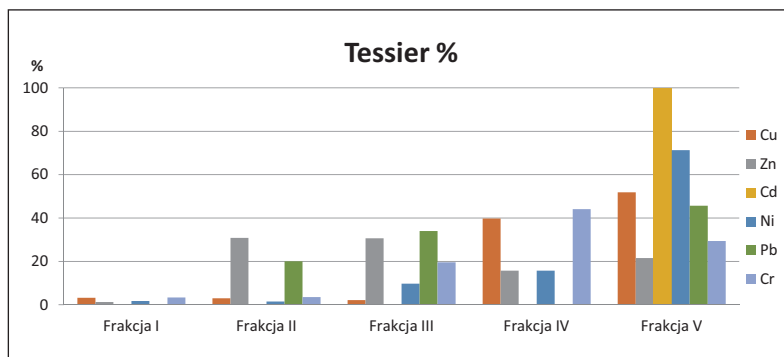


Rys. 2. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg BCR w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO)

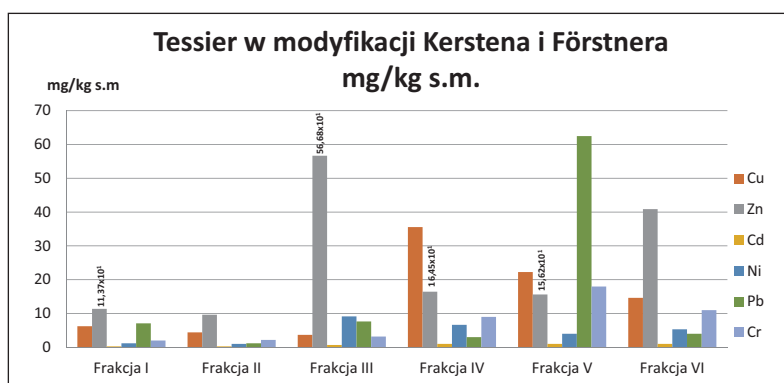


Rys. 3. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO)

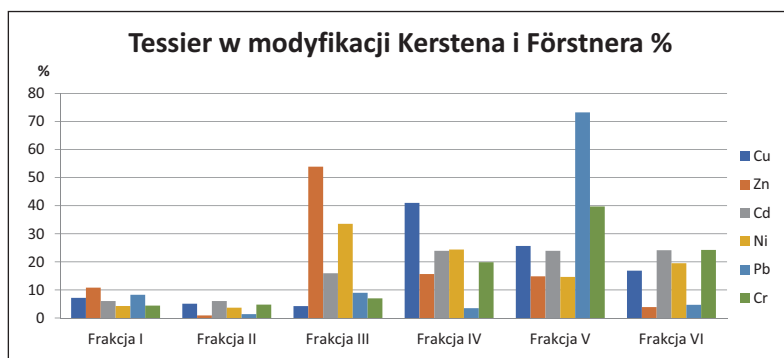




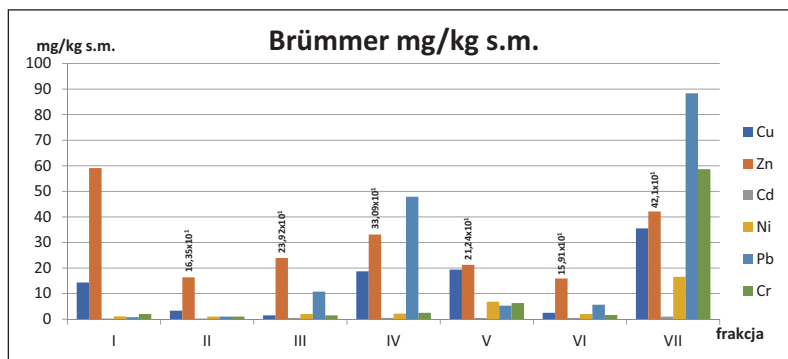
Rys. 4. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg Tessieraw kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO)



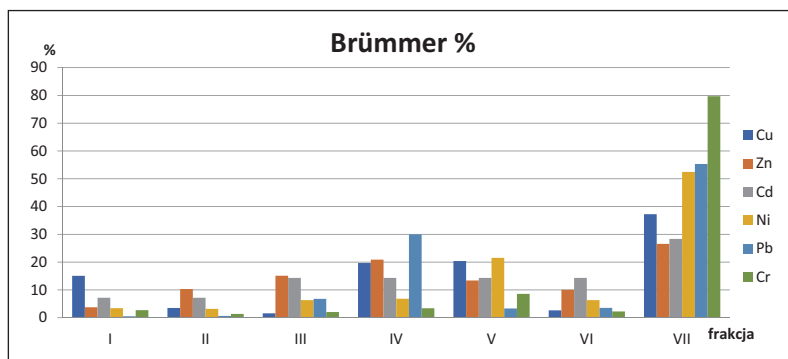
Rys. 5. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO)



Rys. 6. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO)



Rys. 7. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO)



Rys. 8. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia KKO)

## **7. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Komposty z odpadów komunalnych uzyskane w technologii DANO**

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Zawartość całkowita Zn (1297,3 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–IV była najwyższa, prawie czterokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (335,9 mg/kg s.m.) i Cu (279,0 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cr (35,30 mg/kg s.m.), Ni (32,30 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (5,40 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono Cu (4,63 mg/kg s.m.), znacznie mniej Zn (2,25 mg/kg s.m.), Pb (1,88 mg/kg s.m.), Ni (1,50 mg/kg s.m.), Cr (1,25 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (0,88 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Pb>Ni>Cr>Cd.

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) najwięcej oznaczono Zn (259,0 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (6,0 mg/kg s.m.), Cd (2,25 mg/kg s.m.), a najmniej Cu (1,63 mg/kg s.m.), Ni (1,50 mg/kg s.m.), Cr (0,75 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cd>Cu>Ni>Cr.

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczka-mi) najwięcej oznaczono (podobnie jak we frakcji poprzedniej) także Zn (630,0 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (234,0 mg/kg s.m.), Pb (156,0 mg/kg s.m.), Cr (19,80 mg/kg s.m.), Ni (17,0 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (1,75 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną) najwięcej oznaczono (podobnie jak w dwóch poprzednich frakcjach) Zn (406,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (172,0 mg/kg s.m.), Cu (38,70 mg/kg s.m.), Cr (13,50 mg/kg s.m.), Ni (12,30 mg/kg s.m.) i Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

## Podsumowanie

We frakcji I (metale związane z węglanami) dominuje Cu (4,63 mg/kg s.m.) natomiast od II do IV cynk, najwięcej oznaczono go w powiązaniach: z materia organiczną (frakcja III – 630,0 mg/kg s.m.), z krzemianami (406,0 mg/kg s.m.), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (259,0 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach z:

- węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (16,36%), udział pozostałych metali nie przekracza 5% (Ni 4,64%, Cr 3,54%, Cu 1,66%, Pb 0,56% i Zn 0,17%), co daje uszeregowanie: Cd>Ni>Cr>Cu>Pb>Zn,

- uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (41,82%), znacznie niższy dla Zn (19,97%), udział pozostałych metali nie przekracza 5% (Ni 4,64%, Cr 2,12%, Pb 1,79%, Cu 0,58%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cr>Pb>Cu,

- materia organiczną oraz siarczkami (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (83,88%), następnie w sekwencji malejącej Cr (56,09%), Ni (52,63%), Zn (48,56%), Pb (46,45%) i Cd (32,53%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Ni>Zn>Pb>Cd. We frakcji III odnotowano najwyższy udział procentowy wszystkich metali,

- pozostałością mineralną/z krzemianami (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (51,21%), znacznie niższy dla Cr (38,24%), Ni (38,08%), Zn (31,30%), Cu (13,87%) i Cd (9,29%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Ni>Zn>Cu>Cd.

**Podsumowując** stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I – 16,36%) oraz z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 41,82%) związany był głównie Cd, z materia organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 83,88%) Cu, a z pozostałością mineralną/krzemianową (frakcja IV – 51,21%) Pb.

## Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z materia organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 234,0 mg/kg s.m. – 83,88%), sześciokrotnie mniej (w porównaniu do frakcji III) z pozostałością mineralną (frakcja IV – 38,7 mg/kg s.m. – 13,87%), a w najmniejszym stopniu z węglanami (frakcja I – 4,63 mg/kg s.m. – 1,66%) oraz z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1,63 mg/kg s.m. – 0,58%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>II,

**cynk** głównie powiązany był z materia organiczną i siarczkami (frakcja III – 630 mg/kg s.m. – 48,56%), w mniejszej ilości z pozostałością mineralną (frak-

cja IV – 460 mg/kg s.m. – 31,3%) oraz uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 259 mg/kg s.m. – 19,97%), a w najmniejszym stopniu przez węglany (frakcja I – 2,25 mg/kg s.m. – 0,17%), co daje uszeregowanie: III>IV>II>I,

**kadm** głównie powiązany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 2,25 mg/kg s.m. – 41,82%), w mniejszej ilości przez materię organiczną i siarczki (frakcja III – 1,75 mg/kg s.m. – 32,53%), węglany (frakcja I – 0,88 mg/kg s.m. – 16,36%) i krzemiany (frakcja IV – 0,50 mg/kg s.m. – 9,29%), co daje uszeregowanie: II>III>I>IV,

**nikiel** głównie powiązany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 17,0 mg/kg s.m. – 52,63%) w mniejszej ilości z pozostałością mineralną (frakcja IV – 12,30 mg/kg s.m. – 38,08%), z węglanami (frakcja I) i uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II po 1,50 mg/kg s.m. – 4,64%), co daje uszeregowanie: III>IV>I=II,

**ołów** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (frakcja IV – 172,0 mg/kg s.m. – 51,21%), w nieco mniejszej ilości z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 156,0 mg/kg s.m. – 46,45%), a w najmniejszej ilości z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 6,0 mg/kg s.m. – 1,79%) oraz z węglanami (frakcja I – 1,88 mg/kg s.m. – 0,56%), co daje uszeregowanie: IV>III>II>I,

**chrom** głównie powiązany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 19,80 mg/kg s.m. – 56,09%) w nieco mniejszej ilości z pozostałością mineralną (frakcja IV – 13,50 mg/kg s.m. – 38,24%), a w najmniejszej ilości z węglanami (frakcja I – 1,25 mg/kg s.m. – 3,54%) i uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 0,75 mg/kg s.m. – 2,12%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>II.

## Podsumowanie

Kadm najsilniej wiązany był przez uwodnione tlenki żelaza i manganu (frakcja II – 2,25 mg/kg s.m. – 41,82%), Ni (17,0 mg/kg s.m. – 52,63%), Cu (234,0 mg/kg s.m. – 83,88%), Zn (630 mg/kg s.m. – 48,56%), Cr (19,80 mg/kg s.m. – 56,09%) przez materię organiczną i siarczki (frakcja III), a ołów przez krzemiany (frakcja IV – 172,0 mg/kg s.m. – 51,21%).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita Zn (891,2 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–V była najwyższa, prawie dwukrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (472,2 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (278,5 mg/kg s.m.), a najmniej Cr (39,35 mg/kg s.m.), Ni (28,83 mg/kg s.m.), Cd (5,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

## Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

We frakcji I (metale wymienne) dominuje Zn (10,0 mg/kg s.m.) pozostałe metale oznaczono w znacznie mniejszych ilościach (Cu – 1,75 mg/kg s.m., Cr

– 1,0 mg/kg s.m., Cd i Pb po 0,75 mg/kg s.m., Ni – 0,08 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Cr > Cd = Pb > Ni$ .

We frakcji II (metale związane z węglanami) dominuje także Zn (7,88 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 5 mg/kg s.m. (Cu – 4,13 mg/kg s.m., Ni – 1,50 mg/kg s.m. Pb – 1,13 mg/kg s.m., Cr – 1,0 mg/kg s.m., Cd – 0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd$ .

We frakcji III (metale związane z tlenkami żelaza i manganu) zawartość wszystkich metali jest zdecydowanie wyższa niż w pierwszych dwóch frakcjach. Dominuje Zn (551,3 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali jest znacznie niższa (w sekwencji malejącej: Pb – 141,0 mg/kg s.m., Cu – 5,0 mg/kg s.m., Ni – 3,0 mg/kg s.m., Cr – 2,25 mg/kg s.m., Cd – 2,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Cd$ .

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) dominuje Cu (166,8 mg/kg s.m.), nieco mniej oznaczono Zn (143,0 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 10 mg/kg s.m., (Cr – 9,40 mg/kg s.m., Ni – 9,25 mg/kg s.m., Pb – 1,50 mg/kg s.m., Cd – 0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Cu > Zn > Cr > Ni > Pb > Cd$ .

We frakcji V (metale związane z pozostałością mineralną/krzemanami) dominuje Pb (327,8 mg/kg s.m.), prawie dwukrotnie mniej (w porównaniu do Pb) oznaczono Zn (179,0 mg/kg s.m.), a trzykrotnie mniej (w porównaniu do Pb) oznaczono Cu (100,8 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Cr (25,70 mg/kg s.m.), Ni (15,0 mg/kg s.m.) i Cd (1,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Pb > Zn > Cu > Cr > Ni > Cd$ .

## Podsumowanie

We frakcjach od I do III dominuje cynk, najwięcej oznaczono go w powiązaniu z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 551,3 mg/kg s.m.), w powiązaniach wymiennych (frakcja I – 10,0 mg/kg s.m.), z węglanami (frakcja II – 7,88 mg/kg s.m.), Cu dominuje w powiązaniach organicznych (frakcja IV – 166,8 mg/kg s.m.), a Pb w pozostałości mineralnej (frakcja V – 327,8 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera

Analizując udział procentowy metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach oznaczanych jako frakcje I–V stwierdzono, że

– z metalami wymiennymi (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (15,0%), a udział pozostałych metali nie przekracza 3% (Cr – 2,54%, Zn – 1,12% Cu – 0,63%, Ni – 0,28% i Pb – 0,16%), co daje uszeregowanie:  $Cd > Cr > Zn > Cu > Ni > Pb$ ,

– z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada także dla Cd (10,0%), udział pozostałych metali nie przekracza 6% (Ni – 5,20%, Cr – 2,54%, Cu – 1,48%, Zn – 0,88%, Pb – 0,24%), co daje uszeregowanie:  $Cd > Ni > Cr > Cu > Zn > Pb$ ,

– z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (61,86%), znacznie niższy dla: Cd (40,0%), Pb (29,86%), Ni (10,41%), Cr (5,72%), Cu (1,80%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Pb>Ni>Cr>Cu. Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest znacznie wyższy niż we frakcjach wcześniejszych,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (59,90%), a udział pozostałych metali jest znacznie niższy (Ni – 32,08%, Cr – 23,89%, Zn – 16,05%, Cd – 10,0% i Pb – 0,32%), co daje uszeregowanie: Cu>Ni>Cr>Zn>Cd>Pb,

– z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (69,42%), nieco niższy dla Cr (65,31%) i Ni (52,03%), a najniższy dla Cu (36,20%), Cd (25,0%) i Zn (20,09%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Ni>Cu>Cd>Zn.

**Podsumowując** stwierdzić można, że w połączeniach wymiennych (frakcja I – 15,0%) i z węglanami (frakcja II – 10,0%) głównie związany jest Cd, z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 61,86%) Zn, z materią organiczną (frakcja IV – 59,90%) Cu, natomiast z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja V – 69,42%) Pb.

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z materią organiczną (frakcja IV – 166,8 mg/kg s.m. – 59,90%), w mniejszej ilości z krzemianami (frakcja V – 100,8 mg/kg s.m. – 36,20%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 5 mg/kg s.m. (III – 5,0 mg/kg s.m. – 1,80%, II – 4,13 mg/kg s.m. – 1,48%, I 1,75 mg/kg s.m. – 0,63%), co daje uszeregowanie: IV>V>III>II>I,

**cynk** głównie związany był z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 551,3 mg/kg s.m. – 61,86%), w znacznie mniejszej ilości z krzemianami (frakcja V – 179,0 mg/kg s.m. – 20,09%), z materią organiczną (frakcja IV – 143,0 mg/kg s.m. – 16,05%), z frakcją I (10,0 mg/kg s.m. – 1,12%) i II (7,88 mg/kg s.m. – 0,88%), co daje uszeregowanie: III>V>IV>I>II,

**kadm** głównie związany był z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 2,0 mg/kg s.m. – 40%), następnie w sekwencji malejącej: z krzemianami (frakcja V – 1,25 mg/kg s.m. – 25,0%), we frakcji I (0,75 mg/kg s.m. – 15,0%), we frakcji II i IV (po 0,50 mg/kg s.m. – 10,0%), co daje uszeregowanie: III>V>I>II=IV,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 15,0 mg/kg s.m. – 52,03%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (frakcja IV – 9,25 mg/kg s.m. – 32,08%), tlenki żelaza i manganu (frakcja III – 3,0 mg/kg s.m. – 10,41%) oraz frakcje łatwo dostępne dla środowiska (II – 1,5 mg/kg s.m. – 5,20% i I – 0,08 mg/kg s.m. – 0,28%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>II>I,



**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 327,8 mg/kg s.m. – 69,42%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go tlenki żelaza i manganu (we frakcji III – 141,0 mg/kg s.m. – 29,86%), materia organiczna (we frakcji IV – 1,50 mg/kg s.m. – 0,32%) oraz frakcje łatwo dostępne dla środowiska (II – 1,13 mg/kg s.m. – 0,24% i I – 0,75 mg/kg s.m. – 0,16%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>II>I,

**chrom** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 25,70 mg/kg s.m. – 65,31%), w mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (we frakcji IV – 9,40 mg/kg s.m. – 23,89%), tlenki żelaza i manganu (we frakcji III – 2,25 mg/kg s.m. – 5,72%) oraz frakcje łatwo dostępne dla środowiska (I i II po 1,0 mg/kg s.m. – 2,54%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>I, II.

### Podsumowanie

Trzy pierwiastki (Ni, Pb, Cr) spośród sześciu oznaczanych, w największej ilości wiązane były przez krzemiany (frakcja V: Ni – 15,0 mg/kg s.m. – 52,03%, Pb – 327,8 mg/kg s.m. – 69,42%, Cr – 25,70 mg/kg s.m. – 65,31%), Cu przez materię organiczną (frakcja IV – 166,8 mg/kg s.m. – 59,90%), a Zn (551,3 mg/kg s.m. – 61,86%) i Cd (2,0 mg/kg s.m. – 40%) przez tlenki żelaza i manganu (frakcja III).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Zawartość całkowita Zn (937,3 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–VI była najwyższa, ponad trzykrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (296,8 mg/kg s.m.) i Cu (256,4 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cr (35,80 mg/kg s.m.), Ni (34,80 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (5,26 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

We frakcji I (metale wymienne) najczęściej oznaczono Zn (45,0 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (4,50 mg/kg s.m.), Ni (1,50 mg/kg s.m.), Pb (1,38 mg/kg s.m.), Cr (0,75 mg/kg s.m.), Cd (0,63 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono także Zn (27,50 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (5,63 mg/kg s.m.), Ni (1,50 mg/kg s.m.), Pb (1,13 mg/kg s.m.), Cr (0,75 mg/kg s.m.), Cd (0,38 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) także Zn (293,0 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (4,25 mg/kg s.m.), Ni (3,0 mg/kg s.m.), Cu (2,80 mg/kg s.m.), Cr (1,50 mg/kg s.m.), Cd (1,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Ni>Cu>Cr>Cd.

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono również Zn (325,0 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (45,0 mg/kg s.m.), Pb (39,0 mg/kg s.m.), Cr (9,75 mg/kg s.m.), Ni (7,50 mg/kg s.m.), Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$ .

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najczęściej oznaczono Zn (195,0 mg/kg s.m.), mniej Cu (169,0 mg/kg s.m.) i Pb (132,0 mg/kg s.m.), a najmniej (w sekwencji malejącej) Cr (13,80 mg/kg s.m.), Ni (11,0 mg/kg s.m.), Cd, (2,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$ .

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najczęściej oznaczono Pb (119,0 mg/kg s.m.), znacznie mniej Zn (51,80 mg/kg s.m.), Cu (29,50 mg/kg s.m.), a najmniej Ni (10,30 mg/kg s.m.), Cr (9,25 mg/kg s.m.), Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Pb > Zn > Cu > Ni > Cr > Cd$ .

### Podsumowanie

W kompostach spośród wszystkich oznaczonych metali ciężkich we frakcjach od I do V dominuje Zn (najczęściej oznaczono go w powiązaniu z amorficznymi tlenkami żelaza we frakcji IV – 325,0 mg/kg s.m., z tlenkami manganu we frakcji III – 293,0 mg/kg s.m., z materią organiczną we frakcji V – 195,0 mg/kg s.m., na pozycjach jonowymiennych we frakcji I – 45,01 mg/kg s.m., z węglanami we frakcji II – 27,50 mg/kg s.m.), natomiast w powiązaniu z minerałami/krzemianami we frakcji VI najczęściej oznaczono Pb (119,0 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując udział procentowy metali wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, w połączeniach oznaczanych jako frakcje I–VI, stwierdzono, że:

- z metalami wymiennymi (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (11,98%), znacznie niższy dla Zn (4,80%), Ni (4,31%), Cr (2,09%), Cu (1,75%), a najniższy dla Pb (0,47%), co daje uszeregowanie:  $Cd > Zn > Ni > Cr > Cu > Pb$ ,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada również dla Cd (7,22%), niższy dla Ni (4,31%), Zn (2,93%), Cu (2,20%), Cr (2,09%) a najniższy dla Pb (0,38%), co daje uszeregowanie:  $Cd > Ni > Zn > Cu > Cr > Pb$ ,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (31,26%), znacznie niższy dla Cd (19,01%), a najniższy dla Ni (8,62%), Cr (4,19%), Pb (1,43%), Cu (1,09%), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cd > Ni > Cr > Pb > Cu$ ,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada również dla Zn (34,67%), znacznie niższy dla Cr (27,23%), Ni (21,55%), Cu (17,55%), Pb (13,14%), najniższy dla Cd (9,51%), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cr > Ni > Cu > Pb > Cd$ ,

– z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (65,90%), znacznie niższy dla Pb (44,48%), Cd (42,78%), Cr (38,55%), Ni (31,61%), Zn (20,80%), co daje uszeregowanie: Cu>Pb>Cd>Cr>Ni>Zn,

– z pozostałościami mineralną/krzemianami (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (40,10%) znacznie niższy dla Ni (29,60%), Cr (25,84%), Cu (11,50%), Cd (9,51%) a najniższy dla Zn (5,53%), co daje uszeregowanie: Pb>Ni>Cr>Cu>Cd>Zn.

### Podsumowanie

W połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska (I – wymienne, II – węglanowe) w kompoście (techn. DANO) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (kolejno: 11,98% i 7,22%) we frakcjach trudniej dostępnych dla Zn (31,26% – z tlenkami manganu – frakcja III, z amfoterycznymi tlenkami żelaza – 34,67% – frakcja IV), Cu (65,90% – z materią organiczną i siarczkami – frakcja V) oraz Pb (40,10% – z krzemianami – frakcja VI).

Jednak pięć spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich w kompoście w największym odsetku związana była z materią organiczną i siarczkami (frakcja V: Cu – 65,90%, Pb 44,48%, Cd 42,78%, Cr 38,55%, Ni 31,61%), natomiast Zn z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 34,67%).

### Zawartość poszczególnych metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 169,0 mg/kg s.m. – 65,90%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 45,0 mg/kg s.m. – 17,55%), z krzemianami (frakcja VI – 29,50 mg/kg s.m. – 11,50%), z węglanami (frakcja II – 5,63 mg/kg s.m. – 2,20%), z frakcją I najłatwiej dostępną dla środowiska (4,50 mg/kg s.m. – 1,75%) oraz tlenkami manganu (frakcja III – 2,80 mg/kg s.m. – 1,09%), co daje uszeregowanie: V>IV>VI>II>I>III,

**cynk** głównie związany był z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 325,0 mg/kg s.m. – 34,67%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 293,0 mg/kg s.m. – 31,26%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 195,0 mg/kg s.m. – 20,80%), z krzemianami (frakcja VI – 51,80 mg/kg s.m. – 5,53%) oraz z frakcjami łatwo dostępnymi dla środowiska (I – 45,0 mg/kg s.m. – 4,80% i II – 27,50 mg/kg s.m. – 2,93%), co daje uszeregowanie: IV>III>V>VI>I>II,

**kadm** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 2,25 mg/kg s.m. – 42,78%), w znacznie mniejszej ilości wiąza go tlenki manganu (frakcja III – 1,0 mg/kg s.m. – 19,01%), frakcja I najłatwiej dostępna dla środowiska (0,63 mg/kg s.m. – 11,98%), amorficzne tlenki żelaza i krzemiany (frakcja IV i VI po 0,50 mg/kg s.m. – 9,51%) oraz węglany

(frakcja II – 0,38 mg/kg s.m. – 7,22%), co daje uszeregowanie:  $V > III > I > IV = VI > II$ ,

**nikiel** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 11,0 mg/kg s.m. – 31,61%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go: krzemiany (frakcja VI – 10,30 mg/kg s.m. – 29,60%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 7,50 mg/kg s.m. – 21,55%), tlenki manganu (frakcja III – 3,0 mg/kg s.m. – 8,62%) oraz frakcje łatwo dostępne dla środowiska (I i II po 1,50 mg/kg s.m. – 4,31), co daje uszeregowanie:  $V > VI > IV > III > I = II$ ,

**olów** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 132,0 mg/kg s.m. – 44,48%), w mniejszej ilości wiąże go: są krzemiany (frakcja VI – 119,0 mg/kg s.m. – 40,10%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 39,0 mg/kg s.m. – 13,14%), tlenki manganu (frakcja III – 4,25 mg/kg s.m. – 1,43%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 1,4 mg/kg s.m. (we frakcji I – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu – 1,38 mg/kg s.m. – 0,47%, we frakcji II – w powiązaniu z węglanami – 1,13 mg/kg s.m. – 0,38%), co daje uszeregowanie:  $V > VI > IV > III > I > II$ ,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 13,80 mg/kg s.m. – 38,55%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go: są amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 9,75 mg/kg s.m. – 27,23%), krzemiany (frakcja VI – 9,25 mg/kg s.m. – 25,84%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 1,5 mg/kg s.m. (frakcja III – tlenki manganu – 1,50 mg/kg s.m. – 4,19%, frakcja I – najłatwiej dostępna dla ekosystemu oraz frakcja II – węglanowa po 0,75 mg/kg s.m. – 2,09%), co daje uszeregowanie:  $V > IV > VI > III > I = II$ .

## Podsumowanie

W analizowanym kompoście pięć (Cu, Cd, Ni, Pb, Cr) spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich w największej ilości związane były przez materię organiczną i siarczki (frakcja V) natomiast Zn przez amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

Zawartość całkowita Zn (940,0 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–VII, była najwyższa, ponad trzykrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (301,7 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (261,4 mg/kg s.m.), Cr (41,14 mg/kg s.m.), Ni (40,31 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (4,9 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd$ .

## Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

We frakcji I (jako łatwo rozpuszczalne sole metali) najwięcej oznaczono Zn (20,10 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (5,11 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 0,50 mg/kg s.m. (Ni, Pb, Cr po 0,50 mg/kg s.m., Cd 0,2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Ni = Pb = Cr > Cd$ .

We frakcji II (metale wymienne) najczęściej oznaczono Zn (80,40 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (3,20 mg/kg s.m.), Cu (2,12 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 0,50 mg/kg s.m. (Cd, Ni, Cr po 0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Cd = Ni = Cr$ .

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) oznaczono Zn (194,1 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (39,4 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 3 mg/kg s.m. (Cu – 2,97 mg/kg s.m.), Cd i Cr po 1,20 mg/kg s.m., Ni – 0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Cd = Cr > Ni$ .

We frakcji IV (metale związane z frakcją organiczną) najczęściej oznaczono także Zn (259,9 mg/kg s.m.) znacznie mniej Pb (170,0 mg/kg s.m.), Cu (70,70 mg/kg s.m.), a najmniej Ni (4,50 mg/kg s.m.), Cr (1,79 mg/kg s.m.) oraz Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Cd$ .

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (159,7 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (31,90 mg/kg s.m.), Pb (19,50 mg/kg s.m.), Ni (5,24 mg/kg s.m.), Cr (4,99 mg/kg s.m.), Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd$ .

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (47,90 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (29,20 mg/kg s.m.), Pb (19,12 mg/kg s.m.), Cr (7,99 mg/kg s.m.), Ni (4,27 mg/kg s.m.), Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$ .

We frakcji VII (pozostałość związana z krzemianami) najczęściej oznaczono Zn (177,9 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (119,4 mg/kg s.m.), Pb (49,99 mg/kg s.m.), Ni (24,80 mg/kg s.m.), Cr (24,17 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (1,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd$ .

## Podsumowanie

Spośród wszystkich oznaczonych metali ciężkich we wszystkich frakcjach dominuje Zn (najczęściej oznaczono go we frakcji IV – w powiązaniu z materią organiczną – 259,9 mg/kg s.m., następnie w sekwencji malejącej: III – z tlenkami manganu – 194,1 mg/kg s.m., VII w pozostałości – 177,9 mg/kg s.m., V – z amorficznymi tlenkami żelaza – 159,7 mg/kg s.m., II – w powiązaniach wymiennych – 80,40 mg/kg s.m., VI – z krystalicznymi tlenkami żelaza – 47,90 mg/kg s.m., I – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu 20,10 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach:

– z łatwo rozpuszczalnymi solami metali (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (4,08%), znacznie niższy dla Zn (2,14%), Cu (1,95%), Ni (1,24%), Cr (1,22%), Pb (0,17%), co daje uszeregowanie:  $Cd > Zn > Cu > Ni > Cr > Pb$ ,

- wymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (10,20%), znacznie niższy dla Zn (8,55%), Ni (1,24%), Cr (1,22%), Pb (1,06%), Cu (0,81%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cr>Pb>Cu,
- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada także dla Cd (24,49%), niższy dla Zn (20,65%), Pb (13,06%), Cr (2,92%), Ni (1,24%), Cu (1,14%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Pb>Cr>Ni>Cu,
- z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (56,35%), znacznie niższy dla Zn (27,65%), Cu (27,05%), Ni (11,16%), Cd (10,20%), Cr (4,35%), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Cu>Ni>Cd>Cr,
- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (16,99%), niższy dla Ni (13,00%), Cu (12,20%), Cr (12,13%), Cd (10,20%), Pb (6,46%), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu>Cr>Cd>Pb,
- z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (19,42%), znacznie niższy dla Cu (11,17%), Ni (10,59%), Cd (10,20%), Pb (6,34%), Zn (5,10%), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Cd>Pb>Zn,
- z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja VII) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (61,52%), niższy dla Cr (58,75%), Cu (45,68%), Cd (30,61%), Zn (18,93%), Pb (16,57%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Cd>Zn>Pb.

**Podsumowując** stwierdzić można, że we frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska w kompostach najwyższy udział procentowy wykazuje Cd (I – 4,08%, II – 10,20% oraz III – 24,49%), we frakcjach trudniej dostępnych Pb (56,35% – frakcja IV – związana z materią organiczną), Zn (16,99% – frakcja V – związana z amorficznymi tlenkami żelaza), Cr (19,42% – frakcja VI – związana z krystalicznymi tlenkami żelaza) oraz Ni (61,52% – frakcja VII – związana z krzemianami).

### **Zawartość poszczególnych metali ciężkich w połączeniach/frakcjach.**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja VII – 119,4 mg/kg s.m. – 45,68%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 70,70 mg/kg s.m. – 27,05%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 31,90 mg/kg s.m. – 12,20%) oraz z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 29,20 mg/kg s.m. – 11,17%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 5,5 mg/kg s.m. (we frakcji I najłatwiej dostępnej dla środowiska 5,11 mg/kg s.m. – 1,95%, III – związanej z tlenkami manganu – 2,97 mg/kg s.m. – 1,14%, II – specyficznie zaadsorbowanej – 2,12 mg/kg s.m. – 0,81%), co daje uszeregowanie: VII>IV>V>VI>I>III>II,

**cynk** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 259,9 mg/kg s.m. – 27,65%), w znacznie mniejszej ilości wiąza go tlenki manganu (frakcja III – 194,1 mg/kg s.m. – 20,65%), krzemiany (frakcja VII 177,9 mg/kg s.m. – 18,93%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 159,7 mg/kg s.m. – 16,99%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 81 mg/kg



s.m. (frakcja: II – specyficznie zaadsorbowana – 80,40 mg/kg s.m. – 8,55%, VI – związana z krystalicznymi tlenkami żelaza – 47,90 mg/kg s.m. – 5,10%, I – wymienna – 20,10 mg/kg s.m. – 2,14%), co daje uszeregowanie: IV>III>VII>V>II>VI>I,

**kadm** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 1,50 mg/kg s.m. – 30,61%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go tlenki manganu (frakcja III – 1,20 mg/kg s.m. – 24,49%), materia organiczna, amorficzne tlenkami żelaza, krystaliczne tlenki żelaza (frakcja IV, V, VI, II po 0,50 mg/kg s.m. – 10,20%) oraz frakcja najłatwiej dostępna dla ekosystemu (I – 0,20 mg/kg s.m. – 4,08%), co daje uszeregowanie: VII>III>IV=V=VI=II>I,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 24,80 mg/kg s.m. – 61,52%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go amorficzne tlenkami żelaza (frakcja V – 5,24 mg/kg s.m. – 13,00%), materia organiczna (frakcja IV – 4,50 mg/kg s.m. – 11,16%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 4,27 mg/kg s.m. – 10,59%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 0,5 mg/kg s.m. (we frakcji I i II – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu oraz III – związanej z tlenkami manganu – po 0,50 mg/kg s.m. – 1,24%), co daje uszeregowanie: VII>V>IV>VI>I=II=III,

**olów** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 170,0 mg/kg s.m. – 56,35%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go krzemiany (frakcja VII – 49,99 mg/kg s.m. – 16,57%), tlenki manganu (frakcja III – 39,40 mg/kg s.m. – 13,06%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 20 mg/kg s.m. (frakcja V – związana z amorficznymi tlenkami żelaza – 19,50 mg/kg s.m. – 6,46%, frakcja VI – związana z krystalicznymi tlenkami żelaza – 19,12 mg/kg s.m. – 6,34%, frakcje II i I najłatwiej dostępne dla ekosystemu, kolejno: 3,20 mg/kg s.m. – 1,06% i 0,50 mg/kg s.m. – 0,17%), co daje uszeregowanie: IV>VII>III>V>VI>II>I,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 24,17 mg/kg s.m. – 58,75%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 7,99 mg/kg s.m. – 19,42%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 4,99 mg/kg s.m. – 12,13%), materia organiczna (frakcja IV – 1,79 mg/kg s.m. – 4,35%), tlenki manganu (frakcja III – 1,20 mg/kg s.m. – 2,92%) oraz frakcje I i II najłatwiej dostępne dla ekosystemu (po 0,50 mg/kg s.m. – 1,22%), co daje uszeregowanie: VII>VI>V>IV>III>I=II.

## Podsumowanie

Spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich w największej ilości związane z krzemianami (frakcja VII) były: Cu, Cd, Ni i Cr, natomiast Zn i Pb z materią organiczną (we frakcji IV).

**Porównanie zawartości metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w różnych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej**

Najwyższą zawartość (tabela 15):



Tabela 15. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	279,0	278,5	256,4	261,4
Zn	1297,3	891,2	937,3	940,0
Cd	5,40	5,0	5,26	4,90
Ni	32,30	28,83	34,80	40,31
Pb	335,9	472,2	296,8	301,7
Cr	35,30	39,35	35,80	41,14

– Cu oznaczono w metodzie BCR (279,0 mg/kg s.m.), nieco niższą w pozostałych metodach: Tessiera (278,5 mg/kg s.m.), Brümmera (261,4 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (256,4 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: BCR>T>B>TKF,

– Zn oznaczono w metodzie BCR (1297,3 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Brümmera (940,0 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (937,3 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera (891,2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: BCR>B>TKF>T,

– Cd oznaczono w metodzie BCR (5,40 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (5,26 mg/kg s.m.), Tessiera (5,0 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Brümmera (4,90 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: BCR>TKF>T>B,

– Ni oznaczono w metodzie Brümmera (40,31 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (34,80 mg/kg s.m.) i BCR (32,30 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera (28,83 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>TKF>BCR>T,

– Pb oznaczono w metodzie Tessiera (472,2 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie BCR (335,9 mg/kg s.m.), Brümmera (301,7 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (296,8 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>BCR>B>TKF,

– Cr oznaczono w metodzie Brümmera (41,14 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Tessiera (39,35 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (35,80 mg/kg s.m.) i w metodzie BCR (35,30 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>T>TKF>BCR.

## Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość metali ciężkich w kompostach z technologii DANO (jako suma ładunków frakcji) dla Cu, Zn, Cd oznaczono w metodzie BCR, Ni i Cr w metodzie Brümmera, a Pb w metodzie Tessiera.

**Porównanie zawartości całkowitej traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską**

Z zestawionego w tabeli 16 porównania uzyskanych danych wynika, że wyższą zawartość:

- Cu uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (277,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki Brümmera (261,4 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (256,4 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do pozostałych metodyk specjacyjnych (BCR – 279,0 mg/kg s.m., Tessiera – 278,5 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości miedzi,

- Zn uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (935,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki Tessiera (891,2 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do pozostałych metodyk specjacyjnych (BCR – 1297,3 mg/kg s.m., Brümmera – 940,0 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 937,3 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości cynku,

- Ni uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (29,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki Tessiera (28,83 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do pozostałych metodyk specjacyjnych (Brümmera – 40,31 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 34,80 mg/kg s.m., BCR – 32,30 mg/kg s.m.) i w każdej z metodyk nie przekraczała zawartości (60 mg/kg s.m.) zamieszczonej w Rozporządzeniu w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765],

- Pb uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (333,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki Brümmera (301,7 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (296,8 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do metodyki Tessiera (472,2 mg/kg s.m.) i BCR (335,9 mg/kg s.m.) i w każdym przypadku przekraczała zawartość (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] – więc badany kompost nie nadaje się do wykorzystania rolniczego według aktualnie obowiązujących wytycznych. Biorąc pod uwagę analizę specjacyjną, procentowy udział ołowiu we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (we wszystkich analizowa-

Tabela 16. Całkowita zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.], jako suma ładunków frakcji oznaczonych wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w kompozycie w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	Zawartość dopuszczalna wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu * [mg/kg s.m.]
Cu	279,0 (0,73)	278,5 (0,55)	256,4	261,4	277,0	–
Zn	1297,3 (38,75)	891,2	937,3 (0,25)	940,0 (0,54)	935,0	–
Cd	5,40 (35,0)	5,0 (25,0)	5,26 (31,50)	4,90 (22,50)	4,0	5
Ni	32,30 (11,38)	28,83	34,80 (20,0)	40,31 (39,0)	29,0	60
Pb	335,9 (0,87)	472,2 (41,81)	296,8	301,7	333,0	140
Cr	35,30	39,35 (2,21)	35,80	41,14 (6,86)	38,50	100

\* (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) – podkreślono zawartości wyższe

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę w stosunku do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską

nych metodykach) nie przekracza 6%, co czyni kompost bezpiecznym nawozem rolniczym,

– Cr uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (38,50 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (35,80 mg/kg s.m.) i BCR (35,30 mg/kg s.m.) natomiast niższą w porównaniu do metodyki Brümmera (41,14 mg/kg s.m.) i Tessiera (39,35 mg/kg s.m.) i w każdym przypadku wartości liczbowe nie przekraczały zawartości (100 mg/kg s.m.) zamieszczonej w Rozporządzeniu w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]. Wg obecnie obowiązujących wytycznych (metodyka z wodą królewską) kompost nadaje się do wykorzystania rolniczego.

Najniższą zawartość Cd uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (4,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodyk specjacyjnych (BCR – 5,40 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 5,26 mg/kg s.m., Tessiera – 5,0 mg/kg s.m., Brümmera – 4,90 mg/kg s.m.) i tylko w metodyce Brümmera oraz z wodą królewską nie przekraczała zawartości (5 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], więc wg aktualnie obowiązującej metodyki (z wodą królewską) nadaje się do wykorzystania rolniczego. Biorąc pod uwagę analizę specjacyjną, procentowy udział kadmu we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (we wszystkich analizowanych metodykach), największy jest metodyce BCR (16,36%), więc czyni to kompost bezpiecznym nawozem rolniczym.

## Podsumowanie

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej łągujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu nieznacznie bo tylko o 0,55% więcej (metoda Tessiera) i 0,73% (metoda BCR), (mniej wg pozostałych metodyk),
- Zn o 0,25% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 0,54% (metoda Brümmera) i 38,75% (metoda BCR),
- Cd o 22,50% więcej (metoda Brümmera), o 25,0% (metoda Tessiera), o 31,50% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 35,0% (metoda BCR),
- Ni o 11,38% więcej (metoda BCR), o 20,0% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 39,0% (metoda Brümmera),
- Pb o 0,87% więcej (metoda BCR) i 41,81% (metoda Tessiera),
- Cr o 2,21% więcej (metoda Tessiera) i 6,86% (metoda Brümmera).

## Fracje sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej w poszczególnych metodach badawczych i ich porównanie

Proces ekstrahowania w przedstawionych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat czterofrakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując, uwzględniono podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego (tab. 17 i 18).

Tabela 17. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu.

Tabela 18. Porównanie udziału procentowego miedzi w poszczególnych frakcjach w kompoście w metodach: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	1,66	F1 + F2	2,11	F1 + F2	3,95	F1 + F2	2,76
F2	0,58	F3	1,80	F3 + F4	18,64	F3+F5+F6	24,51
F3	83,88	F4	59,90	F5	65,90	F4	27,05
F4	13,87	F5	36,20	F6	11,50	F7	45,68

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (3,95%), niższy metodę Brümmera (2,76%), natomiast najniższy na metodę Tessiera (2,11%) i BCR (1,66%), co daje uszeregowanie: TKF>B>T>BCR,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Brümmera (24,51%), niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (18,64%), znacznie niższy w pozostałych metodach (w sekwencji malejącej: Tessiera 1,80%, BCR 0,58%), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

– organicznych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę BCR (83,88%), znacznie niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (65,90%) i Tessiera (59,90%) i zdecydowanie najniższy (w porównaniu do powyższych metod) na metodę Brümmera (27,05%), co daje uszeregowanie: BCR>TKF>T>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Brümmera (45,68%), znacznie niższy metodę Tessiera (36,20%), natomiast najniższy metodę BCR (13,87%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (11,50%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF.

Tabela 19. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0,17	F1 + F2	2,0	F1 + F2	7,73	F1 + F2	10,69
F2	19,97	F3	61,86	F3 + F4	65,93	F3+F5+F6	42,74
F3	48,56	F4	16,05	F5	20,80	F4	27,65
F4	31,30	F5	20,09	F6	5,53	F7	18,93

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Brümmera (10,69%), niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (7,73%), a najniższy metodę Tessiera (2,0%) i BCR (0,17%), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (65,93%), nieco niższy metodę Tessiera (61,86%), najniższy w pozostałych metodach (w sekwencji malejącej: Brümmera 42,74%, BCR 19,97%), co daje uszeregowanie: TKF>T>B>BCR,

– organicznych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę BCR (48,56%), znacznie niższy metodę Brümmera (27,65%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (20,80%), a najniższy metodę Tessiera (16,05%), co daje uszeregowanie: BCR>B>TKF>T,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę BCR (31,30%), znacznie niższy metodę Tessiera (20,09%) i Brümmera (18,93%), natomiast najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (5,53%), co daje uszeregowanie: BCR>T>B>TKF.

Tabela 20. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	16,36	F1 + F2	25,0	F1 + F2	19,20	F1 + F2	14,28
F2	41,82	F3	40,0	F3 + F4	28,52	F3+F5+F6	44,89
F3	32,53	F4	10,0	F5	42,78	F4	10,20
F4	9,29	F5	25,0	F6	9,51	F7	30,61

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera (25,0%), niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (19,20%), BCR (16,36%), Brümmera (14,28%), co daje uszeregowanie: T>TKF>BCR> B,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Brümmera (44,89%), nieco niższy metodę BCR (41,82%) i Tessiera (40,0%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (28,52%), co daje uszeregowanie: B>BCR>T>TKF,

– organicznych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (42,78%), niższy BCR (32,53%), a najniższy metodę Brümmera (10,20%) i Tessiera (10,0%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>B>T,



– z krzemianami najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Brümmera (30,61%), niższy metodę Tessiera (25,0%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (9,51%) i BCR (9,29%), co daje uszeregowanie: B>T>TKF>BCR.

Tabela 21. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	4,64	F1 + F2	5,48	F1 + F2	8,07	F1 + F2	2,48
F2	4,64	F3	10,41	F3 + F4	30,17	F3+F5+F6	24,83
F3	52,63	F4	32,08	F5	31,61	F4	11,16
F4	38,08	F5	52,62	F6	29,60	F7	61,52

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (8,07%), niższy metodę Tessiera (5,48%) i BCR (4,64%), a najniższy metodę Brümmera (2,48%), co daje uszeregowanie: TKF>T>BCR>B,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (30,17%), niższy metodę Brümmera (24,83%), a najniższy metodę Tessiera (10,41%) i BCR (4,64%), co daje uszeregowanie: TKF>B>T>BCR,

– organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę BCR (52,63%) zdecydowanie najniższy metody: Tessiera (32,08%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (31,61%), a najniższy metodę Brümmera (11,16%), co daje uszeregowanie: BCR>T>TKF>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Brümmera (61,52%), niższy metodę Tessiera (52,62%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (29,60%) i BCR (38,08%), co daje uszeregowanie: B>T>TKF>BCR.

Tabela 22. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w kompoście (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0,56	F1 + F2	0,40	F1 + F2	0,85	F1 + F2	1,23
F2	1,79	F3	29,86	F3 + F4	14,57	F3+F5+F6	25,86
F3	46,45	F4	0,32	F5	44,48	F4	56,35
F4	51,21	F5	69,42	F6	40,10	F7	16,57

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Brümmera (1,23%), niższy w pozostałych metodach (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 0,85%, BCR – 0,56%, Tessiera – 0,40%), co daje uszeregowanie: B>TKF>BCR>T,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (29,86%), niższy metodę Brümmera (25,86%) a najniższy w pozostałych metodach (w sekwencji malejącej: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 14,57%, BCR – 1,79%), co daje uszeregowanie: T>B>TKF>BCR,

– organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Brümmera (56,35%), niższy metodę BCR (46,45%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (44,48%), a najniższy Tessiera (0,32%), co daje uszeregowanie: B>BCR>TKF>T,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (69,42%), znacznie niższy metodę BCR (51,21%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (40,10%), natomiast najniższy metodę Brümmera (16,57%), co daje uszeregowanie: T>BCR>TKF>B.

Tabela 23. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w kompoście  
(w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera  
oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	3,54	F1 + F2	5,08	F1 + F2	4,18	F1 + F2	2,44
F2	2,12	F3	5,72	F3 + F4	31,42	F3+F5+F6	37,47
F3	56,09	F4	23,89	F5	38,55	F4	4,35
F4	38,24	F5	65,31	F6	25,84	F7	58,75

W połączeniach:

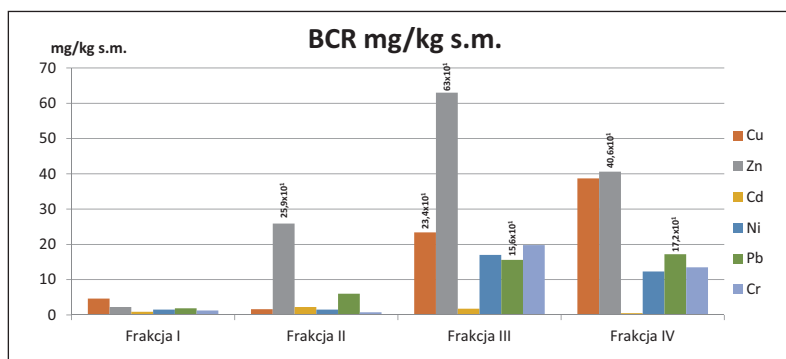
– jonowymiennych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera (5,08%), niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,18%), BCR (3,54%), a najniższy metodę Brümmera (2,44%), co daje uszeregowanie: T>TKF>BCR>B,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Brümmera (37,47%), nieco niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (31,42%), a najniższy w pozostałych metodach (w sekwencji malejącej: metodę Tessiera 5,72% i BCR 2,12%), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

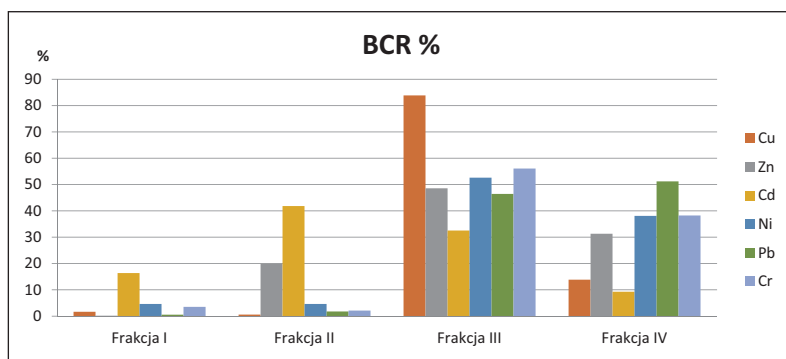
– organicznych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę BCR (56,09%), znacznie niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerste-

na i Förstnera (38,55%) i Tessiera (23,89%), a zdecydowanie najniższy metodę Brümmera (4,35%), co daje uszeregowanie: BCR>TKF>T>B,

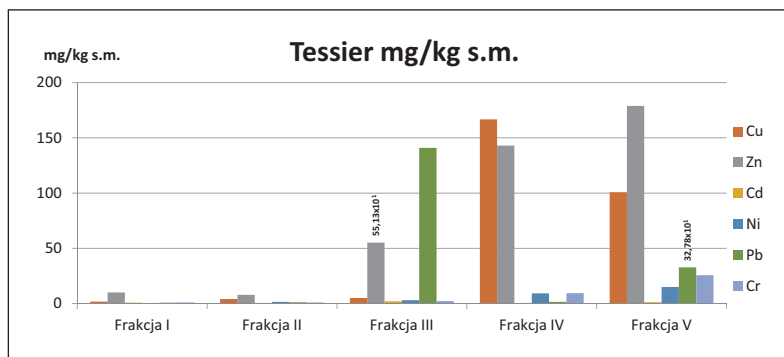
– z krzemianami najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera (65,31%), niższy metodę Brümmera (58,75%), a najniższy metodę BCR (38,24%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (25,84%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.



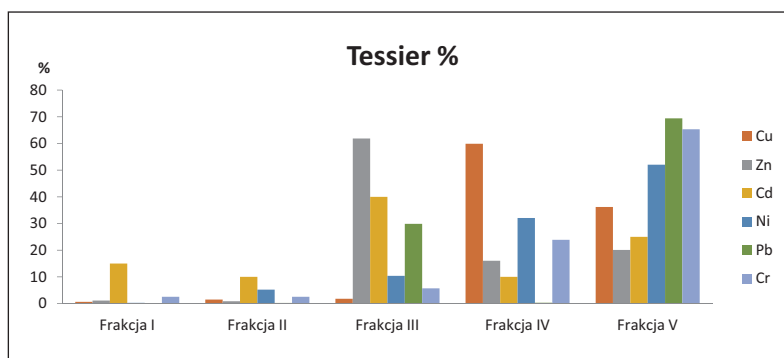
Rys. 9. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO)



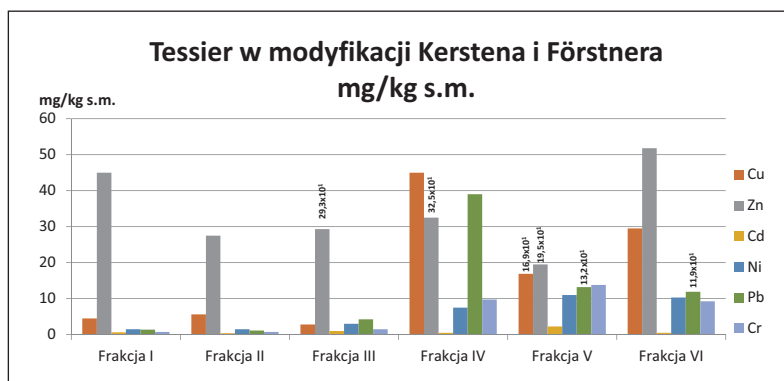
Rys. 10. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg BCR w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO)



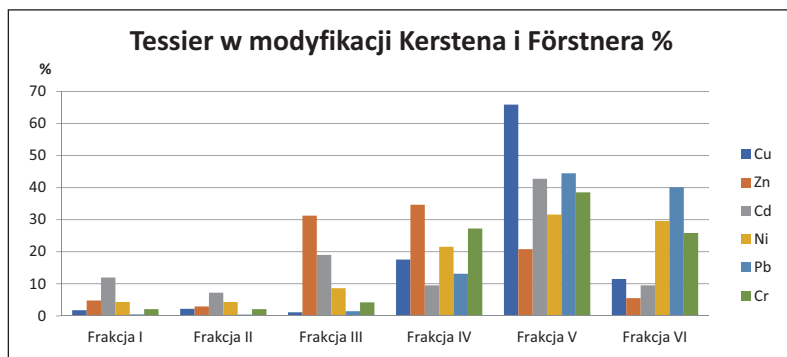
Rys. 11. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO)



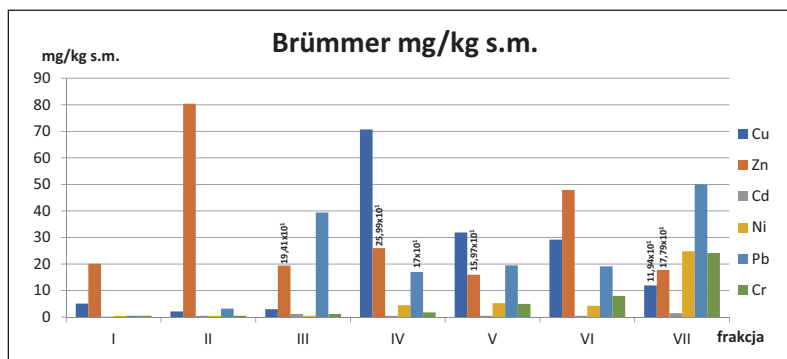
Rys. 12. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO)



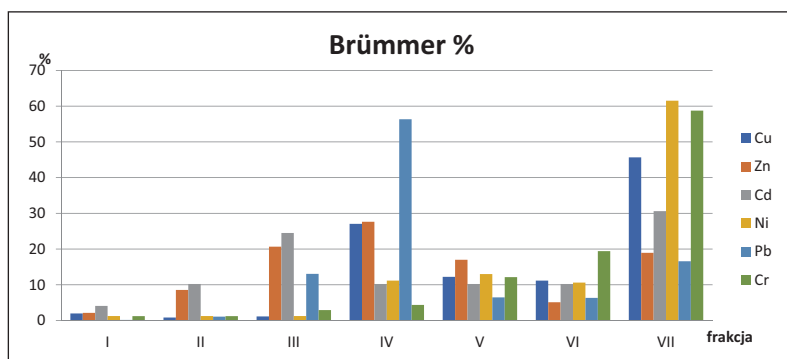
Rys. 13. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO)



Rys. 14. Procentowy udział metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO)



Rys. 15. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO)



Rys.16. Procentowy udział metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w kompostach z odpadów komunalnych (Technologia DANO)

## **8. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Komunalne osady ściekowe (MOŚ Olawa)**

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Zawartość całkowita Zn (2163,0 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–IV, była najwyższa, ponad pięciokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cu (379,5 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (105,3 mg/kg s.m.), Cr (46,80 mg/kg s.m.), Ni (27,90 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (9,30 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

### **Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR w osadzie ściekowym**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono Zn (229,0 mg/kg s.m.), a następnie w sekwencji malejącej Ni (5,75 mg/kg s.m.), Cu (4,88 mg/kg s.m.), Pb i Cr (po 0,75 mg/kg s.m.) oraz Cd (0,63 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu>Pb=Cr>Cd.

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) najczęściej oznaczono także Zn (543 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 3,5 mg/kg s.m. (Cd – 3,38 mg/kg s.m., Cu – 3,13 mg/kg s.m., Ni – 2,63 mg/kg s.m., Pb – 0,75 mg/kg s.m., Cr – 0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Cu>Ni>Pb>Cr.

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczkami) najczęściej oznaczono (podobnie jak w poprzedniej) także Zn (1090 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (332 mg/kg s.m.), Cr (34 mg/kg s.m.), Ni (15,3 mg/kg s.m.), Pb (7,5 mg/kg s.m.) i Cd (4,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną) najczęściej oznaczono (podobnie jak w poprzednich) Zn (301 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (96,3 mg/kg s.m.), Cu (39,5 mg/kg s.m.), Cr (11,5 mg/kg s.m.), Ni (4,25 mg/kg s.m.) i Cd (1 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### Podsumowanie

W każdej z czterech frakcji dominuje cynk, najwięcej oznaczono go w powiązaniach z materią organiczną (frakcja III – 1090 mg/kg s.m.) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 543 mg/kg s.m.), z krzemianami (frakcja IV – 301 mg/kg s.m.), a najmniej z węglanami (frakcja I – 229 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach z:

- węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (20,59%), znacznie niższy dla Zn (10,59%) i Cd (6,8%), a udział pozostałych metali nie przekracza 1,6% (Cr 1,6%, Cu 1,29%, Pb 0,71%), co daje uszeregowanie: Ni>Zn>Cd>Cr>Cu>Pb,

- uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (36,5%), niższy dla Zn (25,1%), a udział pozostałych metali nie przekracza 10% (Ni 9,42%, Cr 1,07%, Cu 0,82%, Pb 0,71%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cr>Cu>Pb,

- materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (87,48%), następnie w sekwencji malejącej dla Cr (72,73%), Ni (54,78%), Zn (50,39%), Cd (45,9%) i Pb (7,12%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Ni>Zn>Cd>Pb. We frakcji III odnotowano najwyższy udział procentowy wszystkich metali,

- pozostałościami mineralną/krzemianami (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (91,45%), znacznie niższy dla Cr (24,6%), Ni (15,22%), Zn (13,92%), Cd (10,80%) i Cu (10,41%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Ni>Zn>Cd>Cu.

**Podsumowując** udział procentowy oznaczanych metali ciężkich w połączeniach (frakcje I–IV) stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I) związany był głównie Ni (20,59%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) Cd (36,5%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) Cu (87,48%), a z pozostałościami mineralną/krzemianami (frakcja IV) Pb (91,45%).

### Zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 332,0 mg/kg s.m. – 87,48%), ponad ośmiokrotnie mniej (w porównaniu do frakcji III) z krzemianami (frakcja IV – 39,5 mg/kg s.m. – 10,41%), w znacznie mniejszej ilości z węglanami (frakcja I – 4,88 mg/kg s.m. – 1,29%), kolejno z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 3,13 mg/kg s.m. – 0,82%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>II,



**cynek** głównie związany był z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 1090 mg/kg s.m. – 50,39%), w znacznie mniejszej ilości z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 543 mg/kg s.m. – 25,1%), z krzemianami (frakcja IV – 301 mg/kg s.m. – 13,92%) oraz wymiennie (frakcja I – 229 mg/kg s.m. – 10,59%), co daje uszeregowanie: III>II>IV>I,

**kadm** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 4,25 mg/kg s.m. – 45,9%), w znacznie mniejszej ilości z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 3,38 mg/kg s.m. – 36,5%), z krzemianami (frakcja IV – 1mg/kg s.m. – 10,8%), wymiennie (frakcja I – 0,63mg/kg s.m. – 6,8%), co daje uszeregowanie: III>II>IV>I,

**nikiel** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 15,3 mg/kg s.m. – 54,78%), w znacznie mniejszej ilości wymiennie (frakcja I – najłatwiej dostępnej dla środowiska – 5,75 mg/kg s.m. – 20,59%), z krzemianami (frakcja IV – 4,25mg/kg s.m. – 15,22%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 2,63 mg/kg s.m. – 9,42%), co daje uszeregowanie: III>I>IV>II,

**olów** głównie związany był z krzemianami (frakcja IV – 96,3 mg/kg s.m. – 91,45%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 7,5 mg/kg s.m. – 7,12%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) i wymiennie (frakcja I – po 0,75 mg/kg s.m. – 0,71%), co daje uszeregowanie: IV>III>I=II,

**chrom** głównie związany był z: materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 34 mg/kg s.m. – 72,73%), krzemianami (frakcja IV – 11,5 mg/kg s.m. – 24,6%), wymiennie (frakcja I – 0,75 mg/kg s.m. – 1,6%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 0,5 mg/kg s.m. – 1,07%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>II.

## Podsumowanie

W największej ilości Cu, Zn, Cd, Ni, Cr związane były z materią organiczną i siarczkami (frakcja III), natomiast Pb z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja IV).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita Zn (1693,8 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–V, była najwyższa, czterokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cu (418,4 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (298,7 mg/kg s.m.), Cr (63,25 mg/kg s.m.), Ni (59,88 mg/kg s.m.) i Cd (8,13 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

## Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w osadach ściekowych

We frakcji I (metale związane wymiennie) dominuje Zn (18,88 mg/kg s.m.) pozostałe metale oznaczono w znacznie mniejszych ilościach (Cu

– 7,25 mg/kg s.m., Ni – 5,13 mg/kg s.m., Cr – 2 mg/kg s.m., Pb – 0,75 mg/kg s.m., Cd – 0,38 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) także dominuje Zn (5,63 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 3,2 mg/kg s.m. (Cu – 3,13 mg/kg s.m., Ni – 2,5 mg/kg s.m. Pb i Cr po 0,75 mg/kg s.m. oraz Cd – 0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb=Cr>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami żelaza i manganu) ponownie dominuje Zn (483,8 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 3 mg/kg s.m. (Ni – 3 mg/kg s.m., Cu i Cd po 2,25 mg/kg s.m., Cr – 1,5 mg/kg s.m., Pb – 0,93 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu=Cd>Cr>Pb. Zawartość wszystkich metali w tej frakcji jest zdecydowanie wyższa niż w dwóch pierwszych frakcjach.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) podobnie jak w poprzednich frakcjach dominuje także Zn (428,5 mg/kg s.m.), nieco mniej oznaczono Cu (304,5 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie przekracza 30 mg/kg s.m. (Cr – 30, mg/kg s.m., Ni – 9 mg/kg s.m., Pb – 1,5 mg/kg s.m., Cd – 1,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji V (metale związane z pozostałością mineralną) ponownie dominuje Zn (757,0 mg/kg s.m.), ponad dwukrotnie mniej (w porównaniu do Zn) oznaczono Pb (294,8 mg/kg s.m.), a siedmiokrotnie mniej (w porównaniu do Zn) Cu (101,3 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Ni (40,25 mg/kg s.m.), Cr (29 mg/kg s.m.) i Cd (4 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd.

## Podsumowanie

W każdej z pięciu frakcji dominuje cynk, najwięcej oznaczono go w pozostałości mineralnej (frakcja V – 757 mg/kg s.m.), w powiązaniu z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 483,8 mg/kg s.m.), w powiązaniach organicznych (frakcja IV – 428,5 mg/kg s.m.), we frakcji wymiennej (I – 18,88 mg/kg s.m.) i w powiązaniu z węglanami (frakcja II – 5,65 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg Tessiera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach (frakcje I–V) :

– stałych metali nie przekracza 5% (Cd – 4,67%, Cr – 3,16%, Cu – 1,73%, Zn – 1,11% i Pb 0,25%), co daje uszeregowanie: Ni>Cd>Cr>Cu>Zn>Pb,

– z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada także dla Ni (4,18%), nieco niższy dla Cd (3,08%), udział pozostałych metali nie przekracza 1,2% (Cr – 1,19%, Cu – 0,75%, Zn – 0,33%, Pb – 0,25%), co daje uszeregowanie: Ni>Cd>Cr>Cu>Zn>Pb,

– z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (28,56%) i Cd (27,68%), znacznie niższy

dla Ni (5,01%), Cr (2,37%), Cu (0,54%) i Pb (0,31%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Ni>Cr>Cu>Pb. Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest znacznie wyższy niż we frakcjach wcześniejszych,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (72,77%), udział pozostałych metali jest znacznie niższy (Cr – 47,43%, Zn – 25,30%, Cd – 15,38%, Ni – 15,03% i Pb 0,50%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Zn>Cd>Ni>Pb,

– z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (98,68%), następnie w sekwencji malejącej: Ni (67,22%) Cd (49,20%), Cr (45,85%), Zn (44,69%) i Cu (24,21%), co daje uszeregowanie: Pb>Ni>Cd>Cr>Zn>Cu.

**Podsumowując** stwierdzić można, że we frakcji wymiennej (frakcja I – 8,57%) oraz z węglanami (frakcja II – 4,18%) związany był głównie Ni, z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 28,56%) Zn, z materią organiczną (frakcja IV – 72,77%) Cu, natomiast z pozostałością mineralną (frakcja V – 98,68%) Pb.

### **Zawartość metali ciężkich w poszczególnych w połączeniach/frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z materią organiczną (frakcja IV – 304,5 mg/kg s.m. – 72,77%), w znacznie mniejszej ilości z krzemianami (frakcja V – 101,3 mg/kg s.m. – 24,21%), wymiennie (frakcja I – 7,25 mg/kg s.m. – 1,73%), z węglanami (frakcja II – 3,13 mg/kg s.m. – 0,75%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 2,25 mg/kg s.m. – 0,54%), co daje uszeregowanie: IV>V>I>II>III,

**cynk** głównie związany był z krzemianami (frakcja V – 757 mg/kg s.m. – 44,69%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 483,8 mg/kg s.m. – 28,56%), z materią organiczną (frakcja IV – 428,5 mg/kg s.m. – 25,3%), wymiennie (frakcja I – 18,88 mg/kg s.m. – 1,11%), z węglanami (frakcja II – 5,63 mg/kg s.m. – 0,33%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>I>II,

**kadm** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 4 mg/kg s.m. – 49,2 w znacznie mniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 2,25 mg/kg s.m. – 27,68%), z materią organiczną (frakcja IV – 1,25 mg/kg s.m. – 15,38%), wymiennie (frakcja I – 0,38 mg/kg s.m. – 4,67%), z węglanami (frakcja II – 0,25 mg/kg s.m. – 3,08%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>I>II,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 40,25 mg/kg s.m. – 67,22%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 9 mg/kg s.m. – 15,03%), wymiennie (frakcja I – 5,13 mg/kg s.m. – 8,57%), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 3 mg/kg s.m. – 5,01%), z węglanami (frakcja II – 2,5 mg/kg s.m. – 4,18%), co daje uszeregowanie: V>IV>I>III>II,

**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja V – 294,8 mg/kg s.m. – 98,68%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 1,5 mg/kg s.m. – 0,5%), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 0,93 mg/kg s.m. – 0,31%), wymiennie (frakcja I) i z węglanami (frakcja II po 0,75 mg/kg s.m. – 0,25%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>II>I,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 30 mg/kg s.m. – 47,43%) z krzemianami (frakcja V – 29 mg/kg s.m. – 45,85%), w znacznie mniejszej ilości wymiennie (frakcja I – 2 mg/kg s.m. – 3,16%), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1,5 mg/kg s.m. – 2,37%), z węglanami (frakcja II – 0,75 mg/kg s.m. – 1,19%), co daje uszeregowanie: IV>V>I>III>II.

### Podsumowanie

Cztery spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich, tj. Zn, Cd, Ni, Pb, w największej ilości związane były przez krzemiany (we frakcji V: Zn – 757 mg/kg s.m. – 44,69%, Cd – 4 mg/kg s.m. – 49,2%, Ni – 40,25 mg/kg s.m. – 67,22%, Pb – 294,8 mg/kg s.m. – 98,68%, natomiast Cu i Cr przez materię organiczną (we frakcji IV: Cu – 304,5 mg/kg s.m. – 72,77%, Cr – 30 mg/kg s.m. – 47,43%).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Zawartość całkowita Zn (937,3 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–VI, była najwyższa, ponad trzykrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (296,8 mg/kg s.m.), Cu (256,4 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cr (35,80 mg/kg s.m.), Ni (34,80 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (5,26 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

We frakcji I (metale wymienne) najczęściej oznaczono Zn (45,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (4,50 mg/kg s.m.), Ni (1,50 mg/kg s.m.), Pb (1,38 mg/kg s.m.), Cr (0,75 mg/kg s.m.), Cd (0,63 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono także Zn (27,50 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (5,63 mg/kg s.m.), Ni (1,50 mg/kg s.m.), Pb (1,13 mg/kg s.m.), Cr (0,75 mg/kg s.m.), Cd (0,38 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono także Zn (293,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (4,25 mg/kg s.m.), Ni (3,0 mg/kg s.m.), Cu (2,80 mg/kg s.m.), Cr (1,50 mg/kg s.m.), Cd (1,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Ni>Cu>Cr>Cd.

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) również Zn (325,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (45,0 mg/kg s.m.), Pb

(39,0 mg/kg s.m.), Cr (9,75 mg/kg s.m.), Ni (7,50 mg/kg s.m.), Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najczęściej oznaczono Zn (195,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (169,0 mg/kg s.m.), Pb (132,0 mg/kg s.m.), Cr (13,80 mg/kg s.m.), Ni (11,0 mg/kg s.m.), Cd (2,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najczęściej oznaczono Pb (119,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (51,80 mg/kg s.m.), Cu (29,50 mg/kg s.m.), Ni (10,30 mg/kg s.m.), Cr (9,25 mg/kg s.m.), Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Cu>Ni>Cr>Cd.

### Podsumowanie

W badanym komunalnym osadzie ściekowym, w połączeniach oznaczonych jako frakcje od I do V, dominował Zn, w największej ilości związany był z amorficznymi tlenkami żelaza (we frakcji IV – 325,0 mg/kg s.m.), z tlenkami manganu (we frakcji III – 293,0 mg/kg s.m.), z materią organiczną i siarczkami (we frakcji V – 195,0 mg/kg s.m.), wymienne (we frakcji I – 45,0 mg/kg s.m.), z węglanami (we frakcji II – 27,50 mg/kg s.m.), natomiast tylko z krzemianami w największej ilości związany był Pb (119,0 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, w połączeniach z:

- we frakcji wymiennej (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (11,98%), znacznie niższy dla Zn (4,81%), Ni (4,31%), Cr (2,09%), Cu (1,76%), a najniższy dla Pb (0,47%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cr>Cu>Pb,

- węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (7,21%), niższy dla Ni (4,31%), Zn (2,93%), Cu (2,20%), Cr (2,09%), a najniższy dla Pb (0,38%), co daje uszeregowanie: Cd>Ni>Zn>Cu>Cr>Pb,

- tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (31,26%), znacznie niższy dla Cd (19,01%), Ni (8,62%), Cr (4,19%) Pb (1,43%), a najniższy dla Cu (1,09%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Ni>Cr>Pb>Cu,

- amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (34,67%), niższy dla Cr (27,24%), Ni (21,55%), Cu (17,55%), Pb (13,14%), a najniższy dla Cd (9,51%), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd,

- materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (65,90%), niższy dla Pb (44,48%), Cd (42,78%), Cr (38,55%), Ni (31,61%), a najniższy dla Zn (20,80%), co daje uszeregowanie: Cu>Pb>Cd>Cr>Ni>Zn,

- pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (40,10%), niższy dla Ni (29,60%), Cr (25,84%),

Cu (11,50%), a najniższy dla Cd (9,51%) i Zn (5,53%), co daje uszeregowanie: Pb>Ni>Cr>Cu>Cd>Zn.

**Podsumowując** stwierdzić można, że we frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska (I – wymiennej, II – węglanowej) w osadzie najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (kolejno: 11,98% i 7,21%), we frakcjach trudniej dostępnych dla Zn (31,26% – frakcja III – powiązanie z tlenkami manganu, 34,67% – frakcja IV – powiązana z amfoterycznymi tlenkami żelaza), Cu (65,90% – powiązana z materią organiczną i siarczkami) oraz Pb (40,10% – frakcja VI – powiązany z krzemianami).

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 169,0 mg/kg s.m. – 65,90%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 45,0 mg/kg s.m. – 17,55%), z krzemianami (frakcja VI – 29,50 mg/kg s.m. – 11,50%), wymiennie (frakcja I najłatwiej dostępnej dla środowiska – 4,50 mg/kg s.m. – 1,76%), z węglanami (frakcja II – 5,63 mg/kg s.m. – 2,20%), z tlenkami manganu (frakcja III – 2,80 mg/kg s.m. – 1,09%), co daje uszeregowanie: V>IV>VI>I>II>III,

**cynk** głównie związany był z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 325,0 mg/kg s.m. – 34,67%), w mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 293,0 mg/kg s.m. – 31,26%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 195,0 mg/kg s.m. – 20,80%), z krzemianami (frakcja VI – 51,80 mg/kg s.m. – 5,53%), wymiennie (frakcja I – 45,0 mg/kg s.m. – 4,81%), z węglanami (frakcja II – 27,50 mg/kg s.m. – 2,93%), co daje uszeregowanie: IV>III>V>VI>I>II,

**kadm** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 2,25 mg/kg s.m. – 42,78%), w mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 1,0 mg/kg s.m. – 19,01%), wymiennie (we frakcja I – 0,63 mg/kg s.m. – 11,98%), z krzemianami (frakcja VI) i amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV po 0,50 mg/kg s.m. – 9,51%), z węglanami (frakcja II – 0,38 mg/kg s.m. – 7,21%), co daje uszeregowanie: V>III>I>VI=IV>II,

**nikiel** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 11,0 mg/kg s.m. – 31,61%), w nieco mniejszej ilości z krzemianami (frakcja VI – 10,30 mg/kg s.m. – 29,60%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 7,50 mg/kg s.m. – 21,55%), z tlenkami manganu (frakcja III – 3,0 mg/kg s.m. – 8,62%), wymiennie (frakcja I) i z węglanami (frakcja II po – 1,50 mg/kg s.m. – 4,31%), co daje uszeregowanie: V>VI>IV>III>I=II,

**olów** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 132,0 mg/kg s.m. – 44,48%), w mniejszej ilości z krzemianami (frakcja VI – 119,0 mg/kg s.m. – 40,10%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 39,0 mg/kg s.m. – 13,14%), z tlenkami manganu (frakcja III – 4,25 mg/kg s.m.



– 1,43%), wymiennie (frakcja I – 1,38 mg/kg s.m. – 0,47%), z węglanami (frakcja II – 1,13 mg/kg s.m. – 0,38%), co daje uszeregowanie: V>VI>IV>III>I>II,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną i siarczkiem (frakcja V – 13,80 mg/kg s.m. – 38,55%), w mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 9,75 mg/kg s.m. – 27,24%), z krzemianami (frakcja VI – 9,25 mg/kg s.m. – 25,84%), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,50 mg/kg s.m. – 4,19%), wymiennie (frakcja I) i z węglanami (frakcja II po 0,75 mg/kg s.m. – 2,09%), co daje uszeregowanie: V>IV>VI>III>I=II.

## Podsumowanie

Pięć spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich (Cu, Cd, Ni, Pb, Cr) w największej ilości wiązane były przez materię organiczną i siarczki (we frakcji V) natomiast Zn przez amorficzne tlenki żelaza (we frakcji IV).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

Zawartość całkowita Zn (1695,1 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–VII, była najwyższa, znacznie niższa Cu (317,7 mg/kg s.m.), Ni (188,5 mg/kg s.m.), Pb (106,1 mg/kg s.m.), a najniższa Cr (49,99 mg/kg s.m.) i Cd (10,3 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

## Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

We frakcji I (łatwo rozpuszczalne sole metali) najczęściej oznaczono Cu (48,35 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (37,54 mg/kg s.m.), Ni (8,33 mg/kg s.m.), Pb i Cr (po 0,74 mg/kg s.m.) oraz Cd (0,33 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Pb=Cr>Cd.

We frakcji II (metale wymienne) najczęściej oznaczono Zn (43,72 mg/kg s.m.), 2,5-krotnie mniej (w porównaniu do Zn) Cu (17,08 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie przekraczała 2 mg/kg s.m. (Ni – 1,65 mg/kg s.m., Pb i Cr po 0,74 mg/kg s.m., Cd – 0,41 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb=Cr>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono także Zn (288 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 2,5 mg/kg s.m. (w sekwencji malejącej Pb – 2,48 mg/kg s.m., Cd – 2,15 mg/kg s.m., Cu – 2,14 mg/kg s.m., Cr – 1,49 mg/kg s.m. i Ni – 0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cd>Cu>Cr>Ni.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) najczęściej oznaczono także Zn (847 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (70,66 mg/kg s.m.), Cu (63,56 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 6 mg/kg s.m. (Cr – 5,77 mg/kg s.m., Ni – 2,48 mg/kg s.m. oraz Cd – 1,81 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (221 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu



(49,48 mg/kg s.m.), Cr (17,16 mg/kg s.m.), Pb (7,91 mg/kg s.m.), Ni (4,29 mg/kg s.m.), Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (36,79 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (11,06 mg/kg s.m.), Cu (8,09 mg/kg s.m.), Cr (6,93 mg/kg s.m.), Ni (3,79 mg/kg s.m.), Cd (3,12 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

We frakcji VII (pozostałość związana z krzemianami) najczęściej oznaczono także Zn (221 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (167 mg/kg s.m.), Cu (129 mg/kg s.m.), Cr (17,16 mg/kg s.m.), Pb (12,54 mg/kg s.m.), Cd (1,98 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu>Cr>Pb>Cd.

### Podsumowanie

W połączeniach (frakcje od II do VII) wg metodyki Brümmera dominuje cynk (najczęściej oznaczono go w powiązaniu z materią organiczną – frakcja IV – 847 mg/kg s.m., z tlenkami manganu – frakcja III – 228 mg/kg s.m., z amorficznymi tlenkami żelaza – frakcja V i z krzemianami – frakcja VII – po 221 mg/kg s.m., wymiennie – frakcja II – 43,72 mg/kg s.m., z krystalicznymi tlenkami żelaza – frakcja VI – 36,79 mg/kg s.m.), natomiast we frakcji I dominuje Cu (48,35 mg/kg s.m.).

Najwyższa zawartość Cu, Ni, Cr skumulowana była w połączeniach oznaczonych jako frakcja rezydualna/z krzemianami (VII), Zn, Pb w połączeniach z materią organiczną (frakcja IV), a Cd z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach:

- z łatwo rozpuszczalnymi solami metali (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (15,22%), a udział pozostałych metali nie przekraczał 5% (Ni – 4,42%, Cd – 3,20%, Zn – 2,21%, Cr – 1,48%, Pb – 0,7%), co daje uszeregowanie: Cu>Ni>Cd>Zn>Cr>Pb,

- wymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (5,38%), znacznie niższy dla Cd (3,98%), Zn (2,58%), Cr (1,48%), Ni (0,88%), Pb (0,70%), co daje uszeregowanie: Cu>Cd>Zn>Cr>Ni>Pb,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (20,87%), niższy dla Zn (16,99%), a udział pozostałych pierwiastków nie przekracza 3% (Cr – 2,98%, Pb – 2,34%, Cu – 0,67%, Ni – 0,53%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Cr>Pb>Cu>Ni,

- z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (66,58%), niższy dla Zn (49,97%), Cu (20,01%), Cd (17,57%), Cr (11,54%), Ni (1,32%), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Cu>Cd>Cr>Ni,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (34,33%), znacznie niższy dla Cu (15,57%), Zn (13,04%), Pb (7,45%), Cd (4,85%) i Ni (2,28%), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Zn>Pb>Cd>Ni,

– z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (30,29%), znacznie niższy dla Cr (13,86%), Pb (10,42%), Cu (2,55%), Zn (2,17%) Ni (2,01%), co daje uszeregowanie: Cd>Cr>Pb>Cu>Zn>Ni,

– z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja VII) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (88,58%), znacznie niższy dla Cu (40,60%), Cr (34,33%), Cd (19,22%), Zn (13,04%) i Pb (11,82%), co daje uszeregowanie: Ni>Cu>Cr>Cd>Zn>Pb.

## Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że w połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (frakcja I – wymienna – 15,22%, frakcja II – specyficznie sorbowana – 5,38%) oraz Cd (frakcja III – związana z tlenkami manganu – 20,87%), we frakcjach trudniej dostępnych oznaczono głównie Pb (we frakcji IV związanej z materią organiczną – 66,58%), Cr (we frakcji V – związanej z amorficznymi tlenkami żelaza – 34,33%), Cd (we frakcji VI – związanej z krystalicznymi tlenkami żelaza – 30,29%) oraz Ni (we frakcji VII związanej z krzemianami – 88,58%).

## Zawartość metali ciężkich w poszczególnych w połączeniach/frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja VII – 129 mg/kg s.m. – 40,6%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 63,56 mg/kg s.m. – 20,01%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 49,48 mg/kg s.m. – 15,57%), z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – 48,35 mg/kg s.m. – 15,22%), wymiennie (frakcja II – 17,08 mg/kg s.m. – 5,38%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 8,09 mg/kg s.m. – 2,55%), z tlenkami manganu (frakcja III – 2,14 mg/kg s.m. – 0,67%), co daje uszeregowanie: VII>IV>V>I>II>VI>III,

**cynek** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 847 mg/kg s.m. – 49,97%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 288 mg/kg s.m. – 16,99%), z krzemianami (frakcja VII) oraz z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V po – 221 mg/kg s.m. – 13,04%), wymiennie (frakcja II – 43,72 mg/kg s.m. – 2,58%), z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – 37,54 mg/kg s.m. – 2,21%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 36,79 mg/kg s.m. – 2,17%), co daje uszeregowanie: IV>III>VII=V>II>I>VI,

**kadm** głównie związany był z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 3,12 mg/kg s.m. – 30,29%), z tlenkami manganu (frakcja III – 2,15 mg/kg s.m. – 20,87%), z krzemianami (frakcja VII – 1,98 mg/kg s.m. – 19,22%), z materią organiczną (frakcja IV – 1,81 mg/kg s.m. – 17,57%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 0,5 mg/kg s.m. – 4,85%), wymiennej (frakcja II – 0,41 mg/kg s.m. – 3,98%), z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – 0,33 mg/kg s.m. – 3,2%), co daje uszeregowanie: VI>III>VII>IV>V>II>I,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 167 mg/kg s.m. – 88,58%), w pozostałych frakcjach jego zawartość nie przekracza 5 mg/kg s.m. (z solami łatwo rozpuszczalnymi – frakcja I – 8,33 mg/kg s.m. – 4,42%, z amorficznymi tlenkami żelaza – frakcja V – 4,29 mg/kg s.m. – 2,28%, z krystalicznymi tlenkami żelaza – frakcja VI – 3,79 mg/kg s.m. – 2,01%, z materią organiczną – frakcja IV – 2,48 mg/kg s.m. – 1,32%, wymiennie – frakcja II – 1,65 mg/kg s.m. – 0,88%, z tlenkami manganu – frakcja III – 0,99 mg/kg s.m. – 0,53%), co daje uszeregowanie: VII>I>V>VI>IV>II>III,

**olów** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 70,66 mg/kg s.m. – 66,58%), z krzemianami (frakcja VII – 12,54 mg/kg s.m. – 11,82%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 11,06 mg/kg s.m. – 10,42%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 7,91 mg/kg s.m. – 7,45%), z tlenkami manganu (frakcja III – 2,48 mg/kg s.m. – 2,34%), wymiennie (frakcja II) i z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – po 0,74 mg/kg s.m. – 0,7%), co daje uszeregowanie: IV>VII>VI>V>III>II=I,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII) i z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – po 17,16 mg/kg s.m. – 34,33%), w znacznie mniejszej ilości z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 6,93 mg/kg s.m. – 13,86%), z materią organiczną (frakcja IV – 5,77 mg/kg s.m. – 11,54%), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,49 mg/kg s.m. – 2,98%), z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I) oraz wymiennie (frakcja II – po 0,74 mg/kg s.m. – 1,48%), co daje uszeregowanie: VII=V>VI>IV>III>I=II.

## Podsumowanie

Największe ilości Cu, Ni i Cr powiązane były z krzemianami (frakcja VII – praktycznie niedostępna dla ekosystemu), Zn i Pb z materią organiczną (frakcja IV), a Cd z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI).

## Porównanie zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych jako suma ładunków frakcji w analizowanych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej

Analizując powyższą tabelę 23 stwierdzić należy, że najwyższą zawartość:

– Cu oznaczono w metodzie Tessiera (418,4 mg/kg s.m.), nieco niższą w pozostałych metodach: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (415,0 mg/kg s.m.), BCR (379,5 mg/kg s.m.) i Brümmera (317,7 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>TKF>BCR>B,

– Zn oznaczono w metodzie BCR (2163,0 mg/kg s.m.), znacznie niższą w pozostałych metodach: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1778,0 mg/kg s.m.), Brümmera (1695,2 mg/kg s.m.), Tessiera (1693,8 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: BCR>TKF>B>T,

– Cd oznaczono w metodzie Brümmera (10,30 mg/kg s.m.), niższą w metodzie BCR (9,26 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Tabela 24. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera w osadzie ściekowym [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	379,5	418,4	415,0	317,7
Zn	2163,0	1693,8	1778,0	1695,2
Cd	9,26	8,13	8,50	10,30
Ni	27,93	59,89	31,60	188,5
Pb	105,3	298,7	101,0	106,1
Cr	46,75	63,25	62,0	49,99

(8,50 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera (8,13 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>BCR>TKF>T,

– zawartość Ni oznaczono w metodzie Brümmera (188,5 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Tessiera (59,89 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (31,60 mg/kg s.m.) i BCR (27,93 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>T>TKF>BCR,

– Pb oznaczono w metodzie Tessiera (298,7 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Brümmera (106,1 mg/kg s.m.), BCR (105,3 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (101,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF,

– Cr oznaczono w metodzie Tessiera (63,25 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (62,0 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (46,75 mg/kg s.m.) i Brümmera (49,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>TKF>BCR>B.

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość Zn w komunalnych osadach ściekowych z Oławy (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie BCR, Cr, Pb, Cu w metodzie Tessiera, a Ni i Cd w metodzie Brümmera.

**Porównanie zawartości całkowitej traktowanej jako suma ładunków frakcji 4 metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską**

Z danych zestawionych w tabeli 25 wynika, że:

– prowadząc oznaczenie według aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską **najwyższą** zawartość uzyskano dla **Cu** (426,0 mg/kg s.m.), w porównaniu do jej zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) otrzymanej we wszystkich metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (Brümmera

Tabela 25. Całkowita zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.], jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz metodyki z wodą królewską w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	Zawartość dopuszczalna wg Rozp. [mg/kg s.m.]*	Zawartość dopuszczalna wg RMS. [mg/kg s.m.]**
Cu	379,5	418,4	415,0	317,7	426,0	–	1000
Zn	<u>2163,0</u> (23,60)	1693,8	<u>1778,0</u> (1,60)	1695,2	1750,0	–	2500
Cd	<u>9,26</u> (15,75)	8,13 (1,63)	<u>8,50</u> (6,25)	<u>10,30</u> (28,75)	8,0	5	20
Ni	27,93	59,89(61,87)	31,60	<u>188,5</u> (409,5)	37,0	60	300
Pb	<u>105,3</u> (2,24)	298,7 (190)	101,0	<u>106,1</u> (3,01)	103,0	140	750
Cr	46,75	63,25(1,20)	62,0	49,99	62,50	100	500

\* Zawartość dopuszczalna [mg/kg s.m.] wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z dnia 18 czerwca 2008 r. (Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765) z późniejszymi zmianami

\*\* Zawartość dopuszczalna [mg/kg s.m.] wg RMS. z dnia 6 lutego 2015 r. [Dz.U. 2022 poz. 89].

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę w stosunku do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską

– 317,7 mg/kg s.m., BCR – 379,5 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 415,0 mg/kg s.m., Tessiera – 418,4 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości miedzi, natomiast całkowita zawartość pozostałych oznaczanych metali była zdecydowanie niższa niż wartość dopuszczalna Rozporządzeniem z 2015 roku (1000 mg/kg s.m.) dla osadów ściekowych przeznaczonych do wykorzystania w rolnictwie i do rekultywacji na cele rolne,

– prowadząc badania porównawcze zawartości całkowitej Zn (jako suma ładunków frakcji) wg zastosowanych metodyk sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do metodyki z wodą królewską (1750,0 mg/kg s.m.) wyższą zawartość Zn uzyskano w metodzie BCR (2163,0 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1778,0 mg/kg s.m.), natomiast niższą w metodzie Brümmera – 1695,2 mg/kg s.m., Tessiera – 1693,8 mg/kg s.m. W każdej z metodyk zawartość Zn nie przekraczała dopuszczalnej ilości (2500 mg/kg s.m.) określonej Rozporządzeniem w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz. U. 2015 poz. 257]. Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości cynku,

– prowadząc oznaczenie Cd według metodyki z wodą królewską (8,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) **nieznacznie wyższą** zawartość Cd oznaczono we wszystkich metodach, tj. wg Tessiera – 8,13 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 8,50 mg/kg s.m., BCR – 9,26 mg/kg s.m., Brümmera – 10,30 mg/kg s.m. i w każdej z metodyk zawartość Cd przekraczała ilość dopuszczalną dla nawozów organicznych i organiczno-mineralnych (5 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], ale była znacznie niższa od zawartości dopuszczalnej (20 mg/kg s.m.) Rozporządzeniem dla osadów ściekowych [Dz.U. 2022 poz. 89]. Biorąc pod uwagę wyniki sekwencyjnej ekstrakcji Cd stwierdzić należy, że jego procentowy udział we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (we wszystkich analizowanych metodykach) nie przekracza 20%, co czyni je bezpieczne dla środowiska,

– **wyższą zawartość Ni** uzyskano, w oznaczeniu wodą królewską (37,0 mg/kg s.m.), w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) oznaczonej wg metodyki BCR (27,93 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (31,60 mg/kg s.m.), natomiast **znacznie niższą** w porównaniu do zawartości Ni uzyskaną wg pozostałych metodyk, tj. Brümmera – 188,5 mg/kg s.m. i Tessiera – 59,89 mg/kg s.m. Tylko w metodzie Brümmera zawartość Ni przekraczała ilość dopuszczalną dla nawozów organicznych i organiczno – mineralnych (60 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]. Natomiast wszystkie uzyskane ilości zawartości całkowitej są znacznie niższe w porównaniu do zawartości dopuszczalnej (300 mg/kg s.m.)



wg Rozporządzenia dla osadów ściekowych [Dz. U. 2015 poz. 257]. Biorąc pod uwagę przeprowadzoną analizę sekwencyjnej ekstrakcji procentowy udział nieloku we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska w metodyce Brümmera nie przekracza 5,5%, co czyni osad ten bezpiecznym nawozem dla środowiska,

- **wyższą zawartość Pb** uzyskano wg metody z wodą królewską (103,0 mg/kg s.m.), w porównaniu do jego całkowitej zawartości (jako suma ładunków frakcji) wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (101,0 mg/kg s.m.), natomiast niższą w porównaniu do pozostałych metod (BCR – 105,3 mg/kg s.m., Brümmera – 106,1 mg/kg s.m., Tessiera – 298,7 mg/kg s.m.). Tylko oznaczona ilość Pb wg metody Tessiera przekraczała zawartość dopuszczalną (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765), natomiast wszystkie uzyskane zawartości Pb były znacznie niższe w porównaniu do wartości dopuszczalnej (750 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz.U. 2022 poz. 89]. Procentowy udział ołowiu we frakcjach najłatwiej dostępnych dla środowiska, tylko w metodzie Tessiera nie przekracza 0,5%, co czyni go bezpiecznym nawozem,

- tylko **nieznacznie niższą zawartość Cr** uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (62,50 mg/kg s.m.), w porównaniu do jego zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) oznaczonej wg metodyki Tessiera (63,25 mg/kg s.m.), porównywalną do wartości uzyskanych w metodzie wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 62,0 mg/kg s.m.), ale wyższą niż oznaczoną wg Brümmera – 49,99 mg/kg s.m. i BCR – 46,75 mg/kg s.m. Jednak w żadnym przypadku ilość ta nie przekraczała zawartości dopuszczalnej (100 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] i zawartości dopuszczalnej (500 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz.U. 2022 poz. 89].

Porównanie uzyskanych wyników (tab. 25) wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej łągujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali w porównaniu do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską. Procentowo wynosi to dla:

- Cu – zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji) wszystkich stosowanych metod sekwencyjnej ekstrakcji były niższe w porównaniu do wody królewskiej,
- Zn więcej o 1,6% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) do 23,60 (BCR),
- Cd więcej o 1,63% (metoda Tessiera), o 6,25% (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i o 15,75% (BCR) do 28,75% (Brümmera),
- Ni więcej o 61,87% (metoda Tessiera) do 409,5% (Brümmera),
- Pb więcej o 2,24% (metoda BCR), o 3,01% (Brümmera) do 190% (Tessiera),
- Cr więcej tylko o 1,20% w metodzie Tessiera.



## Porównanie metali ciężkich w wybranych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej

Proces ekstrahowania metali ciężkich w zaproponowanych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat czterofrakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując uwzględniano podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego (tab. 26 i 27).

Tabela 26. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu.

Tabela 27. Udział procentowy miedzi we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	1,29	F1 + F2	2,50	F1 + F2	3,96	F1 + F2	20,60
F2	0,82	F3	0,54	F3 + F4	18,64	F3+F5+F6	18,79
F3	87,48	F4	72,77	F5	65,90	F4	20,01
F4	10,41	F5	24,21	F6	11,50	F7	40,60

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowo udział miedzi oznaczono wg metody Brümmera (20,60%), znacznie niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 3,96%, Tessiera – 2,50% i wg BCR – 1,29%,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowo udział miedzi oznaczono wg metody Brümmera (18,79%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (18,64%), znacznie niższy w pozostałych metodach, w sekwencji malejącej: wg BCR 0,82%, wg Tessiera 0,54%,

– organicznych najwyższy procentowo udział miedzi oznaczono wg metody BCR (87,48%), niższy wg Tessiera (72,77%) i wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (65,90%) i zdecydowanie najniższy wg metody Brümmera (20,01%),

– z krzemianami najwyższy procentowo udział miedzi oznaczono w metodzie Brümmera (40,60%), znacznie niższy w pozostałych metodach, tj. wg Tessiera – 24,21%, wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 11,50%, a wg BCR – 10,41%.

Tabela 28. Udział procentowy cynku we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	10,59	F1 + F2	1,44	F1 + F2	7,74	F1 + F2	4,79
F2	25,10	F3	28,56	F3 + F4	65,93	F3+F5+F6	32,20
F3	50,39	F4	25,30	F5	20,80	F4	49,97
F4	13,92	F5	44,69	F6	5,53	F7	13,04

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowo udział cynku oznaczono wg metody BCR (10,59%), znacznie niższy w wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (7,74%), a najniższy wg metod Brümmera (4,79%) i Tessiera (1,44%),

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (65,93%), znacznie niższy pozostałych metodach, tj. w sekwencji malejącej: wg Brümmera – 32,20%, wg Tessiera 28,56% i wg BCR – 25,10%,

– organicznych najwyższy procentowo udział cynku oznaczono wg metody BCR – 50,39%, znacznie niższy wg Brümmera (49,97%), wg Tessiera (25,30%) i zdecydowanie najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (20,80%),

– z krzemianami najwyższy procentowo udział cynku oznaczono wg metody Tessiera (44,69%), znacznie niższy wg BCR (13,92%), wg Brümmera (13,04%) natomiast najniższy w wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (5,53%).

Tabela 29. Udział procentowy kadmu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	6,80	F1 + F2	7,75	F1 + F2	19,19	F1 + F2	7,18
F2	36,50	F3	27,68	F3 + F4	28,52	F3+F5+F6	56,01
F3	45,90	F4	15,38	F5	42,78	F4	17,57
F4	10,80	F5	49,20	F6	9,51	F7	19,22

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowo udział kadmu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (19,19%), znacznie niższy w pozostałych, w sekwencji malejącej: wg Tessiera – 7,75%, wg Brümmera – 7,18%, a wg BCR – 6,80%,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowo udział kadmu oznaczono wg metody Brümmera (56,01%), znacznie niższy w pozostałych metodach, tj. wg BCR – 36,50%, wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 28,52%, a wg Tessiera – 27,68%,

– organicznych najwyższy procentowo udział kadmu oznaczono wg metody BCR (45,90%), nieco niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (42,78%), a najniższy wg Brümmera (17,57%) i wg Tessiera (15,38%),

– z krzemianami najwyższy procentowo udział kadmu oznaczono wg metody Tessiera (49,20%), znacznie niższy, w sekwencji malejącej: wg Brümmera – 19,22%, BCR – 10,80% i wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 9,51%.

Tabela 30. Udział procentowy niklu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	20,59	F1 + F2	12,75	F1 + F2	8,62	F1 + F2	5,30
F2	9,42	F3	5,01	F3 + F4	30,17	F3+F5+F6	4,82
F3	54,78	F4	15,03	F5	31,61	F4	1,32
F4	15,22	F5	67,22	F6	29,60	F7	88,58

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody BCR (20,59%), nieco niższy wg Tessiera (12,75%), a najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (8,62%) i wg Brümmera (5,30%),

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowo udział niklu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (30,17%), znacznie niższy wg BCR (9,42%), wg Tessiera (5,01%), a najniższy wg Brümmera (4,82%),

– organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody BCR (54,78%) zdecydowanie niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 31,61%, wg Tessiera – 15,03% i wg Brümmera – 1,32%,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody Brümmera (88,58%), znacznie niższy wg Tessiera (67,22%), wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (29,60%), a najniższy wg BCR (15,22%).

Tabela 31. Udział procentowy ołowiu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0,71	F1 + F2	0,50	F1 + F2	0,85	F1 + F2	1,40
F2	0,71	F3	0,31	F3 + F4	14,57	F3+F5+F6	20,21
F3	7,12	F4	0,50	F5	44,48	F4	66,58
F4	91,45	F5	98,68	F6	40,10	F7	11,82

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Brümmera (1,40%), niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0,85%), wg BCR (0,71%) i wg Tessiera (0,50%),

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Brümmera (20,21%), niższy wg Tessiera w modyfika-

cji Kerstena i Förstnera (14,57%), a najniższy w sekwencji malejącej: wg BCR – 0,71%, wg Tessiera – 0,31%,

– organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Brümmera (66,58%), znacznie niższy (w porównaniu do powyższej metody) wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (44,48%), wg BCR (7,12%), i zdecydowanie najniższy wg metody Tessiera (0,50%),

– z krzemianami najwyższy procentowo udział ołowiu oznaczono wg metody BCR (91,45%), nieconizszy wg Tessiera (98,68%), natomiast najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (40,10%) oraz wg Brümmera (11,82%).

Tabela 32. Udział procentowy chromu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	1,60	F1 + F2	4,35	F1 + F2	4,18	F1 + F2	2,96
F2	1,07	F3	2,37	F3 + F4	31,43	F3+F5+F6	51,17
F3	72,73	F4	47,43	F5	38,55	F4	11,54
F4	24,60	F5	45,85	F6	25,87	F7	34,33

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowo udział chromu oznaczono wg metody Tessiera (4,35%), niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,18%), a najniższy wg Brümmera (2,96%) i wg BCR (1,60%),

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowo udział chromu oznaczono wg metody Brümmera (51,17%), znacznie niższy w pozostałych, w sekwencji malejącej: wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 31,43%, wg Tessiera 2,37% oraz wg BCR – 1,07%,

– organicznych najwyższy procentowo udział chromu oznaczono wg metody BCR (72,73%), znacznie mniej wg Tessiera (47,43%) i wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (38,55%), a zdecydowanie najniższy wg Brümmera (11,54%),

– z krzemianami najwyższy procentowo udział chromu oznaczono wg metody Tessiera (45,85%), znacznie niższy wg Brümmera (34,33%), wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (25,87%) oraz wg BCR (24,60%).

## Podsumowanie

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny osadów ściekowych (KOŚ Oława) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach :

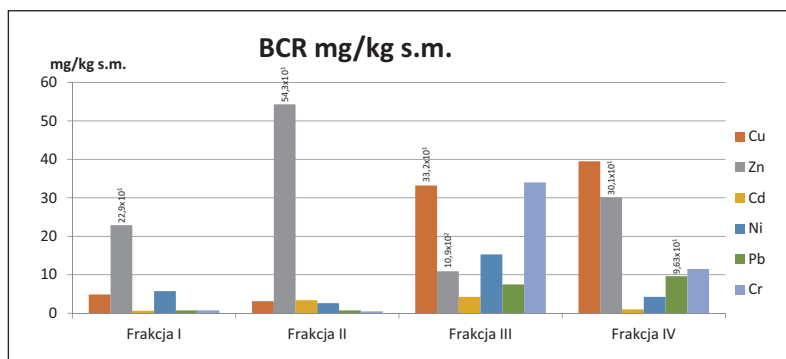
– (F1/F1+F2) najszybciej i najłatwiej dostępnych dla ekosystemu najwyższy procentowo udział (pomimo zróżnicowania między metodami) wykazał Ni (BCR – max 20,59%, Tessiera – max 12,75%), kolejno Cu (Brümmera – max

20,60%) oraz Cd (Tessier w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 19,19%). Udział wszystkich oznaczanych metali w połączeniach mobilnych jest niższy w porównaniu do połączeń niemobilnych; Ni (BCR,T)>Cu(B)>Cd (TKF),

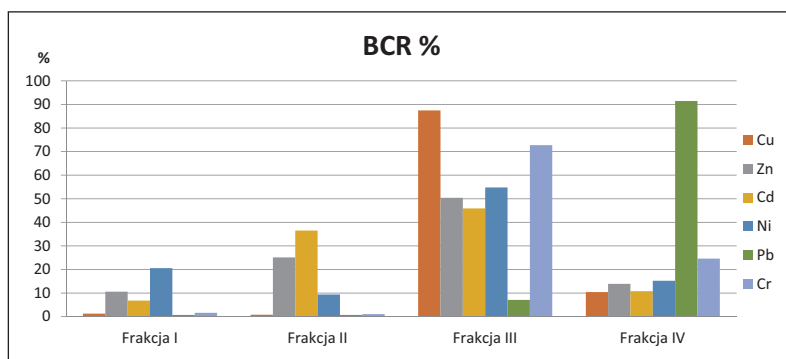
– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy procentowo udział (mimo zróżnicowania między metodami) wykazał Zn (Tessier w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 65,93%, Tessiera – max 28,56%) oraz Cd (w metodzie Brümmera – max 56,01%, BCR – max 36,50%); Zn (TKF,T)>Cd (B),

– z substancją organiczną (F3/F4/F5/F4) dominuje Cu (BCR – max 87,48%, Tessier – max 72,77%, Tessier w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 65,90%) oraz Pb (Brümmer – max 66,58%); Cu (BCR,T,TKF)>Pb (B),

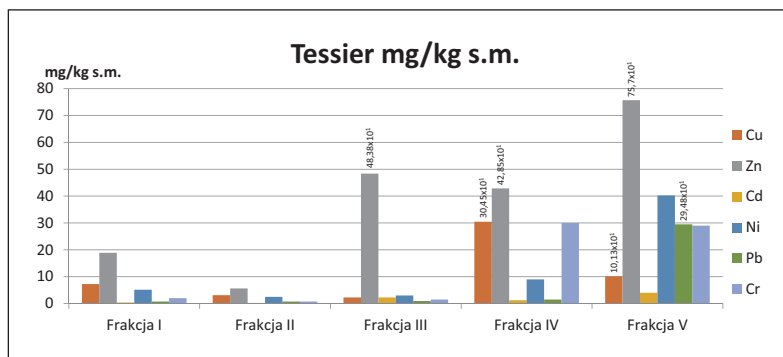
– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy procentowo udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Pb (Tessier – max 98,68%, Tessier w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 40,10%), Ni (Brümmer – max 88,58%) oraz Cr (BCR – max 24,60% Pb (T,TKF)>Ni (B)>Cr (BCR).



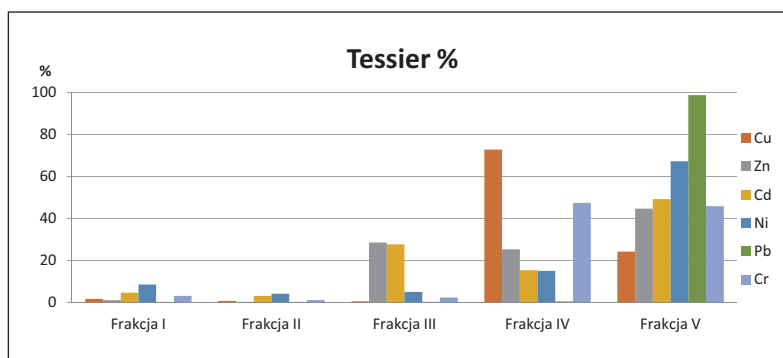
Rys. 17. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława)



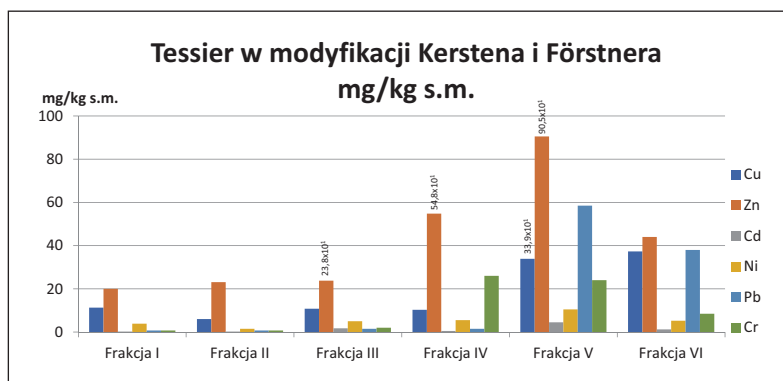
Rys. 18. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława)



Rys. 19. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława)

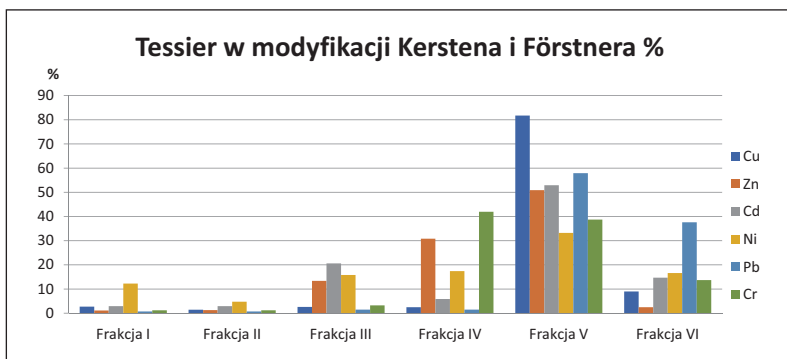


Rys. 20. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława)

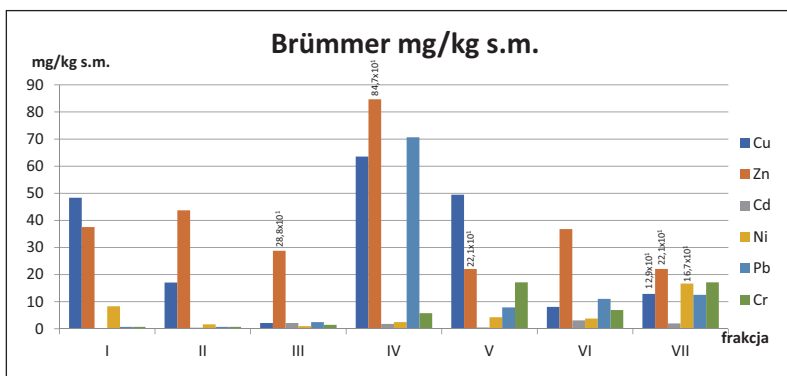


Rys. 21. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława)

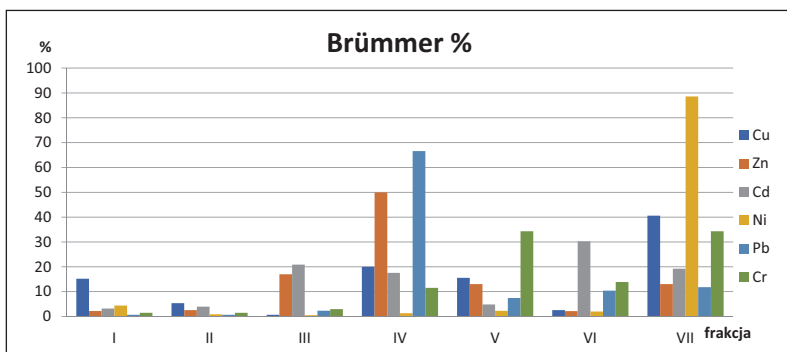




Rys. 22. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława)



Rys. 23. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława)



Rys. 24. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Oława)

## **9. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Komunalne osady ściekowe (MOŚ Strzelce Opolskie )**

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Najwyższą zawartość całkowitą, jako suma ładunków frakcji I – IV, wykazywał Zn (933,3 mg/kg s.m.), ponad dwunastokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cu (76,4 mg/kg s.m.), a znacznie mniej Pb (30,2 mg/kg s.m.), Cr (26,1 mg/kg s.m.), Ni (16,3 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (2,8 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

### **Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR w osadzie ściekowym**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono Cu (24,8 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (8,9 mg/kg s.m.), Ni (5,99 mg/kg s.m.), Cr (1,79 mg/kg s.m.) Pb (0,75 mg/kg s.m.) i Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Cr>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) najczęściej oznaczono Zn (734,8 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 14 mg/kg s.m. (Pb – 13,48 mg/kg s.m., Cr – 5,66 mg/kg s.m., Ni – 4,66 mg/kg s.m., Cu – 4,49 mg/kg s.m., Cd – 1 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr>Ni>Cu>Cd.

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczkami) najczęściej oznaczono (podobnie jak w poprzedniej frakcji) także Zn (104,2 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (41,28 mg/kg s.m.), Cr (11,32 mg/kg s.m.), Pb (6,32 mg/kg s.m.), Ni (3 mg/kg s.m.) i Cd (1 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd.

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną/krzemianami) najczęściej oznaczono (podobnie jak w dwóch poprzednich frakcjach) Zn (85,41 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (9,66 mg/kg s.m.), Cr (7,32 mg/kg s.m.), Cu (5,82 mg/kg s.m.), Ni (2,66 mg/kg s.m.) i Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd.

### Podsumowanie

We frakcjach od II–IV dominuje Zn, najczęściej oznaczono go: w powiązaniach z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 734,8 mg/kg s.m.), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 104,2 mg/kg s.m.), z krzemianami (frakcja IV – 85,41 mg/kg s.m.), natomiast w połączeniach z węglanami (frakcja I – 24,80 mg/kg s.m.) najczęściej oznaczono Cu.

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach oznaczanych jako frakcje I–IV:

- z węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (36,73%), nieco niższy dla Cu (32,46%), a najniższy dla pozostałych metali (Cd 9,09%, Cr 6,86%, Pb 2,48%, Zn 0,95%), co daje uszeregowanie: Ni>Cu>Cd>Cr>Pb>Zn,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (78,73%), znacznie niższy dla Pb (44,62%), Cd (36,36%), Ni (28,56%), Cr (21,69%), Cu (5,88%), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cd>Ni>Cr>Cu,

- z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (54,04%), niższy dla Cr (43,39%), Cd (36,36%), Pb (20,92%), Ni (18,39%), a najniższy dla Zn (11,16%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Cd>Pb>Ni>Zn,

- z pozostałościami mineralną/krzemianami (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (31,98%), Cr (28,06%), Cd (18,18%), Ni (16,31%), Zn (9,15%), a najniższy dla Cu (7,62%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Cd>Ni>Zn>Cu.

**Podsumowując** stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I) związany był głównie Ni (20,59%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) Cd (36,5%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) Cu (87,48%), a z pozostałościami mineralną (frakcja IV) Pb (91,45%).

### Zawartość metali ciężkich w poszczególnych połączeniach/frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 41,28 mg/kg s.m. – 54,04%), w mniejszej ilości wymiennie (frakcja I – 24,8 mg/kg s.m. – 32,46%), z krzemianami (frakcja IV – 5,82 mg/kg s.m. – 7,62%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 4,49 mg/kg s.m. – 5,88%), co daje uszeregowanie: III>I>IV>II,

**cynk** głównie związany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 734,8 mg/kg s.m. – 78,73%), ponad siedmiokrotnie mniej (w stosunku do frakcji II) z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 104,2 mg/kg s.m.

– 11,16%) z krzemianami (frakcja IV – 85,41 mg/kg s.m. – 9,15%), z węglanami (frakcji I – 8,9 mg/kg s.m. – 0,95%), co daje uszeregowanie: II>III>IV>I,

**kadm** głównie związany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu oraz materią organiczną i siarczkami (frakcja II i III – po 1 mg/kg s.m. – 36,36%), znacznie słabiej z krzemianami (frakcja IV – 0,5 mg/kg s.m. – 18,18%) i wymienne (frakcja I – 0,25 mg/kg s.m. – 9,09%), co daje uszeregowanie: II=III>IV>I,

**nikiel** głównie związany był z węglanami (frakcja I – 5,99 mg/kg s.m. – 36,73%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 4,66 mg/kg s.m. – 28,57%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 3 mg/kg s.m. – 18,39%), z krzemianami (frakcja IV – 2,66 mg/kg s.m. – 16,31%), co daje uszeregowanie: I>II>III>IV,

**olów** głównie związany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 13,48 mg/kg s.m. – 44,62%), z pozostałością mineralną (frakcja IV – 9,66 mg/kg s.m. – 31,98%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 6,32 mg/kg s.m. – 20,92%), z węglanami (frakcja I – 0,75 mg/kg s.m. – 2,48%), co daje uszeregowanie: II>IV>III>I,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 11,32 mg/kg s.m. – 43,39%), z pozostałością mineralną (frakcja IV – 7,32 mg/kg s.m. – 28,06%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 5,66 mg/kg s.m. – 21,69%), z węglanami (frakcja I – 1,79 mg/kg s.m. – 6,86%), co daje uszeregowanie: III>IV>II>I.

## Podsumowanie

W największej ilości Zn (734,8 mg/kg s.m. – 78,73%), Cd (1 mg/kg s.m. – 36,36%) i Pb (13,48 mg/kg s.m. – 44,62%) związane były z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II), Cu (41,28 mg/kg s.m. – 54,04%) i Cr (11,32 mg/kg s.m. – 43,39%) z materią organiczną i siarczkami (frakcja III), a Ni (5,99 mg/kg s.m. – 36,73%) z węglanami (frakcja I).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji I–V) najwyższa była dla Zn (828,2 mg/kg s.m.), ponad dziewięciokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cu (89,43 mg/kg s.m.), znacznie mniej Ni (46,71 mg/kg s.m.), Pb (42,91 mg/kg s.m.), Cr (31,05 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (2,98 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

## Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w osadach ściekowych

We frakcji I (metale związane wymiennie) dominuje Cu (22,87 mg/kg s.m.) pozostałe metale oznaczono w znacznie mniejszych ilościach (Ni – 5,12 mg/kg s.m., Zn – 3,64 mg/kg s.m., Cr – 2,48 mg/kg s.m., Pb 0,74 mg/kg s.m., Cd – 0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Ni>Zn>Cr>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) dominuje także Cu (8,75 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 3,5 mg/kg s.m. (Zn – 3,46 mg/kg s.m., Cr – 1,65 mg/kg s.m., Ni – 1,32 mg/kg s.m., Pb – 0,74 mg/kg s.m. i Cd – 0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami żelaza i manganu) dominuje Zn (400,5 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 4 mg/kg s.m.: (Cu – 3,8 mg/kg s.m., Cr – 2,31 mg/kg s.m., Ni – 1,82 mg/kg s.m., Pb – 1,49 mg/kg s.m., Cd – 0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) dominuje także Zn (376,6 mg/kg s.m.), ośmiokrotnie mniej (w porównaniu do Zn) oznaczono Cu (45,75 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 20 mg/kg s.m., (Pb – 19,82 mg/kg s.m., Cr – 12,72 mg/kg s.m., Ni – 4,63 mg/kg s.m., Cd – 0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

We frakcji V (metale związane z pozostałością mineralną/krzemianami) dominuje także Zn (43,96 mg/kg s.m.), znacznie mniej oznaczono: Ni (33,82 mg/kg s.m.), Pb (20,12 mg/kg s.m.), Cr (11,89 mg/kg s.m.), Cu (8,26 mg/kg s.m.) i Cd (0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Pb>Cr>Cu>Cd.

### Podsumowanie

Cu oznaczono głównie we frakcjach najszybciej dostępnych dla ekosystemu (I – wymiennej – 22,87 mg/kg s.m. i II – węglanowej – 8,75 mg/kg s.m.), natomiast w połączeniach małomobilnych i niemobilnych (frakcje od III do V) najczęściej oznaczono Zn (powiązaniu z tlenkami żelaza i manganu – frakcja III – 400,5 mg/kg s.m., w powiązaniach organicznych – frakcja IV – 376,6 mg/kg s.m. i w pozostałości mineralnej/krzemianach – frakcja V – 43,96 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w osadach ściekowych

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach:

- wymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (25,57%), nieco niższy dla Ni (10,96%), Cd (8,39%), Cr (7,99%), a udział pozostałych metali nie przekracza 2% (Pb – 1,72% i Zn – 0,44%), co daje uszeregowanie: Cu>Ni>Cd>Cr>Pb>Zn,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada także dla Cu (9,78%), nieco niższy dla Cd (8,39%), Cr (5,31%), a najniższy dla Ni (2,83%), Pb (1,72%), Zn (0,42%), co daje uszeregowanie: Cu>Cd>Cr>Ni>Pb>Zn,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (48,36%), znacznie niższy dla: Cd (33,22%), a udział pozostałych metali nie przekracza 8% (Cr – 7,44%, Cu – 4,25%, Ni – 3,9% i Pb – 3,47%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Cr>Cu>Ni>Pb. Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest znacznie wyższy niż we frakcjach wcześniejszych,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (51,16%), niższy dla Pb (46,19%), Zn (45,47%), Cr (40,97%), a najniższy dla Cd (16,78%) i Ni (9,91%), co daje uszeregowanie: Cu>Pb>Zn>Cr>Cd>Ni,

– z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (72,40%), następnie w sekwencji malejącej: Pb (46,89%) Cr (38,29%), Cd (33,22%), Cu (9,24%) i Zn (5,31%), co daje uszeregowanie: Ni>Pb>Cr>Cd>Cu>Zn.

**Podsumowując** procentowy udział metali we frakcjach wg metodyki Tessiera, stwierdzić można, że wymiennie (frakcja I – 25,57%), z węglanami (frakcja II – 9,78%) oraz z materią organiczną (frakcja IV – 51,16%) związana była głównie Cu, z tlenkami żelaza i manganu Zn (frakcja III – 48,36%) natomiast w pozostałości mineralnej/z krzemianami Ni (frakcja V – 72,40%).

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z materią organiczną (frakcja IV – 45,75 mg/kg s.m. – 51,16%), w znacznie mniejszej ilości wymiennie (frakcja I – 22,87 mg/kg s.m. – 25,57%), z węglanami (frakcja II – 8,75 mg/kg s.m. – 9,78%), z krzemianami (frakcja V – rezydualna – 8,26 mg/kg s.m. – 9,24%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 3,8 mg/kg s.m. – 4,25%), co daje uszeregowanie: IV>I>II>V>III,

**cynk** głównie związany był z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 400,5 mg/kg s.m. – 48,36%), w znacznie mniejszej ilości z: materią organiczną (frakcja IV – 376,6 mg/kg s.m. – 45,47%), krzemianami (frakcja V – 43,96 mg/kg s.m. – 5,31%), a w najmniejszej ilości z frakcją I najłatwiej dostępną dla środowiska (3,64 mg/kg s.m. – 0,44%) oraz z węglanami (frakcja II – 3,46 mg/kg s.m. – 0,42%), co daje uszeregowanie: III>IV>V>I>II,

**kadm** głównie związany był z pozostałością mineralną i z tlenkami żelaza i manganu (frakcje V i III po 0,99 mg/kg s.m. – 33,22%), następnie w sekwencji malejącej z materią organiczną (frakcja IV – 0,5 mg/kg s.m. – 16,78%), we frakcjach najbardziej dostępnych dla ekosystemu (I i II po 0,25 mg/kg s.m. – 8,39%), co daje uszeregowanie: V=III>IV>I=II,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 33,82 mg/kg s.m. – 72,4%), w znacznie mniejszej ilości wymiennie (frakcja I – 5,12 mg/kg s.m. – 10,96%), z tlenkami żelaza i manganu (frakcji III – 1,82 mg/kg s.m. – 3,9%), z materią organiczną (frakcja IV – 4,63 mg/kg s.m. – 9,91%), z węglanami (frakcja II – 1,32 mg/kg s.m. – 2,83%), co daje uszeregowanie: V>I>III>IV>II,

**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 20,12 mg/kg s.m. – 46,89%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 19,82 mg/kg s.m. – 46,19%), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1,49 mg/kg s.m. – 3,47%), z frakcjami najbardziej dostępnymi dla ekosystemu (I i II po 0,74 mg/kg s.m. – 1,72%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>II=I,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 12,72 mg/kg s.m. – 40,97%), z pozostałością mineralną (frakcja V – 11,89 mg/kg s.m. – 38,29%), zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 2,5 mg/kg s.m. (I – 2,48 mg/kg s.m. – 7,99%, III – 2,31 g/kg s.m. – 7,44%, II – 1,65 mg/kg s.m. – 5,31%), co daje uszeregowanie: IV>V>I>III>II.

### Podsumowanie

Trzy (Cd, Ni, Pb) spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich w największej ilości związane były z krzemianami (frakcja V – Cd – 0,99 mg/kg s.m. – 33,22%, Ni – 33,82 mg/kg s.m. – 72,4%, Pb – 20,12 mg/kg s.m. – 46,89%). Z materią organiczną związana była głównie Cu (frakcja IV – 45,75 mg/kg s.m. – 51,16%) i Cr (frakcja IV – 12,72 mg/kg s.m. – 40,97%), a Zn z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 400,5 mg/kg s.m. – 48,36%).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Najwyższą zawartość całkowitą (jako suma ładunków frakcji I – VI) oznaczono dla Zn (966,9 mg/kg s.m.), ponad dziewięciokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cu (100,7 mg/kg s.m.), Cr (79,82 mg/kg s.m.), znacznie mniej Ni (39,42 mg/kg s.m.), Pb (32,38 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (3,96 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

We frakcji I (metale wymienne) najwięcej oznaczono Cu (42,07 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (26,11 mg/kg s.m.), Cr (13,22 mg/kg s.m.), Ni (6,70 mg/kg s.m.), Pb (0,74 mg/kg s.m.), Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono Cr (17,35 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (13,22 mg/kg s.m.), Cu (8,68 mg/kg s.m.), Zn (2,89 mg/kg s.m.), Pb (0,74 mg/kg s.m.), Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Cu>Zn>Pb>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najwięcej oznaczono Zn (759,6 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (16,19 mg/kg s.m.), Cu (10,58 mg/kg s.m.), Cr (7,77 mg/kg s.m.), Ni (5,62 mg/kg s.m.), Cd (0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono (podobnie jak we frakcji wcześniejszej) Zn (98,27 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (9,90 mg/kg s.m.), Cr (4,46 mg/kg s.m.), Ni (1,98 mg/kg s.m.), Pb (1,49 mg/kg s.m.), Cd (0,49 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najwięcej oznaczono Zn (69,09 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu



(26,12 mg/kg s.m.), Cr (13,55 mg/kg s.m.), Pb (10,25 mg/kg s.m.), Ni (7,60 mg/kg s.m.), Cd (0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najwięcej oznaczono Cr (23,47 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (10,91 mg/kg s.m.), Ni (4,30 mg/kg s.m.), Cu (3,31 mg/kg s.m.), Pb (2,97 mg/kg s.m.), Cd (0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>Cd.

### Podsumowanie

W badanym osadzie ściekowym we frakcji I najwięcej oznaczono Cu (42,07 mg/kg s.m.), we frakcjach II i VI dominował Cr (II – 11,35 mg/kg s.m., VI – 23,47 mg/kg s.m.), we frakcjach od III do V dominował Zn (najwięcej oznaczono go we frakcji III – 759,6 mg/kg s.m., IV – 98,27 mg/kg s.m., V – 69,09 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali w połączeniach oznaczanych jako frakcje I – VI, wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, można wskazać, że w połączeniach:

- wymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (41,79%), niższy dla Ni (17,00%), Cr (16,56%), Cd (6,31%), Zn (2,70%), a najniższy dla Pb (2,29%), co daje uszeregowanie: Cu>Ni>Cr>Cd>Zn>Pb,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy obliczono dla Ni (33,54%), niższy dla Cr (21,74%), Cu (8,62%), Cd (6,31%), Pb (2,29%), a najniższy dla Zn (0,30%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Cd>Pb>Zn,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (78,56%), niższy dla Pb (50,0%), Cd (25,00%), Ni (14,26%), Cu (10,51%), a najniższy dla Cr (9,73%), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cd>Ni>Cu>Cr,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (12,37%), niższy dla Zn (10,16%), Cu (9,84%), Cr (5,59%), Ni (5,02%), a najniższy dla Pb (4,60%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Cu>Cr>Ni>Pb,

- z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy obliczono dla Pb (31,66%), niższy dla Cu (25,95%), Cd (25,0%), Ni (19,28%), Cr (16,98%), a najniższy dla Zn (7,15%), co daje uszeregowanie: Pb>Cu>Cd>Ni>Cr>Zn,

- z pozostałościami mineralną/krzemianami (frakcja VI) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cr (29,40%), niższy dla Cd (25,00%), Ni (10,91%), Pb (9,17%), Cu (3,29%), a najniższy dla Zn (1,13%), co daje uszeregowanie: Cr>Cd>Ni>Pb>Cu>Zn.

Podsumowując stwierdzić można, że w połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska (frakcja I – wymienna, II – węglanowa) w osadzie, najwyższy udział procentowy przypada dla Cu i Ni (kolejno: 41,79% i 33,54%), we frakcjach

trudniej dostępnych dla Zn (78,56% – frakcja III – powiązanie z tlenkami manganu), Cd (frakcja IV – 12,37% powiązanie z amorficznymi tlenkami żelaza), Pb (31,66% – frakcja V – powiązana z materią organiczną i siarczkami) oraz Cr (frakcja VI – 29,40% – powiązany z krzemianami).

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była jonowymiennie z frakcją najłatwiej dostępną dla środowiska (I – 42,07 mg/kg s.m. – 41,79%), w znacznie mniejszej ilości wiąże ją materia organiczna i siarczki (frakcja V – 26,12 mg/kg s.m. – 25,95%), tlenki manganu (frakcja III – 10,58 mg/kg s.m. – 10,51%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 9,90 mg/kg s.m. – 9,84%), węglany (frakcja II – 8,68 mg/kg s.m. – 8,62%), krzemiany (frakcja VI – 3,31 mg/kg s.m. – 3,29%), co daje uszeregowanie: I>V>III>IV>II>VI,

**cynk** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 759,6 mg/kg s.m. – 78,56%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 98,27 mg/kg s.m. – 10,16%), materia organiczna i siarczki (frakcji V – 69,09 mg/kg s.m. – 7,15%), frakcja najłatwiej dostępna dla ekosystemu (I – 26,11 mg/kg s.m. – 2,70%), krzemiany (frakcja VI – 10,91 mg/kg s.m. – 1,13%), węglany (frakcja II – 2,89 mg/kg s.m. – 0,30%), co daje uszeregowanie: III>IV>V>I>VI>II,

**kadm** głównie związany był z tlenkami manganu, z materią organiczną i siarczkami oraz z krzemianami (we frakcji III, V i VI po 0,99 mg/kg s.m. – 25%), z amorficznymi tlenkami żelaza (we frakcji IV po 0,49 mg/kg s.m. – 12,37%) oraz z frakcjami najłatwiej dostępnymi dla ekosystemu (I i II po 0,25 mg/kg s.m. – 6,31%), co daje uszeregowanie: III=V=VI>IV>I=II,

**nikiel** głównie związany był z węglanami (frakcja II – 13,22 mg/kg s.m. – 33,54%) w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna i siarczki (frakcja V – 7,60 mg/kg s.m. – 19,28%), frakcja najłatwiej dostępna dla ekosystemu (I – 6,70 mg/kg s.m. – 17,0%), tlenki manganu (frakcja III – 5,62 mg/kg s.m. – 14,26%), krzemiany (frakcja VI – 4,30 mg/kg s.m. – 10,91%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 1,98 mg/kg s.m. – 5,02%), co daje uszeregowanie: II>V>I>III>VI>IV,

**ołów** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 16,19 mg/kg s.m. – 50%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go: materia organiczna i siarczki (frakcja V – 10,25 mg/kg s.m. – 31,66%), krzemiany (frakcja VI – 2,97 mg/kg s.m. – 9,17%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 1,49 mg/kg s.m. – 4,60%) oraz frakcje najłatwiej dostępne dla ekosystemu (I i II po 0,74 mg/kg s.m. – 2,29%), co daje uszeregowanie: III>V>VI>IV>I=II,

**chrom** głównie związany był przez krzemiany (frakcja VI – 23,47 mg/kg s.m. – 29,40%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go węglany (frakcja II – 17,35 mg/kg s.m. – 21,74%), materia organiczna i siarczki (frakcji V – 13,55 mg/kg s.m. – 16,98%), frakcja najłatwiej dostępna dla ekosystemu

(I – 13,22 mg/kg s.m. – 16,56%), tlenki manganu (frakcja III – 7,77 mg/kg s.m. – 9,73%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 4,46 mg/kg s.m. – 5,59%), co daje uszeregowanie: VI>II>V>I>III>IV.

### Podsumowanie

Trzy (Zn, Cd, Pb) spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich w największej ilości wiązane były przez tlenki manganu (frakcja III), Cr przez krzemiany (frakcja VI), Ni przez węglany (frakcja II), a Cu połączenia najłatwiej dostępne dla ekosystemu (frakcja I).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

Najwyższą zawartość całkowitą (jako suma ładunków frakcji I – VII) oznaczono dla Zn (949,0 mg/kg s.m.), znacznie niższą dla Cu (110,1 mg/kg s.m.), Pb (69,05 mg/kg s.m.), Ni (28,18 mg/kg s.m.), Cr (25,94 mg/kg s.m.), a najniższą dla Cd (4,67 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Ni>Cr>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencja ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

We frakcji I (łatwo rozpuszczalne sole metali) najwięcej oznaczono Cu (48,6 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (17,6 mg/kg s.m.), Ni (6,56 mg/kg s.m.), Cr (1,16 mg/kg s.m.), Pb (0,92 mg/kg s.m.) i Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Cr>Pb>Cd.

We frakcji II (metale wymienne) najwięcej oznaczono Zn (13,22 mg/kg s.m.), znacznie mniej (w porównaniu do Zn) Cu (9,47 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie przekraczała 1,5 mg/kg s.m. (Ni – 1,33 mg/kg s.m., Cr – 1 mg/kg s.m., Pb – 0,75 mg/kg s.m., Cd – 0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najwięcej oznaczono (podobnie jak we frakcji poprzedniej) także Zn (81,92 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 2 mg/kg s.m. (w sekwencji malejącej: Ni – 2 mg/kg s.m., Pb i Cr po – 1,5 mg/kg s.m., Cu – 1,17 mg/kg s.m., Cd – 0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Pb=Cr>Cu>Cd.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) najwięcej oznaczono także Zn (428,2 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (16,45 mg/kg s.m.), Cu (4,16 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 3,5 mg/kg s.m. (Ni – 3,33 mg/kg s.m., Cr – 1,5 mg/kg s.m. oraz Cd – 0,67 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd.

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono Zn (304,9 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (6,65 mg/kg s.m.), Cu (6,15 mg/kg s.m.), Ni (3,49 mg/kg s.m.), Pb (2,07 mg/kg s.m.), Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Cu>Ni>Pb>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono Zn (19,11 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji maleją-

cej Cu (11,32 mg/kg s.m.), Pb (4,49 mg/kg s.m.), Ni (2,17 mg/kg s.m.), Cr (1,5 mg/kg s.m.), Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Ni>Cr>Cd.

We frakcji VII (pozostałość związana z krzemianami) najwięcej także oznaczono Zn (84,08 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (42,87 mg/kg s.m.), Cu (29,25 mg/kg s.m.), Cr (12,63 mg/kg s.m.), Ni (9,3 mg/kg s.m.), Cd (2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### Podsumowanie

Spośród oznaczonych metali ciężkich w połączeniach oznaczanych jako frakcje od II do VII dominuje Zn (najwięcej oznaczono go w powiązaniu z materią organiczną – frakcja IV – 428,2 mg/kg s.m., z amorficznymi tlenkami żelaza – frakcja V – 304,9 mg/kg s.m., z krzemianami – frakcja VII – 84,08 mg/kg s.m., z tlenkami manganu – frakcja III – 81,92 mg/kg s.m., z krystalicznymi tlenkami żelaza – frakcja VI – 19,11 mg/kg s.m., natomiast we frakcji I (sole łatwo rozpuszczalne) dominuje Cu (48,6 mg/kg s.m.).

Najwyższa zawartość, Cd, Ni, Pb, Cr skumulowana była we frakcji rezydualnej (VII), Zn we frakcji związanej z materią organiczną (IV), a Cu we frakcji (I) – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu.

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach:

- z łatwo rozpuszczalnymi solami metali (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (44,13%), znacznie niższy dla Ni (23,28%), a udział pozostałych metali nie przekracza 5,4% (Cd – 5,35%, Cr – 4,47%, Zn – 1,85%, Pb – 1,33%), co daje uszeregowanie: Cu>Ni>Cd>Cr>Zn>Pb,

- wymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada także dla Cu (8,60%), znacznie niższy dla Cd (5,35%), Ni (4,72%), Cr (3,86%), a udział pozostałych metali nie przekracza 1,5% (Zn – 1,39%, Pb – 1,09%), co daje uszeregowanie: Cu>Cd>Ni>Cr>Zn>Pb,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (10,71%), niższy dla Zn (8,63%), Ni (7,10%), Cr (5,78%), Pb (2,17%), a najniższy dla Cu (1,06%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cr>Pb>Cu,

- z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (45,12%), znacznie niższy dla Pb (23,82%), Cd (14,35%), Ni (11,82%), Cr (5,78%), a najniższy dla Cu (3,78%), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cd>Ni>Cr>Cu,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (32,13%), niższy dla Cr (25,64%), Ni (12,38%), Cd (10,71%), a najniższy dla Cu (5,58%) i Pb (3,0%), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Cd>Cu>Pb,

– z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (10,71%) i Cu (10,28%), niższy dla Ni (7,70%), Pb (6,50%), Cr (5,78%), a najniższy dla Zn (2,01%), co daje uszeregowanie: Cd>Cu>Ni>Pb>Cr>Zn,

– z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja VII) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (62,09%), znacznie niższy dla Cr (48,69%), Cd (42,83%), Ni (33,0%), Cu (26,56%), a najniższy dla Zn (8,86%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Cd>Ni>Cu>Zn.

**Podsumowując** procentowy udział metali ciężkich w oznaczanych frakcjach stwierdzić można, że w połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska najwyższy udział przypada dla Cu (frakcja I – wymienna – 44,13%, frakcja II – specyficznie sorbowana – 8,60%) oraz Cd (frakcja III – związana z tlenkami manganu – 10,71%), natomiast w połączeniach trudniej dostępnych dla Zn (frakcja IV – związana z materią organiczną – 45,12%, z amorficznymi tlenkami żelaza – frakcja V – 32,13%), Cd (frakcja VI – 10,71% – związana z krystalicznymi tlenkami żelaza) oraz Pb (frakcja VII – 62,09% – związana z krzemianami).

### Zawartość metali ciężkich w poszczególnych połączeniach/frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – najłatwiej dostępna dla środowiska – 48,6 mg/kg s.m. – 44,13%), w znacznie mniejszej ilości z krzemianami (frakcja VII – 29,25 mg/kg s.m. – 26,56%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 11,32 mg/kg s.m. – 10,28%), wymiennie (frakcja II – 9,47 mg/kg s.m. – 8,60%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 6,15 mg/kg s.m. – 5,58%), z materią organiczną (frakcja IV – 4,16 mg/kg s.m. – 3,78%), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,17 mg/kg s.m. – 1,06%), co daje uszeregowanie: I>VII>VI>II>V>IV>III,

**cynek** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 428,2 mg/kg s.m. – 45,12%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 304,9 mg/kg s.m. – 32,13%), z krzemianami (frakcja VII – 84,08 mg/kg s.m. – 8,86%), z tlenkami manganu (frakcja III – 81,92 mg/kg s.m. – 8,63%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 19,11 mg/kg s.m. – 2,01%), a w najmniejszej ilości we frakcjach najłatwiej dostępnych dla środowiska (z solami łatwo rozpuszczalnymi – frakcja I – 17,6 mg/kg s.m. – 1,85% i wymiennie – frakcja II – 13,22 mg/kg s.m. – 1,39%), co daje uszeregowanie: IV>V>VII>III>VI>I>II,

**kadm** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 2,0 mg/kg s.m. – 42,83%), w znacznie mniejszej ilości: z materią organiczną (frakcja IV – 0,67 mg/kg s.m. – 14,35%), z tlenkami manganu (frakcja III), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcji V) i z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcje III, V, VI po 0,5 mg/kg s.m. – 10,71%), wymiennie (frakcja II) i z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – po 0,25 mg/kg s.m. – 5,35%), co daje uszeregowanie: VII>IV>III=V=VI>II=I,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 9,3 mg/kg s.m. – 33,0%), w znacznie mniejszej ilości z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – 6,56 mg/kg s.m. – 23,28%), w pozostałych frakcjach jego zawartość nie przekracza 3,5 mg/kg s.m. (z amorficznymi tlenkami żelaza – frakcja V – 3,49 mg/kg s.m. – 12,38%, z materią organiczną – frakcja IV – 3,33 mg/kg s.m. – 11,82%, z krystalicznymi tlenkami żelaza – frakcja VI – 2,17 mg/kg s.m. – 7,7%, z tlenkami manganu – frakcja III – 2,0 mg/kg s.m. – 7,1%, wymiennie – frakcja II – 1,33 mg/kg s.m. – 4,72%), co daje uszeregowanie: VII>I>V>IV>VI>III>II,

**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 42,87 mg/kg s.m. – 62%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (frakcja IV – 16,45 mg/kg s.m. – 23,82%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 4,49 mg/kg s.m. – 6,5%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 2,07 mg/kg s.m. – 3,0%), tlenki manganu (frakcja III – 1,5 mg/kg s.m. – 2,17%), sole łatwo rozpuszczalne (frakcja I – 0,92 mg/kg s.m. – 1,33%), wymiennie (frakcja II – 0,75 mg/kg s.m. – 1,09%), co daje uszeregowanie: VII>IV>VI>V>III>I>II,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 12,63 mg/kg s.m. – 48,69%), w mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 6,65 mg/kg s.m. – 25,64%), a najmniejszej (po 1,5 mg/kg s.m. – 5,78%) z tlenkami manganu (frakcja III), z materią organiczną (frakcja IV), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI), z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – 1,16 mg/kg s.m. – 4,47%), wymiennie (frakcja II – 1 mg/kg s.m. – 3,86%), co daje uszeregowanie: VII>V>III=IV=VI>I>II.

### Podsumowanie

Spśród sześciu oznaczanych metali ciężkich największe ilości Cd, Ni, Pb i Cr związane były z krzemianami (we frakcji VII – praktycznie niedostępnej dla ekosystemu), Zn z materią organiczną (we frakcji IV), a Cu w połączeniach najbardziej dostępnych dla ekosystemu (frakcja I).

### Porównanie zawartości metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w różnych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej

Najwyższą zawartość (tabela 33) :

– Cu oznaczono w metodzie Brümmera (110,1 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (100,7 mg/kg s.m.), a najniższą w pozostałych metodach (Tessiera – 89,43 mg/kg s.m., BCR – 76,40 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

– Zn oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (966,9 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Brümmera (949,0 mg/kg s.m.), BCR (933,3 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera (828,2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: TKF>B>BCR>T,

– Cd oznaczono w metodzie Brümmera (4,67 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (3,96 mg/kg s.m.), a najniższą



Tabela 33. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera w osadzie ściekowym [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	76,40	89,43	100,7	110,1
Zn	933,3	828,2	966,9	949,0
Cd	2,80	2,98	3,96	4,67
Ni	16,30	46,71	39,42	28,18
Pb	30,20	42,91	32,38	69,05
Cr	26,10	31,05	79,82	25,94

w metodzie Tessiera (2,98 mg/kg s.m.) i BCR (2,80 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

– Ni oznaczono w metodzie Tessiera (46,71 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (39,42 mg/kg s.m.), Brümmera (28,18 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie i BCR (16,30 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>TKF>B>BCR,

– Pb oznaczono w metodzie Brümmera (69,05 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Tessiera (42,91 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (32,38 mg/kg s.m.), BCR (30,20 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>T>TKF>BCR.

– Cr oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (79,82 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Tessiera (31,05 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (26,10 mg/kg s.m.) i Brümmera (25,94 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: TKF>T>BCR>B.

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość metali ciężkich Cu, Cd, Pb (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie Brümmera, Cr i Zn w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, a Ni metodzie Tessiera.

**Porównanie zawartości całkowitej metali ciężkich traktowanej jako suma ładunków frakcji 4. metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg metodyki z wodą królewską**

Z zestawionego w tabeli 34 porównania uzyskanych danych wynika, że:

– **najwyższą zawartość Cu** uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (110,3 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) wszystkich



Tabela 34. Całkowita zawartość [mg/kg s.m.] metali ciężkich w osadzie ściekowym, jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera w porównaniu do metody z wodą królewską oraz wartości dopuszczalne wg Rozporządzeń [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765 i Dz.U. 2022 poz. 89]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	Zawartość dopuszczalna wg Rozp. [mg/kg s.m.]*	Zawartość dopuszczalna wg RMS. [mg/kg s.m.]**
Cu	76,40 (-30,55%)	89,43 (-18,7%)	100,7 (-9,1%)	110,1	110,3	–	1000
Zn	933,3	828,2	966,9 (0,32%)	949,0	963,9	–	2500
Cd	2,80 (114%)	2,98 (128%)	3,96 (202%)	4,67 (266%)	1,31	5	20
Ni	16,30 (-83,7)	46,71 (-47,8)	39,42 (-55,1)	28,18 (-67,9)	87,80	60	300
Pb	30,20 (9,38%)	42,91 (55,42%)	32,38 (17,28%)	69,05 (150%)	27,61	140	750
Cr	26,10 (70,48%)	31,05 (103%)	79,82 (421%)	25,94 (69,44%)	15,31	100	500

\* Zawartość dopuszczalna [mg/kg s.m.] wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z dnia 18 czerwca 2008 r. [Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765] z późniejszymi zmianami

\*\* Zawartość dopuszczalna [mg/kg s.m.] wg RMS. z dnia 6 lutego 2015 r. [Dz.U. 2022 poz. 89]

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę/obniżkę w stosunku do aktualnie obowiązującej metody z wodą królewską

omawianych metodyk sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR – 76,40 mg/kg s.m., Tessiera – 89,43 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 100,7 mg/kg s.m., Brümmera – 110,1 mg/kg s.m.). Całkowita zawartość Cu była zdecydowanie niższa niż wartość zamieszczona w Rozporządzeniu z 2015 roku (1000 mg/kg s.m.) dla osadów ściekowych przeznaczonych do wykorzystania w rolnictwie i do rekultywacji na cele rolne., nowe rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości miedzi,

– tylko **nieznacznie wyższą zawartość Zn** uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (963,9 mg/kg s.m.) w porównaniu do jego zawartości całkowitej (obliczonej jako suma ładunków frakcji) oznaczonej wg metodyki Brümmera (949,0 mg/kg s.m.), BCR (933,3 mg/kg s.m.) niższą wg Tessiera (828,2 mg/kg s.m.), natomiast porównywalną wartość w odniesieniu do metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (966,9 mg/kg s.m.). W każdej z metodyk ilość Zn nie przekraczała zawartości 2500 mg/kg s.m., określonej w Rozporządzeniu w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz.U. 2022 poz. 89], natomiast Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości cynku,

– **najniższą zawartość Cd**, w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) we wszystkich analizowanych metodykach (BCR – 2,80 mg/kg s.m., Tessiera – 2,98 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 3,96 mg/kg s.m., Brümmera – 4,67 mg/kg s.m.) uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (1,31 mg/kg s.m.). W każdej z ww. metodyk Cd nie przekraczał zawartości (5 mg/kg s.m.) dopuszczalnej w Rozporządzeniu w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] dla nawozów organicznych i rganiczno-mineralnych oraz zawartości dopuszczalnej (20 mg/kg s.m.) w Rozporządzeniu dla osadów ściekowych (Dz. U. 2015 poz. 257),

– **najwyższą zawartość Ni**, w porównaniu do wszystkich analizowanych metodyk (BCR – 16,30 mg/kg s.m., Brümmera – 28,18 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 39,42 mg/kg s.m., Tessiera – 46,71 mg/kg s.m.) uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (87,80 mg/kg s.m.), i tylko wg tej metodyki zawartość Ni przekraczała 60 mg/kg s.m., tj. wartość dopuszczalną dla nawozów organicznych i organiczno – mineralnych w Rozporządzeniu w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], natomiast wszystkie wyniki zawartości całkowitej są znacznie niższe w porównaniu do zawartości dopuszczalnej (300 mg/kg s.m.) w Rozporządzeniu dla osadów ściekowych [Dz.U. 2022 poz. 89]. Biorąc pod uwagę procentowy udział niklu we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (we wszystkich analizowanych metodykach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej) to nie przekracza wartości 9%, co czyni osady bezpieczne dla środowiska,

– **najniższą zawartość Pb**, w porównaniu do analizowanych metodyk (BCR – 30,20 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 32,38 mg/kg s.m., Tessiera – 42,91 mg/kg s.m., Brümmera – 69,05 mg/kg s.m.), uzyskano prowadząc oznaczenie z wodą królewską (27,61 mg/kg s.m.). W każdym przypadku nie przekracza ona zawartości dopuszczalnej (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] i zawartości dopuszczalnej (750 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz.U. 2022 poz. 89],

– podobnie jak Pb także i **Cr**, w porównaniu do metodyk sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (Brümmera – 25,94 mg/kg s.m., BCR – 26,10 mg/kg s.m., Tessiera – 31,05 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 79,82 mg/kg s.m.) najniższą zawartość wykazał w oznaczeniu z wodą królewską (15,31 mg/kg s.m.). W każdym przypadku nie przekracza zawartości dopuszczalnej (100 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] i zawartości dopuszczalnej (500 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie komunalnych osadów ściekowych [Dz.U. 2022 poz. 89].

## Podsumowanie

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cd więcej o 114% więcej (metoda BCR) do 266% (metoda Brümmera),
- Pb więcej o 9,38% (metoda BCR) do 150% (metoda Brümmera),
- Cr więcej o 69% (metoda BCR) do 421% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),
- Ni porównywalnie, a mniej w metodzie BCR,
- Zn wyługowano porównywalnie we wszystkich zastosowanych metodach,
- Cu wyługowano mniej w analizowanych metodach, tj, od 9,1 (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) do 30,55 (metoda BCR).

## Porównanie wybranych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej metali ciężkich

Proces ekstrahowania w przedstawionych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat cztero-frakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując, uwzględniono podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego.

Tabela 35. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu.

Tabela 36. Udział procentowy miedzi we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	32,46	F1 + F2	35,35	F1 + F2	50,41	F1 + F2	52,73
F2	5,88	F3	4,25	F3 + F4	20,35	F3+F5+F6	16,92
F3	54,04	F4	51,16	F5	25,95	F4	3,78
F4	7,62	F5	9,24	F6	3,29	F7	26,56

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono wg metody Brümmnera (52,73%), nieco niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (50,41%), natomiast najniższy w pozostałych metodach (wg Tessiera – 35,35% oraz wg BCR – 32,46%),

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (20,35%), niższy w wg Brümmnera (16,92%) i najniższy w pozostałych metodach, w sekwencji malejącej: wg BCR – 5,88%, wg Tessiera – 4,25%,

– organicznych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono wg metody BCR (54,04%), niższy wg metody Tessiera (51,16%) i zdecydowanie najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (25,95%) i wg Brümmnera (3,78%),

– z krzemianami najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono wg metody Brümmnera (26,56%), znacznie niższy w pozostałych metodach, tj. wg Tessiera – 9,24%, BCR – 7,62%, wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 3,29%.

Tabela 37. Udział procentowy cynku we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmnera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmnera	
F1	0,95	F1 + F2	0,86	F1 + F2	3,0	F1 + F2	3,24
F2	78,73	F3	48,36	F3 + F4	88,72	F3+F5+F6	42,77
F3	11,16	F4	45,47	F5	7,15	F4	45,12
F4	9,15	F5	5,31	F6	1,13	F7	8,86

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody Brümmnera (3,24%), nieco niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (3,0%), a najniższy wg BCR (0,95%) i wg Tessiera (0,86%),

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (88,72%), znacznie niższy wg, w sekwencji malejącej: wg BCR – 78,73%, wg Tessiera – 48,36%, wg Brümmnera – 42,77%,

– organicznych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody Tessiera (45,47%), wg Brümmnera (45,12%), znacznie niższy wg BCR (11,16%) i zdecydowanie najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (7,15%),

– z krzemianami najwyższy procentowy udział cynku oznaczono wg metody BCR (9,15%), niższy wg Brümmnera (8,86%), znacznie niższy wg Tessiera (5,31%), natomiast najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1,13%).

Tabela 38. Udział procentowy kadmu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	9,09	F1 + F2	16,78	F1 + F2	12,62	F1 + F2	10,70
F2	36,36	F3	33,22	F3 + F4	37,37	F3+F5+F6	32,13
F3	36,36	F4	16,78	F5	25,0	F4	14,35
F4	18,18	F5	33,22	F6	25,0	F7	42,83

W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono wg metody Tessiera (16,78%), niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (12,62%), wg Brümmera (10,70%), a najniższy wg metody BCR (9,09%),
- z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (37,37%), niższy wg pozostałych metod, tj. wg BCR – 36,36%, wg Tessiera – 33,22% oraz wg Brümmera – 32,13%,
- organicznych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono wg metody BCR (36,36%), znacznie niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (25,0%), a najniższy wg metod Tessiera (16,78%) i Brümmera (14,35%),
- z krzemianami najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono wg metody Brümmera (42,83%), wg Tessiera (33,22%), znacznie niższy wg pozostałych metod, w sekwencji malejącej: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 25,0% i BCR – 18,18%.

Tabela 39. Udział procentowy niklu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	36,73	F1 + F2	13,79	F1 + F2	50,54	F1 + F2	28,0
F2	28,57	F3	3,90	F3 + F4	19,28	F3+F5+F6	27,18
F3	18,39	F4	9,91	F5	19,28	F4	23,82
F4	16,31	F5	72,40	F6	10,91	F7	62,07

W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (50,54%), znacznie niższy wg BCR (36,73%) i wg Brümmera (28,0%), a najniższy wg Tessiera (13,79%),
- z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody BCR (28,57%), nieco niższy wg Brümmera (27,18%), wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (19,28%), a najniższy wg metody Tessiera (3,90%),

- organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody Brümmera (23,82%), niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (19,28%) i wg BCR (18,39%), a zdecydowanie najniższy wg Tessiera (9,91%),
- z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono wg metody Tessiera (72,40%), nieco niższy wg Brümmera (62,07%), a najniższy wg metod: BCR (16,31%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (10,91%).

Tabela 40. Udział procentowy ołowiu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	2,48	F1 + F2	3,44	F1 + F2	4,58	F1 + F2	1,42
F2	44,62	F3	3,47	F3 + F4	54,60	F3+F5+F6	11,67
F3	20,92	F4	46,19	F5	31,66	F4	23,82
F4	31,98	F5	46,89	F6	9,17	F7	62,09

W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,58%), niższy wg Tessiera (3,44%), wg BCR (2,48%) oraz wg Brümmera (1,42%),
- z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (54,60%), niższy wg BCR (44,62%), a najniższy wg pozostałych metod, w sekwencji malejącej: wg Brümmera – 11,67%, i wg Tessiera – 3,47%),
- organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Tessiera (46,19%), niższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (31,66%) i zdecydowanie najniższy wg Brümmera (23,82%) oraz wg BCR (20,92%),
- z krzemianami najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono wg metody Brümmera (62,09%), zdecydowanie wg Tessiera (46,89%) i BCR (31,98%), natomiast najniższy wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (9,17%).

Tabela 41. Udział procentowy chromu we frakcjach w osadzie oznaczany wg metod BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	6,86	F1 + F2	13,30	F1 + F2	38,30	F1 + F2	20,0
F2	21,69	F3	7,44	F3 + F4	15,32	F3+F5+F6	37,20
F3	43,39	F4	40,97	F5	16,98	F4	5,78
F4	28,06	F5	38,29	F6	29,40	F7	48,69



W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (38,30%), znacznie niższy wg Brümmera (20,0%), a najniższy wg metod Tessiera (13,30%) i BCR (6,86%),

- z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział chromu oznaczono wg metody Brümmera (37,20%), znacznie niższy wg pozostałych metod, w sekwencji malejącej: wg BCR – 21,69%, wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 15,32% oraz wg Tessiera 7,44%,

- organicznych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono wg metody BCR (43,39%), niższy wg Tessiera (40,97%), a zdecydowanie najniższy wg metod Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (16,98%) oraz wg Brümmera (5,78%),

- z krzemianami najwyższy procentowy udział chromu oznaczono wg metody Brümmera (48,69%), znacznie niższy wg Tessiera (38,29%), wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (29,40%) oraz wg BCR (28,06%).

## Podsumowanie

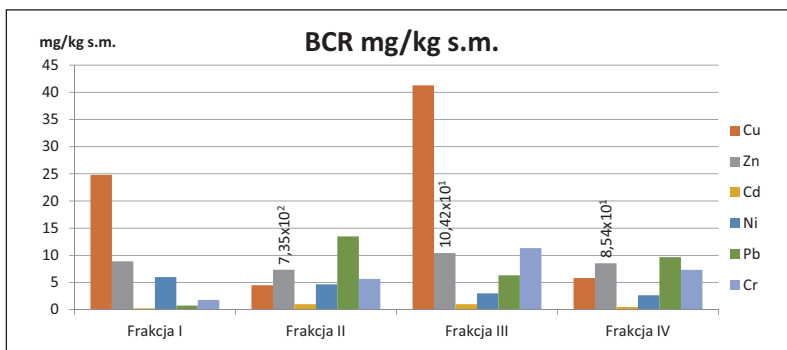
Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny komunalnych osadów ściekowych (KOŚ Strzelce Op..) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

- (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu procentowo najwyższy udział Cu, mimo zróżnicowania między metodami sekwencyjnej ekstrakcji, stwierdzono w metodach: Brümmera – max 52,73% i Tessiera – max 35,35% oraz Ni w metodach: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 50,54% i BCR – max 36,73%. Udział wszystkich metali w połączeniach mobilnych są najniższe w porównaniu do połączeń uznanych za niemobilne Cu (B,T)>Ni (TKF),

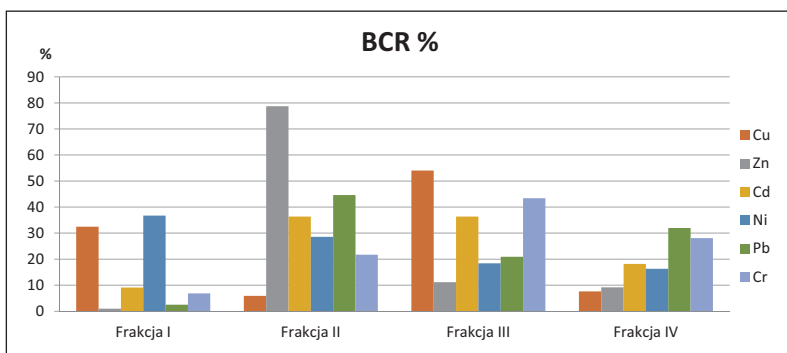
- z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) procentowo najwyższy udział Zn, mimo zróżnicowania między metodami sekwencyjnej ekstrakcji, stwierdzono we wszystkich analizowanych metodach, tj. : Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 88,72%, BCR – max 78,73%, Tessiera – max 48,36% i metodzie Brümmera – max 42,77%; Zn(TKF,BCR,T,B),

- z substancją organiczną (F3/F4/F5/F4) dominuje Cu (BCR – max 54,04%, Tessiera – max 51,16%), Zn w metodzie Brümmera – max 45,12%) oraz Pb w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 31,66%; Cu (BCR,T)>Zn (B)>Pb ((TKF),

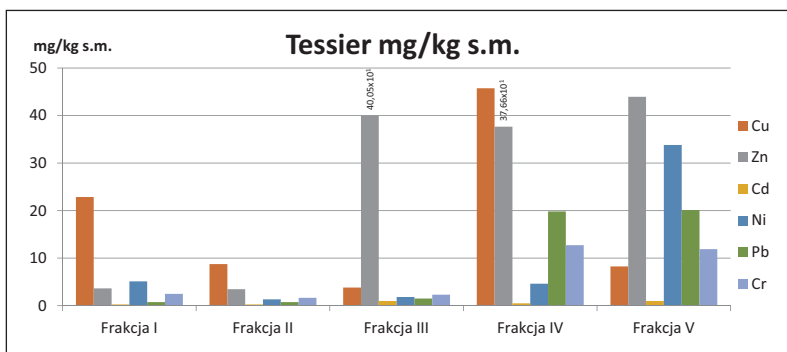
- z krzemianami (F4/F5/F6/F7) procentowo najwyższy udział, mimo zróżnicowania między metodami sekwencyjnej ekstrakcji, stwierdzono najwyższy % uzyskano dla Ni (w metodzie Tessiera – max 72,40%, Brümmera – max 62,07%), Pb (w metodzie Brümmera – max 62,09%, BCR – max 31,98%) oraz Cr (w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 29,40% max 29,40%) Ni(T,B)>Pb (B,BCR)> Cr (TKF).



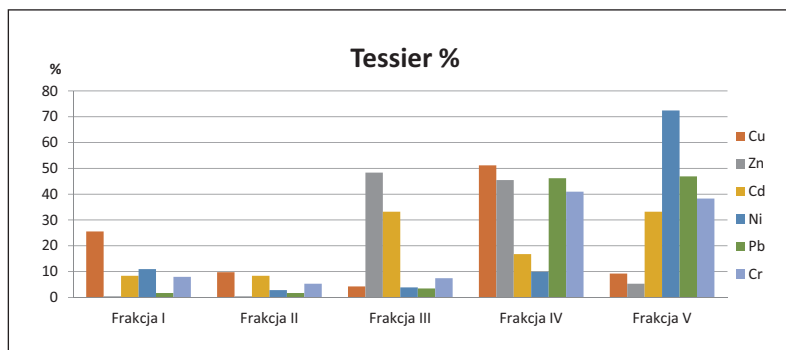
Rys. 25. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie)



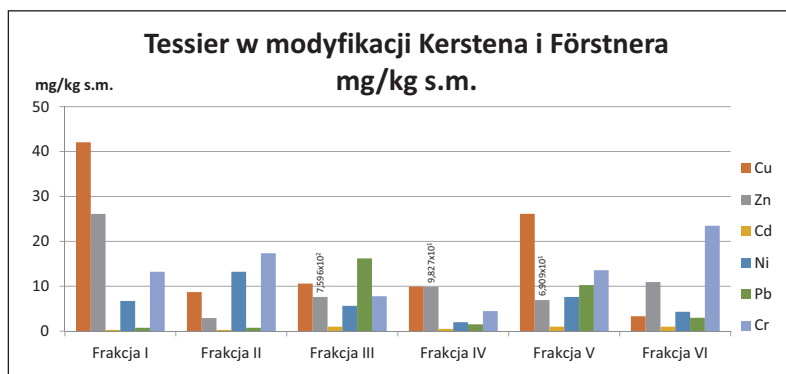
Rys. 26. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie)



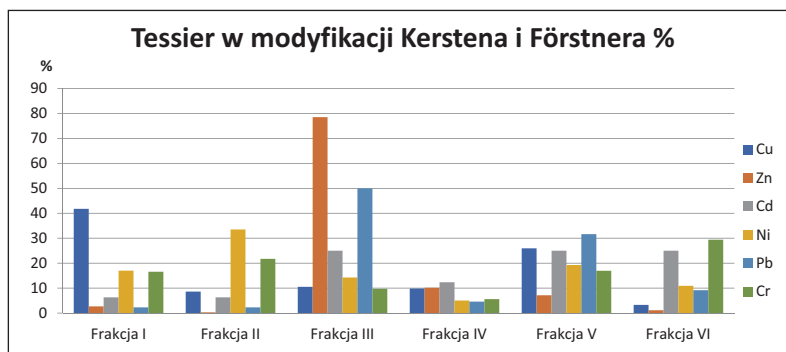
Rys. 27. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie)



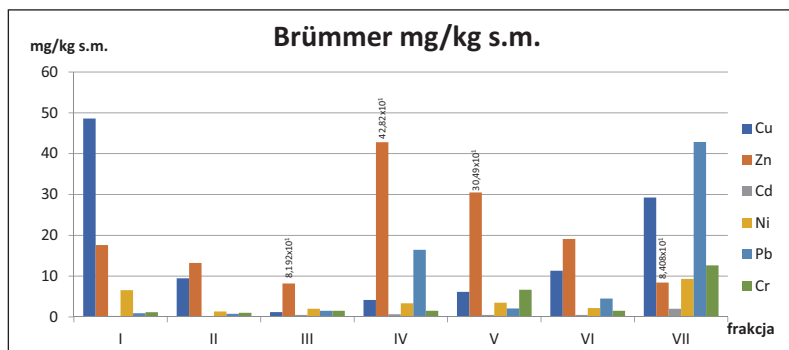
Rys. 28. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie)



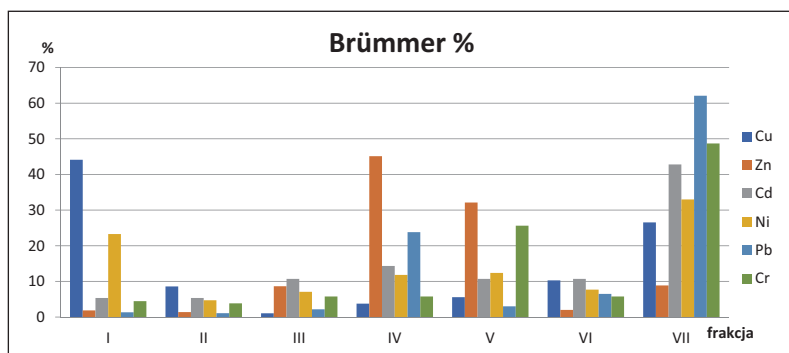
Rys. 29. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie)



Rys. 30. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie)



Rys. 31. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie)



Rys. 32. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w komunalnych osadach ściekowych (MOŚ Strzelce Opolskie)

## **10. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralnych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Popioły z węgla kamiennego**

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Zawartość całkowita Zn (76,5 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–IV, była najwyższa, znacznie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cr (54,63 mg/kg s.m.), Ni (52,34 mg/kg s.m.), Cu (38,84 mg/kg s.m.), Pb (31,24 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (1,75 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd.

### **Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR w popiołach z węgla kamiennego**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono Zn (8,33 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (8,31 mg/kg s.m.), Cr (6,83 mg/kg s.m.), Cu (6,0 mg/kg s.m.), Pb (0,75 mg/kg s.m.) i Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cr>Cu>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) najczęściej oznaczono Ni (7,17 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 4 mg/kg s.m. (Zn – 3,67 mg/kg s.m., Cr – 2,67 mg/kg s.m., Cu – 2,17 mg/kg s.m., Pb – 1,5 mg/kg s.m., Cd – 0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Ni>Zn>Cr>Cu>Pb>Cd.

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczkami) najczęściej oznaczono Cr (27,30 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (14,0 mg/kg s.m.), Cu (13,0 mg/kg s.m.), Ni (11,50 mg/kg s.m.), Pb (7,66 mg/kg s.m.) i Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cr>Zn> Cu>Ni>Pb>Cd.

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną) zawartość wszystkich metali (oprócz Cr) była maksymalna, najczęściej oznaczono Zn (50,50 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (25,33 mg/kg s.m.), Pb (21,33 mg/kg s.m.), Cr (17,83 mg/kg s.m.), Cu (17,67 mg/kg s.m.) i Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Pb>Cr>Cu>Cd.

### **Podsumowanie**

Zn dominuje w połączeniach oznaczanych jako frakcja I (metale związane z węglanami – 8,33 mg/kg s.m.) oraz IV (w powiązaniach z krzemianami – 50,50 mg/kg s.m.), Ni we frakcji II (z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu

– 7,17 mg/kg s.m.), a Cr w III (w powiązaniu z materią organiczną oraz siarcz-  
kami – 27,30 mg/kg s.m.).

### **Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR**

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach:

- z węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (15,89%), niższy dla Cu (15,45%), Cd (14,29%), Cr (12,50%), Zn (10,89%), a najniższy Pb (2,40%), co daje uszeregowanie: Ni>Cu>Cd>Cr>Zn>Pb,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (28,57%), niższy dla Ni (13,71%), a udział pozostałych metali nie przekracza 6% (Cu 5,59%, Cr 4,89%, Zn i Pb po 4,80%), co daje uszeregowanie: Cd>Ni>Cu>Cr>Zn=Pb,

- z materią organiczną oraz siarczками (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (49,97%), następnie w sekwencji malejącej Cu (33,47%), Cd (28,57%), Pb (24,52%), Ni (21,98%) i Zn (18,30%), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Cd>Pb>Ni>Zn,

- z pozostałością mineralną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (68,28%), niższy dla Zn (66,01%), Ni (48,42%), Cu (45,49%), Cr (32,64%), a najniższy dla Cd (28,57%), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Ni>Cu>Cr>Cd. We frakcji IV (rezydualnej) odnotowano najwyższy udział procentowy wszystkich metali (oprócz Cr).

**Podsumowując** stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I) związany był głównie Ni (15,89%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) Cd (28,57%), z materią organiczną oraz siarczками (frakcja III) Cr (49,97%), a z pozostałością mineralną (frakcja IV) Pb (68,28%).

### **Zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z krzemianami (frakcja IV – 17,67 mg/kg s.m. – 45,49%), w nieco mniejszej ilości z materią organiczną i siarczками (frakcja III – 13,0 mg/kg s.m. – 33,47%) oraz z węglanami (frakcja I – 6,0 mg/kg s.m. – 15,45%), a w najmniejszym stopniu z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 2,17 mg/kg s.m. – 5,58%), co daje uszeregowanie: IV>III>I>II,

**cynk** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (frakcja IV – 50,50 mg/kg s.m. – 66,01%) w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną i siarczками (frakcja III – 14,0 mg/kg s.m. – 18,30%), z węglanami (frakcja I – 8,33 mg/kg s.m. – 10,89%), a w najmniejszej ilości z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 3,67 mg/kg s.m. – 4,80%), co daje uszeregowanie: IV>III>I>II,

**kadm** głównie powiązany był z: z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III) i krzemianami (frakcja IV – po 0,50 mg/kg s.m. – 28,57%), a najslabiej z węglanami (frakcja I – 0,25 mg/kg s.m. – 14,29%), co daje uszeregowanie: II=III=IV>I,

**nikiel** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (frakcja IV – 25,33 mg/kg s.m. – 48,42%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 11,50 mg/kg s.m. – 21,98%), z węglanami (frakcja I – 8,31 mg/kg s.m. – 15,89%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 7,17 mg/kg s.m. – 13,71%), co daje uszeregowanie: IV>III>I>II,

**ołów** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (frakcja IV – 21,33 mg/kg s.m. – 68,28%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 7,66 mg/kg s.m. – 24,52%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1,50 mg/kg s.m. – 4,80%), a w najmniejszej ilości z węglanami (frakcja I – 0,75 mg/kg s.m. – 2,40%), co daje uszeregowanie: IV>III>II>I,

**chrom** głównie powiązany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 27,30 mg/kg s.m. – 49,97%) w znacznie mniejszej ilości z krzemianami (frakcja IV – 17,83 mg/kg s.m. – 32,64%), z węglanami (frakcja I – 6,83 mg/kg s.m. – 12,50%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 2,67 mg/kg s.m. – 4,89%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>II.

### Podsumowanie

W największej ilości Cu (17,67 mg/kg s.m. – 45,49%), Zn (50,50 mg/kg s.m. – 66,01%), Ni (25,33 mg/kg s.m. – 48,42%) i Pb (21,33 mg/kg s.m. – 68,28%) związane były z krzemianami (frakcja IV), Cr (27,30 mg/kg s.m. – 49,97%) z materią organiczną i siarczkami (frakcja III), a Cd (0,50 mg/kg s.m. – 28,57%) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita Zn (191,1 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–V, była najwyższa, niższa dla Pb (121,0 mg/kg s.m.), Cr (116,0 mg/kg s.m.), Cu (94,50 mg/kg s.m.), Ni (80,50 mg/kg s.m.), a najniższa dla Cd (2,82 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr >Cu>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

W połączeniach:

– jonowymiennych (frakcja I) dominuje Cr (4,25 mg/kg s.m.), znacznie mniej oznaczono Zn (2,50 mg/kg s.m.), Ni (1,50 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie przekracza 1 mg/kg s.m. (Pb – 0,75 mg/kg s.m., Cu – 0,63 mg/kg s.m., Cd – 0,38 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cr>Zn>Ni>Pb>Cu>Cd,

– z węglanami (frakcja II) dominuje Cr (1,81 mg/kg s.m.), nieco mniej oznaczono Ni (1,50 mg/kg s.m.), Zn (1,44 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych



metali nie przekracza 1 mg/kg s.m. (Cu – 1,0 mg/kg s.m., Pb 0,75 mg/kg s.m., Cd – 0,44 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Zn>Cu>Pb>Cd,

– z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) zawartość wszystkich metali jest zdecydowanie wyższa niż w pierwszych dwóch frakcjach. Dominuje Cr (16,0 mg/kg s.m.), nieco mniej oznaczono Zn (15,50 mg/kg s.m.), Cu (12,80 mg/kg s.m.), Ni (5,67 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie przekracza 1,5 mg/kg s.m. (Pb – 1,50 mg/kg s.m., Cd – 0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cr>Zn>Cu>Ni>Pb>Cd,

– z materią organiczną (frakcja IV) dominuje Cu (9,83 mg/kg s.m.), nieco mniej oznaczono Zn (7,67 mg/kg s.m.), Cr (5,83 mg/kg s.m.), Ni (3,67 mg/kg s.m.), Pb (1,50 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (1,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Cr>Ni>Pb>Cd,

– z pozostałością mineralną (frakcja V) dominuje Zn (164,4 mg/kg s.m.), nieco mniej oznaczono Pb (116,0 mg/kg s.m.), Cr (88,30 mg/kg s.m.), Cu (70,20 mg/kg s.m.), Ni (68,20 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd.

### Podsumowanie

Cr dominuje w połączeniach wymiennych (frakcja I – 4,25 mg/kg s.m.), w powiązaniu z węglanami (frakcja II – 1,81 mg/kg s.m.) i w powiązaniu z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 16,0 mg/kg s.m.), Cu w powiązaniach organicznych (frakcja IV – 9,83 mg/kg s.m.), a Zn w pozostałości mineralnej (frakcja V – 164,4 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach:

– jonowymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (13,48%). Udział pozostałych metali nie przekracza 4% (Cr – 3,66%, Ni – 1,86%, Zn – 1,31%, Cu – 0,67%, Pb – 0,62%), co daje uszeregowanie: Cd>Cr>Ni>Zn>Cu>Pb,

– z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada także dla Cd (15,60%), a udział pozostałych metali nie przekracza 2% (Ni – 1,86%, Cr – 1,56%, Cu – 1,06%, Zn – 0,75%, Pb – 0,62%), co daje uszeregowanie: Cd>Ni>Cr>Cu>Zn>Pb,

– z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) dla Cd (17,73%), znacznie niższy dla: Cr (13,77%), Cu (13,55%), Zn (8,11%), Ni (7,04%), Pb (1,24%), co daje uszeregowanie: Cd>Cr>Cu>Zn>Ni>Pb. Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest znacznie wyższy niż we frakcjach wcześniejszych,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada ponownie dla Cd (35,46%). Udział pozostałych metali jest znacznie niższy

(Cu – 10,41%, Cr – 5,02%, Ni – 4,56%, Zn – 4,01%, Pb – 1,24%), co daje uszeregowanie: Cd>Cu>Cr>Ni>Zn>Pb,

– z pozostałościami mineralną (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (96,27%), następnie w sekwencji malejącej: Zn (85,81%), Ni (84,68%), Cr (76,0%), Cu (74,32%) i Cd (17,73%), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Ni>Cr>Cu>Cd.

**Podsumowując** stwierdzić można, że Cd związany był głównie w połączeniach jonowymiennych (frakcja I – 13,48%), z węglanami (frakcja II – 15,60%), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 17,73%) oraz z materią organiczną (frakcja IV – 35,46%), natomiast Pb z pozostałościami mineralną (frakcja V – 96,27%).

### Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** powiązana była głównie z krzemianami (frakcja V – rezydualna – 70,20 mg/kg s.m. – 74,32%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 12,80 mg/kg s.m. – 13,55%), z materią organiczną (frakcja IV – 9,83 mg/kg s.m. – 10,41%), a zawartość miedzi w pozostałych połączeniach nie przekracza 1 mg/kg s.m. (frakcja II – 1,0 mg/kg s.m. – 1,06% i I – 0,63 mg/kg s.m. – 0,67%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>II>I,

**cynk** głównie związany był z krzemianami (frakcja V – rezydualna – 164,4 mg/kg s.m. – 85,81%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 15,50 mg/kg s.m. – 8,11%), z materią organiczną (frakcja IV – 7,67 mg/kg s.m. – 4,01%), a w najmniejszej ilości w połączeniach najłatwiej dostępnych dla środowiska (frakcja I – 2,50 mg/kg s.m. – 1,31%) oraz z węglanami (we frakcji II – 1,44 mg/kg s.m. – 0,75%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>I>II,

**kadm** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 1,0 mg/kg s.m. – 35,46%), w jednakowej ilości (tj. po 0,50 mg/kg s.m. – 17,73%) z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) i z pozostałościami mineralną (frakcja V), natomiast w najmniejszej ilości z węglanami (frakcja II – 0,44 mg/kg s.m. – 15,60%) i w połączeniach najbardziej dostępnych dla ekosystemu (frakcja I – 0,38 mg/kg s.m. – 13,48%), co daje uszeregowanie: IV>III=V>II>I,

**nikiel** głównie związany był z pozostałościami mineralną (frakcja V – 68,20 mg/kg s.m. – 84,68%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 5,67 mg/kg s.m. – 7,04%), z materią organiczną (frakcja IV – 3,67 mg/kg s.m. – 4,56%), oraz w połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska (frakcje II i I po 1,50 mg/kg s.m. – 1,86%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>II=I,

**olów** głównie związany był z pozostałościami mineralną (frakcja V – rezydualna – 116,0 mg/kg s.m. – 96,27%), w znacznie mniejszej z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) i materią organiczną (frakcja IV po 1,50 mg/kg s.m. – 1,24%) oraz we frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska (II i I po 0,75 mg/kg s.m. – 0,62%), co daje uszeregowanie: V>III=IV>II=I,

**chrom** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – rezydualna – 88,30 mg/kg s.m. – 76,0%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 16,0 mg/kg s.m. – 13,77%), z materią organiczną (frakcja IV – 5,83 mg/kg s.m. – 5,02%), a zawartość chromu w pozostałych połączeniach nie przekracza 4,3 mg/kg s.m. (frakcja: I – 4,25 mg/kg s.m. – 3,66%, II – 1,81 mg/kg s.m. – 1,56%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>I>II.

### Podsumowanie

Pięć (Cu, Zn, Ni, Pb, Cr) spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w największej ilości wiązane były przez krzemiany (frakcja V – rezydualna: Cu – 70,20 mg/kg s.m. – 74,32%, Zn – 164,4 mg/kg s.m. – 85,81%, Ni – 68,20 mg/kg s.m. – 84,68%, Pb – 116,0 mg/kg s.m. – 96,27%, Cr – 88,30 mg/kg s.m. – 76,0%), natomiast Cd przez materię organiczną (frakcja IV – 1,0 mg/kg s.m. – 35,46%).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Zawartość całkowita Cu (318,7 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–VI, była najwyższa, niższa dla Zn (265,4 mg/kg s.m.), Pb (100,5 mg/kg s.m.), Cr (91,30 mg/kg s.m.), a znacznie niższa dla Ni (47,20 mg/kg s.m.), a najniższa dla Cd (9,24 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Pb>Cr>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

We frakcji I (metale związane wymiennie) najczęściej oznaczono Zn (31,40 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (17,60 mg/kg s.m.), Ni (3,62 mg/kg s.m.), Pb i Cr (po 0,75 mg/kg s.m.), Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb=Cr>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono Zn (35,40 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (5,49 mg/kg s.m.), Ni (5,48 mg/kg s.m.), Pb i Cr (po 1,50 mg/kg s.m.), Cd (0,50 48 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb=Cr>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono Cu (54,20 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (11,90 mg/kg s.m.), Zn (8,27 mg/kg s.m.), Cr (7,75 mg/kg s.m.), Ni (6,23 mg/kg s.m.) i Cd (2,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>Cd.

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono również Cu (151,5 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (26,40 mg/kg s.m.), Ni (8,99 mg/kg s.m.), Zn (6,43 mg/kg s.m.), Pb (2,99 mg/kg s.m.) i Cd (1,048 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Ni>Zn>Pb>Cd.

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najczęściej oznaczono Zn (169,4 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (87,90 mg/kg s.m.), Pb (68,50 mg/kg s.m.), Ni (15,40 mg/kg s.m.), Cr (15,0 mg/kg s.m.) i Cd (3,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Ni>Cr>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najwięcej oznaczono Cr (39,90 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (14,90 mg/kg s.m.), Zn (14,50 mg/kg s.m.), Ni (7,48 mg/kg s.m.), Cu (1,99 mg/kg s.m.) i Cd (1,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cr>Pb>Zn>Ni>Cu>Cd.

### Podsumowanie

W popiołach z węgla kamiennego spośród wszystkich oznaczonych metali ciężkich to Zn dominuje w połączeniach wymiennych (frakcja I), z węglanami (frakcja II) oraz z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) (najwięcej oznaczono go we frakcji V – 169,4 mg/kg s.m., II – 35,40 mg/kg s.m., I – 31,40 mg/kg s.m.), Cu najwięcej oznaczono we frakcji III (54,20 mg/kg s.m.) i IV (151,5 mg/kg s.m.), natomiast Cr we frakcji VI (39,90 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, w połączeniach:

– jonowymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (11,83%), znacznie niższy dla Ni (7,67%), Cu (5,52%), Cd (2,71%), a najniższy dla Cr (0,82%) i Pb (0,75%), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu>Cd>Cr>Pb,

– z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (13,34%), niższy dla Ni (11,61%), Cd (5,41%), a najniższy dla Cu (1,72%), Cr (1,64%) i Pb (1,49%), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cd>Cu>Cr>Pb,

– z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (27,06%), znacznie niższy dla Cu (17,01%), Ni (13,20%), Pb (11,84%), Cr (8,49%), a najniższy dla Zn (3,12%), co daje uszeregowanie: Cd>Cu>Ni>Pb>Cr>Zn,

– z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (47,54%), znacznie niższy dla Cr (28,92%), Ni (19,05%), Cd (10,82%), a najniższy dla Pb (2,97%) i Zn (2,42%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Ni>Cd>Pb>Zn,

– z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy obliczono dla Pb (68,13%), niższy dla Zn (63,83%), Cd (43,18%), Ni (32,63%), Cu (27,58%), a najniższy dla Cr (16,43%), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Cd>Ni>Cu>Cr,

– z pozostałościami mineralną/krzemianami (frakcja VI) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cr (43,70%), znacznie niższy dla Ni (15,85%), Pb (14,82%), Cd (10,82%), Zn (5,46%), a najniższy dla Cu (0,62%), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Pb>Cd>Zn>Cu.

Podsumowując stwierdzić można, że w połączeniach/frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska (I – wymiennej, II – węglanowej) najwyższy udział pro-

centowy przypada dla Zn (kolejno: 11,83% i 13,34%) we frakcjach trudniej dostępnych dla Cd (27,06% – frakcja III – powiązanie z tlenkami manganu), Cu (47,54% – frakcja IV – powiązanie z amfoterycznymi tlenkami żelaza), Pb (68,13% – frakcja V – powiązanie z materią organiczną i siarczkami) oraz Cr (43,70% – frakcja VI – powiązanie z krzemianami).

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana jest z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 151,5 mg/kg s.m. – 47,54%), w znacznie mniejszej ilości wiąże się ona z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 87,90 mg/kg s.m. – 27,58%), z tlenkami manganu (frakcja III – 54,20 mg/kg s.m. – 17,01%), kolejno w połączeniach najłatwiej dostępnych dla środowiska (frakcja I – 17,60 mg/kg s.m. – 5,52%), z węglanami (frakcja II – 5,49 mg/kg s.m. – 1,72%) oraz z krzemianami (frakcja VI – 1,99 mg/kg s.m. – 0,62%), co daje uszeregowanie: IV>V>III>I>II>VI,

**cynek** głównie związany jest z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 169,4 mg/kg s.m. – 63,83%), w znacznie mniejszej ilości z węglanami (frakcja II – 35,40 mg/kg s.m. – 13,34%), wymiennie we frakcji I (31,40 mg/kg s.m. – 11,83% – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu), z krzemianami (frakcja VI – 14,50 mg/kg s.m. – 5,46%), z tlenkami manganu (frakcja III – 8,27 mg/kg s.m. – 3,12%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 6,43 mg/kg s.m. – 2,42%), co daje uszeregowanie: V>II>I>VI>III>IV,

**kadm** głównie związany jest z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 3,99 mg/kg s.m. – 43,18%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 2,50 mg/kg s.m. – 27,06%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) i z pozostałością mineralną (frakcja VI po – 1,0 mg/kg s.m. – 10,82%), z węglanami (frakcja II – 0,50 mg/kg s.m. – 5,41%), kolejno w połączeniach najłatwiej dostępnych dla ekosystemu (we frakcji I – 0,25 mg/kg s.m. – 2,71%), co daje uszeregowanie: V>III>IV=VI>II>I,

**nikiel** głównie związany jest z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 15,40 mg/kg s.m. – 32,63%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 8,99 mg/kg s.m. – 18,05%), z pozostałością mineralną (frakcja VI – 7,48 mg/kg s.m. – 15,85%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 6,23 mg/kg s.m. – 13,20%), z węglanami (frakcja II – 5,48 mg/kg s.m. – 1,61%), oraz (3,62 mg/kg s.m. – 7,67%) we frakcji I – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu, co daje uszeregowanie: V>IV>VI>III>II>I,

**olów** głównie związany jest z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 68,50 mg/kg s.m. – 68,13%), z pozostałością mineralną (frakcja VI – 14,90 mg/kg s.m. – 14,82%), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,90 mg/kg s.m. – 11,84%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 2,99 mg/kg s.m. – 2,97%), z węglanami (frakcja II – 1,50 mg/kg s.m. – 1,49%) oraz (0,75 mg/kg s.m. – 0,75%) we

frakcji I – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu, co daje uszeregowanie: V>VI>III>IV>II>I,

**chrom** głównie związany jest z krzemianami (frakcja VI – 39,90 mg/kg s.m. – 43,70%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go: amorficzne tlenki żelaza (frakcja IV – 26,40 mg/kg s.m. – 28,92%), materia organiczna i siarczki (frakcja V – 15,0 mg/kg s.m. – 16,43%), tlenki manganu (frakcja III – 7,75 mg/kg s.m. – 8,49%), węglany (frakcja II – 1,50 mg/kg s.m. – 1,64%), najslabiej związany jest wymiennie (frakcja I – 0,75 mg/kg s.m. – 0,82%), co daje uszeregowanie: VI>IV>V>III>II>I.

### Podsumowanie

W popiołach z węgla kamiennego Cu (151,5 mg/kg s.m. – 47,54%) w największej ilości związana była z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV), Zn (169,4 mg/kg s.m. – 63,83%), Cd (3,99 mg/kg s.m. – 43,18%), Ni (15,40 mg/kg s.m. – 32,63%) i Pb (68,50 mg/kg s.m. – 68,13%) z materią organiczną i siarczki (we frakcji V), a Cr (39,90 mg/kg s.m. – 43,70%) z krzemianami (frakcja VI).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

Zawartość całkowita Ni (355,2 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–VII, była najwyższa, znacznie niższa Zn (277,6 mg/kg s.m.), Cr (114,1 mg/kg s.m.), Cu (93,91 mg/kg s.m.), Pb (17,49 mg/kg s.m.), a najniższa dla Cd (3,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Ni>Zn>Cr>Cu>Pb>Cd.

### Zawartość metali we frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

We frakcji I (z łatwo rozpuszczalnymi solami) najczęściej oznaczono Cr (7,41 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (4,41 mg/kg s.m.), Ni (3,41 mg/kg s.m.), Cu (1,08 mg/kg s.m.), Pb (0,75 mg/kg s.m.) i Cd (0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane wymiennie) najczęściej oznaczono Zn (8,08 mg/kg s.m.), znacznie mniej (w porównaniu do Zn) Cr (2,75 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie przekraczała 2 mg/kg s.m. (Ni – 2,0 mg/kg s.m., Cu – 1,91 mg/kg s.m., Pb – 0,75 mg/kg s.m., Cd – 0,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono także Zn (16,16 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekraczała 3,5 mg/kg s.m. (w sekwencji malejącej: Cu i Cr po 3,5 mg/kg s.m., Pb – 1,5 mg/kg s.m., Ni – 1,0 mg/kg s.m., Cd – 0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu=Cr>Pb>Ni>Cd.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) także najczęściej oznaczono Zn (9,49 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (5,83 mg/kg s.m.), Cu (3,0 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie prze-



kraczała 1,5 mg/kg s.m. (Pb – 1,50 mg/kg s.m., Ni – 1,0 mg/kg s.m. oraz Cd – 0,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Cu>Pb>Ni>Cd.

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (15,15 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (11,49 mg/kg s.m.), Cu (6,99 mg/kg s.m.), Ni (6,33 mg/kg s.m.), Pb (1,50 mg/kg s.m.), Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cr> Cu>Ni>Pb>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (12,32 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (8,49 mg/kg s.m.), Cr (6,49 mg/kg s.m.), Ni (5,49 mg/kg s.m.), Cu (1,17 mg/kg s.m.), Cd (0,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr>Ni>Cu>Cd.

We frakcji VII (pozostałości związane z krzemianami) najczęściej oznaczono Ni (336,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (212,0 mg/kg s.m.), Cr (76,59 mg/kg s.m.), Cu (76,26 mg/kg s.m.), Pb (3,0 mg/kg s.m.), Cd (1,0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Ni>Zn>Cr>Cu>Pb>Cd.

### Podsumowanie

Wśród wszystkich oznaczonych metali ciężkich dominuje Zn, którego najczęściej oznaczono w powiązaniach oznaczonych jako frakcja III (16,16 mg/kg s.m.), kolejno V (15,15 mg/kg s.m.), VI (12,32 mg/kg s.m.), IV (9,49 mg/kg s.m.) i II (8,08 mg/kg s.m.), natomiast we frakcji I najczęściej oznaczono Cr (7,41 mg/kg s.m.), a w VII Ni (336,0 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach:

- z łatwo rozpuszczalnymi solami (frakcja I) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (7,14%), niższy dla Cr (6,50%), Pb (4,29%) Zn (1,59%), Cu (1,15%), a najniższy dla Ni (0,96%), co daje uszeregowanie: Cd>Cr>Pb>Zn>Cu>Ni,

- jonowymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (7,14%), znacznie niższy dla Pb (4,29%), Zn (2,91%), Cr (2,41%) oraz Cu (2,03%), a najniższy dla Ni (0,56%), co daje uszeregowanie: Cd>Pb>Zn>Cr>Cu>Ni,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy obliczono także dla Cd (14,29%), znacznie niższy dla Pb (8,58%), Zn (5,82%), Cu (3,73%), Cr (3,07%), Ni (0,28%), co daje uszeregowanie: Cd>Pb>Zn>Cu>Cr>Ni,

- z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy obliczono także dla Cd (14,29%), niższy dla Pb (8,58%), Cr (5,11%), Zn (3,42%), Cu (3,19%) a najniższy dla Ni (0,28%), co daje uszeregowanie: Cd>Pb>Cr>Zn>Cu>Ni,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (14,29%), znacznie niższy dla Cr (10,07%), Pb (8,58%),



Cu (7,44%), Zn (5,46%), a najniższy dla Ni (1,78%), co daje uszeregowanie: Cd>Cr>Pb>Cu>Zn>Ni,

– z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy obliczono dla Pb (48,54%), znacznie niższy dla Cd (14,29%), Cr (5,69%), Zn (4,44%), a najniższy dla Ni (1,55%) i Cu (1,25%), co daje uszeregowanie: Pb>Cd>Cr>Zn>Ni>Cu,

– z pozostałością mineralną (frakcja VII) najwyższy udział procentowy obliczono dla Ni (94,59%), niższy dla Cu (81,21%), Zn (76,37%), Cr (67,15%), Cd (28,57%), a najniższy dla Pb (17,15%), co daje uszeregowanie: Ni>Cu>Zn>Cr>Cd>Pb.

**Podsumowując** stwierdzić można, że w popiołach z węgla kamiennego najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (we frakcjach I i II – po 7,14% oraz od III do V – po 14,29%), dla Pb (48,54% – we frakcji VI – związanej z krystalicznymi tlenkami żelaza) oraz dla Ni (94,59% – we frakcji VII – związanej z krzemianami). Generalnie poza wysokim udziałem procentowym Pb (48,5%) w połączeniu z tlenkami żelaza (frakcja VI), wszystkie pozostałe metale najwyższe wartości wykazywały w trwałych połączeniach (frakcja VII).

### **Zawartość metali ciężkich w poszczególnych połączeniach/frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja VII – 76,26 mg/kg s.m. – 81,21%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 6,99 mg/kg s.m. – 7,45%), z tlenkami manganu (frakcja III – 3,50 mg/kg s.m. – 3,73%), z materią organiczną (frakcja IV – 3,0 mg/kg s.m. – 3,19%), we frakcji II – specyficznie zaadsorbowanej (1,91 mg/kg s.m. – 2,03%), VI – związanej z krystalicznymi tlenkami żelaza (1,17 mg/kg s.m. – 1,25%), we frakcji I najłatwiej dostępnej dla środowiska (1,08 mg/kg s.m. – 1,15%), co daje uszeregowanie: VII>V>III>IV>II>VI>I,

**cynk** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 212,0 mg/kg s.m. – 76,37%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 16,16 mg/kg s.m. – 5,82%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 15,15 mg/kg s.m. – 5,46%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 12,32 mg/kg s.m. – 4,44%), z materią organiczną (frakcja IV – 9,49 mg/kg s.m. – 3,42%), we frakcji II – specyficznie zaadsorbowanej (8,08 mg/kg s.m. – 2,91%), we frakcji I – najłatwiej dostępnej dla środowiska (4,41 mg/kg s.m. – 1,59%), co daje uszeregowanie: VII>III>V>VI>IV>II>I,

**kadm** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 1,0 mg/kg s.m. – 28,57%), w znacznie mniejszej ilości (po 0,50 mg/kg s.m. – 14,29%) z tlenkami manganu (frakcja III), z materią organiczną (frakcja IV), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI), a w najmniejszej ilości (po 0,25 mg/kg s.m. – 7,14%) we frakcjach najłatwiej dostępnych dla ekosystemu (I i II), co daje uszeregowanie: VII>III=IV=V=VI>I=II,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 336,0 mg/kg s.m. – 94,59%), w pozostałych frakcjach jego zawartość nie przekracza 7,5 mg/kg s.m. (w sekwencji malejącej: we frakcji V – 6,33 mg/kg s.m. – 1,78% – wiążą go amorficzne tlenki żelaza, we frakcji VI – 5,49 mg/kg s.m. – 1,55% – krystaliczne tlenki żelaza, we frakcji I – 3,41 mg/kg s.m. – 0,96% – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu, we frakcji II – 2,0 mg/kg s.m. – 0,56% – specyficznie zaadsorbowany, we frakcji III związanej z tlenkami manganu i frakcji IV związanej z materią organiczną – po 1,0 mg/kg s.m. – 0,28%), co daje uszeregowanie: VII>V>VI>I>II>III=IV,

**olów** głównie związany był z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 8,49 mg/kg s.m. – 48,54%), z krzemianami (frakcja VII – 3,0 mg/kg s.m. – 17,15%), w znacznie mniejszej ilości (po 1,50 mg/kg s.m. – 8,58%) wiążą go tlenki manganu (frakcja III), materia organiczna (frakcja IV), amorficzne tlenki żelaza (frakcja V), a w najmniejszej ilości (po 0,75 mg/kg s.m. – 4,29%) frakcje najłatwiej dostępne dla ekosystemu, co daje uszeregowanie: VI>VII>III=IV=V>I=II,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 76,59 mg/kg s.m. – 67,15%), w znacznie mniejszej ilości wiążą go amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 11,49 mg/kg s.m. – 10,07%), sole łatwo rozpuszczalne (frakcja I – 7,41 mg/kg s.m. – 6,50%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 6,49 mg/kg s.m. – 5,69%), materia organiczna (frakcja IV – 5,83 mg/kg s.m. – 5,11%), tlenki manganu (frakcja III – 3,50 mg/kg s.m. – 3,07%) i wymienne (frakcja II – 2,75 mg/kg s.m. – 2,14%), co daje uszeregowanie: VII>V>I>VI>IV>III>II.

### Podsumowanie

Najwyższe ilości Cu, Zn, Cd, Ni, Cr powiązane były z krzemianami (we frakcji VII praktycznie niedostępnej dla ekosystemu), natomiast Pb z krystalicznymi tlenkami żelaza (we frakcji VI).

### Porównanie zawartości metali ciężkich jako suma ładunków/połączeń/frakcji w metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej

Najwyższą zawartość (Tab. 42):

– Cu oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (318,7 mg/kg s.m.), znacznie niższą w pozostałych metodach: Tessiera (94,50 mg/kg s.m.), Brümmera (93,91 mg/kg s.m.), BCR (38,84 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: TKF>T>B>BCR,

–Zn oznaczono w metodzie Brümmera (277,6 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (265,4 mg/kg s.m.), Tessiera (191,1 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (76,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

– Cd oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (9,24 mg/kg s.m.), Brümmera (3,50 mg/kg s.m.), Tessiera (2,82 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (1,75 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: TKF>B>T>BCR,

Tabela 42. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera w popiołach z węgla kamiennego [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	38,84	94,50	318,7	93,91
Zn	76,50	191,1	265,4	277,6
Cd	1,75	2,82	9,24	3,50
Ni	52,31	80,50	47,20	355,2
Pb	31,24	121,0	100,5	17,49
Cr	54,63	116,0	91,30	114,1

– Ni oznaczono w metodzie Brümmera (355,2 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Tessiera (80,50 mg/kg s.m.), BCR (52,31 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (47,20 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF,

– Pb oznaczono w metodzie Tessiera (121,0 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (100,5 mg/kg s.m.), BCR (31,24 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Brümmera (17,49 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>TKF>BCR>B,

– Cr oznaczono w metodzie Tessiera (116,0 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Brümmera (114,1 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (91,30 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (54,63 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>B>TKF>BCR.

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość Pb, Cr (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie Tessiera, Cu, Cd w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, natomiast Ni i Zn w metodzie Brümmera.

**Porównanie zawartości całkowitej metali ciężkich traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg metodyki z wodą królewską**

Z porównania uzyskanych danych zestawionego w tabeli 43 wynika, że najniższą zawartość:

– Cu uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki BCR (38,84 mg/kg s.m.) i była ona niższa od aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską (52,01 mg/kg s.m.), natomiast powyższe wartości w porów-

Tabela 43. Całkowita zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.], jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w popiołach z węgla brunatnego w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	*Zawartość dopuszczalna wg Rozp. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z późniejszymi zmianami [mg/kg s.m.]
Cu	38,84	94,50 (81,70)	318,7 (512,8)	93,91 (80,57)	52,01	–
Zn	76,50	191,1 (41,56)	265,4 (96,60)	277,6 (105,6)	135,0	–
Cd	1,75 (75,0)	2,82 (182,0)	9,24 (824,0)	3,50 (250,0)	1,0	5
Ni	52,31 (4,60)	80,50 (60,97)	47,20	355,2 (610,3)	50,01	60
Pb	31,24	121,0 (198,8)	100,5 (148,2)	17,49	40,50	140
Cr	54,63	116,0 (100,0)	91,30 (57,42)	114,1 (96,73)	58,0	100

\* (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) – podkreślono zawartości wyższe

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę w stosunku do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską

naniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) pozostałych metodyk specjacyjnych (Brümmera – 93,91 mg/kg s.m., Tessiera – 94,50 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 318,7 mg/kg s.m.) były niższe. Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości miedzi,

- Zn uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki BCR (76,50 mg/kg s.m.) i była ona znacznie niższa od wartości oznaczonej wg metodyki z wodą królewską (135,0 mg/kg s.m.), powyższe wartości były niższe w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) oznaczonych w pozostałych metodykach specjacyjnych (Tessiera – 191,1 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 265,4 mg/kg s.m., Brümmera – 277,6 mg/kg s.m.), były również niższe. Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości cynku,

- Cd uzyskano prowadząc oznaczenie wg metodyki z wodą królewską (1,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) uzyskanej wg metodyk: BCR (1,75 mg/kg s.m.), Tessiera (2,82 mg/kg s.m.), Brümmera (3,50 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (9,24 mg/kg s.m.). Tylko wartości uzyskane z badań wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera przekraczały zawartość dopuszczalną (5 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765],

- Ni uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (47,20 mg/kg s.m.) i była ona niższa w porównaniu do metodyki z wodą królewską (50,01 mg/kg s.m.) oraz w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) pozostałych metodyk specjacyjnych (BCR – 52,31 mg/kg s.m., Tessiera – 80,50 mg/kg s.m., Brümmera – 355,2 mg/kg s.m.). Tylko wartości oznaczone wg metodyki Tessiera i Brümmera przekraczały wartość dopuszczalną (60 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]. Natomiast biorąc pod uwagę analizę specjacyjną, to procentowy udział niklu we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (w metodyce Tessiera – 4%, a w metodyce Brümmera – 2%) jest niewielki, co czyni popioły z węgla kamiennego bezpiecznym nawozem,

- Pb uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki Brümmera (17,49 mg/kg s.m.), BCR (31,24 mg/kg s.m.) stwierdza się, że były one niższe w porównaniu do wartości uzyskanych metodyki z wodą królewską (40,50 mg/kg s.m.) i w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) pozostałych metodyk specjacyjnych (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 100,5 mg/kg s.m., Tessiera – 121,0 mg/kg s.m.), natomiast nie przekraczały (w każdym przypadku) zawartości (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w spra-

wie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765],

– Cr uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki BCR (54,63 mg/kg s.m.) i była ona niższa w porównaniu do danych uzyskanych metodyki z wodą królewską (58,0 mg/kg s.m.) oraz obie te wartości były znacznie niższe w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) pozostałych metodyk specjacyjnych (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 91,30 mg/kg s.m., Brümmera – 114,1 mg/kg s.m., i Tessiera – 116,0 mg/kg s.m.). Jednak tylko wartości uzyskane z metodyk Tessiera i Brümmera przekraczały zawartość dopuszczalną (100 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], natomiast we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (w metodyce Tessiera – 6%, a w metodyce Brümmera – 10%) jego udział jest niewielki.

### Podsumowanie

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy **sumarycznie więcej oznaczanych metali**. Procentowo wynosi to dla:

- Cu więcej o 80,57% więcej (metoda Brümmera), o 81,70% (metoda Tessiera) i 512,8% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),
- Zn więcej o 41,56% więcej (metoda Tessiera), o 96,60% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 105,6% (metoda Brümmera),
- Cd więcej o 75% więcej (metoda BCR), o 182% (metoda Tessiera), o 250% (metoda Brümmera) i 824% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),
- Ni więcej o 4,60% więcej (metoda BCR), o 60,97% (metoda Tessiera) i 610,3% (metoda Brümmera),
- Pb więcej o 148,2% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 198,8% (metoda Tessiera),
- Cr o 57,42% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 96,73% (metoda Brümmera) i 100% (metoda Tessiera).

### Frakcje sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej w poszczególnych metodach badawczych i ich porównanie

Proces ekstrakowania w przedstawionych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat cztero-frakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując, uwzględniono podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego.

Tabela 44. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu.

Tabela 45. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	15,45	F1 + F2	1,76	F1 + F2	7,24	F1 + F2	3,18
F2	5,58	F3	13,55	F3 + F4	64,55	F3+F5+F6	12,43
F3	33,47	F4	10,41	F5	27,58	F4	3,19
F4	45,49	F5	74,32	F6	0,62	F7	81,20



W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę BCR (15,45%), znacznie niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (7,24%), Brümmera (3,18%), a najniższy w metodzie Tessiera (1,76%), co daje uszeregowanie:  $BCR > TKF > B > T$ ,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (64,55%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: Tessiera – 13,55%, Brümmera – 12,43%, BCR – 5,58%), co daje uszeregowanie:  $TKF > T > B > BCR$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę BCR (33,47%), nieco niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (27,58%), a zdecydowanie najniższy Tessiera (10,41%) i Brümmera (3,19%), co daje uszeregowanie:  $BCR > TKF > T > B$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Brümmera (81,20%), znacznie niższy metodę Tessiera (74,32%), BCR (45,49%), natomiast najniższy Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0,62%), co daje uszeregowanie:  $B > T > BCR > TKF$ .

Tabela 46. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	10,89	F1 + F2	2,06	F1 + F2	25,17	F1 + F2	4,51
F2	4,80	F3	8,11	F3 + F4	5,54	F3+F5+F6	15,73
F3	18,30	F4	4,01	F5	63,83	F4	3,42
F4	66,01	F5	85,81	F6	5,46	F7	76,34

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (25,17%), znacznie niższy w metodzie BCR (10,89%), a najniższy w metodzie Brümmera (4,51%) i Tessiera (2,06%), co daje uszeregowanie:  $TKF > BCR > B > T$ ,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Brümmera (15,73%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: Tessiera – 8,11%, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 5,54%, BCR – 4,80%), co daje uszeregowanie:  $B > T > TKF > BCR$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (63,83%), znacznie niższy metodę BCR (18,30%), a zdecydowanie najniższy w metodzie Tessiera (4,01%) i Brümmera (3,42%), co daje uszeregowanie:  $TKF > BCR > T > B$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera (85,81%), niższy metodę Brümmera (76,34%), BCR (66,01%), natomiast najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (5,46%), co daje uszeregowanie:  $T > B > BCR > TKF$ .

Tabela 47. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	14,29	F1 + F2	29,08	F1 + F2	8,12	F1 + F2	14,28
F2	28,57	F3	17,73	F3 + F4	37,88	F3+F5+F6	42,87
F3	28,57	F4	35,46	F5	43,18	F4	14,29
F4	28,57	F5	17,73	F6	10,82	F7	28,57

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera (29,08%), znacznie niższy w metodzie BCR (14,29%) i Brümmera (14,28%), a najniższy w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (8,12%), co daje uszeregowanie:  $T > BCR > B > TKF$ ,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Brümmera (42,87%), niższy Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (37,88%), BCR (28,57%), a najniższy w Tessiera (17,73%), co daje uszeregowanie:  $B > TKF > BCR > T$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (43,18%), niższy w Tessiera (35,46%), BCR (28,57%), a najniższy w Brümmera (14,29%), co daje uszeregowanie:  $TKF > T > BCR > B$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Brümmera i BCR (po 28,57%), niższy w Tessiera (17,73%), a najniższy metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (10,82%), co daje uszeregowanie:  $B = BCR > T > TKF$ .

Tabela 48. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	15,93	F1 + F2	3,72	F1 + F2	19,28	F1 + F2	1,52
F2	13,70	F3	7,04	F3 + F4	32,25	F3+F5+F6	3,61
F3	22,0	F4	4,56	F5	32,63	F4	0,28
F4	48,39	F5	84,68	F6	15,85	F7	94,59

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (19,28%), nieco niższy metodę BCR (15,93%), a najniższy metodę Tessiera (3,72%) i Brümmera (1,52%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (32,25%), znacznie niższy metodę BCR (13,70%), a najniższy metodę Tessiera (7,04%) i metodę Brümmera (3,61%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (32,63%), niższy metodę BCR (22,0%) i zdecydowanie najniższy Tessiera (4,56%) i Brümmera (0,28%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Brümmera (94,59%), niższy metodę Tessiera (84,68%), BCR (48,39%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (15,85%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF.

Tabela 49. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	2,40	F1 + F2	3,72	F1 + F2	2,24	F1 + F2	8,58
F2	4,80	F3	7,04	F3 + F4	14,81	F3+F5+F6	65,70
F3	24,50	F4	4,56	F5	68,13	F4	8,58
F4	68,28	F5	84,68	F6	14,82	F7	17,15

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Brümmera (8,58%), znacznie niższy w pozostałych metodach (Tessiera – 3,72%, BCR – 2,40%, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera 2,24%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Brümmera (65,70%), znacznie niższy w pozostałych metodach (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 14,81%, Tessiera 7,04% i BCR – 4,80%), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

– organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (68,13%), znacznie niższy w pozostałych metodach (w sekwencji malejącej: BCR – 24,50%, Brümmera – 8,58%, Tessiera – 4,56%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>B>T,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (84,68%), niższy BCR (68,28%), natomiast najniższy metodę Brümmera (17,15%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (14,82%), co daje uszeregowanie:  $T > BCR > B > TKF$ .

Tabela 50. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	12,50	F1 + F2	5,22	F1 + F2	2,46	F1 + F2	8,91
F2	4,90	F3	13,77	F3 + F4	37,41	F3+F5+F6	18,83
F3	50,0	F4	5,02	F5	16,43	F4	5,11
F4	32,64	F5	76,0	F6	43,70	F7	67,15

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę BCR (12,50%), niższy metodę Brümmera (8,91%), Tessiera (5,22%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (2,46%), co daje uszeregowanie:  $BCR > B > T > TKF$ ,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera 37,41%, niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: Brümmera – 18,83%, metodę Tessiera – 13,77%, metodę BCR – 4,90%), co daje uszeregowanie:  $TKF > B > T > BCR$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę BCR (50,0%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 16,43%, metodę Brümmera – 5,11%, metodę Tessiera – 5,02%), co daje uszeregowanie:  $BCR > TKF > B > T$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera (76,0%), niższy metodę Brümmera (67,15%), metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (43,70%), a najniższy metodę BCR (32,64%), co daje uszeregowanie:  $T > B > TKF > BCR$ .

## Podsumowanie

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny popiołów z węgla kamiennego (OPOLE) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

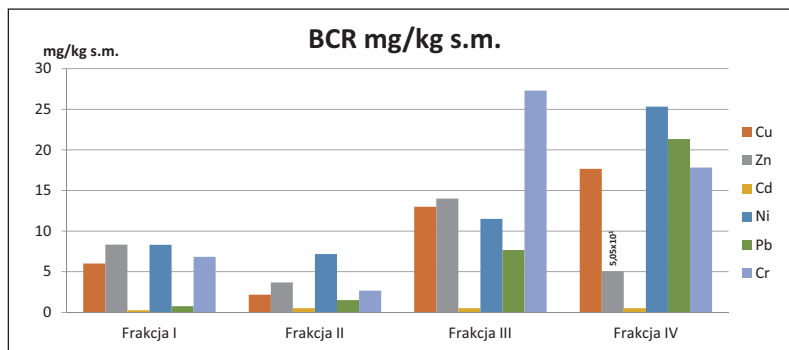
– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy % udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cu (15,45%) i Ni (15,94%) w metodzie BCR, Cd (29,08%) w metodzie Tessiera, Zn (25,17%) w metodzie

Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Cd (14,28%) w metodzie Brümmera, Cu i Ni (BCR,) > Cd (T, TKF) > Cd (B),

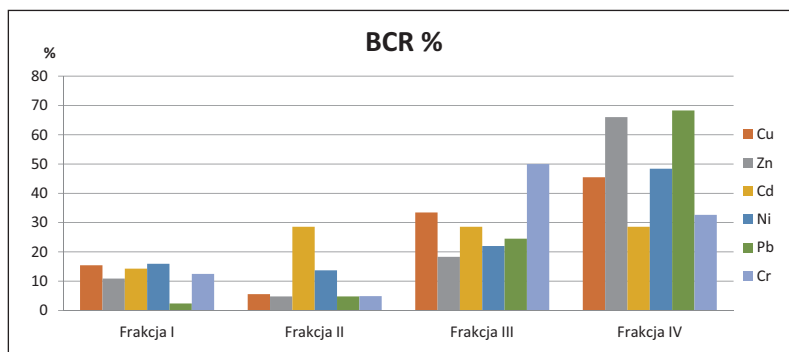
– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy % udział stanowi Cd (28,57% – w metodzie BCR i 17,73% w metodzie Tessiera), Cu (64,55%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i Pb (65,70%) w metodzie Brümmera,; Cd (BCR,T) > Cu (TKF) > Pb (B),

– z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) najwyższy % udział stanowi Cr (50%) w metodzie BCR, Cd (35,46% w metodzie Tessiera i 14,29% w metodzie Brümmera) oraz Pb (68,13%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera; Cr(BCR) > Cd(T,B) > Pb (TKF),

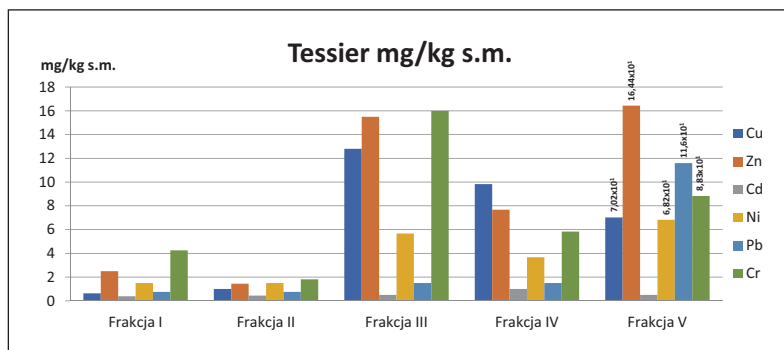
– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział stanowi Pb (68,28%) w metodzie BCR, Zn (85,81%) w metodzie Tessiera, Cr (43,70%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Ni (94,59%) w metodzie Brümmera; Pb(BCR) > Zn(T) > Cr(TKF) > Ni(B).



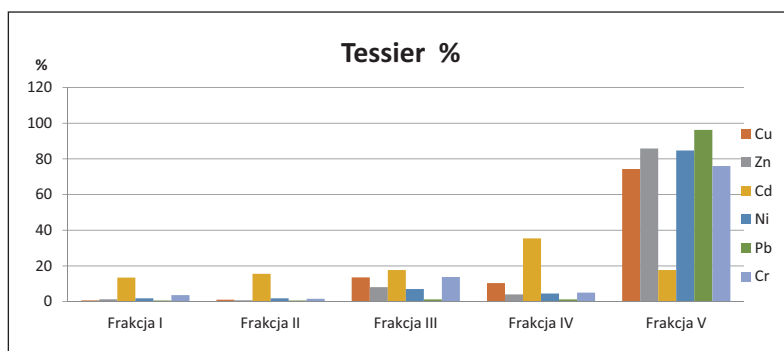
Rys. 33. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z węgla kamiennego



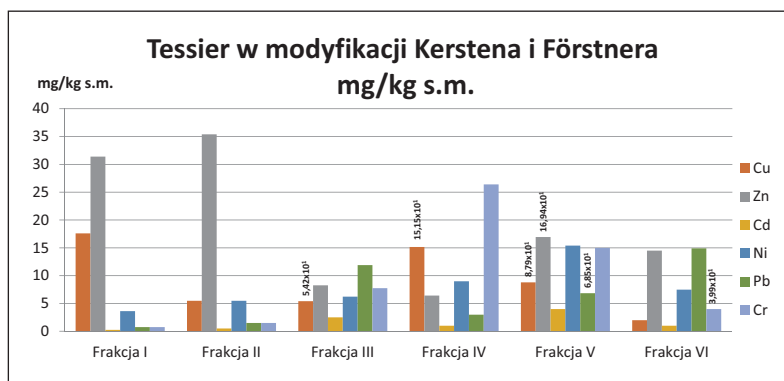
Rys. 34. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z węgla kamiennego



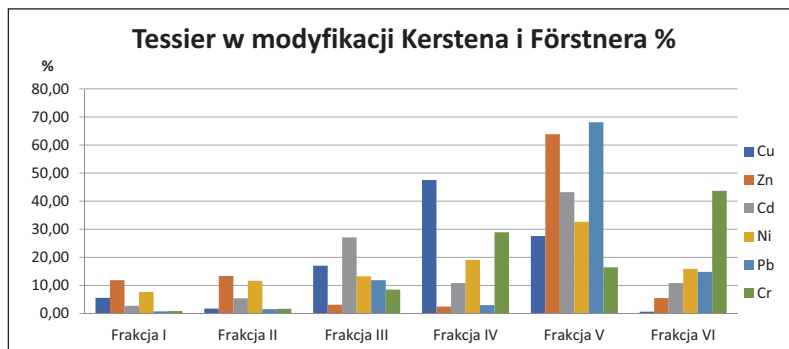
Rys. 35. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla kamiennego



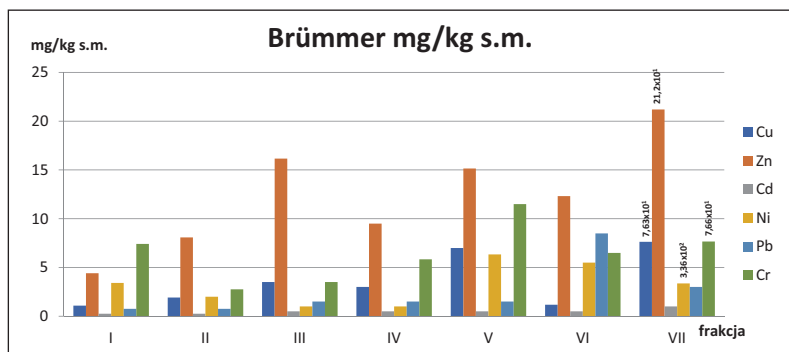
Rys. 36. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla kamiennego



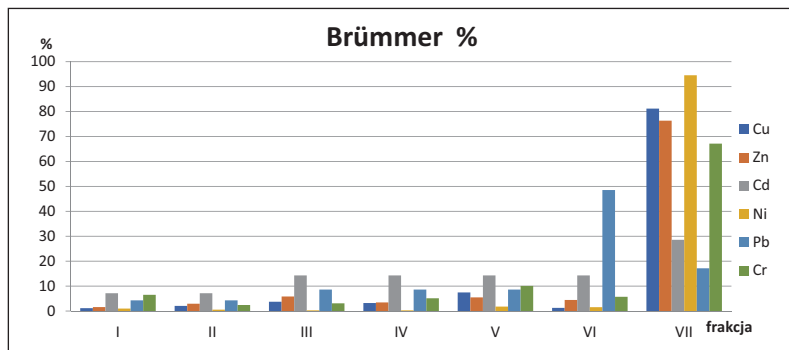
Rys. 37. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z węgla kamiennego



Rys. 38. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z węgla kamiennego



Rys. 39. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla kamiennego



Rys. 40. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla kamiennego



## **11. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralnych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Popioły z węgla brunatnego**

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Zawartość całkowita Zn (95,20 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–IV, była najwyższa, ponad dwukrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Ni (45,70 mg/kg s.m.), Cu (45,20 mg/kg s.m.), Cr (41,10 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (18,70 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu>Cr>Pb>Cd.

### **Zawartość metali we frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono Cr (2,61 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Cu (1,36 mg/kg s.m.), Ni (1,12 mg/kg s.m.), Zn (0,65 mg/kg s.m.), Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Zn>Cd=Pb.

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) także najczęściej oznaczono Zn (24,03 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (17,79 mg/kg s.m.), Cr (7,84 mg/kg s.m.), Ni (7,06 mg/kg s.m.), Pb (2,89 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczkami) również najczęściej oznaczono Zn (13,47 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (10,85 mg/kg s.m.), Ni (9,98 mg/kg s.m.), Cr (9,95 mg/kg s.m.), Pb (7,63 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd.

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną) najczęściej (podobnie jak we wszystkich wcześniejszych frakcjach) oznaczono Zn (57,07 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (27,57 mg/kg s.m.), Cr (20,66 mg/kg s.m.), Cu (15,17 mg/kg s.m.), Pb (8,14 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cr>Cu>Pb>Cd.

## Podsumowanie

We frakcji I (metale związane z węglanami) dominuje Cr (2,61 mg/kg s.m.) natomiast od frakcji II do IV Zn, a najwięcej oznaczono go w powiązaniach: z krzemianami (57,04 mg/kg s.m. – frakcja IV), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (24,03 mg/kg s.m. – frakcja II), z materią organiczną (13,47 mg/kg s.m. – frakcja III).

## Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach:

- z węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cr (6,36%), znacznie niższy dla Cu (3,01%), Ni (2,45%), Zn (0,68%), a najniższy dla Cd i Pb (po 0%), co daje uszeregowanie: Cr > Cu > Ni > Zn > Cd = Pb,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (39,38%), niższy dla Zn (25,24%), Cr (19,09%), Pb (15,49%), Ni (15,44%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cu > Zn > Cr > Pb > Ni > Cd,

- z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) najwyższy udział procentowy obliczono dla Pb (40,89%), niższy dla Cr (24,23%), Cu (24,02%), Ni (21,82%), Zn (14,15%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Pb > Cr > Cu > Ni > Zn > Cd,

- z pozostałością mineralną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy obliczono dla Ni (60,29%), niższy dla Zn (59,92%), Cr (50,32%), Pb (43,62%), Cu (33,58%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Ni > Zn > Cr > Pb > Cu > Cd.

**Podsumowując** stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I) związany był głównie Cr (6,36%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) Cu (39,38%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) Pb (40,89%), a z pozostałością mineralną (frakcja IV) Ni (60,29%).

## Zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II – 17,79 mg/kg s.m. – 39,38%), w mniejszej ilości z pozostałością mineralną (we frakcji IV – 15,17 mg/kg s.m. – 33,58%), z materią organiczną oraz siarczkami (we frakcji III – 10,85 mg/kg s.m. – 24,02%), a w najmniejszym stopniu z węglanami (we frakcji I – 1,36 mg/kg s.m. – 3,01%), co daje uszeregowanie: II > IV > III > I,

**cynk** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (we frakcji IV – 57,04 mg/kg s.m. – 59,92%), ponad dwukrotnie mniej (w stosunku do frakcji IV) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II – 24,03 mg/kg s.m. – 25,24%), a najmniej z materią organiczną i siarczkami (we frakcji III

– 13,47 mg/kg s.m. – 14,15%) oraz z węglanami (we frakcji – 0,65 mg/kg s.m. – 0,68%), oraz co daje uszeregowanie: IV>II>III>I,

**kadm** we wszystkich frakcjach oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody (0%),

**nikiel** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (we frakcji IV – 27,57 mg/kg s.m. – 60,29%), ponad dwukrotnie mniej (w stosunku do frakcji IV) z materią organiczną i siarczkami (we frakcji III – 9,98 mg/kg s.m. – 21,82%) oraz z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II – 7,06 mg/kg s.m. – 15,44%), a najmniej z węglanami (we frakcji I – 1,12 mg/kg s.m. – 2,45%), co daje uszeregowanie: IV>III>II>I,

**olów** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (we frakcji IV – 8,14 mg/kg s.m. – 43,62%), nieco mniej z materią organiczną oraz siarczkami (we frakcji III – 7,63 mg/kg s.m. – 40,89%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II – 2,89 mg/kg s.m. – 15,49%), a najmniej z węglanami (frakcja I – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: IV>III>II>I,

**chrom** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (we frakcji IV – 20,66 mg/kg s.m. – 50,32%), dwukrotnie mniej (w stosunku do frakcji IV) z materią organiczną i siarczkami (we frakcji III – 9,95 mg/kg s.m. – 24,23%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II – 7,84 mg/kg s.m. – 19,09%), a najmniej z węglanami (we frakcji I – 2,61 mg/kg s.m. – 6,36%), co daje uszeregowanie: IV>III>II>I.

## Podsumowanie

W największej ilości Cu (17,79 mg/kg s.m. – 39,38%) związana była z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II), natomiast pozostałe metale z pozostałością mineralną (we frakcji IV Zn – 57,04 mg/kg s.m. – 59,92%, Ni – 27,57 mg/kg s.m. – 60,29%, Pb – 8,14 mg/kg s.m. – 43,62%, Cr – 20,66 mg/kg s.m. – 50,32%).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita Cr (131,8 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–V, była najwyższa, mniej oznaczono Cu (112,7 mg/kg s.m.), Ni (109,1 mg/kg s.m.), Pb (87,08 mg/kg s.m.), Zn (73,07 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Pb>Zn>Cd.

## Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla brunatnego

We frakcji I (metale wymienne) dominuje Cr (4,0 mg/kg s.m.), nieco mniej oznaczono Ni (3,08 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie przekracza 1 mg/kg s.m. (Pb – 0,75 mg/kg s.m., Zn – 0,58 mg/kg s.m., Cu – 0,25 mg/kg s.m., Cd – poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Pb>Zn>Cu>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) dominuje Ni (6,0 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 1,5 mg/kg s.m. (Pb i Cr po 1,5 mg/kg s.m., Cu – 1,25 mg/kg s.m., Zn – 1,0 mg/kg s.m., Cd – poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Ni>Cr=Pb>Cu>Zn>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami żelaza i manganu) dominuje (podobnie jak we frakcji I) Cr (17,17 mg/kg s.m.), znacznie mniej oznaczono Zn (10,83 mg/kg s.m.), Ni (7,83 mg/kg s.m.), Cu (7,50 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 3 mg/kg s.m. (Pb – 2,33 mg/kg s.m., Cd – poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Zn> Ni> Cu> Pb>Cd.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) dominuje Cu (17,67 mg/kg s.m.), znacznie mniej oznaczono Zn (10,83 mg/kg s.m.), Ni (9,17 mg/kg s.m.), Cr (8,17 mg/kg s.m.), Pb (7,50 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Cr>Pb>Cd.

We frakcji V (metale związane z pozostałościami mineralną/krzemianami) dominuje Cr (101,0 mg/kg s.m.), znacznie mniej (w porównaniu do Cr) oznaczono Cu (86,0 mg/kg s.m.), Ni (83,0 mg/kg s.m.), Pb (75,0 mg/kg s.m.), Zn (49,83 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Pb>Zn> Cd.

### Podsumowanie

Cr dominuje we frakcji I (związany wymienne – 4,0 mg/kg s.m.), III (w powiązaniach z tlenkami żelaza i manganu – 17,17 mg/kg s.m.) i V (w pozostałości mineralnej – 101,0 mg/kg s.m.), Ni we frakcji II (w powiązaniu z węglanami – 6,0 mg/kg s.m.), a Cu we frakcji IV (w powiązaniach organicznych – 17,67 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach:

– z metalami wymiennymi (frakcja I) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cr (3,03%), niższy dla Ni (2,82%). Udział pozostałych metali nie przekracza 1% (Pb – 0,86%, Zn – 0,79%, Cu – 0,22%, Cd – 0%), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Pb>Zn>Cu>Cd,

– z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy obliczono dla Ni (5,50%), a udział pozostałych metali nie przekracza 2% (Pb – 1,72%, Zn – 1,37%, Cr – 1,14%, Cu – 1,11%, Cd – 0%), co daje uszeregowanie: Ni>Pb>Zn>Cr>Cu>Cd,

– z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (14,82%), nieco niższy dla Cr (13,02%), a udział pozostałych metali nie przekracza 8% (Ni – 7,18%, Cu – 6,66%, Pb – 2,68%, Cd – 0%), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd. Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest znacznie wyższy niż we frakcjach I i II,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (15,68%), a udział pozostałych metali jest niższy (Zn – 14,82%, Pb – 8,61%, Ni – 8,41%, Cr – 6,20%, Cd – 0%), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Pb>Ni>Cr>Cd,

– z pozostałościami mineralną/krzemianami (frakcja V) najwyższy udział procentowy obliczono dla Pb (86,13%), następnie w sekwencji malejącej: Cr (76,61%), Cu (76,33%), Ni (76,09%), Zn (68,19%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Cu>Ni>Zn>Cd.

**Podsumowując** stwierdzić można, że Cr związany był głównie z wymiennie (frakcja I – 3,03%), Ni z węglanami (frakcja II – 5,50%), Zn z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 14,82%), Cu z materią organiczną (frakcja IV – 15,68%), natomiast Pb z pozostałościami mineralną (frakcja V – 86,13%).

### **Zawartość metali ciężkich w poszczególnych połączeniach/frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja V – 86,0 mg/kg s.m. – 76,33%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 17,67 mg/kg s.m. – 15,68%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 8 mg/kg s.m. (III – 7,5 mg/kg s.m. – 6,66%, II – 1,25 mg/kg s.m. – 1,11% i I – 0,25 mg/kg s.m. – 0,22%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>II>I,

**cynk** głównie związany był z krzemianami (frakcja V – 49,83 mg/kg s.m. – 68,19%), z tlenkami żelaza i manganu oraz z materią organiczną (frakcja III i IV po 10,83 mg/kg s.m. – 14,82%), w znacznie mniejszej ilości z węglanami (frakcja II – 1,0 mg/kg s.m. – 1,37%), a w najmniejszej ilości z frakcją (I) najłatwiej dostępną dla środowiska (0,25 mg/kg s.m. – 0,22%), co daje uszeregowanie: V>III=IV>II>I,

**kadm** we wszystkich frakcjach oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody,

**nikiel** głównie związany był z pozostałościami mineralną (frakcja V – 83,0 mg/kg s.m. – 76,09%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (frakcja IV – 9,17 mg/kg s.m. – 8,41%), tlenki żelaza i manganu (frakcja III – 7,83 mg/kg s.m. – 7,18%), oraz połączenia łatwo dostępne dla środowiska (II – 6,0 mg/kg s.m. – 5,50% i I – 3,08 mg/kg s.m. – 2,82%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>II>I,

**ołów** głównie związany był z pozostałościami mineralną (frakcja V – 75,0 mg/kg s.m. – 86,13%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (frakcja IV – 7,50 mg/kg s.m. – 8,61%), tlenki żelaza i manganu (frakcja III – 2,33 mg/kg s.m. – 2,68%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych połączeniach nie przekracza 1,5 mg/kg s.m. (II – 1,50 mg/kg s.m. – 1,72%, I – 0,75 mg/kg s.m. – 0,86%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>II>I,

**chrom** głównie związany był z pozostałościami mineralną (frakcja V – 101,0 mg/kg s.m. – 76,61%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami żelaza

i manganu (frakcja III – 17,17 mg/kg s.m. – 13,02%), z materią organiczną (frakcja IV – 8,17 mg/kg s.m. – 6,20%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych połączeniach nie przekracza 4,0 mg/kg s.m. (frakcja: I – 4,0 mg/kg s.m. – 3,03%, II – 1,5 mg/kg s.m. – 1,14%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>I>II.

### **Podsumowanie**

Pięć (Cu, Zn, Ni, Pb, Cr) spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w największej ilości związane były z krzemianami (frakcja V: Cu – 86,0 mg/kg s.m. – 76,33%, Zn – 49,83 mg/kg s.m. – 68,19%, Ni – 83,0 mg/kg s.m. – 76,09%, Pb – 75,0 mg/kg s.m. – 86,13%), Cr – 101,0 mg/kg s.m. – 76,61%), natomiast Cd (w każdej frakcji) oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody.

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera**

Zawartość całkowita Cr (122,1 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I – VI, była najwyższa, niższa dla Zn (107,3 mg/kg s.m.), Ni (106,7 mg/kg s.m.), znacznie niższa (w porównaniu do Zn) dla Cu (51,34 mg/kg s.m.), Pb (21,76 mg/kg s.m.), a najniższa dla Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>Cd.

### **Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach**

We frakcji I (wymiennej) najczęściej oznaczono Zn (9,26 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (2,54 mg/kg s.m.), Cu (2,22 mg/kg s.m.), Ni, Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Cu>Ni=Cd=Pb.

We frakcji II (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono także Zn (17,06 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (5,80 mg/kg s.m.), Cr (5,16 mg/kg s.m.), Ni (4,26 mg/kg s.m.), Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Cd=Pb.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono także Zn (15,52 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (11,16 mg/kg s.m.), Ni (5,06 mg/kg s.m.), Cr (3,92 mg/kg s.m.), Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Cd=Pb.

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) również Zn (10,95 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (9,07 mg/kg s.m.), Cu (8,80 mg/kg s.m.), Cr (8,34 mg/kg s.m.), Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu>Cr>Cd=Pb.

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najczęściej oznaczono Cr (49,52 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (35,75 mg/kg s.m.), Zn (25,13 mg/kg s.m.), Pb (21,76 mg/kg s.m.), Cu



(15,15 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Zn>Pb>Cu>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najczęściej oznaczono Cr (52,59 mg/kg s.m.) i Ni (52,51 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (29,37 mg/kg s.m.), Cu (8,21 mg/kg s.m.), Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Zn>Cu>Cd=Pb.

### Podsumowanie

W popiołach z węgla brunatnego spośród wszystkich oznaczonych mikroelementów w połączeniach/frakcjach od I do IV dominuje Zn (najczęściej oznaczono go we frakcji: II – 17,06 mg/kg s.m., następnie w sekwencji malejącej: III – 15,52 mg/kg s.m., IV – 10,95 mg/kg s.m. i I – 9,26 mg/kg s.m.) natomiast Cr we frakcjach V i VI (kolejno: V – 49,52 mg/kg s.m., VI – 52,59 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, w połączeniach:

- jonowymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (8,63%), niższy dla Cu (4,32%), Cr (2,08%), a najniższy dla Ni, Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni=Cd=Pb,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (15,90%), niższy dla Cu (11,30%), Cr (4,23%), Ni (3,99%), a najniższy dla Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Cd=Pb,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (21,74%), niższy dla Zn (14,47%), Ni (4,74%), Cr (3,21%), a najniższy dla Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Cr>Cd=Pb,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (17,14%), niższy dla Zn (10,21%), Ni (8,50%), Cr (6,83%), a najniższy dla Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Cr>Cd=Pb,

- z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy obliczono dla Pb (100%), znacznie niższy dla Cr (40,57%), Ni (33,52%), Cu (29,51%), Zn (23,42%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Ni>Cu>Zn>Cd,

- z pozostałościami mineralną/krzemianami (frakcja VI) najwyższy udział procentowy obliczono dla Ni (49,24%), niższy dla Cr (43,08%), Zn (27,37%), Cu (15,99%), a najniższy dla Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Zn>Cu>Cd=Pb.

### Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że w połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska (frakcja I – wymienna, II – węglanowa) najwyższy udział procentowy obliczono dla Zn (kolejno: 8,63% i 15,90%) w połączeniach trudniej dostępnych



dla środowiska dla Cu (21,74% – frakcja III – powiązanie z tlenkami manganu i IV – 17,14% powiązanie z amfoterycznymi tlenkami żelaza) oraz Pb (frakcja V – 100% – powiązanie z materią organiczną i siarczkami) i Ni (frakcja VI – 49,24% – powiązanie z krzemianami).

### **Zawartość metali ciężkich w poszczególnych frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 15,15 mg/kg s.m. – 29,51%), z tlenkami manganu (frakcja III – 11,16 mg/kg s.m. – 21,74%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 8,80 mg/kg s.m. – 17,14%), z krzemianami (frakcja VI – 8,21 mg/kg s.m. – 15,99%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 6 mg/kg s.m. (we frakcji II związanej z węglanami – 5,80 mg/kg s.m. – 11,30% oraz I najłatwiej dostępnej dla środowiska – 2,22 mg/kg s.m. – 4,32%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>VI>II>I,

**cynek** głównie związany był z krzemianami (frakcja VI – 29,37 mg/kg s.m. – 27,37%) w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 25,13 mg/kg s.m. – 23,42%), z węglanami (frakcja II – 17,06 mg/kg s.m. – 15,90%), z tlenkami manganu (frakcja III – 15,52 mg/kg s.m. – 14,47%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 10,95 mg/kg s.m. – 10,21%) oraz w połączeniach najłatwiej dostępnych dla ekosystemu (frakcja I – 9,26 mg/kg s.m. – 8,63%), co daje uszeregowanie: VI>V>II>III>IV>I,

**kadm** we wszystkich frakcjach oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody (0%),

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VI – 52,51 mg/kg s.m. – 49,24%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 35,75 mg/kg s.m. – 33,52%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 9,07 mg/kg s.m. – 8,50%), z tlenkami manganu (frakcja III – 5,06 mg/kg s.m. – 4,74%), z węglanami (frakcja II – 4,26 mg/kg s.m. – 3,99%), a we frakcji I – tj. w połączeniach najłatwiej dostępnych dla ekosystemu – poniżej granicy oznaczalności metody (0%), co daje uszeregowanie: VI>V>IV>III>II>I,

**ołów** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 21,76 mg/kg s.m. – 100%), w pozostałych połączeniach/frakcjach jego zawartość jest znikoma (I, II, III, IV, VI – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: V>I=II=III=IV=VI,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VI – 52,59 mg/kg s.m. – 43,08%), materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 49,52 mg/kg s.m. – 40,57%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 8,34 mg/kg s.m. – 6,83%), z węglanami (frakcja II – 5,16 mg/kg s.m. – 4,23%), z tlenkami manganu (frakcja III – 5,16 mg/kg s.m. – 4,23%), a najslabiej związany był z frakcją I (2,54 mg/kg s.m. – 2,08%), co daje uszeregowanie: VI>V>IV>II>III>I.

## Podsumowanie

W popiołach z węgla brunatnego Cu i Pb w największej ilości związane były z materią organiczną i siarczkami (frakcja V: Cu – 15,15 mg/kg s.m. – 29,51%, Pb – 21,76 mg/kg s.m. – 100%), natomiast Zn, Ni, Cr z krzemianami (Zn – 29,37 mg/kg s.m. – 27,37%, Ni – 52,51 mg/kg s.m. – 49,24%, Cr – 52,59 mg/kg s.m. – 43,08%), Cd oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody – 0%).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

Zawartość całkowita Zn (127,0 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I – VII, była najwyższa, niższa dla Cr (105,8 mg/kg s.m.), Ni (82,38 mg/kg s.m.), Cu (55,92 mg/kg s.m.), Pb (31,70 mg/kg s.m.), a najniższa dla Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd.

## Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla brunatnego.

We frakcji I (z łatwo rozpuszczalnymi solami) najwięcej oznaczono Zn (20,09 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (10,48 mg/kg s.m.), Cr (7,63 mg/kg s.m.), Ni (6,43 mg/kg s.m.), Pb i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb=Cd.

We frakcji II (metale wymienne) najwięcej oznaczono Cu (2,27 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (1,49 mg/kg s.m.), Cr (0,99 mg/kg s.m.), Ni (0,92 mg/kg s.m.), Pb (0,65 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najwięcej oznaczono Zn (1,92 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (0,55 mg/kg s.m.), Cr (0,38 mg/kg s.m.), Pb (0,35 mg/kg s.m.), Cd i Ni (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn> Cu>Cr> Pb> Ni=Cd.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) najwięcej oznaczono Zn (2,67 mg/kg s.m.) znacznie mniej Cu (1,20 mg/kg s.m.), Ni (0,82 mg/kg s.m.), Pb (0,77 mg/kg s.m.), a najmniej Cr (0,50 mg/kg s.m.) i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd.

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono Cu (7,09 mg/kg s.m.), Zn (6,40 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cr (3,50 mg/kg s.m.), Pb (2,85 mg/kg s.m.), Ni (2,52 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Cr>Pb>Ni>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono Zn (2,77 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (0,90 mg/kg s.m.), Pb (0,65 mg/kg s.m.), Cr (0,43 mg/kg s.m.), Ni i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni=Cd.

We frakcji VII (pozostałość związana z krzemianami) najwięcej oznaczono Cr (92,41 mg/kg s.m.), mniej Zn (91,66 mg/kg s.m.), Ni (71,68 mg/kg s.m.), Cu (33,42 mg/kg s.m.), Pb (26,43 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Zn>Ni>Cu>Pb>Cd.

## Podsumowanie

Spośród oznaczonych metali ciężkich dominuje Zn najwięcej oznaczono go w powiązaniu z solami łatwo rozpuszczalnymi (frakcja I – 20,09 mg/kg s.m.), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,92 mg/kg s.m.), z materią organiczną (frakcja IV – 2,67 mg/kg s.m.), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 2,77 mg/kg s.m.) oraz Cu powiązana wymiennie (frakcja II – 2,27 mg/kg s.m.) i z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 7,09 mg/kg s.m.), a także Cr w powiązaniu z krzemianami (frakcja VII – 92,41 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach:

- z łatwo rozpuszczalnymi solami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (18,74%), znacznie niższy dla Zn (15,82%), Ni (7,81%), Cr (7,21%), a najniższy dla Pb i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Cr>Pb=Cd,

- wymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (4,07%), znacznie niższy dla Pb (2,05%), Zn (1,17%), Ni (1,12%) oraz Cr (0,93%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Pb>Zn>Ni>Cr>Cd,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (1,51%), niższy dla Pb (1,10%), Cu (0,99%), znacznie niższy dla Cr (0,35%), a najniższy dla Ni i Cd (po 0%), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni=Cd,

- z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (2,44%), niższy dla Cu (2,14%), Zn (2,11%), Ni (1,0%), a najniższy dla Cr (0,47%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Pb>Cu>Zn>Ni>Cr>Cd,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (12,69%), znacznie niższy dla Pb (8,98%), Zn (5,04%), Cr (3,30%), Ni (3,06%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>Cd,

- z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (2,18%), niższy dla Pb (2,05%), Cu (1,61%), a najniższy dla Cr (0,40%), Cd i Ni (po 0%), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Cd=Ni,

- z pozostałością mineralną (frakcja VII) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (87,32%), nieco niższy dla Ni (87,01%), Pb (83,37%), Zn (72,17%), Cu (59,77%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Pb>Zn>Cu>Cd.

## Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że najwyższy udział procentowy przypada na Cu we frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska (I – 18,74% i II – 4,07%), na

Zn we frakcjach trudniej dostępnych (1,51% – frakcja III – związana z tlenkami manganu oraz 2,18% – frakcja VI – związana z krystalicznymi tlenkami żelaza), Pb (2,44% – frakcja IV – związana z materią organiczną), Cu (12,69% – frakcja V – związana z amorficznymi tlenkami żelaza) oraz Cr (87,32% – frakcja VII – związana z krzemianami).

### Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach w popiołach z węgla brunatnego

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja VII – 33,42 mg/kg s.m. – 59,77%), w znacznie mniejszej ilości we frakcji I najłatwiej dostępnej dla środowiska (10,48 mg/kg s.m. – 18,74%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 7,09 mg/kg s.m. – 12,69%), z materią organiczną (frakcja IV – 1,20 mg/kg s.m. – 2,14%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 3 mg/kg s.m. (II – specyficznie zaadsorbowana – 2,27 mg/kg s.m. – 4,07%, VI – związana z krystalicznymi tlenkami żelaza 0,90 mg/kg s.m. – 1,61%, III – związana z tlenkami manganu – 0,55 mg/kg s.m. – 0,99%), co daje uszeregowanie: VII>I>V>IV>II>VI>III,

**cynek** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 91,66 mg/kg s.m. – 72,17%) w znacznie mniejszej ilości we frakcji I – wymiennie (20,09 mg/kg s.m. – 15,82%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 6,40 mg/kg s.m. – 5,04%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 2,77 mg/kg s.m. – 2,18%), z materią organiczną (frakcja IV – 2,67 mg/kg s.m. – 2,11%), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,92 mg/kg s.m. – 1,51%), we frakcji: II – specyficznie zaadsorbowanej (1,49 mg/kg s.m. – 1,17%), co daje uszeregowanie: VII>I>V>VI>IV>III>II,

**kadm** we wszystkich frakcjach oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody (0%),

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 71,68 mg/kg s.m. – 87,01%), w znacznie mniejszej ilości w połączeniach najłatwiej dostępnych dla ekosystemu (frakcja I – 6,43 mg/kg s.m. – 7,81%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 3 mg/kg s.m. (frakcja V – 2,52 mg/kg s.m. – 3,06% – amorficzne tlenki żelaza, frakcja II – 0,92 mg/kg s.m. – 1,12% – specyficznie zaadsorbowana, frakcja IV – 0,82 mg/kg s.m. – 1,0% – materia organiczna, frakcja III tlenki manganu i VI krystaliczne tlenki żelaza – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: VII>I>V>II>IV>III=VI,

**ołów** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 26,43 mg/kg s.m. – 83,37%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 2,85 mg/kg s.m. – 8,98%), materia organiczna (frakcja IV – 0,77 mg/kg s.m. – 2,44%), krystaliczne tlenki żelaza oraz metale wymienione (frakcja VI i II po 0,65 mg/kg s.m. – 2,05%), tlenki manganu (frakcja III – 0,35 mg/kg s.m. – 1,10%) oraz jako sole łatwo rozpuszczalne (frakcja I – po-

niżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: VII>V>IV>VI=II>III>I,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 92,41 mg/kg s.m. – 87,32%), w znacznie mniejszej ilości wiązał go sole łatwo rozpuszczalne (frakcja I – 7,63 mg/kg s.m. – 7,21%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 3,50 mg/kg s.m. – 3,30%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 1 mg/kg s.m. (0,99 mg/kg s.m. – 0,93% – wymiennie – frakcja II, z materią organiczną – frakcja IV – 0,50 mg/kg s.m. – 0,47%, z krystalicznymi tlenkami żelaza – frakcja VI – 0,43 mg/kg s.m. – 0,40%, z tlenkami manganu – frakcja III – 0,38 mg/kg s.m. – 0,35%), co daje uszeregowanie: VII>I>V>II>IV>VI>III.

### Podsumowanie

Spółród sześciu oznaczanych mikroelementów Cu (33,42 mg/kg s.m. – 59,77%), Zn (91,66 mg/kg s.m. – 72,17%) Ni (71,68 mg/kg s.m. – 87,01%), Pb (26,43 mg/kg s.m. – 83,37%) i Cr (92,41 mg/kg s.m. – 87,32%) w największej ilości związane były z krzemianami (frakcja VII), a Cd (we wszystkich frakcjach) oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody (0%) (tj. w największej ilości Cu, Zn, Ni, Pb, Cr związane były z krzemianami (frakcja VII), natomiast Cd oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody).

### Porównanie zawartości metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w różnych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej

Najwyższą zawartość:

– Cu oznaczono w metodzie Tessiera (112,7 mg/kg s.m.), znacznie niższą w pozostałych metodach: Brümmera (55,92 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (51,34 mg/kg s.m.), BCR (47,17 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>B>TKF>BCR,

Tabela 51. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera w popiołach z węgla brunatnego [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	47,17	112,7	51,34	55,92
Zn	95,19	73,07	107,3	127,0
Cd	0	0	0	0
Ni	45,73	109,1	106,7	82,38
Pb	18,66	87,08	21,76	31,70
Cr	41,06	131,8	122,1	105,8

– Zn oznaczono w metodzie Brümmera (127,0 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (107,3 mg/kg s.m.), BCR (95,19 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera (73,07 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $B > TKF > BCR > T$ ,

– Cd we wszystkich metodach oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody,

– Ni oznaczono w metodzie Tessiera (109,1 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (106,7 mg/kg s.m.), Brümmera (82,38 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (45,73 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $T > TKF > B > BCR$ ,

– Pb oznaczono w metodzie Tessiera (87,08 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Brümmera (31,70 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (21,76 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (18,66 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $T > B > TKF > BCR$ ,

– Cr oznaczono w metodzie Tessiera (131,8 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (122,1 mg/kg s.m.), Brümmera (105,8 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (41,06 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $T > TKF > B > BCR$ .

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość w popiołach z węgla brunatnego (jako suma ładunków frakcji) Cu, Ni, Pb, Cr oznaczono w metodzie Tessiera, Zn w metodzie Brümmera, a Cd oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody.

### Porównanie zawartości całkowitej traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską

Z zestawionego w tabeli 52 porównania uzyskanych danych wynika, że najniższą zawartość:

– Cu uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (35,54 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) wszystkich analizowanych metodyk specjacyjnych (BCR – 47,17 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 51,34 mg/kg s.m., Brümmera – 55,92 mg/kg s.m., Tessiera – 112,7 mg/kg s.m.),

– Zn uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (70,83 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodyk specjacyjnych (Tessiera – 73,07 mg/kg s.m., BCR – 95,19 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 107,3 mg/kg s.m., Brümmera – 127,0 mg/kg s.m.),

– Cd oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody według metodyki z wodą królewską oraz we wszystkich metodykach specjacyjnych,



Tabela 52. Całkowita zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.], jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w popiołach z węgla brunatnego w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	*Zawartość dopuszczalna wg Rozp. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z późniejszymi zmianami [mg/kg s.m.]
Cu	47,17 (32,73)	112,7 (217,1)	51,34 (44,46)	55,92 (57,35)	35,54	–
Zn	95,19 (34,40)	73,07 (3,17)	107,3 (1,52)	127,0 (79,31)	70,83	–
Cd	0	0	0	0	0	5
Ni	45,73	109,1 (128,9)	106,7 (123,8)	82,38 (72,82)	47,67	60
Pb	18,66	87,08 (354,7)	21,76 (13,63)	31,70 (65,54)	19,15	140
Cr	41,06	131,8 (213)	122,1 (190)	105,8 (151,3)	42,11	100

\* (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) – podkreślono zawartości wyższe

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę w stosunku do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską



– Ni uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki BCR (45,73 mg/kg s.m.) i była ona nieco niższa w porównaniu do metodyki z wodą królewską (47,67 mg/kg s.m.), ale obie te wartości nie przekraczały zawartości dopuszczalnej (60 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], natomiast zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji) z pozostałych metodyk specjacyjnych (Brümmnera – 82,38 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 106,7 mg/kg s.m., Tessiera – 109,1 mg/kg s.m.), przekracza zawartość dopuszczalną ww. rozporządzeniem (60 mg/kg s.m.). Biorąc pod uwagę procentowy udział niklu we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (we wszystkich analizowanych metodykach) to nie przekracza 9%, co czyni popioły z węgla brunatnego bezpiecznym nawozem,

– Pb uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki BCR (18,66 mg/kg s.m.) i była ona nieco niższa w porównaniu do metodyki z wodą królewską (19,15 mg/kg s.m.) i obie te wartości były niższe w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) pozostałych metodyk specjacyjnych (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 21,76 mg/kg s.m., Brümmnera – 31,70 mg/kg s.m., Tessiera – 87,08 mg/kg s.m.), ale nie przekraczały (w każdym przypadku) zawartości dopuszczalnej (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765],

– Cr uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki BCR (41,06 mg/kg s.m.) i była ona nieco niższa w porównaniu do metodyki z wodą królewską (42,11 mg/kg s.m.) i obie te wartości były znacznie niższe w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) pozostałych metodyk specjacyjnych (Brümmnera – 105,8 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 122,1 mg/kg s.m. i Tessiera – 131,8 mg/kg s.m.), które tym samym przekraczały zawartość dopuszczalną (100 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], ale we frakcjach mobilnych (w tych metodykach) jego udział nie przekracza 8,5%, natomiast pozostały udział % przypada na frakcje niemobilne (praktycznie niedostępne dla ekosystemu). Wg obecnie obowiązujących wytycznych (metodyka z wodą królewską) popioły nadają się do wykorzystania nawozowego.

## Podsumowanie

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy **sumarycznie więcej oznaczanych metali** w porównaniu do wody królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

– Cu więcej o 32,73% (metoda BCR), 44,46% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), 57,35% (metoda Brümmnera) i o 217,1% (metoda Tessiera),

- Zn o więcej 1,52% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), 3,17% (metoda Tessiera), 34,4% (metoda BCR) i o 79,31% (metoda Brümmera),
- Cd oznaczono we wszystkich metodykach poniżej granicy oznaczalności metody,
- Ni więcej o 72,82% więcej (metoda Brümmera), 123,8% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i o 128,9% (metoda Tessiera),
- Pb więcej o 13,63% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), 65,54% (metoda Brümmera) i 354,7% (metoda Tessiera),
- Cr więcej o 151,3% więcej (metoda Brümmera), 190% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 213% (metoda Tessiera).

### **Frakcje sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej w poszczególnych metodach badawczych i ich porównanie**

Proces ekstrahowania w przedstawionych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat czterofrakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując, uwzględniono podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego.

W połączeniach:

- jonowymiennych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Brümmera (22,81%), niższy w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (15,62%), a najniższy w metodzie BCR (3,01%) i Tessiera (1,33%), co daje uszeregowanie:  $B > TKF > BCR > T$ ,
- z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę BCR (39,38%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (38,88%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: metodę Brümmera 15,29%, Tessiera 6,66%), co daje uszeregowanie:  $BCR > TKF > B > T$ ,
- organicznych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (29,51%), nieco niższy BCR (24,02%), a zdecydowanie najniższy Tessiera (15,68%) i Brümmera (2,14%), co daje uszeregowanie:  $TKF > BCR > T > B$ ,
- z krzemianami najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera (76,33%), znacznie niższy metodę Brümmera (59,77%), BCR (33,58%), natomiast najniższy Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (15,99%), co daje uszeregowanie:  $T > B > BCR > TKF$ .

Tabela 53. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu.

Tabela 54. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	3,01	F1 + F2	1,33	F1 + F2	15,62	F1 + F2	22,81
F2	39,38	F3	6,66	F3 + F4	38,88	F3+F5+F6	15,29
F3	24,02	F4	15,68	F5	29,51	F4	2,14
F4	33,58	F5	76,33	F6	15,99	F7	59,77

Tabela 55. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w popiołach  
(w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera  
oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0,68	F1 + F2	2,16	F1 + F2	24,54	F1 + F2	16,99
F2	25,24	F3	14,82	F3 + F4	24,68	F3+F5+F6	8,73
F3	14,15	F4	14,82	F5	23,42	F4	2,11
F4	59,92	F5	68,19	F6	27,37	F7	72,17

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (24,54%), znacznie niższy metodę Brümmera (16,99%), a najniższy metodę Tessiera (2,16%) i BCR (0,68), co daje uszeregowanie: TKF>B>T>BCR,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę BCR 25,24% i metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (24,68%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: Tessiera 14,82% i Brümmera 8,73%), co daje uszeregowanie: BCR>TKF>T>B,

– organicznych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (23,42%), znacznie niższy metodę Tessiera (14,82%) i BCR (14,15%), a zdecydowanie najniższy w metodzie Brümmera (2,11%), co daje uszeregowanie: TKF>T>BCR>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Brümmera (72,17%), niższy metodę Tessiera (68,19%) i BCR (59,92%), natomiast najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (27,37%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF.

Tabela 56. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w popiołach  
(w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera  
oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0	F1 + F2	0	F1 + F2	0	F1 + F2	0
F2	0	F3	0	F3 + F4	0	F3+F5+F6	0
F3	0	F4	0	F5	0	F4	0
F4	0	F5	0	F6	0	F7	0

W połączeniach jonowymiennych, związanych z tlenkami żelaza i manganu, organicznych oraz rezydualnych procentowy udział kadmu jest zerowy.

Tabela 57. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	2,45	F1 + F2	8,32	F1 + F2	3,99	F1 + F2	8,93
F2	15,44	F3	7,18	F3 + F4	13,24	F3+F5+F6	3,06
F3	21,82	F4	8,41	F5	33,52	F4	1,0
F4	60,29	F5	76,09	F6	49,24	F7	87,01

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Brümmera (8,93%), nieco niższy metodę Tessiera (8,32%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (3,99%) i BCR (2,45%), co daje uszeregowanie: B>T>TKF>BCR,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę BCR (15,44%), nieco niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (13,24%), a najniższy metodę Tessiera (7,18%) i metodę Brümmera (3,06%), co daje uszeregowanie: BCR>TKF>T>B,

– organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (33,52%), niższy metodę BCR (21,82%) i zdecydowanie najniższy Tessiera (8,41%) i Brümmera (1,0%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Brümmera (87,01%), niższy metodę Tessiera (76,09%), BCR (60,29%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (49,24%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF.

Tabela 58. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0	F1 + F2	2,58	F1 + F2	0	F1 + F2	2,05
F2	15,49	F3	2,68	F3 + F4	0	F3+F5+F6	12,13
F3	40,89	F4	8,61	F5	100	F4	2,44
F4	43,62	F5	86,13	F6	0	F7	83,37

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (2,58%), nieco niższy Brümmera (2,05%), a w pozostałych metodach jest zerowy, co daje uszeregowanie: T>B>BCR=TKF,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę BCR (15,49%), Brümmera (12,13%), a najniższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: Tessiera 2,68%, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera 0%), co daje uszeregowanie: BCR>B>T>TKF,

– organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (100%), znacznie niższy (w porównaniu do powyższej metody) BCR (40,89%) i zdecydowanie najniższy metody: Tessiera (8,61%) i Brümmera (2,44%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (86,13%) i metodę Brümmera (83,37%), natomiast najniższy metody BCR (43,62%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.

Tabela 59. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	6,36	F1 + F2	4,17	F1 + F2	6,31	F1 + F2	8,14
F2	19,09	F3	13,02	F3 + F4	10,04	F3+F5+F6	4,05
F3	24,23	F4	6,20	F5	40,57	F4	0,47
F4	50,32	F5	76,61	F6	43,08	F7	87,32

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Brümmera (8,14%), niższy metodę BCR (6,36%), metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (6,31%), a najniższy Tessiera (4,17%), co daje uszeregowanie: B>BCR>TKF>T,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę BCR (19,09%), niższy Tessiera (13,02%), a najniższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera 10,04% i Brümmera 4,05%), co daje uszeregowanie: BCR>T>TKF>B,

– organicznych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (40,57%) zdecydowanie niższy na metodę BCR (24,23%), a najniższy metodę Tessiera (6,20%) i metodę Brümmera (0,47%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Brümmera (87,32%), metodę Tessiera (76,61%) i znacznie niższy metodę BCR (50,32%), natomiast najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (43,08%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF.

### Podsumowanie

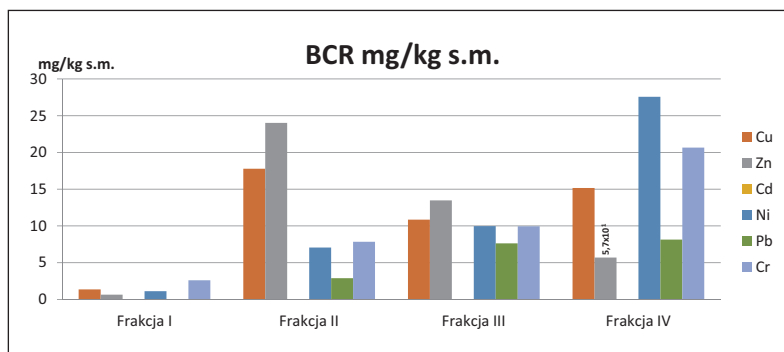
Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny węgla brunatnego (Turów) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy % udział, mimo dużego zróżnicowania między metodami, stanowi Cr (max 6,36% – w metodzie BCR), Ni (max 8,32% – w metodzie Tessiera), Zn (max 24,54% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), Cu – max 22,81% – w metodzie Brümmera). Udziały wszystkich metali w połączeniach mobilnych są najniższe w porównaniu do połączeń niemobilnych; Cr(BCR)>Ni(T)>Zn(TKF)>Cu(B),

– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy % udział stanowi Cu (max 39,38% – w metodzie BCR, max 38,88% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz max 15,29% – w metodzie Brümmera) oraz Zn (max 14,82% – w metodzie Tessiera); Cu (BCR,TKF)>Zn(T),

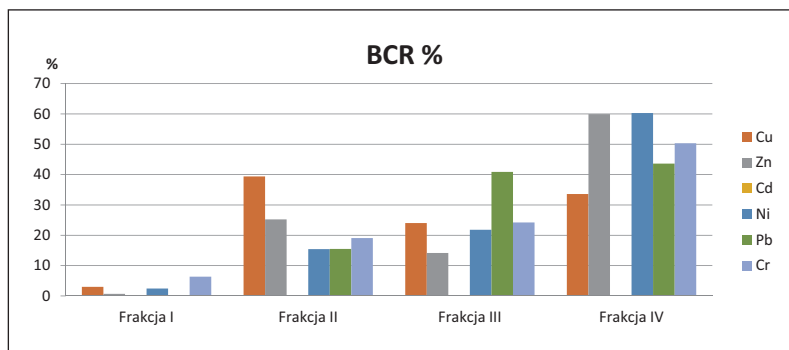
– z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) dominuje Pb (max 100% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, max 40,89% – w metodzie BCR, max 2,44% – w metodzie Brümmera) oraz Cu (max 15,68% – w metodzie Tessiera); Pb(TKF,BCR,B)>Cu(T),

– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowi Cr (max 87,32% – w metodzie Brümmera), Ni (max 60,29% – w metodzie BCR, max 49,24% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz Pb (max 86,13% – w metodzie Tessiera); Cr(B)>Ni(BCR,TKF)>Pb(T).

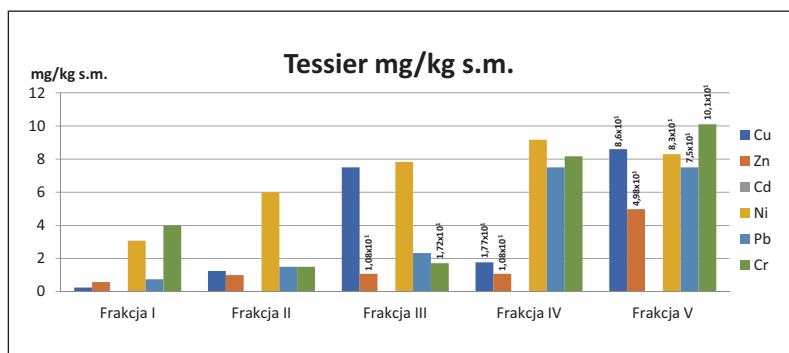


Rys. 41. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z węgla brunatnego

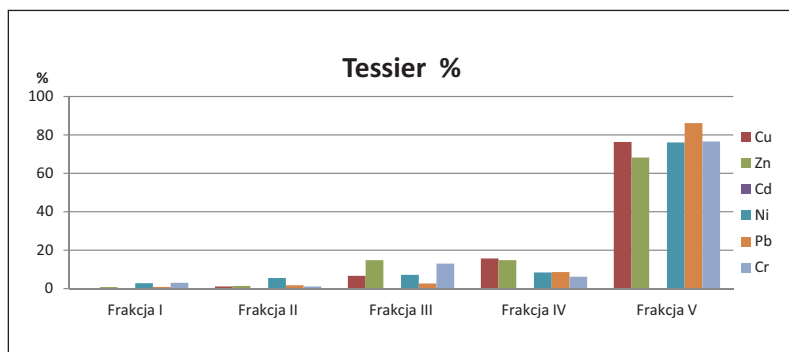




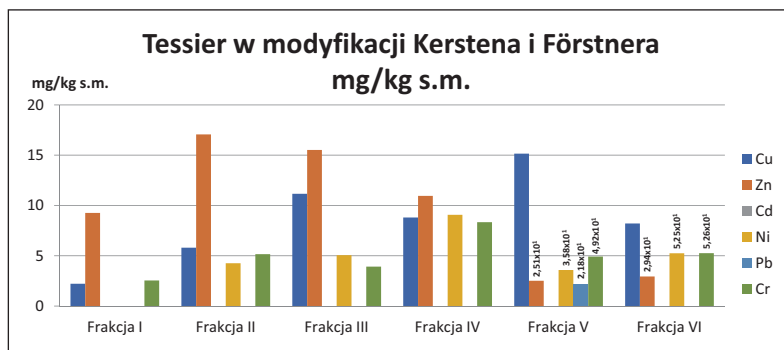
Rys. 42. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z węgla brunatnego



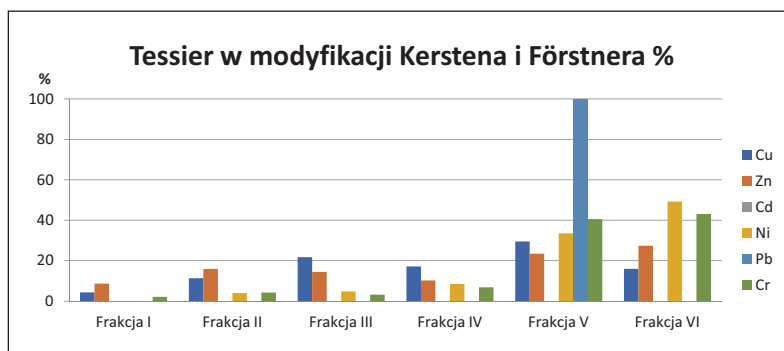
Rys. 43. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla brunatnego



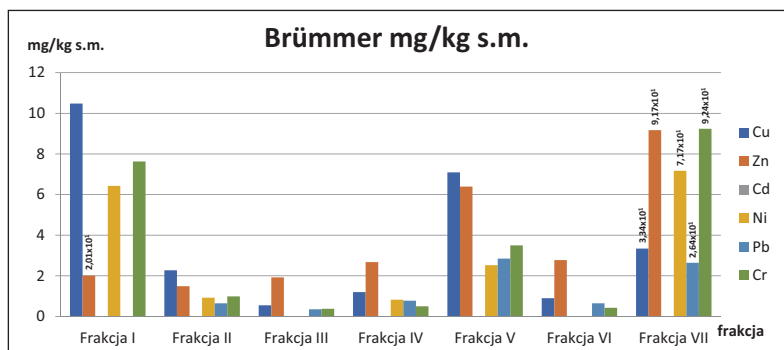
Rys. 44. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z węgla brunatnego



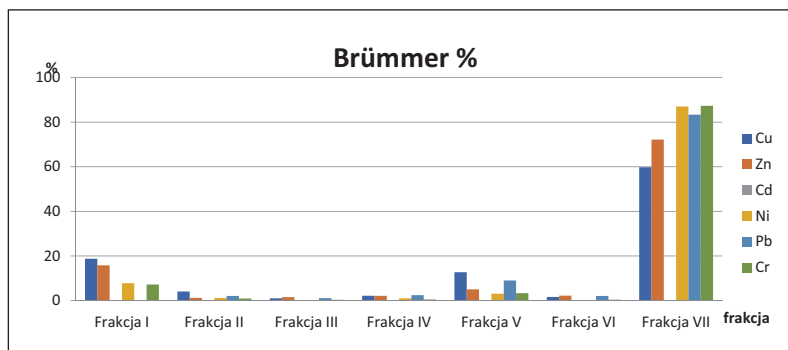
Rys. 45. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z węgla brunatnego



Rys. 46. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z węgla brunatnego



Rys. 47. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla brunatnego



Rys. 48. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z węgla brunatnego

## **12. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralnych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – Popioły z biomasy**

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Zawartość całkowita Zn (913,8 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–IV, była najwyższa, prawie czterokrotnie mniej (w porównaniu do Zn) oznaczono Cu (230,2 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (141,4 mg/kg s.m.), Cr (43,5 mg/kg s.m.), Ni (22,42 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (7,72 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie  $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$ .

### **Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najczęściej oznaczono Zn (399,2 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Cu (65,18 mg/kg s.m.), Ni (9,56 mg/kg s.m.), Cd (6,74 mg/kg s.m.), Cr (5,15 mg/kg s.m.) i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Ni > Cd > Cr > Pb$ .

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) także najczęściej oznaczono Zn (248,1 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (112,8 mg/kg s.m.), Cu (96,61 mg/kg s.m.), Cr (12,64 mg/kg s.m.), Ni (3,87 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (0,98 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd$ .

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczkami) również najczęściej oznaczono Zn (101,1 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (35,32 mg/kg s.m.), Cr (9,26 mg/kg s.m.), Pb (8,07 mg/kg s.m.), Ni (2,43 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Cr > Pb > Ni > Cd$ .

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną) najczęściej (podobnie jak we wszystkich wcześniejszych frakcjach) oznaczono Zn (165,4 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (33,09 mg/kg s.m.), Pb (20,51 mg/kg s.m.), Cr (16,45 mg/kg s.m.), Ni (6,56 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$ .

## Podsumowanie

We wszystkich połączeniach/frakcjach (od I do IV) dominuje Zn, najczęściej oznaczono go w powiązaniach z węglanami (frakcja I – 399,2 mg/kg s.m.), znacznie mniej z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 248,1 mg/kg s.m.), z krzemianami (frakcja IV – 165,4 mg/kg s.m.), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 101,1 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach:

- z węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (87,31%), znacznie niższy dla Zn (43,69%), Ni (42,64%), Cu (28,31%), Cr (11,83%), a najniższy dla Pb (0%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cu>Cr>Pb,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (79,78%), niższy dla Cu (41,97%), Cr (29,06%), Zn (27,15%), Ni (17,26%), a najniższy dla Cd (12,69%), co daje uszeregowanie: Pb>Cu>Cr>Zn>Ni>Cd,

- z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (21,29%), niższy dla Cu (15,34%), Zn (11,06%), Ni (10,84%), Pb (5,71%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Zn>Ni>Pb>Cd,

- z pozostałością mineralną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (37,82%), niższy dla Ni (29,26%), Zn (18,10%), Pb (14,51%), Cu (14,38%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Zn>Pb>Cu>Cd.

**Podsumowując** stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I) związany był głównie Cd (87,31%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) Pb (79,78%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) Cr (21,29%), a z pozostałością mineralną (frakcja IV) Cr (37,82%).

## Zawartość poszczególnych metali ciężkich we frakcjach I–IV

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 96,61 mg/kg s.m. – 41,97%), w mniejszej ilości z węglanami (frakcja I – 65,18 mg/kg s.m. – 28,31%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 35,32 mg/kg s.m. – 15,34%), a w najmniejszym stopniu z pozostałością mineralną (frakcja IV – 33,09 mg/kg s.m. – 14,38%), co daje uszeregowanie: II>I>III>IV,

**cynek** głównie powiązany był z węglanami (frakcja I – 399,2 mg/kg s.m. – 43,69%), znacznie mniej (w porównaniu do frakcji I) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 248,1 mg/kg s.m. – 27,15%), z pozostałością mineralną (frakcja IV – 165,4 mg/kg s.m. – 18,10%), a najmniej z materią orga-

niczną i siarczkami (frakcja III – 101,1 mg/kg s.m. – 11,06%), co daje uszeregowanie: I>II>IV>III,

**kadm** głównie powiązany był z węglanami (frakcja I – 6,74 mg/kg s.m. – 87,31%), ponad sześciokrotnie mniej (w porównaniu do frakcji I) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 0,98 mg/kg s.m. – 12,69%), a w pozostałych frakcjach oznaczono go poniżej granicy oznaczalności metody (0%), co daje uszeregowanie I>II>III=IV,

**nikiel** głównie powiązany był z węglanami (frakcja I – 9,56 mg/kg s.m. – 42,64%), znacznie mniej (w porównaniu do frakcji I) z pozostałością mineralną (frakcja IV – 6,56 mg/kg s.m. – 29,26%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 3,87 mg/kg s.m. – 17,26%) oraz z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 2,43 mg/kg s.m. – 10,84%), co daje uszeregowanie: I>IV>II>III,

**ołów** głównie powiązany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 112,8 mg/kg s.m. – 79,78%), ponad pięciokrotnie mniej (w porównaniu do frakcji II) z pozostałością mineralną (frakcja IV – 20,51 mg/kg s.m. – 14,51%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 8,07 mg/kg s.m. – 5,71%), a najmniej z węglanami (frakcja I – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: II>IV>III>I,

**chrom** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (frakcja IV – 16,45 mg/kg s.m. – 37,82%), znacznie mniej (w porównaniu do frakcji IV) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 12,64 mg/kg s.m. – 29,06%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 9,26 mg/kg s.m. – 21,29%), a najmniej z węglanami (frakcja I – 5,15 mg/kg s.m. – 11,83%), co daje uszeregowanie: IV>II>III>I.

## Podsumowanie

W największej ilości Zn (399,2 mg/kg s.m. – 43,69%), Cd (6,74 mg/kg s.m. – 87,31%) i Ni (9,56 mg/kg s.m. – 42,64%) związane były z węglanami (we frakcji I), Cu (96,61 mg/kg s.m. – 41,97%) i Pb (112,8 mg/kg s.m. – 79,78%) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II), a Cr (16,45 mg/kg s.m. – 37,82%) z pozostałością mineralną (we frakcji IV).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita Zn (949,2 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–V, była najwyższa, prawie czterokrotnie niższa (w porównaniu do Zn) dla Cu (240,8 mg/kg s.m.) i Pb (223,4 mg/kg s.m.), a najniższa dla Cr (60,18 mg/kg s.m.), Ni (24,01 mg/kg s.m.), Cd (8,91 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

## Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

We frakcji I (metale wymienne) dominuje Cr (4,37 mg/kg s.m.), znacznie mniej oznaczono Cd (2,26 mg/kg s.m.), a zawartość pozostałych metali nie prze-

kracza 1 mg/kg s.m. (Ni – 0,57 mg/kg s.m., Cu – 0,47 mg/kg s.m., Zn – 0,10 mg/kg s.m., Pb – poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Cd>Ni>Cu>Zn>Pb.

We frakcji II (metale związane z węglanami) dominuje Zn (91,83 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 7 mg/kg s.m. (Ni – 6,55 mg/kg s.m., Cd – 3,35 mg/kg s.m., Cr – 2,01 mg/kg s.m., Pb – 1,74 mg/kg s.m., Cu – poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cd>Cr>Pb>Cu.

We frakcji III (metale związane z tlenkami żelaza i manganu) dominuje (podobnie jak we frakcji II) Zn (456,4 mg/kg s.m.), ponad czterokrotnie mniej (w porównaniu do Zn) oznaczono Cu (97,71 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (17,36 mg/kg s.m.), Cr (5,48 mg/kg s.m.), Ni (3,66 mg/kg s.m.), Cd (0,98 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) dominuje także Zn (152,4 mg/kg s.m.), ponad dwukrotnie mniej (w porównaniu do Zn) oznaczono Cu (55,52 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (23,82 mg/kg s.m.), Cr (9,71 mg/kg s.m.), Ni (1,23 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

We frakcji V (metale związane z pozostałością mineralną) dominuje (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) Zn (248,5 mg/kg s.m.), znacznie mniej (w porównaniu do Zn) oznaczono Pb (180,5 mg/kg s.m.), Cu (87,08 mg/kg s.m.), Cr (38,61 mg/kg s.m.), Ni (12,0 mg/kg s.m.), Cd (2,32 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### Podsumowanie

We frakcji I (metale wymienne) dominuje Cr (4,37 mg/kg s.m.), natomiast najwięcej Zn oznaczono w powiązaniach z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 456,4 mg/kg s.m.), kolejno (malejąco) w pozostałości mineralnej (frakcja V – 248,5 mg/kg s.m.), w powiązaniach organicznych (frakcja IV – 152,4 mg/kg s.m.) oraz z węglanami (frakcja II – 91,83 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach:

– wymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (25,37%), znacznie niższy dla Cr (7,26%), Ni (2,37%). Udział pozostałych metali nie przekracza 1% (Cu – 0,20%, Zn – 0,01%, Pb – 0%), co daje uszeregowanie: Cd>Cr>Ni>Cu>Zn>Pb,

– z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada także dla Cd (37,60%), znacznie niższy dla Ni (27,27%), Zn (9,67%), Cr (3,34%), a udział pozostałych metali nie przekracza 1% (Pb – 0,78%, Cu – 0%), co daje uszeregowanie: Cd>Ni>Zn>Cr>Pb>Cu,



– z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (48,08%), niższy dla: Cu (40,58%), Ni (15,24%), Cd (11,0%), udział pozostałych metali nie przekracza 10% (Cr – 9,12%, Pb – 7,77%). Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest znacznie wyższy (oprócz Cd) niż we frakcjach wcześniejszych, co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cd>Cr>Pb,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu – 23,06%, znacznie niższy dla Cr (16,14%), Zn (16,06%), Pb (10,66%), a najniższy dla Ni (5,12%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Zn>Pb>Ni>Cd,

– z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (80,79%), znacznie niższy dla Cr (64,14%), Ni (50,0%), Cu (36,16%), Zn (26,18%), Cd (26,03%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Ni>Cu>Zn>Cd.

**Podsumowując** stwierdzić można, że wymiennie (frakcja I – 25,37%) i z węglanami (frakcja II – 37,60%) związany był głównie Cd, z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 48,08%) Zn, z materią organiczną (frakcja IV – 23,06%) Cu, natomiast z pozostałością mineralną (frakcja V – 80,79%) Pb.

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 97,71 mg/kg s.m. – 40,58%), w mniejszej ilości z krzemianami (frakcja V – rezydualna – 87,08 mg/kg s.m. – 36,16%), z materią organiczną (frakcja IV – 55,52 mg/kg s.m. – 23,06%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych połączeniach/frakcjach nie przekraczała 1 mg/kg s.m. (I – 0,47 mg/kg s.m. – 0,20% i II – 0 mg/kg s.m. – 0%), co daje uszeregowanie: III>V>IV>I>II,

**cynek** głównie związany był z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 456,4 mg/kg s.m. – 48,08%), w znacznie mniejszej ilości z krzemianami (frakcja V – rezydualna – 248,5 mg/kg s.m. – 26,18%), z materią organiczną (frakcja IV – 152,4 mg/kg s.m. – 16,06%), z węglanami (frakcja II – 91,83 mg/kg s.m. – 9,67%), a w najmniejszej ilości z frakcją (I) najłatwiej dostępną dla środowiska (0,10 mg/kg s.m. – 0,01%), co daje uszeregowanie: III>V>IV>II>I,

**kadm** głównie związany był z węglanami (frakcja II – 3,35 mg/kg s.m. – 37,60%), z pozostałością mineralną (frakcja V – 2,32 mg/kg s.m. – 26,03%) oraz wymiennie (frakcja I – 2,26 mg/kg s.m. – 25,37%), natomiast w najmniejszej ilości z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 0,98 mg/kg s.m. – 11,0%) oraz z materią organiczną (frakcja IV – 0%), co daje uszeregowanie: II>V>I>III>IV,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 12,0 mg/kg s.m. – 50,0%), w znacznie mniejszej ilości wiąza go węglany (frakcja II – 6,55 mg/kg s.m. – 27,27%), tlenki żelaza i manganu (frakcja III

– 3,66 mg/kg s.m. – 15,24%), materia organiczna (frakcja IV – 1,23 mg/kg s.m. – 5,12%) oraz frakcja najłatwiej dostępna dla środowiska (I – 0,57 mg/kg s.m. – 2,37%), co daje uszeregowanie:  $V > II > III > VI > I$ ,

**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – rezydualna – 180,5 mg/kg s.m. – 80,79%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (frakcja IV – 23,82 mg/kg s.m. – 10,66%), tlenki żelaza i manganu (frakcja III – 17,36 mg/kg s.m. – 7,77%), zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 2 mg/kg s.m. (II – 1,74 mg/kg s.m. – 0,78%, I – 0 mg/kg s.m. – 0%), co daje uszeregowanie:  $V > IV > III > II > I$ ,

**chrom** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – rezydualna – 38,61 mg/kg s.m. – 64,14%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (frakcja IV – 9,71 mg/kg s.m. – 16,14%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 6,0 mg/kg s.m. (frakcja III – 5,48 mg/kg s.m. – 9,12% – tlenki żelaza i manganu, frakcja: I – 4,37 mg/kg s.m. – 7,26%, II – 2,01 mg/kg s.m. – 3,34%), co daje uszeregowanie:  $V > IV > III > I > II$ .

### Podsumowanie

Trzy (Ni, Pb, Cr) spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w największej ilości wiązane były przez krzemiany (frakcja V – rezydualna: Ni – 12,0 mg/kg s.m. – 50,0%, Pb – 180,5 mg/kg s.m. – 80,79%, Cr – 38,61 mg/kg s.m. – 64,14%), Zn i Cu przez tlenki żelaza i manganu (frakcja III Zn – 456,4 mg/kg s.m. – 48,08% i Cu – 97,71 mg/kg s.m. – 40,58%), natomiast Cd przez węglany (frakcja II – 3,35 mg/kg s.m. – 37,60%).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Zawartość całkowita Zn (854,2 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–VI, była najwyższa, niższa dla Cu (248,6 mg/kg s.m.), Pb (133,9 mg/kg s.m.), Cr (121,6 mg/kg s.m.), Ni (41,66 mg/kg s.m.), a najniższa dla Cd (6,27 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Cr > Ni > Cd$ .

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z biomasy

We frakcji I (metale wymienne) najwięcej oznaczono Cu (32,95 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Zn (9,29 mg/kg s.m.), Cr (8,76 mg/kg s.m.), Cd (3,46 mg/kg s.m.), Pb (1,41 mg/kg s.m.), Ni (0,67 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Cu > Zn > Cr > Cd > Pb > Ni$ .

We frakcji II (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono Zn (191,5 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (36,75 mg/kg s.m.), Ni (7,68 mg/kg s.m.), Pb (6,47 mg/kg s.m.), Cr (3,43 mg/kg s.m.), Cd (2,26 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Ni > Pb > Cr > Cd$ .

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono także Zn (6,25 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (3,37 mg/kg s.m.), Ni (1,34 mg/kg s.m.), Cu (0,27 mg/kg s.m.), Cr (0,17 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Ni>Cu>Cr>Cd.

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) również Zn (285,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (97,03 mg/kg s.m.), Cr (43,18 mg/kg s.m.), Ni (3,23 mg/kg s.m.), Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najczęściej oznaczono Zn (322,4 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (112,2 mg/kg s.m.), Cu (70,79 mg/kg s.m.), Cr (43,65 mg/kg s.m.), Ni (25,56 mg/kg s.m.), Cd (0,65 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najczęściej oznaczono Zn (39,71 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (22,44 mg/kg s.m.), Cu (10,80 mg/kg s.m.), Pb (10,43 mg/kg s.m.), Ni (3,18 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Cu>Pb>Ni>Cd.

### Podsumowanie

W popiołach z biomasy spośród wszystkich oznaczonych mikroelementów w połączeniach/frakcjach od II do VI dominuje Zn (najczęściej oznaczono go we frakcji: V – 322,4 mg/kg s.m., kolejno: IV – 285,0 mg/kg s.m., II – 191,5 mg/kg s.m., VI – 39,71 mg/kg s.m., III – 6,25 mg/kg s.m.), natomiast we frakcji I – jony wymiennej najczęściej oznaczono Cu – 32,95 mg/kg s.m.

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, w połączeniach:

- wymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (55,18%), znacznie niższy dla Cu (13,25%), Cr (7,20%), Ni (1,61%), Zn (1,08%), a najniższy dla Pb (1,05%), co daje uszeregowanie: Cd>Cu>Cr>Ni>Zn>Pb,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (36,05%), niższy dla Zn (22,42%), Ni (18,44%), Cu (14,78%), Pb (4,83%), a najniższy dla Cr (2,82%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cu>Pb>Cr,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (3,22%), niższy dla Pb (2,52%), Zn (0,73%), Cr (0,14%), Cu (0,11%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Pb>Zn>Cr>Cu>Cd,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (39,03%), niższy dla Cr (35,51%), Zn (33,37%), Ni (7,75%), a najniższy dla Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Zn>Ni>Cd=Pb,

– z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (83,81%), znacznie niższy dla Ni (61,35%), Zn (37,75%), Cr (35,88%), Cu (28,48%), a najniższy dla Cd (8,77%), co daje uszeregowanie:  $Pb > Ni > Zn > Cr > Cu > Cd$ ,

– z pozostałościami mineralną (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (18,45%), niższy dla Pb (7,79%), Ni (7,63%), Zn (4,65%), Cu (4,35%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie:  $Cr > Pb > Ni > Zn > Cu > Cd$ .

### Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że w połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska (frakcja I – wymienna, II – węglanowa) w popiołach z biomasy najwyższy udział procentowy obliczono dla Cd (kolejno: 55,18% i 36,05%) a w połączeniach trudniej dostępnych dla Ni (3,22% – frakcja III – powiązanie z tlenkami manganu), Cu (frakcja IV – 39,03% – powiązanie z amfoterycznymi tlenkami żelaza), Pb (frakcja V – 83,81% – powiązanie z materią organiczną i siarczkami) oraz Cr (frakcja VI – 18,45% – powiązanie z krzemianami).

### Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 97,03 mg/kg s.m. – 39,03%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 70,79 mg/kg s.m. – 28,48%), z węglanami (frakcja II – 36,75 mg/kg s.m. – 14,78%), we frakcji I najłatwiej dostępnej dla środowiska (32,95 mg/kg s.m. – 13,25%), w znacznie mniejszej ilości wiąże ją krzemiany (frakcja VI – 10,80 mg/kg s.m. – 4,35%) oraz tlenki manganu (frakcja III – 0,27 mg/kg s.m. – 0,11%), co daje uszeregowanie:  $IV > V > II > I > VI > III$ ,

**cynk** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 322,4 mg/kg s.m. – 37,75%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 285,0 mg/kg s.m. – 33,37%) z węglanami (frakcja II – 191,5 mg/kg s.m. – 22,42%), z krzemianami (frakcja VI – 39,71 mg/kg s.m. – 4,65%) w znacznie mniejszej ilości jonowymiennie (we frakcji najłatwiej dostępnej dla ekosystemu – I – 9,29 mg/kg s.m. – 1,08%), oraz z tlenkami manganu (frakcja III – 6,25 mg/kg s.m. – 0,73%), co daje uszeregowanie:  $V > IV > II > VI > I > III$ ,

**kadm** głównie związany był jonowymiennie (we frakcji najłatwiej dostępnej dla ekosystemu – I – 3,46 mg/kg s.m. – 55,18%), z węglanami (frakcja II – 2,26 mg/kg s.m. – 36,05%), oraz z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 0,55 mg/kg s.m. – 8,77%), w pozostałych frakcjach (III, IV, VI) oznaczono go poniżej granicy oznaczalności metody (0%), co daje uszeregowanie:  $I > II > V > III = IV = VI$ ,

**nikiel** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 25,56 mg/kg s.m. – 61,35%), w znacznie mniejszej ilości z węglanami (frak-

cja I – 7,68 mg/kg s.m. – 18,44%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 3,23 mg/kg s.m. – 7,75%), z pozostałością mineralną (frakcja VI – 3,18 mg/kg s.m. – 7,63%), tlenkami manganu (frakcja III – 1,34 mg/kg s.m. – 3,22%), a w najmniejszej ilości we frakcji I – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu (0,67 mg/kg s.m. – 1,61%), co daje uszeregowanie: V>II>IV>VI>III>I,

**olów** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 112,2 mg/kg s.m. – 83,81%), w znacznie mniejszej ilości z pozostałością mineralną (frakcja VI – 10,43 mg/kg s.m. – 7,79%), z węglanami (frakcja II – 6,47 mg/kg s.m. – 4,83%), z tlenkami manganu (frakcja III – 3,37 mg/kg s.m. – 2,52%), a w najmniejszej ilości we frakcji I – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu (1,41 mg/kg s.m. – 1,05%) oraz we frakcji IV (poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: V>VI>II>III>I>IV,

**chrom** głównie związany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 43,65 mg/kg s.m. – 35,88%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 43,18 mg/kg s.m. – 35,51%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go: krzemiany (frakcja VI – 22,44 mg/kg s.m. – 18,45%), sole łatwo rozpuszczalne (frakcja I – 8,76 mg/kg s.m. – 7,20%), węglany (frakcja II – 3,43 mg/kg s.m. – 2,82%), tlenki manganu (frakcja III – 0,17 mg/kg s.m. – 0,14%), co daje uszeregowanie: V>IV>VI>I>II>III.

### Podsumowanie

W popiołach z biomasy Cd (3,46 mg/kg s.m. – 55,18%) występuje w połączeniach najłatwiej dostępnych dla ekosystemu (frakcja I), Cu z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 97,03 mg/kg s.m. – 39,03%), natomiast Zn, Ni, Pb i Cr z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – Zn – 322,4 mg/kg s.m. – 37,75%, Ni – 25,56 mg/kg s.m. – 61,35%), Pb – 112,2 mg/kg s.m. – 83,81%, Cr – 43,65 mg/kg s.m. – 35,88%).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

Zawartość całkowita Zn (932,6 mg/kg s.m.), jako suma ładunków frakcji I–VII, była najwyższa, znacznie niższa (w porównaniu do Zn) była zawartość Cu (274,7 mg/kg s.m.), Pb (232,5 mg/kg s.m.), Cr (57,79 mg/kg s.m.), Ni (27,04 mg/kg s.m.), a najniższa Cd (18,97 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

We frakcji I (łatwo rozpuszczalne sole metali) najwięcej oznaczono Cu (22,56 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (6,48 mg/kg s.m.), Ni (5,94 mg/kg s.m.), Zn (4,26 mg/kg s.m.), Cd (1,44 mg/kg s.m.), Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Ni>Zn>Cd>Pb.

We frakcji II (metale wymienne) najwięcej oznaczono Zn (39,36 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (20,36 mg/kg s.m.), Cd (12,05 mg/kg

s.m.), Ni (2,09 mg/kg s.m.), Cr (0,98 mg/kg s.m.), Pb (0,58 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cd>Ni>Cr>Pb.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najwięcej oznaczono Zn (138,0 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (62,67 mg/kg s.m.), Pb (12,01 mg/kg s.m.), Cd (1,74 mg/kg s.m.), Ni (1,02 mg/kg s.m.), Cr (0,99 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cd>Ni>Cr.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) najwięcej oznaczono Zn (279,2 mg/kg s.m.) znacznie mniej Pb (106,8 mg/kg s.m.), Cu (23,44 mg/kg s.m.), Cr (7,56 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (1,15 mg/kg s.m.) i Ni (1,12 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Cd>Ni.

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono Zn (205,2 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (59,57 mg/kg s.m.), Cr (9,57 mg/kg s.m.), Ni (6,63 mg/kg s.m.), Pb (6,14 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd.

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono Zn (58,77 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (18,44 mg/kg s.m.), Cr (6,46 mg/kg s.m.), Pb (3,88 mg/kg s.m.), Ni (3,23 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd.

We frakcji VII (pozostałość związana z krzemianami) najwięcej oznaczono Zn (207,8 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (103,1 mg/kg s.m.), Cu (67,70 mg/kg s.m.), Cr (25,75 mg/kg s.m.), Ni (7,01 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (2,59 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

## Podsumowanie

Spśród wszystkich oznaczonych mikroelementów w połączeniach (frakcje od II do VII) dominuje Zn, najwięcej oznaczono go w powiązaniu z materią organiczną (frakcja IV – 279,2 mg/kg s.m.), w pozostałości mineralnej (frakcja VII – 207,8 mg/kg s.m.), w powiązaniu z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 205,2 mg/kg s.m.), w powiązaniu z tlenkami manganu (frakcja III – 138,0 mg/kg s.m.), w powiązaniu z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 58,77 mg/kg s.m.) oraz z węglanami (frakcja II – 39,36 mg/kg s.m.), natomiast w połączeniach frakcji I dominowała Cu (22,56 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach:

- z łatwo rozpuszczalnymi solami metali (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (21,97%), znacznie niższy dla Cr (11,21%), Cu (8,22%), Cd (7,59%), a najniższy dla Zn (0,46%) i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Cd>Zn=Pb,

- wymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (63,53%), znacznie niższy dla Ni (7,72%), Cu (7,41%), Zn (4,22%),



a najniższy dla Cr (1,70%) oraz Pb (0,25%), co daje uszeregowanie: Cd>Ni>Cu>Zn>Cr>Pb,

– z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (22,81%), znacznie niższy dla Zn (14,80%), Cd (9,17%), Pb (5,17%), Ni (3,77%), a najniższy dla Cr (1,71%), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Cd>Pb>Ni>Cr,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (45,93%), niższy dla Zn (29,94%), Cr (13,08%), Cu (8,53%), Cd (6,06%), a najniższy dla Ni (4,14%), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Cr>Cu>Cd>Ni,

– z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (24,52%), Zn (22,0%), Cu (21,68%), niższy dla Cr (16,56%), a najniższy dla Pb (2,64%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Zn>Cu>Cr>Pb>Cd,

– z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (11,95%), Cr (11,18%), niższy dla Cu (6,71%), Zn (6,30%), a najniższy dla Pb (1,67%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Zn>Pb>Cd,

– z pozostałością mineralną/krzemianami (frakcja VII) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (44,56%), Pb (44,34%), znacznie niższy dla Ni (25,93%), Cu (24,64%), Zn (22,28%), a najniższy dla Cd (13,65%), co daje uszeregowanie: Cr>Pb>Ni>Cu>Zn>Cd.

## Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że najwyższy udział procentowy we frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska przypada na Ni i Cd (kolejno frakcja I – 21,97% i II – 63,53%), we frakcjach trudniej dostępnych Cu (22,81% – frakcja III – z tlenkami manganu), Pb (45,93% – frakcja IV – z materią organiczną), Ni (24,52 – frakcja V – z amorficznymi tlenkami żelaza i 11,97% – frakcja VI – z krystalicznymi tlenkami żelaza) oraz Cr (44,56% – frakcja VII – z krzemianami).

## Zawartość poszczególnych metali ciężkich w połączeniach/frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja VII – 67,70 mg/kg s.m. – 24,64%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 62,67 mg/kg s.m. – 22,81%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 59,57 mg/kg s.m. – 21,68%), z materią organiczną (frakcja IV – 23,44 mg/kg s.m. – 8,53%), we frakcji I najłatwiej dostępnej dla środowiska (22,56 mg/kg s.m. – 8,22%), frakcji II – specyficznie zaadsorbowanej (20,36 mg/kg s.m. – 7,41%), frakcji VI (z krystalicznymi tlenkami żelaza – 18,44 mg/kg s.m. – 6,71%), co daje uszeregowanie: VII>III>V>IV>I>II>VI,

**cynek** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 279,2 mg/kg s.m. – 29,94%), z krzemianami (frakcja VII – 207,8 mg/kg s.m. – 22,28%),



z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V 205,2 mg/kg s.m. – 22,0%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 138,0 mg/kg s.m. – 14,80%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 58,77 mg/kg s.m. – 6,30%), we frakcji II – specyficznie zaadsorbowanej (39,36 mg/kg s.m. – 4,22%), we frakcji I – wymiennej (4,26 mg/kg s.m. – 0,46%), co daje uszeregowanie: IV>VII>V>III>VI>II>I,

**kadm** głównie związany był we frakcji II – specyficznie zaadsorbowanej (12,05 mg/kg s.m. – 63,53%), w znacznie mniejszej ilości z pozostałością mineralną (frakcja VII – 2,59 mg/kg s.m. – 13,65%), z tlenkami manganu (frakcja III – 1,74 mg/kg s.m. – 9,17%), we frakcji najłatwiej dostępnej dla ekosystemu (I – 1,44 mg/kg s.m. – 7,59%), z materią organiczną (frakcja IV – 1,15 mg/kg s.m. – 6,06%), w pozostałych frakcjach (V i VI) oznaczono go poniżej granicy oznaczalności metody (0%), co daje uszeregowanie: II>VII>III>I>IV>V=VI,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 7,01 mg/kg s.m. – 25,93%), w mniejszej ilości wiąże go amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 6,63 mg/kg s.m. – 24,52%), frakcja najłatwiej dostępna dla ekosystemu (I – 5,94 mg/kg s.m. – 21,97%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 3,23 mg/kg s.m. – 11,95%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 2,1 mg/kg s.m. (frakcja II – specyficznie zaadsorbowana – 2,09 mg/kg s.m. – 7,72%, frakcja IV – z materią organiczną – 1,12 mg/kg s.m. – 4,14%, frakcja III – z tlenkami manganu – 1,02 mg/kg s.m. – 3,77%), co daje uszeregowanie: VII>V>I>VI>II>IV>III,

**olów** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 106,8 mg/kg s.m. – 45,93%), w mniejszej ilości wiąże go krzemiany (frakcja VII – 103,1 mg/kg s.m. – 44,34%), a w najmniejszej tlenki manganu (frakcja III – 12,01 mg/kg s.m. – 5,17%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 6,14 mg/kg s.m. – 2,64%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 3,88 mg/kg s.m. – 1,67%) oraz połączenia/frakcje najłatwiej dostępne dla ekosystemu (II – 0,58 mg/kg s.m. – 0,25% i I – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: IV>VII>III>V>VI>II>I,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 25,75 mg/kg s.m. – 44,56%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go amorficzne tlenki żelaza (frakcji V – 9,57 mg/kg s.m. – 16,56%), materia organiczna (frakcja IV – 7,56 mg/kg s.m. – 13,08%), sole łatwo rozpuszczalne (frakcja I – 6,48 mg/kg s.m. – 11,21%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 6,46 mg/kg s.m. – 11,18%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 2 mg/kg s.m. (tlenki manganu – frakcja III – 0,99 mg/kg s.m. – 1,71%, metale wymienne – frakcja II 0,98 mg/kg s.m. – 1,70%), co daje uszeregowanie: VII>V>IV>I>VI>III>II.

## Podsumowanie

W największej ilości Cu, Ni, Cr związane były z krzemianami (frakcja VII), Zn i Pb z materią organiczną (frakcja IV), a Cd z węglanami (frakcja II).

## Porównanie zawartości metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w analizowanych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej

Tabela 60. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera – popiołach z biomasy [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	230,2	240,8	248,6	274,7
Zn	913,8	949,2	854,2	932,6
Cd	7,72	8,91	6,27	18,97
Ni	22,42	24,01	41,66	27,04
Pb	141,4	223,4	133,9	232,1
Cr	45,50	60,18	121,6	57,79

Najwyższą zawartość (tabela 60):

- Cu oznaczono w metodzie Brümmera (274,7 mg/kg s.m.), a znacznie niższą w pozostałych metodach: kolejno Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (248,6 mg/kg s.m.), Tessiera (240,8 mg/kg s.m.), BCR (230,2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

- Zn oznaczono w metodzie Tessiera (949,2 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Brümmera (932,6 mg/kg s.m.), BCR (913,8 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (854,2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF,

- Cd oznaczono w metodzie Brümmera (18,97 mg/kg s.m.), znacznie niższą w pozostałych metodach: Tessiera (8,91 mg/kg s.m.), BCR (7,72 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (6,27 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF,

- Ni oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (41,66 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Brümmera (27,04 mg/kg s.m.), Tessiera (24,01 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (22,42 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: TKF>B>T>BCR,

- Pb oznaczono w metodzie Brümmera (232,1 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Tessiera (223,4 mg/kg s.m.), BCR (141,4 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (133,9 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF,

- Cr oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (121,6 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Tessiera (60,18 mg/kg s.m.) i Brümmera (57,79 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (45,50 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: TKF>T>B>BCR.

## Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość w popiele z biomasy (jako suma ładunków frakcji) Cu, Cd, Pb oznaczono w metodzie Brümmera, Zn w metodzie Tessiera, natomiast Ni i Cr w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera.

**Porównanie zawartości całkowitej metali ciężkich (traktowanej jako suma ładunków frakcji) metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską**

Z zestawionego w tabeli 61 porównania uzyskanych danych wynika, że najniższą zawartość:

- Cu uzyskano prowadząc oznaczenie według trzech metodyk specjacyjnych: BCR (230,2 mg/kg s.m.), Tessiera (240,8 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (248,6 mg/kg s.m.) i były one niższe w porównaniu do metodyki z wodą królewską (251,7 mg/kg s.m.), natomiast zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji) z metodyki Brümmera (274,7 mg/kg s.m.) była najwyższa. Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości miedzi,

- Zn uzyskano prowadząc oznaczenie według trzech metodyk specjacyjnych: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (854,2 mg/kg s.m.), BCR (913,8 mg/kg s.m.), Brümmera (932,6 mg/kg s.m.) i były one niższe w porównaniu do metodyki z wodą królewską (941,3 mg/kg s.m.), natomiast zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji) z metodyki Tessiera (949,2 mg/kg s.m.) była najwyższa. Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości cynku,

- Cd uzyskano prowadząc oznaczenie według dwóch metodyk specjacyjnych: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (6,27 mg/kg s.m.) i BCR (7,72 mg/kg s.m.) i były one niższe w porównaniu do metodyki z wodą królewską (8,62 mg/kg s.m.) natomiast zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji) z metodyki Tessiera (8,91 mg/kg s.m.) i Brümmera (18,97 mg/kg s.m.) była wyższa. Wszystkie uzyskane wartości liczbowe przekraczały zawartość (5 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], ale we frakcjach mobilnych (w analizowanych metodykach) wykazały bardzo wysoki udział Cd (od 62,97% – metoda Tessiera, poprzez 71,12% – metoda Brümmera i 87,31% – BCR do 91,23% – Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),

- Ni uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (22,05 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodyk specjacyjnych (BCR – 22,42 mg/kg

Tabela 61. Całkowita zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.], jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w popiołach z biomasy w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	* Zawartość dopuszczalna wg Rozp. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z późniejszymi zmianami [mg/kg s.m.]
Cu	230,2	240,8	248,6	274,7 (9,14%)	251,7	–
Zn	913,8	949,2 (0,84%)	854,2	932,6	941,3	–
Cd	7,72	8,91 (3,37%)	6,27	18,97 (120,1%)	8,62	5
Ni	22,42 (1,68%)	24,01 (8,89%)	41,66 (88,94%)	27,04 (22,63%)	22,05	60
Pb	141,4	223,4 (54,07%)	133,9	232,1 (60,07%)	145,0	140
Cr	45,50	60,18	121,6 (21,60%)	57,79	30,87	100

\* (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) – podkreślono zawartości wyższe

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę w porównaniu do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską

s.m., Tessiera – 24,01 mg/kg s.m., Brümmera – 27,04 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 41,66 mg/kg s.m.). Wszystkie te wartości nie przekraczały zawartości (60 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765],

– Pb uzyskano prowadząc oznaczenie według dwóch metodyk specjacyjnych: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (133,9 mg/kg s.m.) i BCR (141,4 mg/kg s.m.) i były one nieco niższe w porównaniu do wartości z metodyki z wodą królewską (145,0 mg/kg s.m.), natomiast zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji) z metodyki Tessiera (223,4 mg/kg s.m.) i Brümmera (232,1 mg/kg s.m.) była znacznie wyższa od wcześniej wymienionych. Prawie wszystkie zawartości (oprócz danych z metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) przekraczały zawartość dopuszczalną (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765), nie mniej jednak we frakcjach mobilnych (w testowanych metodykach) udział Pb jest bardzo mały (od 0% – metoda BCR, poprzez 0,25% – metoda Brümmera do 0,78% – metoda Tessiera),

– Cr uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (30,87 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) wszystkich analizowanych metodyk specjacyjnych (BCR – 45,50 mg/kg s.m., Brümmera – 57,79 mg/kg s.m., Tessiera – 60,18 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 121,6 mg/kg s.m.), ale tylko zawartość Cr oznaczana wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera przekraczała zawartość dopuszczalną (100 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765), natomiast we frakcjach mobilnych (w tej ww. metodyce) jego udział to 10,02%, pozostały udział % przypada na frakcje niemobilne (praktycznie niedostępne dla ekosystemu).

## Podsumowanie

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej łągujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali w porównaniu do wody królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu więcej o 9,14% tylko w metodzie Brümmera,
- Zn więcej o 0,84% tylko w metodzie Tessiera,
- Cd więcej o 3,37% (metoda Tessiera) i 120,1% (metoda Brümmera),
- Ni więcej o 1,68% (metoda BCR), o 8,89% (metoda Tessiera), o 22,63% (metoda Brümmera) i o 88,94% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),
- Pb więcej o 54,07% (metoda Tessiera) i o 60,07% (metoda Brümmera),
- Cr więcej o 21,60% tylko w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera.

## Fracje sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej w poszczególnych metodach badawczych i ich porównanie

Proces ekstrahowania w przedstawionych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat czterofrakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując, uwzględniono podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego.

Tabela 62. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu.

Tabela 63. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	28,31	F1 + F2	0,20	F1 + F2	28,03	F1 + F2	15,63
F2	41,97	F3	40,58	F3 + F4	39,14	F3+F5+F6	51,20
F3	15,34	F4	23,06	F5	28,48	F4	8,53
F4	14,38	F5	36,16	F6	4,35	F7	24,64

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę BCR (28,31%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (28,03%), niższy w metodzie Brümmera (15,63%), a najniższy w metodzie Tessiera (0,20%), co daje uszeregowanie: BCR>TKF>B>T,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Brümmera (51,20%), niższy w pozostałych metodach: BCR (41,97%), Tessiera (40,58%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (39,14%), co daje uszeregowanie: B>BCR>T>TKF,

– organicznych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (28,48%), nieco niższy Tessiera (23,06%) i BCR (15,34%), a zdecydowanie najniższy w metodzie Brümmera (8,53%), co daje uszeregowanie: TKF>T>BCR>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera (36,16%), znacznie niższy metodę Brümmera (24,64%) i BCR (14,38%), natomiast najniższy Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,35%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.

Tabela 64. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	43,69	F1 + F2	9,67	F1 + F2	23,50	F1 + F2	4,68
F2	27,15	F3	48,08	F3 + F4	34,10	F3+F5+F6	43,10
F3	11,06	F4	16,06	F5	37,75	F4	29,94
F4	18,10	F5	26,18	F6	4,65	F7	22,28



W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę BCR (43,69%), znacznie niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (23,50%), a najniższy metodę Tessiera (9,67%) i Brümmera (6,68%), co daje uszeregowanie:  $BCR > TKF > T > B$ ,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera (48,08%), Brümmera (43,10%), niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 34,10%, BCR – 27,15%), co daje uszeregowanie:  $T > B > TKF > BCR$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (37,75%), znacznie niższy w metodzie Brümmera (29,94%), Tessiera (16,06%), a zdecydowanie najniższy BCR (11,06%), co daje uszeregowanie:  $TKF > B > T > BCR$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę metodę Tessiera (26,18%), niższy Brümmera (22,28%), BCR (18,10%), natomiast najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,65%), co daje uszeregowanie:  $T > B > BCR > TKF$ .

Tabela 65. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	87,31	F1 + F2	62,97	F1 + F2	91,23	F1 + F2	71,12
F2	12,69	F3	11,0	F3 + F4	0	F3+F5+F6	9,17
F3	0	F4	0	F5	8,77	F4	6,06
F4	0	F5	26,03	F6	0	F7	13,65

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (91,23%), niższy w BCR (87,31%), Brümmera (71,12%), Tessiera (62,97%), co daje uszeregowanie:  $TKF > BCR > B > T$ ,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę BCR (12,69%), niższy Tessiera (11,0%), Brümmera (9,17%), a w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera jest zerowy, co daje uszeregowanie:  $BCR > T > B > TKF$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (8,77%), niższy w Brümmera (6,06%), a w pozostałych metodach jest zerowy, co daje uszeregowanie:  $TKF > B > T = BCR$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera (26,03%), niższy w Brümmera (13,65%), a w pozostałych metodach jest zerowy, co daje uszeregowanie: T>B> BCR>TKF.

Tabela 66. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	42,64	F1 + F2	29,64	F1 + F2	20,05	F1 + F2	29,69
F2	17,26	F3	15,24	F3 + F4	10,97	F3+F5+F6	40,24
F3	10,84	F4	5,12	F5	61,35	F4	4,14
F4	29,26	F5	50,0	F6	7,63	F7	25,93

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę BCR (42,64%), znacznie niższy Brümmera (29,69%), Tessiera (29,64%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (20,05%), co daje uszeregowanie: BCR>B>T>TKF,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Brümmera (40,24%), znacznie niższy na metodę BCR (17,26%), Tessiera (15,24%), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (10,97%), co daje uszeregowanie: B>BCR>T>TKF,

– organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (61,35%), znacznie niższy na pozostałe metody (BCR – 10,84%, Tessiera – 5,12% i Brümmera – 4,14%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B.

– z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera (50,0%), znacznie niższy metodę BCR (29,26%), Brümmera (25,93%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (7,63%), co daje uszeregowanie: T>BCR>B>TKF.

Tabela 67. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0	F1 + F2	0,78	F1 + F2	5,88	F1 + F2	0,25
F2	79,78	F3	7,77	F3 + F4	2,52	F3+F5+F6	9,48
F3	5,71	F4	10,66	F5	83,81	F4	45,93
F4	14,51	F5	80,79	F6	7,79	F7	44,34

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (5,88%), znacznie niższy w pozostałych metodach (Tessiera – 0,78%, Brümmera – 0,25%, BCR – 0%), co daje uszeregowanie: TKF>T>B>BCR,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę BCR (79,78%), znacznie niższy w pozostałych metodach (Brümmera – 9,48%, Tessiera – 7,77%, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera 2,52%), co daje uszeregowanie: BCR>B>T>TKF,

– organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (83,81%), znacznie niższy (w porównaniu do powyższej metody) Brümmera (45,93%), Tessiera (10,66%) i zdecydowanie najniższy BCR (5,71%), co daje uszeregowanie: TKF>B>T>BCR,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (80,79%) znacznie niższy (w porównaniu do powyższej metody) Brümmera (44,34%), natomiast najniższy metody BCR (14,51%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (7,79%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.

Tabela 68. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w popiołach (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	11,83	F1 + F2	10,60	F1 + F2	10,02	F1 + F2	12,91
F2	29,06	F3	9,12	F3 + F4	35,65	F3+F5+F6	29,45
F3	21,29	F4	16,14	F5	35,88	F4	13,08
F4	37,82	F5	64,14	F6	18,45	F7	44,56

W połączeniach:

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Brümmera (12,91%), niższy metodę BCR (11,83%), Tessiera (10,60%), a najniższy na metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (10,02%), co daje uszeregowanie: B>BCR>T>TKF,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (35,65%), niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: metodę Brümmera – 29,45%, BCR – 29,06% i Tessiera – 9,12%), co daje uszeregowanie: TKF>B>BCR>T,

– organicznych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (35,88%), zdecydowanie niższy na metodę BCR (21,29%), Tessiera (16,14%), a najniższy metodę Brümmera (13,08%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera (64,14%), znacznie niższy metodę Brümmera (44,56%), BCR (37,82%), natomiast najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (18,45%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.

### Podsumowanie

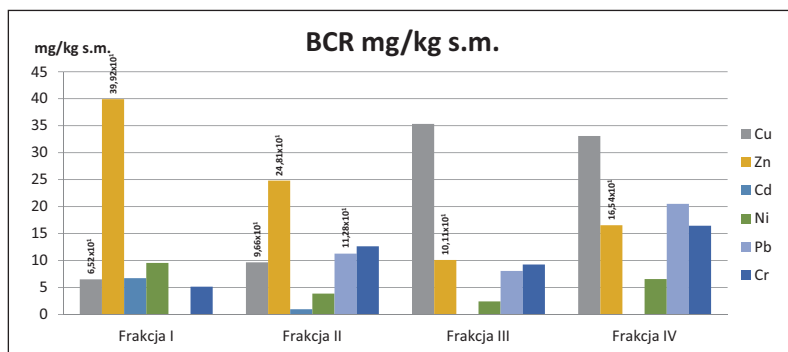
Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny popiołu z biomasy w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy procentowy udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cd – 91,23% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, 87,31% – w metodzie BCR, 71,12% – w metodzie Brümmera i 62,97% – w metodzie Tessiera; Cd(TKF,BCR,B,T),

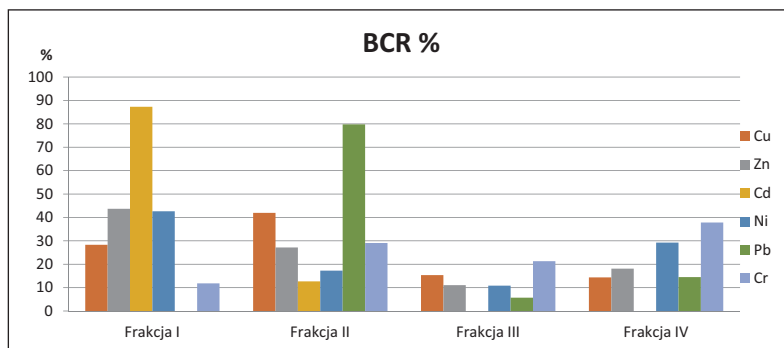
– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy procentowy udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Pb (79,78% – w metodzie BCR), Zn (48,08% – w metodzie Tessiera) oraz Cu (51,20% – w metodzie Brümmera, 40,58% w metodzie Tessiera oraz 39,14% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera); Pb(BCR)>Zn(T)>Cu(B,T,TKF),

– z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) dominuje Pb (83,81% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i 45,93% w metodzie Brümmera), Cu (28,48% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, 23,06% – w metodzie Tessiera), Cr (35,88% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, 21,29% – w metodzie BCR); Pb(TKF,B)>Cu(TKF,T)>Cr(TKF,BCR),

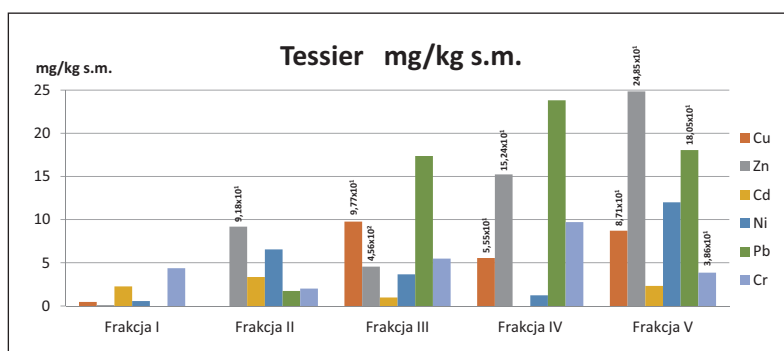
– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cr (64,14% w metodzie Tessiera, 44,56% – metoda Brümmera, 37,82% – metoda BCR, 18,45% – metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz Pb (83,81% w metodzie Tessiera oraz 44,34% w metodzie Brümmera); Cr(T,B,BCR,TKF)>Pb(T,B).



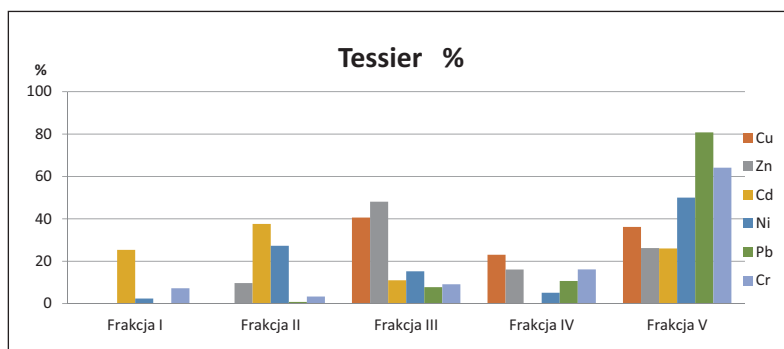
Rys. 49. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z biomasy



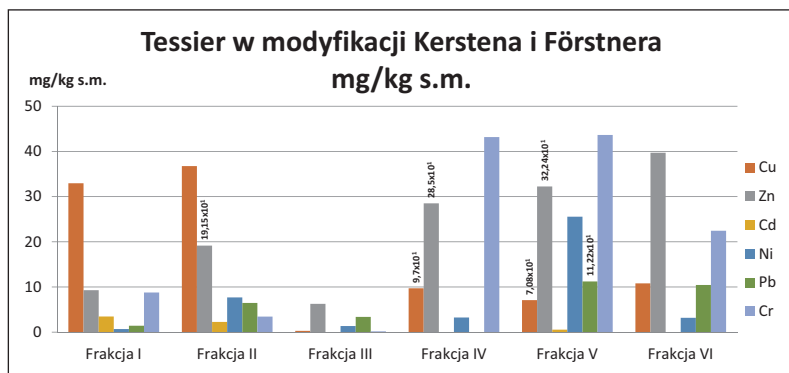
Rys. 50. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w popiołach z biomasy



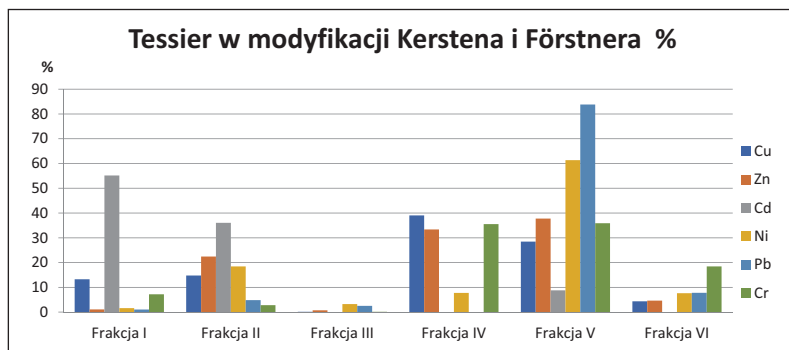
Rys. 51. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z biomasy



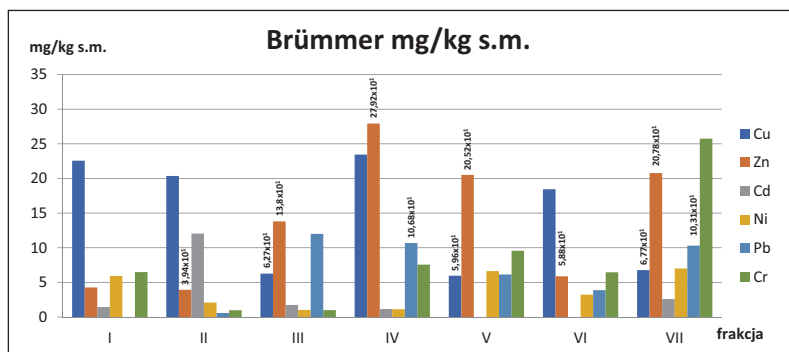
Rys. 52. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w popiołach z biomasy



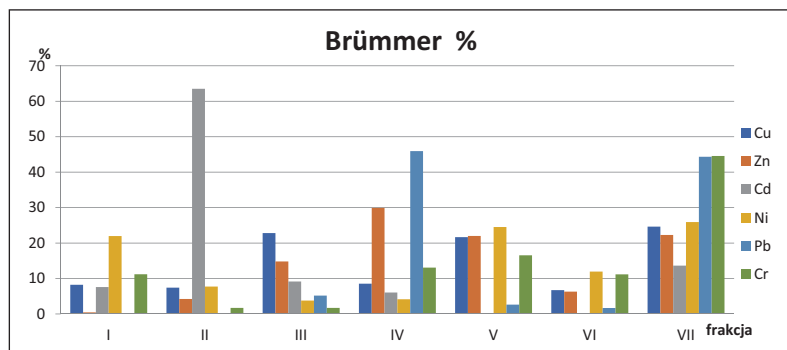
Rys. 53. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z biomasy



Rys. 54. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w popiołach z biomasy



Rys. 55. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z biomasy



Rys. 56. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w popiołach z biomasy



### **13. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralno-organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – granulaty popiołowo-osadowe (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe N39)**

Ilościowy stosunek zawartości poszczególnych składników w granulatach N39 – N-41 przedstawiono w tabeli 5

#### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Zawartość całkowita Zn (1809,5 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–IV, była najwyższa, ponad jedenastokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (162,6 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (102,6 mg/kg s.m.), Cr (64,3 mg/kg s.m.) Ni (29,8 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (1,6 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie  $Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd$ .

#### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono Zn (173,9 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (3,54 mg/kg s.m.), Ni (1,83 mg/kg s.m.), Cr (1,399 mg/kg s.m.), Cd (0,448 mg/kg s.m.), Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Ni > Cr > Cd > Pb$ .

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) także najwięcej oznaczono Zn (1337,1 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (10,48 mg/kg s.m.), Pb (9,21 mg/kg s.m.), Ni (7,39 mg/kg s.m.), Cr (5,22 mg/kg s.m.) i Cd (1,159 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Ni > Cr > Cd$ .

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczkami) również najwięcej oznaczono Zn (260,3 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (151,3 mg/kg s.m.), Cu (81,61 mg/kg s.m.), Cr (29,55 mg/kg s.m.), Ni (6,63 mg/kg s.m.) i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd$ .

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną) najwięcej (podobnie jak we wszystkich wcześniejszych frakcjach) oznaczono Zn

(38,18 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (28,12 mg/kg s.m.), Ni (13,95 mg/kg s.m.), Cu (6,95 mg/kg s.m.), Pb (2,06 mg/kg s.m.) i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd.

### Podsumowanie

W każdej z czterech frakcji dominuje cynk, najczęściej oznaczono go w powiązaniach z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1337,1 mg/kg s.m.), następnie w połączeniach organicznych (frakcja III – 260,3 mg/kg s.m.), z węglanami (frakcja I – 173,9 mg/kg s.m.) z krzemianami (frakcja IV – 39,19 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach:

- z węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (27,88%), niższy dla Zn (9,61%), Ni (6,14%), Cu (3,45%), Cr (2,18%), a najniższy dla Pb (0%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cu>Cr>Pb,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (73,89%) i Cd (72,12%), znacznie niższy dla Ni (24,80%), Cu (10,22%), Cr (8,12%), a najniższy dla Pb (5,67%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Ni>Cu>Cr>Pb,

- z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (93,07%), niższy dla Cu (79,56%), Cr (45,96%), Ni (22,25%), Zn (14,39%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Pb>Cu>Cr>Ni>Zn>Cd,

- z pozostałością mineralną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (46,81%), nieznacznie niższy dla Cr (43,74%), udział pozostałych metali nie przekracza 7% – odpowiednio: Cu (6,78%), Zn (2,11%), Pb (1,27%) i Cd (0%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Zn>Pb>Cd.

### Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I) związany był głównie Cd (27,88%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) Zn (73,89%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) Pb (93,07%), a z pozostałością mineralną (frakcja IV) Ni (43,74%).

### Zawartość poszczególnych metali ciężkich we frakcjach I–IV

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 81,61 mg/kg s.m. – 79,56%), w znacznie mniejszej ilości z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 10,48 mg/kg s.m. – 10,22%),

z pozostałością mineralną (frakcja IV – 6,95 mg/kg s.m. – 6,78%), z węglanami (frakcja I – 3,54 mg/kg s.m. – 3,45%), co daje uszeregowanie: III>II>IV>I,

**cynk** głównie powiązany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1337,1 mg/kg s.m. – 73,89%), w znacznie mniejszej ilości (w porównaniu do frakcji II) z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 260,3 mg/kg s.m. – 14,39%), z węglanami (I – 173,9 mg/kg s.m. – 9,61%), z pozostałością mineralną (IV – 38,18 mg/kg s.m. – 2,11%), co daje uszeregowanie: II>III>I>IV,

**kadm** głównie powiązany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1,159 mg/kg s.m. – 72,12%), w znacznie mniejszej ilości z węglanami (frakcja I – 0,448 mg/kg s.m. – 27,88%), a w pozostałych frakcjach oznaczono go poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: II>I>III=IV,

**nikiel** głównie powiązany był z pozostałością mineralną (frakcja IV – 13,95 mg/kg s.m. – 46,81%), w znacznie mniejszej ilości z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 7,39 mg/kg s.m. – 24,8%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 6,63 mg/kg s.m. – 22,25%), z węglanami (frakcja I – najłatwiej dostępna dla środowiska – 1,83 mg/kg s.m. – 6,14%), co daje uszeregowanie: IV>II>III>I,

**ołów** głównie powiązany był z ołowiu z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 151,3 mg/kg s.m. – 93,07%), w znacznie mniejszej ilości (w porównaniu do frakcji III) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 9,21 mg/kg s.m. – 5,67%), z pozostałością mineralną (frakcja IV – 2,06 mg/kg s.m. – 1,27%), z węglanami (frakcja I – zawartość poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: III>II>IV>I,

**chrom** głównie powiązany był z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 29,55 mg/kg s.m. – 45,96%) oraz z pozostałością mineralną (frakcja IV – 28,12 mg/kg s.m. – 43,74%), znacznie słabiej (w porównaniu do frakcji III) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 5,22 mg/kg s.m. – 8,12%) i węglanami (frakcja I – 1,399 mg/kg s.m. – 2,18%), co daje uszeregowanie: III>IV>II>I.

## Podsumowanie

W największej ilości Zn (1337,1 mg/kg s.m. – 73,89%) i Cd (1,159 mg/kg s.m. – 72,12%) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II), Cu (81,61 mg/kg s.m. – 79,56%), Pb (151,3 mg/kg s.m. – 93,07%), Cr (29,55 mg/kg s.m. – 45,96%) z materią organiczną i siarczkami (frakcja III), a Ni (13,95 mg/kg s.m. – 46,81%) z pozostałością mineralną (frakcja IV).

## Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita Zn (2279,6 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I – V, była najwyższa, ośmiokrotnie niższa (w porównaniu do Zn) dla Pb (269,6 mg/kg s.m.), znacznie niższa dla Cu (91,53 mg/kg s.m.), Cr (81,08 mg/kg s.m.), Ni (32,98 mg/kg s.m.), a najniższa dla Cd (4,13 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### **Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w granulatach N39**

We frakcji I (metale wymienne) dominuje Zn (14,6 mg/kg s.m.) pozostałe metale oznaczono w znacznie mniejszych ilościach (Cr – 2 mg/kg s.m., Cu – 1,63 mg/kg s.m., Ni – 1 mg/kg s.m.), Pb – 0,75 mg/kg s.m., Cd – 0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Cu>Ni>Pb>Cd.

We frakcji II (metale związane z węglanami) dominuje także Zn (155 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 2,5 mg/kg s.m.: (Cu – 2,5 mg/kg s.m., Cr – 1,75 mg/kg s.m., Ni i Pb po 1 mg/kg s.m., Cd – 0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni=Pb>Cd.

We frakcji III w powiązaniu metali z tlenkami żelaza i manganu dominuje (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) Zn (1385 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 7,5 mg/kg s.m.: (Ni – 7,5 mg/kg s.m., Cr – 4,63 mg/kg s.m., Cu – 4,5 mg/kg s.m., Pb – 2,5 mg/kg s.m., Cd – 1,25 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cr>Cu>Pb>Cd.

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) dominuje także Zn (505 mg/kg s.m.), znacznie mniej oznaczono Cu (69,6 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 41 mg/kg s.m., (Pb – 40,3 mg/kg s.m., Cr – 25,1 mg/kg s.m., Ni – 7,38 mg/kg s.m. i Cd – 0,75 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd.

We frakcji V (metale związane z pozostałością mineralną) dominuje Pb (225 mg/kg s.m.) i Zn (220 mg/kg s.m.), ponad czterokrotnie mniej (w porównaniu do Pb) oznaczono Cr (47,6 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Ni (16,1 mg/kg s.m.), Cu (13,3 mg/kg s.m.) i Cd (2,13 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Cr>Ni>Cu>Cd.

### **Podsumowanie**

We frakcjach od I do IV dominuje Zn, kolejno wymiennej (frakcja I – 14,6 mg/kg s.m.), węglanowej (frakcja II – 155 mg/kg s.m.), z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1385 mg/kg s.m.), z materią organiczną (frakcja IV – 505 mg/kg s.m.), natomiast w pozostałości mineralnej (frakcja V – 225 mg/kg s.m.) Pb.

### **Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera**

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach:

– jonowymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (3,03%) i Cr (2,47%). Udział pozostałych metali nie przekracza 1,8% (Cu – 1,78%, Zn – 0,64%, Pb – 0,28%, Cd – 0%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Zn>Pb>Cd,

– z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (6,80%), znacznie niższy dla Ni (3,03%), Cu (2,73%), Cr (2,16%), Pb (0,37%), Cd (0%), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu>Cr>Pb>Cd,

– z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada także dla Zn (60,76%), znacznie niższy dla: Cd (30,27%), Ni (22,74%), Cr (5,71%), Cu (4,92%) i Pb (0,93%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Ni>Cr>Cu>Pb. Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest znacznie wyższy niż we frakcjach wcześniejszych,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (76,04%). Udział pozostałych metali jest znacznie niższy (Cr – 30,96%, Ni – 22,38%, Zn – 22,15%, Cd – 18,16% i Pb – 14,95%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Ni>Zn>Cd>Pb,

– z pozostałością mineralną (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (83,47%), znacznie niższy dla Cr (58,71%), Cd (51,57%), Ni (48,82%), Cu (14,53%) i Zn (9,65%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Cd>Ni>Cu>Zn.

**Podsumowując** stwierdzić można, że wymiennie (frakcja I – (3,03%) związany był głównie Ni, z węglanami (frakcja II – 6,80%) i z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 60,76%) Zn, z materią organiczną (frakcja IV – 76,04%) Cu, natomiast z pozostałością mineralną (frakcja V – 83,47%) Pb.

### **Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach w granulatach**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z materią organiczną (frakcja IV – 69,6 mg/kg s.m. – 76,04%), w znacznie mniejszej ilości z krzemianami (frakcja V – rezydualna – 13,3 mg/kg s.m. – 14,53%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych połączeniach/frakcjach nie przekraczała 4,5 mg/kg s.m. (III – 4,5 mg/kg s.m. – 4,92%, II – 2,5 mg/kg s.m. – 2,73% i I – 1,63 mg/kg s.m. – 1,78%), co daje uszeregowanie: IV>V>III>I>II,

**cynek** głównie związany był z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1385 mg/kg s.m. – 60,76%), w mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 505 mg/kg s.m. – 22,15%), z krzemianami (frakcja V – rezydualna – 220 mg/kg s.m. – 9,65%), z węglanami (frakcja II – 155 mg/kg s.m. – 6,80%), a w najmniejszej ilości z frakcją (I) najłatwiej dostępną dla środowiska (14,6 mg/kg s.m. – 0,64%), co daje uszeregowanie: III>IV>V>II>I,

**kadm** głównie związany był z krzemianami (frakcja V – rezydualna – 2,13 mg/kg s.m. – 51,57%), następnie w sekwencji malejącej: z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1,25 mg/kg s.m. – 30,27%), z materią organiczną (frakcja IV – 0,75 mg/kg s.m. – 18,16%), a we frakcjach najłatwiej dostępnych dla środowiska (I i II) poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: V>III>IV>I=II,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 16,1 mg/kg s.m. – 48,82%), następnie w sekwencji malejącej: z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 7,5 mg/kg s.m. – 22,74%), z materią organiczną (frakcja IV – 7,38 mg/kg s.m. – 22,38%), a we frakcjach najłatwiej dostępnych dla środowiska

ska (I i II – po 1 mg/kg s.m. – 3,03%) w ilościach niewielkich, co daje uszeregowanie:  $V > III > IV > I = II$ ,

**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – rezydualna – 225 mg/kg s.m. – 83,47%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (frakcja IV – 40,3 mg/kg s.m. – 14,95%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 2,5 mg/kg s.m. (frakcja III – 2,5 mg/kg s.m. – 0,93%, II – 1 mg/kg s.m. – 0,37%, I 0,75 mg/kg s.m. – 0,28%), co daje uszeregowanie:  $V > IV > III > II > I$ ,

**chrom** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – rezydualna – 47,6 mg/kg s.m. – 58,71%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go materia organiczna (frakcja IV – 25,1 mg/kg s.m. – 30,96%), tlenki żelaza i manganu (frakcja III – 4,63 mg/kg s.m. – 5,71%) oraz frakcje najłatwiej dostępne dla środowiska I (2 mg/kg s.m. – 2,47%) i II (1,75 mg/kg s.m. – 2,16%), co daje uszeregowanie:  $V > IV > III > I > II$ .

### Podsumowanie

Cztery (Cd, Ni, Pb, Cr) spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich w największej ilości wiązane były przez krzemiany (frakcja V – rezydualna: Cd – 2,13 mg/kg s.m. – 51,57%, Ni – 16,1 mg/kg s.m. – 48,82%, Pb – 225 mg/kg s.m. – 83,47%, Cr – 47,6 mg/kg s.m. – 58,71%), Zn przez tlenki żelaza i manganu (frakcja III – 1385 mg/kg s.m. – 60,76%), a Cu – przez materię organiczną (frakcja IV – 69,6 mg/kg s.m. – 76,04%).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Zawartość całkowita Zn (1635,2 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I – VI, była najwyższa, ponad jedenastokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (138,2 mg/kg s.m.), a znacznie mniej Cr (111,1 mg/kg s.m.), Ni (86,41 mg/kg s.m.), Cu (85,96 mg/kg s.m.), Cd (1,34 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cr > Ni > Cu > Cd$ .

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

We frakcji I (metale wymienne) najwięcej oznaczono Zn (43,23 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (3,59 mg/kg s.m.), Ni (0,64 mg/kg s.m.), Cd, Pb i Cr (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Ni > Cd = Pb = Cr$ .

We frakcji II (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono także Zn (6,91 mg/kg s.m.) znacznie mniej Cu (4,37 mg/kg s.m.), a najmniej Cd, Pb, Cr, Ni (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Cd = Pb = Cr = Ni$ .

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najwięcej oznaczono także Zn (1466,9 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (108,6 mg/kg



s.m.), Cu (50,27 mg/kg s.m.), Cr (21,93 mg/kg s.m.), Ni (12,34 mg/kg s.m.), Cd (1,34 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd$ .

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najwięcej oznaczono (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) również Zn (91,96 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (29,63 mg/kg s.m.), Ni (22,39 mg/kg s.m.), Cu (19,30 mg/kg s.m.), Cr (13,20 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Ni > Cu > Cr > Cd$ .

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najwięcej oznaczono Zn (7,99 mg/kg s.m.) i Cr (7,82 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (3,34 mg/kg s.m.), Ni (1,30 mg/kg s.m.), Pb i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cr > Cu > Ni > Pb > Cd$ .

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najwięcej oznaczono Cr (68,19 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (49,74 mg/kg s.m.), Zn (18,22 mg/kg s.m.) Cu (5,09 mg/kg s.m.), Pb i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Cr > Ni > Zn > Cu > Pb > Cd$ .

### Podsumowanie

W granulacie N39 spośród wszystkich oznaczonych mikroelementów w połączeniach/frakcjach od I do V dominuje Zn (najwięcej oznaczono go we frakcji: I – 43,23 mg/kg s.m., II – 6,91 mg/kg s.m., III – 1466,9 mg/kg s.m., IV – 91,96 mg/kg s.m., V – 7,99 mg/kg s.m.), natomiast we frakcji VI najwięcej oznaczono Cr (68,19 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, w połączeniach:

- jonowymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (4,18%), znacznie niższy dla Zn (2,64%), Ni (0,64%), Cd, Pb, Cr (0%), co daje uszeregowanie:  $Cu > Zn > Ni > Cd = Pb = Cr$ ,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (5,08%), niższy dla Zn (0,42%), a najniższy dla Cd, Cr, Ni i Pb (0%), co daje uszeregowanie:  $Cu > Zn > Cd = Cr = Ni = Pb$ ,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (100%), niższy dla Zn (89,71%), Pb (78,56%), Cu (58,48%), Cr (19,73%), a najniższy dla Ni (14,28%), co daje uszeregowanie:  $Cd > Zn > Pb > Cu > Cr > Ni$ ,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (25,91%), niższy dla Cu (22,45%), Pb (21,44%), Cr (11,88%), Zn (5,62%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie:  $Ni > Cu > Pb > Cr > Zn > Cd$ ,

- z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (7,04%), niższy dla Cu (3,89%), Ni (1,50%), Zn (0,49%), a najniższy dla Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie:  $Cr > Cu > Ni > Zn > Cd = Pb$ ,



– z pozostałością mineralną (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (61,36%), niższy dla Ni (57,56%), Cu (5,92%), Zn (1,11%), a najniższy dla Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Cu>Zn>Cd=Pb.

### Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że w połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska (frakcja I – wymienna, II – węglanowa) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu (kolejno: 4,18% oraz 5,08%), a w połączeniach trudniej dostępnych dla Cd (100% – frakcja III – powiązanie z tlenkami manganu), Ni (frakcja IV – 25,91% – powiązanie z amfoterycznymi tlenkami żelaza), oraz Cr (frakcja V – 7,04% – powiązanie z materią organiczną i siarczkami oraz frakcja VI – 61,36% – powiązanie z krzemianami). Największy udział procentowy spośród oznaczonych mikroelementów w granulacie N39 przypada we frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) na Cd (100%), Zn (89,71%), Pb (78,56%) oraz Cu (58,48%), natomiast we frakcji VI (bardzo trudnodostępna dla środowiska) na Cr (61,36%) oraz Ni (57,56%).

### Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie powiązana była z tlenkami manganu (frakcja III – 50,27 mg/kg s.m. – 58,48%), następnie w sekwencji malejącej: z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 19,30 mg/kg s.m. – 22,45%), z krzemianami (frakcja VI – 5,09 mg/kg s.m. – 5,92%), z węglanami (frakcja II – 4,37 mg/kg s.m. – 5,08%), wymiennie (frakcja I – 3,59 mg/kg s.m. – 4,18%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 3,34 mg/kg s.m. – 3,89%), co daje uszeregowanie: III>IV>VI>II>I>V,

**cynek** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 1466,9 mg/kg s.m. – 89,71%), następnie w sekwencji malejącej: z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 91,96 mg/kg s.m. – 5,62%), wymiennie (frakcja I – 43,23 mg/kg s.m. – 2,64%), z krzemianami (frakcja VI – 18,22 mg/kg s.m. – 1,11%), z materią organiczną (frakcja V – 7,99 mg/kg s.m. – 0,49%), z węglanami (frakcja II – 6,91 mg/kg s.m. – 0,42%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>VI>V>II,

**kadm** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 1,34 mg/kg s.m. – 100%). W pozostałych frakcjach zawartość Cd oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody(0%), co daje uszeregowanie: III>I=II=IV=V=VI,

**nikiel** głównie związany był z krzemianami (frakcja VI – 49,74 mg/kg s.m. – 57,56%), następnie w sekwencji malejącej: z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 22,39 mg/kg s.m. – 25,91%), z tlenkami manganu (frakcja III – 12,34 mg/kg s.m. – 14,28%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 1,3 mg/kg s.m. – 1,50%), wymiennie (frakcja I – 0,64 mg/kg s.m. – 0,74%), natomiast we frakcji II poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: VI>IV>III>V>I>II,

**olów** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 108,6 mg/kg s.m. – 78,56%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 29,63 mg/kg s.m. – 21,44%), natomiast w pozostałych frakcjach (I, II, V i VI) poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: III>IV>I=II=V=VI,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VI – 68,19 mg/kg s.m. – 61,36%), następnie w sekwencji malejącej: z tlenkami manganu (frakcja III – 21,93 mg/kg s.m. – 19,73%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 13,20 mg/kg s.m. – 11,88%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 7,82 mg/kg s.m. – 7,04%), natomiast we frakcji I i II poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: VI>III>IV>V>I=II.

### Podsumowanie

W granulacie N39 cztery (Cu, Zn, Cd, Pb) spośród sześciu oznaczanych w najwyższej ilości związane są z tlenkami manganu (frakcja III): Cu (50,27 mg/kg s.m. – 58,48%), Zn (1466,9 mg/kg s.m. – 89,71%), Cd (1,34 mg/kg s.m. – 100%) i Pb (108,6 mg/kg s.m. – 78,56%), natomiast Ni (49,74 mg/kg s.m. – 57,56%), i Cr (68,19 mg/kg s.m. – 61,36%) z krzemianami (frakcja VI – niedostępna dla ekosystemu).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera

Zawartość całkowita Zn (1963,2 mg/kg s.m.), jako suma ładunków frakcji I – VII, była najwyższa, znacznie niższa (w porównaniu do Zn) była zawartość Pb (175,8 mg/kg s.m.), Cu (131,9 mg/kg s.m.), Cr (87,37 mg/kg s.m.), Ni (62,35 mg/kg s.m.), a najniższa Cd (1,08 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### Zawartość metali we frakcjach

We frakcji I (łatwo rozpuszczalne sole metali) najczęściej oznaczono Cu (9,45 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (8,08 mg/kg s.m.), Ni (0,82 mg/kg s.m.), pozostałe metale (Pb, Cr, Cd) poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Pb=Cr=Cd,

We frakcji II (metale wymienne) najczęściej oznaczono Zn (24,08 mg/kg s.m.) znacznie mniej Cu (3,59 mg/kg s.m.), a pozostałe metale (Pb, Cr, Ni, Cd) poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb=Cr=Ni=Cd,

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono także Zn (324,9 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (3,26 mg/kg s.m.), Cu (2,57 mg/kg s.m.), Cd (1,08 mg/kg s.m.), pozostałe metale (Cr, Ni) poniżej granicy oznaczalności metody, co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cd>Cr=Ni,

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) najczęściej oznaczono także Zn (1160,9 mg/kg s.m.), znacznie mniej Pb (136,3 mg/kg s.m.), Cu (32,80 mg/kg s.m.), Ni (6,44 mg/kg s.m.), Cr (2,22 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej 0,01 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd,

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Zn (379,7 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (61,27 mg/kg s.m.), Cr (30,81 mg/kg s.m.), Ni (17,83 mg/kg s.m.), Pb (10,08 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd,

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono Cr (4,80 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (4,44 mg/kg s.m.), Cu (1,19 mg/kg s.m.), Ni (0,87 mg/kg s.m.), Pb i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cr>Zn>Cu>Ni>Pb=Cd,

We frakcji VII (pozostałość związana z krzemianami) najczęściej oznaczono Zn (61,06 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (49,54 mg/kg s.m.), Ni (36,40 mg/kg s.m.), Pb (26,19 mg/kg s.m.), Cu (20,99 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Pb>Cu>Cd.

### Podsumowanie

Spośród wszystkich oznaczonych metali ciężkich w połączeniach (frakcje od II do V i VII) dominuje Zn, najczęściej oznaczono go w powiązaniu z materią organiczną (frakcja IV – 1160,9 mg/kg s.m.), w powiązaniu z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 379,7 mg/kg s.m.), w powiązaniu z tlenkami manganu (frakcja III – 324,9 mg/kg s.m.), w pozostałości mineralnej (frakcja VII – 61,06 mg/kg s.m.), z węglanami (frakcja II – 24,08 mg/kg s.m.), natomiast Cr w powiązaniu z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 4,80 mg/kg s.m.), a w połączeniach frakcji I dominowała Cu (9,45 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach:

- z łatwo rozpuszczalnymi solami metali (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (7,16%), udział pozostałych metali nie przekraczał 1,5% (Ni – 1,31%, Zn – 0,41%, Cd, Pb, Cr – po 0%), co daje uszeregowanie: Cu>Ni>Zn>Cd=Pb=Cr,

- jonowymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla także dla Cu (2,72%), nieco niższy dla Zn (1,23%), a najniższy dla Cd, Ni, Cr, Pb (po 0%), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Cd=Ni=Cr=Pb,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (100%), znacznie mniejszy dla Zn (16,55%), Cu (1,95%) i Pb (1,86%), a najniższy dla Ni i Cr (po 0%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Cu>Pb>Ni=Cr,

- z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (77,52%), niższy dla Zn (59,13%), Cu (24,88%), Ni (10,32%), Cr (2,54), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Pb>Zn>Cu>Ni>Cr>Cd,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (46,47%), niższy dla Cr (35,26%), Ni (28,6%), Zn

(19,34%), a najniższy dla Pb (5,73%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Ni>Zn>Pb>Cd,

– z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (5,50%), udział pozostałych metali nie przekroczył 1,5% (Ni – 1,39%, Cu – 0,90%, Zn – 0,23%, Cd i Pb – po 0%), co daje uszeregowanie: Cr>Ni>Cu>Zn>Cd = Pb,

– z pozostałością mineralną (frakcja VII) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (58,38%), niewiele niższy dla Cr (56,70%), znacznie niższy dla Cu (15,92%) i Pb (14,89%), a najniższy dla Zn (3,11%) i Cd (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Pb>Zn>Cd.

## Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że najwyższy udział procentowy we frakcjach najłatwiej dostępnych dla środowiska (I – 7,16% i II – 2,72%) przypada na Cu, we frakcjach trudniej dostępnych na Cd (100% – frakcja III – z tlenkami manganu), Pb (77,52% – frakcja IV – z materią organiczną), Cu (46,47% – frakcja V – z amorficznymi tlenkami żelaza), Cr (5,50% – frakcja VI – z krystalicznymi tlenkami żelaza) oraz Ni (58,38% – frakcja VII – z krzemianami).

## Zawartość poszczególnych metali ciężkich w połączeniach/frakcjach

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 61,27 mg/kg s.m. – 46,47%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 32,80 mg/kg s.m. – 24,88%), z krzemianami (frakcja VII – 20,99 mg/kg s.m. – 15,92%), wymiennie (frakcja I – 9,45 mg/kg s.m. – 7,16%), specyficznie sorbowana (frakcja II – 3,59 mg/kg s.m. – 2,72%), z tlenkami manganu (frakcja III – 2,57 mg/kg s.m. – 1,95%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 1,19 mg/kg s.m. – 0,90%), co daje uszeregowanie: V>IV>VII>I>II>III>VI,

**cynek** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 1160,9 mg/kg s.m. – 59,13%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 379,7 mg/kg s.m. – 19,34%), z tlenkami manganu (frakcja III – 324,9 mg/kg s.m. – 16,55%), z krzemianami (frakcja VII – 61,06 mg/kg s.m. – 3,11%), specyficznie sorbowany (we frakcji II – 24,08 mg/kg s.m. – 1,23%), wymiennie (frakcja I – 8,08 mg/kg s.m. – 0,41%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 4,44 mg/kg s.m. – 0,23%), co daje uszeregowanie: IV>V>III>VII>II>I>VI,

**kadm** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 1,076 mg/kg s.m. – 100%). W pozostałych frakcjach oznaczono go w ilościach śladowych (poniżej granicy oznaczalności metody),

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 36,40 mg/kg s.m. – 58,38%), w mniejszej ilości wiąza go amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 17,83 mg/kg s.m. – 28,6%), tlenki manganu (frakcja IV – 6,44 mg/kg s.m. – 10,32%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 0,87 mg/kg s.m. – 1,39%), frakcje najłatwiej dostępne dla ekosystemu (wymienne – frakcja

I – 0,82 mg/kg s.m. – 1,31% oraz frakcje II i III – poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: VII>V>IV>VI>I>II=III,

**ołów** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 136,3 mg/kg s.m. – 77,52%), w mniejszej ilości wiąże go krzemiany (frakcja VII – 26,19 mg/kg s.m. – 14,89%), amorficzne tlenki żelaza (frakcja V – 10,08 mg/kg s.m. – 5,73%), tlenki manganu (frakcja III – 3,26 mg/kg s.m. – 1,86%). We frakcji wymiennej (I), specyficznie sorbowanej (II) i związanej z krystalicznymi tlenkami żelaza (VI) ołów oznaczono w ilościach śladowych (poniżej granicy oznaczalności metody). Poszczególne frakcje granulatu pod względem zdolności do wiązania ołowiu można uszeregować w kolejności IV>VII>V>III>I=II=VI,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 49,54 mg/kg s.m. – 56,7%), w znacznie mniejszej ilości wiąże go amorficzne tlenki żelaza (frakcji V – 30,81 mg/kg s.m. – 35,26%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 4,80 mg/kg s.m. – 5,50%), materia organiczna (frakcja IV – 2,22 mg/kg s.m. – 2,54%). We frakcji wymiennej (I), specyficznie sorbowanej (II) i związanej z tlenkami manganu (III) chrom oznaczono w ilościach śladowych (poniżej granicy oznaczalności metody). Poszczególne frakcje granulatu pod względem zdolności do wiązania chromu można uszeregować w kolejności VII>V>VI>IV>I=II=III.

### Podsumowanie

W największej ilości Ni, Cr związane były z krzemianami (frakcja VII), Cu z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V), Zn i Pb z materią organiczną (frakcja IV), a Cd z tlenkami manganu (frakcja III).

### Porównanie zawartości metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w analizowanych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej

Tabela 69. Całkowita zawartość metali ciężkich, jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera – popiołach z biomasy [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	102,6	91,53	85,96	131,9
Zn	1809,5	2279,6	1635,2	1963,2
Cd	1,60	4,13	1,34	1,08
Ni	29,80	32,98	86,41	62,35
Pb	162,6	269,6	138,2	175,8
Cr	64,30	81,08	111,1	87,37

Najwyższą zawartość

– Cu oznaczono w metodzie Brümmera (131,9 mg/kg s.m.), nieco niższą w pozostałych metodach: BCR (102,6 mg/kg s.m.), Tessiera (91,53 mg/kg s.m.), Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (85,96 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $B > BCR > T > TKF$ ,

– Zn oznaczono w metodzie Tessiera (2279,6 mg/kg s.m.), niższą w metodzie Brümmera (1963,2 mg/kg s.m.), BCR (1809,5 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1635,2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $T > B > BCR > TKF$ ,

– Cd oznaczono w metodzie Tessiera (4,13 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie BCR (1,60 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1,34 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Brümmera (1,08 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $T > BCR > TKF > B$ ,

– Ni oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (86,41 mg/kg s.m.) niższą w metodzie Brümmera (62,35 mg/kg s.m.), Tessiera (32,98 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (29,80 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $TKF > B > T > BCR$ ,

– Pb oznaczono w metodzie Tessiera (269,6 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Brümmera (175,8 mg/kg s.m.), BCR (162,6 mg/kg s.m.) oraz Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (138,2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $T > B > BCR > TKF$ ,

– Cr oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (111,1 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Brümmera (87,37 mg/kg s.m.), Tessiera (81,08 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (64,30 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $TKF > B > T > BCR$ .

## Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość w granulatach N39 (jako suma ładunków frakcji) Zn, Cd, Pb oznaczono w metodzie Tessiera, Ni i Cr w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, a Cu w metodzie Brümmera.

**Porównanie zawartości całkowitej (traktowanej jako suma ładunków frakcji) metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską**

Z zestawionego w tabeli 70 porównania uzyskanych danych wynika, że najniższą zawartość :

– Cu uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (84,10 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) wszystkich analizowanych metodyk specjacyjnych (BCR – 102,6 mg/kg s.m., Tessiera – 91,53 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 85,96 mg/kg s.m., Brümmera – 131,9 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o na-



Tabela 70. Całkowita zawartość mikroelementów [mg/kg s.m.], jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metodyki z wodą królewską w popiołach z biomasy w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	* Zawartość dopuszczalna wg Rozp. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z późniejszymi zmianami [mg/kg s.m.]
Cu	102,6 (22%)	91,53 (8,84%)	85,96 (2,22%)	131,9 (56,84%)	84,10	–
Zn	1809,5 (2,64%)	2279,6 (29,31%)	1635,2	1963,2 (11,36%)	1763,0	–
Cd	1,60	4,13	1,34	1,08	2,0	5
Ni	29,80 (35,46%)	32,98 (49,91%)	86,41 (292,8%)	62,35 (183,4%)	22,0	60
Pb	162,6 (27,04%)	269,6 (110,6%)	138,2 (7,97%)	175,8 (37,35%)	128,0	140
Cr	64,30 (46,81%)	81,08 (85,12%)	111,1 (153,7%)	87,37 (99,48%)	43,80	100

\* (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) – podkreślono zawartości wyższe

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę w porównaniu do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską



wozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości miedzi,

- Zn uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (1763,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki Tessiera (2279,6 mg/kg s.m.), Brümmera (1963,2 mg/kg s.m.), BCR (1809,5 mg/kg s.m.) natomiast była ona nieco wyższa w porównaniu do metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1635,2 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości cynku,

- Cd uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (2,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) metodyki Tessiera (4,13 mg/kg s.m.), natomiast zawartość ta była znacznie wyższa w porównaniu do pozostałych metodyk (BCR – 1,60 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 1,34 mg/kg s.m., Brümmera – 1,08 mg/kg s.m.) i w każdej z metodyk nie przekraczała zawartości dopuszczalnej wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] – 5 mg/kg s.m.,

- Ni uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (22,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodyk specjacyjnych (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 86,41 mg/kg s.m., Brümmera – 62,35 mg/kg s.m., Tessiera – 32,98 mg/kg s.m., BCR – 29,80 mg/kg s.m.) oraz w przypadku dwóch metodyk (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i Brümmera) przekraczała zawartość dopuszczalną (60 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], ale we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (w metodyce Brümmera 1,31%, a 0,74% w metodyce Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) udział tego metalu jest niewielki,

- Pb uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (128,0 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodyk specjacyjnych (Tessiera – 269,6 mg/kg s.m., Brümmera – 175,8 mg/kg s.m., BCR – 162,6 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 138,2 mg/kg s.m.) i przekraczała ona w trzech przypadkach (oprócz metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) zawartość dopuszczalną (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]. Biorąc pod uwagę analizę specjacyjną, procentowy udział ołowiu we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska (w analizowanych metodykach) nie przekracza 1%,

- Cr uzyskano prowadząc oznaczenie według (aktualnie obowiązującej) metodyki z wodą królewską (43,8 mg/kg s.m.) w porównaniu do (zawartości całkowitej jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodyk specjacyjnych

(Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 111,1 mg/kg s.m., Brümmera – 87,37 mg/kg s.m., Tessiera – 81,08 mg/kg s.m. i BCR – 64,30 mg/kg s.m.) i tylko wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera przekraczała zawartość dopuszczalną (100 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], ale we frakcjach mobilnych (w tej metodyce) jego udział nie przekracza 1%, natomiast pozostały udział % przypada na frakcje niemobilne (praktycznie niedostępne dla ekosystemu).

### Podsumowanie

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej łągujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali w porównaniu do wody królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu więcej o 2,22% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 8,84% (metoda Tessiera), o 22% (metoda BCR) i o 56,84% (metoda Brümmera),
- Zn więcej o 2,64% (metoda BCR), o 11,36% (metoda Brümmera) i o 29,31% (metoda Tessiera),
- Cd więcej o 106,5% tylko w metodzie Tessiera,
- Ni więcej o 35,46% (metoda BCR), o 49,91% (metoda Tessiera), o 183,4% (metoda Brümmera), o 292,8% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),
- Pb więcej o 7,97% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 27,04% (metoda BCR), o 37,35% (metoda Brümmera) i o 110,6% (metoda Tessiera),
- Cr więcej o 46,81% (metoda BCR), o 85,12% (metoda Tessiera), o 99,48% (metoda Brümmera) i o 153,7% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera).

### Frakcje sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej w poszczególnych metodach badawczych i ich porównanie

Proces ekstrahowania w przedstawionych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat czterofrakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując, uwzględniono podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego.

W połączeniach (tab.71)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Brümmera (9,88%), nieco niższy w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (9,26%), natomiast najniższy w metodzie Tessiera (4,51%) i BCR (3,45%), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

Tabela 71. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu

Tabela 72. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	3,45	F1 + F2	4,51	F1 + F2	9,26	F1 + F2	9,88
F2	10,22	F3	4,92	F3 + F4	80,93	F3+F5+F6	49,32
F3	79,56	F4	76,04	F5	3,89	F4	24,88
F4	6,78	F5	14,53	F6	5,92	F7	15,92

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (80,93%), znacznie niższy w pozostałych metodach: (w sekwencji malejącej: Brümmera 49,32%, BCR 10,22%, Tessiera 4,92%), co daje uszeregowanie: TKF>B>BCR>T,

– organicznych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę BCR (79,56%), nieco niższy metodę Tessiera (76,04%), a zdecydowanie najniższy metodę Brümmera (24,88%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (3,89%), co daje uszeregowanie: BCR>T>B>TKF,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Brümmera (15,92%), nieco niższy metodę Tessiera (14,53%), natomiast najniższy metody: BCR (6,78%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (5,92%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF.

Tabela 73. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	9,61	F1 + F2	7,44	F1 + F2	3,06	F1 + F2	1,64
F2	73,89	F3	60,76	F3 + F4	95,33	F3+F5+F6	37,76
F3	14,39	F4	22,15	F5	0,49	F4	59,13
F4	2,11	F5	9,65	F6	1,11	F7	3,11

W połączeniach (tab.72)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę BCR (9,61%), znacznie niższy metodę Tessiera (7,44%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (3,06%) i metodę Brümmera (1,64%), co daje uszeregowanie: BCR>T>TKF>B,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (95,33%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: metodę BCR 73,89%, Tessiera 60,76% i Brümmera 37,76%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– organicznych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Brümmera (59,13%) ponad dwukrotnie niższy (w porównaniu do powyższej metody) metodę Tessiera (22,15%) i zdecydowanie najniższy BCR (14,39%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0,49%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera (9,65%), znacznie niższy metodę Brümmera (3,11%) natomiast najniższy BCR (2,11%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1,11%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.

Tabela 74. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	27,88	F1 + F2	0	F1 + F2	0	F1 + F2	0
F2	72,12	F3	30,27	F3 + F4	100	F3+F5+F6	100
F3	0	F4	18,16	F5	0	F4	0
F4	0	F5	51,57	F6	0	F7	0

W połączeniach (tab. 74)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę BCR (27,88%), a w pozostałych metodach jest zerowy,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera (po 100%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: BCR 72,12%, Tessiera 30,27%), co daje uszeregowanie: TKF>B>BCR>T,

– organicznych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera (18,16%), a w pozostałych metodach jest zerowy,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera (51,57%), a w pozostałych metodach jest zerowy.

Tabela 75. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	8,47	F1 + F2	4,48	F1 + F2	8,07	F1 + F2	1,31
F2	25,60	F3	17,08	F3 + F4	23,47	F3+F5+F6	29,99
F3	15,96	F4	15,11	F5	0	F4	10,32
F4	49,97	F5	63,34	F6	68,46	F7	58,38

W połączeniach (tab. 75)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę BCR (8,47%), nieco niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (8,07%), a najniższy metodę Tessiera (4,48%) i Brümmera (1,31%), co daje uszeregowanie: BCR>TKF>T>B,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Brümmera (29,99%), nieco niższy metodę

BCR (25,60%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (23,47%), a najniższy Tessiera (17,08%), co daje uszeregowanie: B>BCR>TKF>T,

– organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę BCR (15,96%) i Tessiera (15,11%), zdecydowanie niższy metody: Brümmera (10,32%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0%), co daje uszeregowanie: BCR>T>B>TKF,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (68,46%), nieco niższy metodę Tessiera (63,34%) i Brümmera (58,38%) a najniższy metodę BCR (49,97%), co daje uszeregowanie: TKF>T>B>BCR.

Tabela 76. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0	F1 + F2	0,65	F1 + F2	0	F1 + F2	0
F2	5,67	F3	0,93	F3 + F4	100	F3+F5+F6	7,59
F3	93,07	F4	14,95	F5	0	F4	77,52
F4	1,27	F5	83,47	F6	0	F7	14,89

W połączeniach (tab. 76)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (0,65%), a w pozostałych metodach jest zerowy,

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (100%), znacznie niższy metodę Brümmera (7,59%), BCR (5,67%), a najniższy Tessiera (0,93%), co daje uszeregowanie: TKF>B>BCR>T,

– organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę BCR (93,07%), zdecydowanie niższy Brümmera (77,52%), a najniższy metody: Tessiera (14,95%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0%), co daje uszeregowanie: BCR>B>T>TKF,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (83,47%), znacznie niższy metodę Brümmera (14,89%) natomiast najniższy metody BCR (1,27%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.

W połączeniach (tab. 77)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera (7,10%), znacznie niższy metodę BCR (2,18%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i metodę Brümmera (po 0%), co daje uszeregowanie: T>BCR>TKF>B,

Tabela 77. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w granulacie N39 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	2,18	F1 + F2	7,10	F1 + F2	0	F1 + F2	0
F2	8,12	F3	5,71	F3 + F4	31,61	F3+F5+F6	40,76
F3	45,96	F4	30,96	F5	7,04	F4	2,54
F4	43,74	F5	58,71	F6	61,36	F7	56,70

– związanych z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Brümmera (40,76%), nieco niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (31,61%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: BCR 8,12%, Tessiera 5,71%), co daje uszeregowanie: B>TKF>BCR>T,

– organicznych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę BCR (45,96%), niższy metodę Tessiera (30,96%), a zdecydowanie najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (7,04%) oraz Brümmera (2,54%), co daje uszeregowanie: BCR>T>TKF>B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (61,36%), nieco niższy metodę Tessiera (58,71%) i Brümmera (56,70%), znacznie niższy metodę BCR (43,74%), co daje uszeregowanie: TKF>T>B>BCR.

## Podsumowanie

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny granulatu popiołowo-osadowego N39 w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy procentowy udział (mimo różnicowania między metodami) stanowi Cd (max 27,88%), Zn (max 9,61%), Ni (max 8,47%) w metodzie BCR, Cu (max 9,88%) w metodzie Brümmera, a Cr (max 7,10%) i Pb (max 0,65%) w metodzie Tessiera; Cd>Zn>Ni>(BCR)> Cu(B)>Cr>Pb(T),

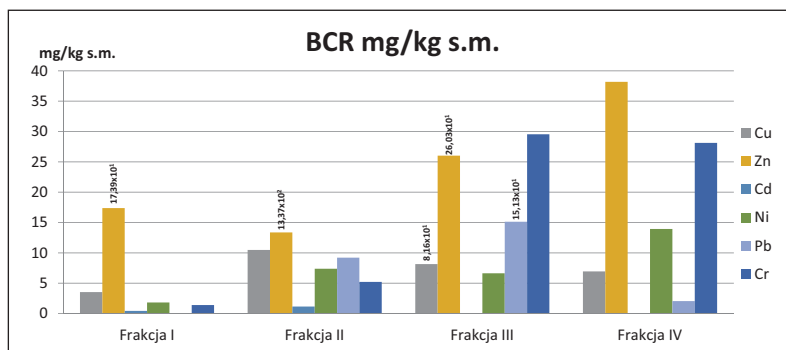
– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy procentowy udział (mimo różnicowania między metodami) stanowi Cd (max 100%), Pb (max 100%), Zn (max 95,33%), Cu (max 80,93%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera Cd>>Pb>Zn>Cu (TKF) natomiast Cd (max 100%), Cr (max 40,76%), Ni (max 29,99%) w metodzie Brümmera Cd>Cr>Ni (B),

– z materią organiczną (F3/F4/F5/F4) dominuje Pb (max 93,07%), Cu (max 79,56%), Cr (max 45,96%), Ni (max 15,96%) w metodzie BCR, Zn (max

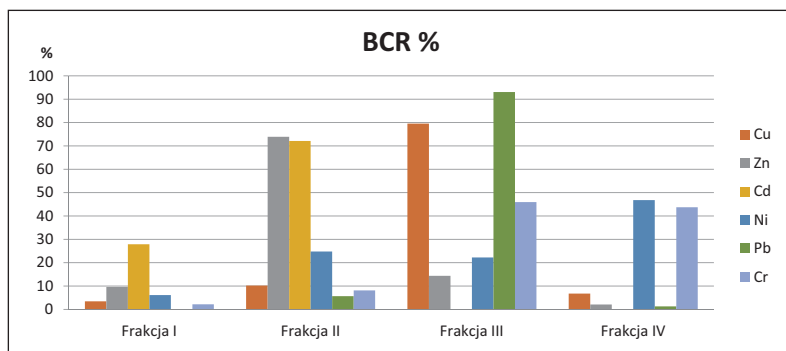


59,13%) w metodzie Brümmera, a Cd (max 18,16%) w metodzie Tessiera Pb>Cu>Cr>Ni (BCR),Zn(B)>Cd(T),

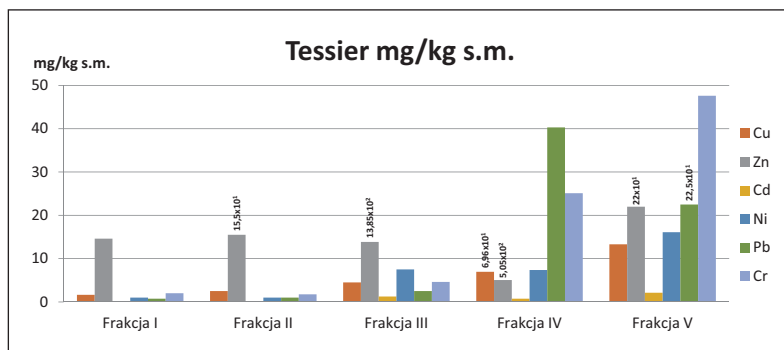
– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy% udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Pb (max 83,47%), Cd (max 51,57%), Zn (max 9,65%) w metodzie Tessiera, Ni (max 68,46%), Cr (max 61,36%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, a Cu (max 15,92%) w metodzie BrümmeraPb>Cd>Zn \*T), Ni>Cr (TKF)Cu (B).



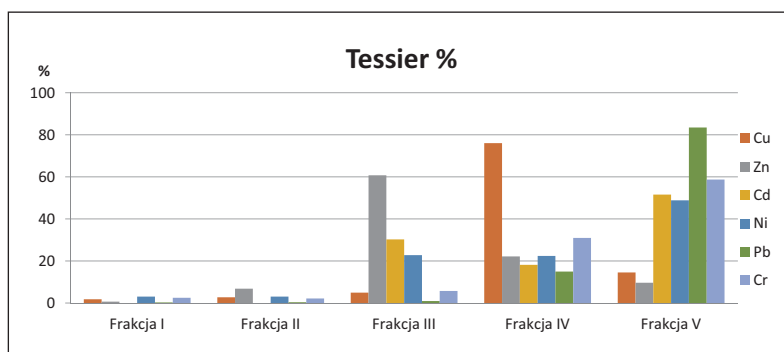
Rys. 57. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39



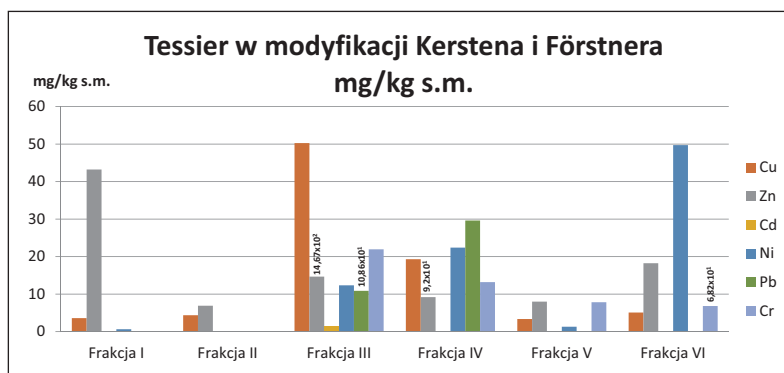
Rys. 58. Udział procentowy wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39



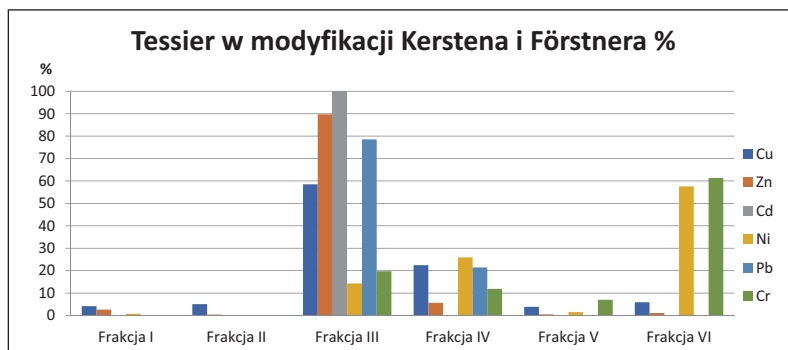
Rys. 59. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39



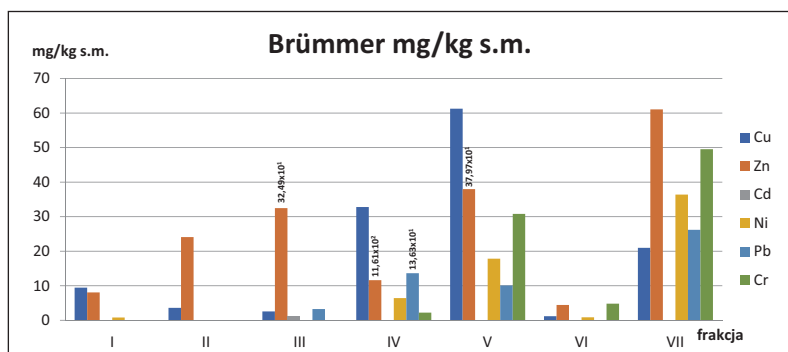
Rys. 60. Udział procentowy wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39



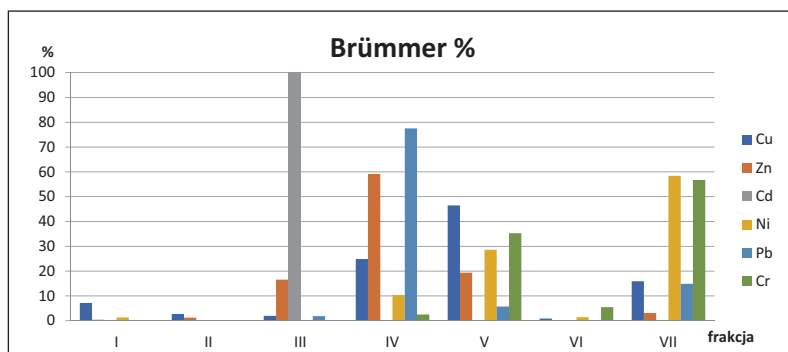
Rys. 61. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39



Rys. 62. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39



Rys. 63. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39



Rys. 64. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39

## **14. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna odpadów mineralno-organicznych wg metod: BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstnera M. Förstnera, Brümmera – granulaty popiołowo-osadowe (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe N43)**

Ilościowy stosunek zawartości poszczególnych składników w granulatach N39–N41 przedstawiono w tabeli 5

### **Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR**

Zawartość całkowita Zn (1618,3 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–IV, była najwyższa, ponad dziesięciokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (150,6 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (95,4 mg/kg s.m.), Cr (48,2 mg/kg s.m.) Ni (31,5 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (1,7 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### **Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki BCR w granulacie N43**

We frakcji I (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono Zn (187,2 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (4,62 mg/kg s.m.), Ni (2,67 mg/kg s.m.), Cr (1,30 mg/kg s.m.), Cd (0,52 mg/kg s.m.) oraz Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Cd>Pb,

We frakcji II (metale związane z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu) także najwięcej oznaczono Zn (1252,6 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (52,13 mg/kg s.m.), Cu (19,31 mg/kg s.m.), Cr (10,06 mg/kg s.m.), Ni (8,07 mg/kg s.m.) oraz Cd (1,17 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd,

We frakcji III (metale związane z materią organiczną oraz siarczkami) również najwięcej oznaczono Zn (155,9 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (94,66 mg/kg s.m.), Cu (66,41 mg/kg s.m.), Cr (15,15 mg/kg s.m.), Ni (5,03 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd,

We frakcji IV (metale związane z pozostałością mineralną) najwięcej (podobnie jak we wszystkich wcześniejszych frakcjach) oznaczono Zn

(22,57 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (21,64 mg/kg s.m.), Ni (15,75 mg/kg s.m.), Cu (5,01 mg/kg s.m.), Pb (3,83 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Ni>Cu>Pb>Cd.

### Podsumowanie

W każdej z czterech frakcji dominuje cynk, najczęściej oznaczono go w powiązaniach z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (1252,6 mg/kg s.m. – frakcja II), kolejno w połączeniach: z węglanami (187,2 mg/kg s.m. – frakcja I), z materią organiczną (155,9 mg/kg s.m. – frakcja III), z pozostałością mineralną (22,57 mg/kg s.m. – frakcja IV).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej BCR w granulacie N43

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki BCR, w połączeniach:

- z węglanami (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (30,77%), znacznie niższy dla Zn (11,57%), Ni (8,47%), Cu (4,85%), Cr (2,70%), a najniższy dla Pb (0%), co daje uszeregowanie: Cd>Zn>Ni>Cu>Cr>Pb,

- z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (77,40%), niższy dla Cd (69,23%), Pb (34,61%), Ni (25,60%), Cr (20,89%), a najniższy dla Cu (20,25%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Pb>Ni>Cr>Cu,

- z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (69,65%), niższy dla Pb (62,85%), Cr (31,46%), Ni (15,96%), Zn (9,64%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Cu>Pb>Cr>Ni>Zn>Cd,

- z krzemianami (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (49,97%), niższy dla Cr (44,94%), Cu (5,25%), Pb (2,54%), Zn (1,39%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Pb>Zn>Cd.

Podsumowując stwierdzić można, że z węglanami (frakcja I) związany był głównie Cd (30,77%), z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II) Zn (77,40%), z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III) Cu (69,65%), a z pozostałością mineralną (frakcja IV) Ni (49,97%).

### Zawartość poszczególnych metali ciężkich we frakcjach I–IV w granulacie N43

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 66,41 mg/kg s.m. – 69,65%), ponad trzykrotnie mniej (w stosunku do frakcji III) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 19,31 mg/kg s.m. – 20,25%), a w najmniejszym stopniu z pozostałością mineralną (frakcja IV – 5,01 mg/kg s.m. – 5,25%) oraz z węglanami (frakcja I – 4,62 mg/kg s.m. – 4,85%), co daje uszeregowanie: III>II>IV>I,

**cynk** głównie związany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1252,6 mg/kg s.m. – 77,40%), ponad sześciokrotnie mniej (w stosunku do frakcji II) z węglanami (frakcja I – 187,2 mg/kg s.m. – 11,57%), a najmniej z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 155,9 mg/kg s.m. – 9,64%) oraz z krzemianami (frakcja IV – 22,57 mg/kg s.m. – 1,39%), co daje uszeregowanie: II>I>III>IV,

**kadm** głównie związany był z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 1,17 mg/kg s.m. – 69,23%), dwukrotnie mniej (w stosunku do frakcji II) z węglanami (frakcja I – 0,52 mg/kg s.m. – 30,77%), a najmniej z materią organiczną i siarczkami oraz z pozostałością mineralną (frakcja III i IV – poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie w kolejności: II>I>III=IV,

**nikiel** głównie związany był z krzemianami (frakcja IV – 15,75 mg/kg s.m. – 49,97%), dwukrotnie mniej (w stosunku do frakcji IV) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 8,07 mg/kg s.m. – 25,60%), a najmniej z materią organiczną i siarczkami (frakcja III – 5,03 mg/kg s.m. – 15,96%) oraz z węglanami (frakcja I – 2,67 mg/kg s.m. – 8,47%), co daje uszeregowanie: IV>II>III>I,

**olów** głównie związany był z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 94,66 mg/kg s.m. – 62,85%), dwukrotnie mniej (w stosunku do frakcji III) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 52,13 mg/kg s.m. – 34,61%), a najmniej z krzemianami (frakcja IV – 3,83 mg/kg s.m. – 2,54%) oraz z węglanami (frakcja I – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: III>II>IV>I,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja IV – 21,64 mg/kg s.m. – 44,94%), znacznie mniej (w stosunku do frakcji IV) z materią organiczną oraz siarczkami (frakcja III – 15,15 mg/kg s.m. – 31,46%) z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II – 10,06 mg/kg s.m. – 20,89%), z węglanami (frakcja I – 1,3 mg/kg s.m. – 2,70%), co daje uszeregowanie: IV>III>II>I.

### Podsumowanie

W największej ilości Zn (1252,6 mg/kg s.m. – 77,40%) i Cd (1,17 mg/kg s.m. – 69,23%) związane były z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (we frakcji II), Cu (66,41 mg/kg s.m. – 69,65%) i Pb (94,66 mg/kg s.m. – 62,85%) z materią organiczną i siarczkami (we frakcji III), Ni (15,75 mg/kg s.m. – 49,97%) i Cr (21,64 mg/kg s.m. – 44,94%) z pozostałością mineralną (we frakcji IV).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera

Zawartość całkowita Zn (2155,9 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I–V, była najwyższa, ośmiokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Pb (265,9 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (95,43 mg/kg s.m.), Cr (82,45 mg/kg s.m.), Ni (44,68 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (3,3 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### **Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w granulacie N43**

We frakcji I (metale wymienne) dominuje Zn (6,88 mg/kg s.m.) pozostałe metale oznaczono w znacznie mniejszych ilościach (Cr – 2,50 mg/kg s.m., Cu – 2,25 mg/kg s.m., Ni – 1 mg/kg s.m., Pb – 0,75 mg/kg s.m., Cd – poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Cu>Ni>Pb>Cd,

We frakcji II (metale związane z węglanami) także dominuje Zn (140,0 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 3 mg/kg s.m. (Cu – 2,88 mg/kg s.m., Cr – 1,75 mg/kg s.m., Ni – 1 mg/kg s.m., Pb – 0,88 mg/kg s.m., Cd – 0 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Cr>Ni>Pb>Cd,

We frakcji III (metale związane z tlenkami żelaza i manganu) dominuje (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) Zn (1365 mg/kg s.m.), zawartość pozostałych metali nie przekracza 8 mg/kg s.m. (Ni – 7,63 mg/kg s.m., Cu – 5 mg/kg s.m., Cr – 3 mg/kg s.m., Pb – 2,25 mg/kg s.m., Cd – 1,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Ni>Cu>Cr>Pb>Cd,

We frakcji IV (metale związane z materią organiczną) również dominuje Zn (419 mg/kg s.m.), znacznie mniej oznaczono Cu (64,4 mg/kg s.m.), Pb (42 mg/kg s.m.), Cr (20,6 mg/kg s.m.), Ni (6,75 mg/kg s.m.), Cd (0,05 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd,

We frakcji V (metale związane z pozostałością mineralną) dominuje Zn (227 mg/kg s.m.) i Pb (220 mg/kg s.m.), ponad czterokrotnie mniej (w porównaniu do Zn) oznaczono Cr (54,6 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Ni (28,3 mg/kg s.m.), Cu (20,9 mg/kg s.m.) i Cd (1,75 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cr>Ni>Cu>Cd.

### **Podsumowanie**

W każdej z pięciu frakcji dominuje cynk, a największa jego ilość związana była z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1365 mg/kg s.m.), z materią organiczną (frakcja IV – 419 mg/kg s.m.), z krzemianami (frakcja V – 227 mg/kg s.m.), z węglanami (frakcja II – 140 mg/kg s.m.) i wymiennie (frakcja I – 6,88 mg/kg s.m.).

### **Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w granulacie N43**

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera, w połączeniach/frakcjach:

– wymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (3,03%), nieco niższy dla Cu (2,36%) Ni (2,24%). Udział pozostałych metali nie przekracza 0,5% (Zn – 0,32%, Pb – 0,28%, Cd – 0%), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Ni>Zn>Pb>Cd,

– z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (6,49%), znacznie niższy dla Cu (3,02%), Ni (2,24%), Cr (2,12%), Pb (0,33%), Cd (0%), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd,



– z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Zn (63,22%), znacznie niższy dla: Cd (45,45%), Ni (17,08%), udział pozostałych metali nie przekracza 6% (Cu – 5,24%, Cr – 3,64% i Pb – 0,85%), co daje uszeregowanie: Zn>Cd>Ni>Cu>Cr>Pb. Procent powiązania oznaczanych metali we frakcji III jest znacznie wyższy niż we frakcjach wcześniejszych,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (67,48%). Udział pozostałych metali jest znacznie niższy (Cr – 24,98%, Zn – 19,44%, Pb – 15,80%, Ni – 15,11% i Cd – 1,52%), co daje uszeregowanie: Cu>Cr>Zn>Pb>Ni>Cd,

– z krzemianami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (82,74%), następnie w sekwencji malejącej: Cr (66,22%), Ni (63,34%), Cd (53,03%), Cu (21,9%) i Zn (10,53%), co daje uszeregowanie: Pb>Cr>Ni>Cd>Cu>Zn.

Podsumowując stwierdzić można, że wymiennie (frakcja I) związany był głównie Cr (3,03%), z węglanami (frakcja II – 6,49%) oraz z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 63,22%) Zn, z materią organiczną (frakcja IV – 67,48%) Cu, natomiast z pozostałością mineralną (frakcja V – 82,74%) Pb.

### **Zawartość poszczególnych metali ciężkich w połączeniach/frakcjach w granulacie N43**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z materią organiczną (frakcja IV – 64,4 mg/kg s.m. – 67,48%), w znacznie mniejszej ilości z krzemianami (frakcja V – 20,9 mg/kg s.m. – 21,9%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekraczała 5 mg/kg s.m. (III – 5 mg/kg s.m. – 5,24%, II – 2,88 mg/kg s.m. – 3,02% i I – 2,25 mg/kg s.m. – 2,36%), co daje uszeregowanie: IV>V>III>II>I,

**cynk** głównie związany był z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1363 mg/kg s.m. – 63,22%), w znacznie mniejszej ilości z: materią organiczną (frakcja IV – 419 mg/kg s.m. – 19,44%), krzemianami (frakcja V – 227 mg/kg s.m. – 10,53%), węglanami (frakcja II – 140 mg/kg s.m. – 6,49%), wymiennie (frakcja I – 6,88 mg/kg s.m. – 0,32%), co daje uszeregowanie: III>IV>V>II>I,

**kadm** głównie związany był z krzemianami (frakcja V – 1,75 mg/kg s.m. – 53,03%), następnie w sekwencji malejącej: z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1,5 mg/kg s.m. – 45,45%), z materią organiczną (frakcja IV – 0,05 mg/kg s.m. – 1,52%), w połączeniach najbardziej dostępnych dla ekosystemu (I i II – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>I=II,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 28,3 mg/kg s.m. – 63,34%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami żelaza

i manganu (frakcja III – 7,63 mg/kg s.m. – 17,08%), z materią organiczną (frakcja IV – 6,75 mg/kg s.m. – 15,11%), w połączeniach łatwo dostępnych dla środowiska (I i II – po 1 mg/kg s.m. – 2,24%), co daje uszeregowanie: V>III>IV>I=II,

**olów** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 220 mg/kg s.m. – 82,74%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 42 mg/kg s.m. – 15,8%), zawartość tego pierwiastka w pozostałych połączeniach nie przekracza 2,3 mg/kg s.m. (III – 2,25 mg/kg s.m. – 0,85%, II – 0,88 mg/kg s.m. – 0,33%, I – 0,75 mg/kg s.m. – 0,28%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>II>I,

**chrom** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja V – 54,6 mg/kg s.m. – 66,22%), w znacznie mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 20,6 mg/kg s.m. – 24,98%), a zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 3 mg/kg s.m. (w sekwencji malejącej frakcja: III – 3 mg/kg s.m. – 3,64%, I – 2,5 mg/kg s.m. – 3,03%, II – 1,75 mg/kg s.m. – 2,12%), co daje uszeregowanie: V>IV>III>I>II.

### Podsumowanie

Cztery (Cd, Ni, Pb, Cr) spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w największej ilości związane były z krzemianami (frakcja V: Cd – 1,75 mg/kg s.m. – 53,03%, Ni – 28,3 mg/kg s.m. – 63,34%, Pb – 220 mg/kg s.m. – 82,74%, Cr – 54,6 mg/kg s.m. – 66,22%), Cu z materią organiczną (frakcja IV – 64,4 mg/kg s.m. – 67,48%), a Zn z tlenkami żelaza i manganu (frakcja III – 1363 mg/kg s.m. – 63,22%).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w granulacie N43

Zawartość całkowita Zn (2201,3 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I – VI, była najwyższa, ponad dziesięciokrotnie mniej (w stosunku do Zn) oznaczono Cr (206,8 mg/kg s.m.), Pb (200,2 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (99,01 mg/kg s.m.), Ni (46,86 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (1,29 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Cr>Pb>Cu>Ni>Cd.

### Zawartość metali w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w granulacie N43

We frakcji I (metale wymienne) najwięcej oznaczono Zn (84,28 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (18,93 mg/kg s.m.), Ni (2,29 mg/kg s.m.), Cr (0,76 mg/kg s.m.), Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cr>Cd=Pb.

We frakcji II (metale związane z węglanami) najwięcej oznaczono także Zn (7,31 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cu (6,62 mg/kg s.m.), Ni (1,49 mg/kg s.m.), Cd, Pb i Cr (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Zn>Cu>Ni>Cd=Pb=Cr.

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najczęściej oznaczono także Zn (1913,4 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Pb (174,8 mg/kg s.m.), Cu (40,0 mg/kg s.m.), Cr (19,80 mg/kg s.m.), Ni (8,52 mg/kg s.m.), Cd (1,29 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Cr > Ni > Cd$ .

We frakcji IV (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najczęściej oznaczono (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) również Zn (168,3 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Cr (89,11 mg/kg s.m.), Cu (27,82 mg/kg s.m.), Pb (25,35 mg/kg s.m.), Ni (2,48 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > Cd$ .

We frakcji V (metale związane z materią organiczną i siarczkami) najczęściej oznaczono Cr (46,54 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (9,70 mg/kg s.m.), Cu (1,68 mg/kg s.m.), Cd, Ni, Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Cr > Zn > Cu > Cd = Ni = Pb$ .

We frakcji VI (metale związane z krzemianami) najczęściej oznaczono Cr (50,59 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Ni (32,08 mg/kg s.m.), Zn (18,32 mg/kg s.m.), Cu (3,96 mg/kg s.m.), Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Cr > Ni > Zn > Cu > Cd = Pb$ .

### Podsumowanie

Spośród wszystkich oznaczonych mikroelementów we frakcjach I – IV dominuje Zn (we frakcji: I – 84,28 mg/kg s.m., II – 7,314 mg/kg s.m., III – 1913,4 mg/kg s.m., IV – 168,3 mg/kg s.m.) natomiast we frakcji V i VI Cr (kolejno: V – 46,54 mg/kg s.m., VI – 50,59 mg/kg s.m.).

### Procentowy udział metali w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w granulacie N43

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, w połączeniach:

- wymiennych (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (19,12%), niższy dla Ni (4,89%), Zn (3,83%), Cr (0,37%), Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie:  $Cu > Ni > Zn > Cr > Cd = Pb$ ,

- z węglanami (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (6,69%), niższy dla Ni (3,18%), Zn (0,33%), Cd, Pb i Cr (0%), co daje uszeregowanie:  $Cu > Ni > Zn > Cd = Pb = Cr$ ,

- z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (100%), niższy dla Pb (87,33%), Zn (86,92%), Cu (40,40%), Ni (18,18%), Cr (9,57%), co daje uszeregowanie:  $Cd > Pb > Zn > Cu > Ni > Cr$ ,

- z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (43,09%), niższy dla Cu (28,10%), Pb (12,67%), Zn (7,65%), Ni (5,29%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie:  $Cr > Cu > Pb > Zn > Ni > Cd$ ,

– z materią organiczną i siarczkami (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (22,50%), niższy dla Cu (1,70%), Zn (0,44%), a najniższy dla Cd, Ni, Pb (0%), co daje uszeregowanie: Cr>Cu>Zn>Cd=Ni=Pb,

– z pozostałością mineralną (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (68,46%), niższy dla Cr (24,46%), Cu (4,0%), Zn (0,83%), a najniższy dla Cd i Pb (0%), co daje uszeregowanie: Ni>Cr>Cu>Zn>Cd= Pb.

**Podsumowując** stwierdzić można, że we frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska (I – wymiennej, II – węglanowej) w granulacie N43 najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (kolejno: 19,12% i 6,69%) we frakcjach trudniej dostępnych dla Cd (100% – powiązanie z tlenkami manganu – frakcja III), Cr (43,09% z amfoterycznymi tlenkami żelaza – frakcja IV i z materią organiczną i siarczkami – frakcja V – 22,50%) oraz Ni (68,46% z krzemianami we frakcji VI), co oznacza że cztery spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w granulacie N43 w najwyższym odsetku związana była z tlenkami manganu (we frakcji III: Cd – 100%, Pb – 87,33%, Zn – 86,92%, Cu – 40,40%), a kolejne z amorficznymi tlenkami żelaza (we frakcji IV – Cr – 43,09%) i z pozostałością mineralną (we frakcji VI – Ni – 68,47%).

### **Zawartość poszczególnych metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera w granulacie N43**

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z tlenkami manganu (frakcja III – 40,0 mg/kg s.m. – 40,40%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 27,82 mg/kg s.m. – 28,10%), wymiennie (frakcja I – 18,93 mg/kg s.m. – 19,12%), z węglanami (frakcja II – 6,62 mg/kg s.m. – 6,69%), z krzemianami (frakcja VI – 3,96 mg/kg s.m. – 4%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 1,68 mg/kg s.m. – 1,70%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>II>VI>V,

**cynek** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 1913,4 mg/kg s.m. – 86,92%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 168,3 mg/kg s.m. – 7,65%), wymiennie (frakcja I – 84,28 mg/kg s.m. – 3,83%), z krzemianami (frakcja VI – 18,32 mg/kg s.m. – 0,83%), z materią organiczną i siarczkami (frakcja V – 9,70 mg/kg s.m. – 0,44%), z węglanami (frakcja II – 7,31 mg/kg s.m. – 0,33%), co daje uszeregowanie: III>IV>I>VI>V>II,

**kadm** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 1,29 mg/kg s.m. – 100%). W pozostałych frakcjach (I, II, IV, V, VI) zawartość Cd była poniżej granicy oznaczalności metody (0%), co daje uszeregowanie: III>I=II=IV=V=VI,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VI – 32,08 mg/kg s.m. – 68,46%), w znacznie mniejszej ilości wiąza go: tlenki manganu (frakcja III – 8,52 mg/kg s.m. – 18,18%), amorficzne tlenki żelaza

(frakcja IV – 2,48 mg/kg s.m. – 5,29%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 3 mg/kg s.m. (frakcja I – najłatwiej dostępna dla ekosystemu – 2,29 mg/kg s.m. – 4,89%, II – w powiązaniu z węglanami – 1,49 mg/kg s.m. – 3,18%, V – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: VI>III>IV>I>II>V,

**olów** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 174,8 mg/kg s.m. – 87,33%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 25,35 mg/kg s.m. – 12,68%), w pozostałych frakcjach jego zawartość jest znikoma (I, II, V, VI – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: III>IV>I=II=V=VI,

**chrom** głównie związany był z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV – 89,11 mg/kg s.m. – 43,09%), w znacznie mniejszej ilości wiąza go: krzemiany (frakcja VI – 50,59 mg/kg s.m. – 24,46%), materia organiczna i siarczki (frakcja V – 46,54 mg/kg s.m. – 22,50%), tlenki manganu (frakcja III – 19,80 mg/kg s.m. – 9,57%), najsłabiej związany jest z frakcją I (0,76 mg/kg s.m. – 0,37%) i II (poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: IV>VI>V>III>I>II.

### Podsumowanie

W granulacie N43 cztery (Cu, Zn, Cd, Pb) spośród sześciu oznaczanych mikroelementów w największej ilości wiązane były z tlenkami manganu (we frakcji III: Cu – 40,0 mg/kg s.m. – 40,40%, Zn – 1913,4 mg/kg s.m. – 86,92%, Cd – 1,29 mg/kg s.m. – 100%, Pb – 174,8 mg/kg s.m. – 87,33%), Cr z amorficznymi tlenkami żelaza (we frakcji IV – 89,11 mg/kg s.m. – 43,09%), a Ni z krzemianami (we frakcji – 32,08 mg/kg s.m. – 68,46%), tj. w największej ilości kadm, miedź, cynk i ołów związane były z tlenkami manganu (frakcja III), Cr z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja IV), a Ni krzemianami (frakcja VII).

### Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera w granulacie N43

Zawartość całkowita Zn (1673,3 mg/kg s.m.) jako suma ładunków frakcji I – VII, była najwyższa, ponad dziesięciokrotnie niższa (w stosunku do Zn) dla Pb (158,2 mg/kg s.m.), a znacznie niższa dla Cu (118,6 mg/kg s.m.), Cr (60,82 mg/kg s.m.), Ni (57,29 mg/kg s.m.), Cd (0,7 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd.

### Zawartość metali ciężkich w połączeniach/frakcjach – sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg metodyki Brümmera w granulacie N43

We frakcji I (łatwo rozpuszczalne sole metali) najwięcej oznaczono Cu (9,93 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej Zn (8,93 mg/kg s.m.), Ni (1,76 mg/kg s.m.), Pb, Cr i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie: Cu>Zn>Ni>Pb=Cr=Cd.

We frakcji II (metale wymienne) najwięcej oznaczono Zn (18,99 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Cu (2,94 mg/kg s.m.), Ni (0,63 mg/kg

s.m.), Pb, Cr i Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Ni > Pb = Cr = Cd$ .

We frakcji III (metale związane z tlenkami manganu) najwięcej także oznaczono Zn (323,2 mg/kg s.m.), następnie w sekwencji malejącej: Cu (3,06 mg/kg s.m.), Pb (2,86 mg/kg s.m.), Ni (1,25 mg/kg s.m.), Cd (0,7 mg/kg s.m.) oraz Cr (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Pb > Ni > Cd > Cr$ .

We frakcji IV (metale związane z frakcją organiczną) najwięcej również oznaczono Zn (1095,8 mg/kg s.m.) znacznie mniej Pb (116,1 mg/kg s.m.), Cu (36,33 mg/kg s.m.), a najmniej Ni (5,17 mg/kg s.m.), Cr (3,29 mg/kg s.m.) oraz Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Pb > Cu > Ni > Cr > Cd$ .

We frakcji V (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza) najwięcej (podobnie jak we frakcjach wcześniejszych) oznaczono Zn (137,7 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (25,45 mg/kg s.m.), Cr (14,32 mg/kg s.m.), Ni (8,78 mg/kg s.m.), Pb (4,72 mg/kg s.m.), Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd$ .

We frakcji VI (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza) najwięcej także oznaczono Zn (4,16 mg/kg s.m.), nieco mniej Cr (4,09 mg/kg s.m.), znacznie mniej Ni (2,74 mg/kg s.m.), Cu, Cd i Pb (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cr > Ni > Cu = Cd = Pb$ .

We frakcji VII (pozostałość związana z krzemianami) najwięcej ponownie oznaczono Zn (84,56 mg/kg s.m.), znacznie mniej Cu (40,92 mg/kg s.m.), Cr (39,12 mg/kg s.m.), Ni (36,96 mg/kg s.m.), Pb (34,49 mg/kg s.m.), a najmniej Cd (poniżej granicy oznaczalności metody), co daje uszeregowanie:  $Zn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd$ .

## Podsumowanie

Ilościowo spośród wszystkich oznaczanych metali ciężkich wg metodyki Brümmera dominuje Zn, najwięcej oznaczono go we frakcjach od II do VII (w powiązaniach z metalami wymiennymi – frakcja II – 18,99 mg/kg s.m., z tlenkami manganu – frakcja III – 323,2 mg/kg s.m., z materią organiczną – frakcja IV – 1095,8 mg/kg s.m., z amorficznymi tlenkami żelaza – frakcja V – 137,7 mg/kg s.m., z krystalicznymi tlenkami żelaza – frakcja VI – 4,16 mg/kg s.m., z krzemianami – frakcja VII – 84,56 mg/kg s.m.). We frakcji I (sole łatwo rozpuszczalne) najwięcej oznaczono Cu (9,93 mg/kg s.m.).

## Procentowy udział metali ciężkich w połączeniach/frakcjach wg sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Brümmera w granulacie N43

Analizując udział procentowy oznaczanych metali wg metodyki Brümmera, w połączeniach:

– z łatwo rozpuszczalnymi solami metali (frakcja I) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (8,37%), znacznie niższy dla Ni (3,07%), Zn (0,53%), Cd, Pb i Cr (0%), co daje uszeregowanie:  $Cu > Ni > Zn > Cd = Pb = Cr$ ,



– wymiennych (frakcja II) najwyższy udział procentowy przypada dla Cu (2,48%), znacznie niższy dla Zn (1,13%) oraz Ni (1,10%), Cd, Pb i Cr (0%), co daje uszeregowanie:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cd} = \text{Pb} = \text{Cr}$ ,

– z tlenkami manganu (frakcja III) najwyższy udział procentowy przypada dla Cd (100%), znacznie niższy dla Zn (19,31%), Cu (2,58%), Ni (2,18%), Pb (1,81%), Cr (0%), co daje uszeregowanie:  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr}$ ,

– z materią organiczną (frakcja IV) najwyższy udział procentowy przypada dla Pb (73,40%), znacznie niższy dla Zn (65,49%), Cu (30,62%), Ni (9,02%), Cr (5,41%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie:  $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd}$ ,

– z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (23,54%), niższy dla Cu (21,45%), Ni (15,33%), Zn (8,23%), Pb (2,98%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie:  $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{Cd}$ ,

– z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) najwyższy udział procentowy przypada dla Cr (6,72%), znacznie niższy dla Ni (4,78%), Zn (0,25%), a najniższy dla Cu, Cd, Pb (0%), co daje uszeregowanie:  $\text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} = \text{Cd} = \text{Pb}$ ,

– z pozostałością mineralną (frakcja VII) najwyższy udział procentowy przypada dla Ni (64,51%) i Cr (64,32%) znacznie niższy dla Cu (34,49%), Pb (21,81%), Zn (5,05%), a najniższy dla Cd (0%), co daje uszeregowanie:  $\text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ .

## Podsumowanie

Podsumowując stwierdzić można, że we frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska w granulacie N43 (I – 8,37% i II – 2,48%) najwyższy udział procentowy obliczono dla Cu, we frakcjach trudniej dostępnych dla Cd (100% – frakcja III – z tlenkami manganu), Pb (73,40% – frakcja IV – z materią organiczną), Cr (23,54% – frakcja V – z amorficznymi tlenkami żelaza oraz 6,72% – frakcja VI – z krystalicznymi tlenkami żelaza) oraz Ni (64,51% – frakcja VII – z krzemianami).

## Zawartość poszczególnych metali ciężkich w połączeniach/frakcjach w granulacie N43

Analizując powiązania oznaczanych metali, zauważyć można, że:

**miedź** głównie związana była z krzemianami (frakcja VII – 40,92 mg/kg s.m. – 34,49%), w nieco mniejszej ilości z materią organiczną (frakcja IV – 36,33 mg/kg s.m. – 30,62%) oraz z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 25,45 mg/kg s.m. – 21,45%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 10 mg/kg s.m. (we frakcji I najłatwiej dostępnej dla środowiska 9,93 mg/kg s.m. – 8,37%, III – z tlenkami manganu – 3,06 mg/kg s.m. – 2,58%, II – specyficznie zaadsorbowanej – 2,94 mg/kg s.m. – 2,48%, VI – z krystalicznymi tlenkami żelaza – poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie:  $\text{VII} > \text{IV} > \text{V} > \text{I} > \text{III} > \text{II} > \text{VI}$ ,



**cynk** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 1095,8 mg/kg s.m. – 65,49%), w znacznie mniejszej ilości z tlenkami manganu (frakcja III – 323,2 mg/kg s.m. – 19,31%), z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 137,7 mg/kg s.m. – 8,23%), z krzemianami (frakcja VII 84,56 mg/kg s.m. – 5,05%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 19 mg/kg s.m. (we frakcji: II – specyficznie zaadsorbowanej – 18,99 mg/kg s.m. – 1,13%, I – wymiennej – 8,93 mg/kg s.m. – 0,53%, VI – z krystalicznymi tlenkami żelaza – 4,16 mg/kg s.m. – 0,25%), co daje uszeregowanie: IV>III>V>VII>II>I>VI,

**kadm** głównie związany był z tlenkami manganu (frakcja III – 0,7 mg/kg s.m. – 100%), w pozostałych frakcjach kadm oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: III>I=II=IV=V=VI=VII,

**nikiel** głównie związany był z pozostałością mineralną (frakcja VII – 36,96 mg/kg s.m. – 64,51%), w znacznie mniejszej ilości wiąza go amorficzne tlenkami żelaza (frakcja V – 8,78 mg/kg s.m. – 15,33%), materia organiczna (frakcja IV – 5,17 mg/kg s.m. – 9,02%), krystaliczne tlenki żelaza (frakcja VI – 2,74 mg/kg s.m. – 4,78%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 2 mg/kg s.m. (we frakcji I – najłatwiej dostępnej dla ekosystemu – 1,76 mg/kg s.m. – 3,07%, III – z tlenkami manganu – 1,25 mg/kg s.m. – 2,18%, II – specyficznie zaadsorbowanej – 0,63 mg/kg s.m. – 1,10%), co daje uszeregowanie: VII>V>IV>VI>I>III>II,

**ołów** głównie związany był z materią organiczną (frakcja IV – 116,1 mg/kg s.m. – 73,40%), w znacznie mniejszej ilości wiąza go krzemiany (frakcja VII – 34,49 mg/kg s.m. – 21,81%). Zawartość tego pierwiastka w pozostałych frakcjach nie przekracza 5 mg/kg s.m. (we frakcjach V – z amorficznymi tlenkami żelaza – 4,72 mg/kg s.m. – 2,98%, III – z tlenkami manganu – 2,86 mg/kg s.m. – 1,81%, we frakcjach I, II, VI oznaczono ołów poniżej granicy oznaczalności metody – 0%), co daje uszeregowanie: IV>VII>V>III>I=II=VI,

**chrom** głównie związany był z krzemianami (frakcja VII – 39,12 mg/kg s.m. – 64,32%), w znacznie mniejszej ilości z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V – 14,32 mg/kg s.m. – 23,54%), z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI – 4,09 mg/kg s.m. – 6,72%), z materią organiczną (frakcja IV – 3,29 mg/kg s.m. – 5,41%), natomiast we frakcjach I, II i III oznaczono go poniżej granicy oznaczalności metody (0%), co daje uszeregowanie: VII>V>VI>IV>I=II=III.

## Podsumowanie

Spośród sześciu oznaczanych metali ciężkich Cu (40,92 mg/kg s.m. – 34,49%), Ni (36,96 mg/kg s.m. – 64,51%) i Cr (39,12 mg/kg s.m. – 64,32%) w największej ilości związane były z krzemianami (we frakcji VII), Zn (1095,8 mg/kg s.m. – 65,49%) i Pb (116,1 mg/kg s.m. – 73,40%) z materią organiczną (we frakcji IV), a Cd z tlenkami manganu (we frakcji III – 0,7 mg/kg s.m. – 100%).

## Porównanie zawartości metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w analizowanych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej

Tabela 78. Całkowita zawartość metali ciężkich jako suma ładunków frakcji w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera – granulat N43 [mg/kg s.m.]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)
Cu	95,40	95,43	99,01	118,6
Zn	1618,3	2155,9	2201,3	1673,3
Cd	1,7	3,3	1,29	0,7
Ni	31,5	44,68	46,86	57,29
Pb	150,6	265,9	200,2	158,2
Cr	48,2	82,45	206,8	60,82

Najwyższą zawartość (tab.78)

**miedzi** oznaczono w metodzie Brümmera (118,6 mg/kg s.m.), nieco niższą w pozostałych metodach: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (99,01 mg/kg s.m.), BCR (95,40 mg/kg s.m.) i Tessiera (95,43 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>TKF>BCR>T,

**cynku** oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (2201,3 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie: Tessiera (2155,9 mg/kg s.m.) i Brümmera (1673,3mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (1618,3 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: TKF>T>B>BCR,

**kadm** oznaczono w metodzie Tessiera (3,3 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie BCR (1,7 mg/kg s.m.) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1,29 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie Brümmera (0,7 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>BCR>TKF>B,

**niklu** oznaczono w metodzie Brümmera (57,29 mg/kg s.m.), nieco niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (46,86 mg/kg s.m.) i Tessiera (44,68 mg/kg s.m.), a najniższą w metodzie BCR (31,5 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: B>TKF>T>BCR,

**ołowiu** oznaczono w metodzie Tessiera (265,9 mg/kg s.m.), znacznie niższą w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (200,2 mg/kg s.m.), Brümmera (158,2 mg/kg s.m.) oraz BCR (150,6 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: T>TKF>B>BCR,

**chromu** oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (206,8 mg/kg s.m.), 2,5-krotnie niższą w metodzie Tessiera (82,45 mg/kg s.m.) i Brümmera (60,8 mg/kg s.m.), a 4 krotnie niższą w metodzie BCR (48,2 mg/kg s.m.), co daje uszeregowanie: TKF>T>B>BCR.

### Podsumowanie:

Najwyższą całkowitą zawartość w granulatach popiołowo-osadowych N43 Zn, Cr (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Cd i Pb w metodzie Tessiera, natomiast Cu i Ni w metodzie Brümmera.

**Porównanie zawartości całkowitej metali ciężkich (traktowanej jako suma ładunków frakcji) metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg metodyki z wodą królewską**

Z zestawionego w tabeli 79 porównania uzyskanych danych wynika, że najniższą zawartość:

**miedzi** uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (92,2 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodok specjacyjnych. Uszeregowanie  $B > TKF > T = BCR$ ; tj. (BCR – 95,40 mg/kg s.m., Tessiera – 95,43 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 99,01 mg/kg s.m., Brümmera – 118,6 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości miedzi,

**cynku** uzyskano prowadząc oznaczenie według metody z wodą królewską (1667 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji). Uszeregowanie  $TKF > T > BCR = H_2O$ , tj. wg metody Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (2201,3 mg/kg s.m.), Tessiera (2155,9 mg/kg s.m.), Brümmera (1673,3 mg/kg s.m.), natomiast nieco wyższą w porównaniu do metody BCR (1618,3 mg/kg s.m.). Rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765] nie określa poziomu dopuszczalnej zawartości cynku,

**kadm** uzyskano wg metody Brümmera. Uszeregowanie  $T > H_2O > BCR > TKF > B$ ; tj. metody wg Tessiera (3,3 mg/kg s.m.), z wodą królewską (2,4 mg/kg s.m.) (BCR – 1,7 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 1,29 mg/kg s.m., Brümmera – 0,7 mg/kg s.m.). Ilości uzyskiwane w każdej z metodok nie przekraczały zawartości dopuszczalnej (5 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765],

**niklu** uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (25,70 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) pozostałych. Uszeregowanie  $B > TKF > T > BCR > H_2O$ , (tj. wg Brümmera – 57,29 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 46,86 mg/kg s.m., Tessiera – 44,68 mg/kg s.m., BCR – 31,5 mg/kg s.m.). Oznaczone wartości Ni, w żadnej z metodok, nie przekraczały zawarto-

Tabela 79. Całkowita zawartość metali ciężkich [mg/kg s.m.], jako suma ładunków frakcji wg metody BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera oraz wg metody z wodą królewską oraz nadwyżki % w granulacie popiołowo-osadowym (N43) w porównaniu z wartościami dopuszczalnymi wg Rozporządzenia w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]

Metal	Metoda BCR (suma ładunków frakcji I–IV)	Metoda Tessiera (suma ładunków frakcji I–V)	Metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (suma ładunków frakcji I–VI)	Metoda Brümmera (suma ładunków frakcji I–VII)	Metodyka z wodą królewską [mg/kg s.m.]	* Zawartość dopuszczalna wg Rozp. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z późniejszymi zmianami [mg/kg s.m.]
Cu	95,40 (3,47%)	95,43 (3,51%)	99,01 (7,39%)	118,6 (28,64%)	92,20	–
Zn	1618,3	2155,9 (29,33%)	2201,3 (32,06%)	1673,3 (0,38%)	1667	–
Cd	1,70	3,30 (37,50%)	1,29	0,70	2,40	5
Ni	31,50 (22,57%)	44,68 (73,86%)	46,86 (82,34%)	57,29 (22,92%)	25,70	60
Pb	150,6 (1,08%)	265,9 (72,42%)	200,2 (34,37%)	158,2 (6,18%)	149,0	140
Cr	48,20	82,45 (32,14%)	206,8 (31,41%)	60,82	62,40	100

\* (Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765) – podkreślono zawartości wyższe

( ) w nawiasach podano procentową nadwyżkę w stosunku do aktualnie obowiązującej metodyki z wodą królewską

ści dopuszczalnej (60 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765],

**ołowiu** uzyskano prowadząc oznaczenie według metodyki z wodą królewską (149 mg/kg s.m.) w porównaniu do zawartości całkowitej (jako suma ładunków frakcji) wszystkich metodyk. Uszeregowanie T>TKF>B>BCR>H<sub>2</sub>O (tj. wg Tessiera – 265,9 mg/kg s.m., Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – 200,2 mg/kg s.m., Brümmers – 158,2 mg/kg s.m., BCR – 150,6 mg/kg s.m.), oznaczone wartości Pb nie przekraczały zawartości dopuszczalnej (140 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765]. Biorąc pod uwagę wyniki powyższych analiz procentowy udział ołowiu we frakcjach najbardziej dostępnych dla środowiska nie przekracza 2%,

**chromu** uzyskano prowadząc oznaczenie wg metody BCR (48,2 mg/kg s.m.). Uszeregowanie TKF>T>H<sub>2</sub>O>B>BCR; tj. wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (206,8 mg/kg s.m.), Tessiera (82,45 mg/kg s.m.), wg metodyki z wodą królewską (62,4 mg/kg s.m.), Brümmers (60,82 mg/kg s.m.). Tylko zawartość Cr oznaczona wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera przekraczała zawartość dopuszczalną (100 mg/kg s.m.) wg Rozporządzenia w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [Dz. U. 2008 Nr 119 poz. 765], natomiast we frakcjach mobilnych (w tej metodyce) udział Cr nie przekracza 1%. Wg obecnie obowiązujących wytycznych (metodyka z wodą królewską) badany granulat nadaje się do wykorzystania nawozowego.

## Podsumowanie

Porównanie uzyskanych wyników wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej łągujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali w porównaniu do wody królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu więcej o 28,64% (metoda Brümmers), o 7,39% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 3,51% (metoda Tessiera) i o 3,47% (metoda BCR),
- Zn więcej o 32,06% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 29,33% (metoda Tessiera) i o 0,38% (metoda Brümmers),
- Cd tylko więcej o 37,50% (metoda Tessiera),
- Ni więcej o 82,34% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 73,86% (metoda Tessiera), o 22,92% (metoda Brümmers) i o 22,57% (metoda BCR),
- Pb więcej o 72,42% (metoda Tessiera), o 34,37% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 6,18% (metoda Brümmers) i o 1,08% (metoda BCR),
- Cr więcej o 32,14% (metoda Tessiera) i o 31,41% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera).

## Fracje sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej w poszczególnych metodach badawczych i ich porównanie

Proces ekstrahowania w przedstawionych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej jest zróżnicowany. W metodzie Brümmera sekwencyjną ekstrakcję podzielono na VII frakcji, w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera na VI, w metodzie Tessiera na V, natomiast w metodzie BCR na IV. Aby porównać wyniki uzyskane wg tych metod, zaproponowano schemat cztero-frakcyjny udziału procentowego metali w poszczególnych frakcjach, a sumując, uwzględniono podobieństwo powiązań oraz określono ich zagrożenie dla środowiska przyrodniczego.

Tabela 80. Grupowanie połączeń sekwencyjnych ekstrakcji chemicznych (Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera) do schematu metody BCR

metoda BCR	metoda Tessiera	metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera	metoda Brümmera
F1 jonowymienna i związana z węglanami	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna	F1 jonowymienna
F2 związana z tlenkami żelaza i manganu	F2 związana z węglanami	F2 związana z węglanami	F2 metale wymienne
F3 organiczna	F3 związana z tlenkami żelaza i manganu	F3 związana z tlenkami manganu	F3 związana z tlenkami manganu
F4 rezydualna	F4 organiczna	F4 związana z amfoterycznymi tlenkami żelaza	F4 organiczna
	F5 rezydualna	F5 organiczna	F5 związana z amorficznymi tlenkami żelaza
		F6 rezydualna	F6 związana z krystalicznymi tlenkami żelaza
			F7 rezydualna

Kolorem niebieskim zaznaczono frakcje najszybciej uwalniane do środowiska przyrodniczego

Kolorem żółtym zaznaczono frakcje tlenkowe (żelaza i manganu)

Kolorem fioletowym zaznaczono frakcje związane z materią organiczną

Kolorem brązowym zaznaczono frakcje związane z pozostałością mineralną – praktycznie niedostępne dla ekosystemu

Tabela 81. Udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach w granulacie N43  
(w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera  
oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	4,85	F1 + F2	5,38	F1 + F2	25,81	F1 + F2	10,85
F2	20,25	F3	5,24	F3 + F4	68,50	F3+F5+F6	24,03
F3	69,65	F4	67,48	F5	1,70	F4	30,62
F4	5,25	F5	21,90	F6	4,0	F7	34,49

W połączeniach (tab. 81):

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (25,81%), ponad dwukrotnie niższy w metodzie Brümmera (10,85%), a najniższy w metodzie Tessiera (5,38%) i BCR (4,85%), co daje uszeregowanie: TKF>B>T>BCR,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (68,50%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: metodę Brümmera 24,03%, BCR 20,25%, Tessiera 5,24%), co daje uszeregowanie: TKF>B>BCR>T,

– organicznych najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę BCR (69,65%), nieco niższy metodę Tessiera (67,48%), a o połowę niższy (w porównaniu do powyższych) metodę Brümmera (30,62%), a zdecydowanie najniższy Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (1,70%), co daje uszeregowanie: BCR>T>B>TKF,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział miedzi oznaczono stosując metodę Brümmera (34,49%), znacznie niższy metodę Tessiera (21,90%), natomiast najniższy BCR (5,25%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,0%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF.

Tabela 82. Udział procentowy cynku w poszczególnych frakcjach w granulacie N43  
(w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera  
oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	11,57	F1 + F2	6,81	F1 + F2	4,16	F1 + F2	1,66
F2	77,40	F3	63,22	F3 + F4	94,57	F3+F5+F6	27,79
F3	9,64	F4	19,44	F5	0,44	F4	65,49
F4	1,39	F5	10,53	F6	0,83	F7	5,05



W połączeniach (tab. 82)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę BCR (11,57%), znacznie niższy metodę Tessiera (6,81%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (4,16%) i Brümmera (1,66%), co daje uszeregowanie: BCR>T>TKF>B,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (94,57%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: metodę BCR 77,40%, Tessiera 63,22% i Brümmera 27,79%), co daje uszeregowanie: TKF>BCR>T>B,

– organicznych najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Brümmera (65,49%) ponad trzykrotnie mniejszy (w porównaniu do powyższej metody) metodę Tessiera (19,44%) i zdecydowanie najniższy: BCR (9,64%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0,44%), co daje uszeregowanie: B>T>BCR>TKF,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział cynku oznaczono stosując metodę Tessiera (10,53%), znacznie niższy metodę Brümmera (5,05%) natomiast najniższy metody BCR (1,39%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0,83%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.

Tabela 83. Udział procentowy kadmu w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	30,77	F1 + F2	0	F1 + F2	0	F1 + F2	0
F2	69,23	F3	45,45	F3 + F4	100	F3+F5+F6	100
F3	0	F4	1,52	F5	0	F4	0
F4	0	F5	53,03	F6	0	F7	0

W połączeniach (tab. 83)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę BCR (30,77%), a w pozostałych metodach jest zerowy, co daje uszeregowanie: BCR>TKF=T=B,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera (po 100%), znacznie niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: metodę BCR 69,23%, Tessiera 45,45%), co daje uszeregowanie: TKF>B>BCR>T,

– organicznych najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera (1,52%), a w pozostałych metodach jest zerowy, co daje uszeregowanie: T>TKF=BCR=B,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział kadmu oznaczono stosując metodę Tessiera (53,03%), a w pozostałych metodach jest zerowy, co daje uszeregowanie:  $T\ TKF=BCR=B$ .

Tabela 84. Udział procentowy niklu w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	8,47	F1 + F2	4,48	F1 + F2	8,07	F1 + F2	4,17
F2	25,60	F3	17,08	F3 + F4	23,47	F3+F5+F6	22,29
F3	15,96	F4	15,11	F5	0	F4	9,02
F4	49,97	F5	63,34	F6	68,46	F7	64,51

W połączeniach (tab. 84)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę BCR (8,47%), nieco niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (8,07%), a najniższy metodę Tessiera (4,48%) i Brümmera (4,17%), co daje uszeregowanie:  $BCR>TKF>T>B$ ,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę BCR (25,60%), nieco niższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (23,47%) i metodę Brümmera (22,29%), a najniższy metodę Tessiera (17,08%), co daje uszeregowanie:  $BCR>TKF>B>T$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę BCR (15,96%) i Tessiera (15,11%), zdecydowanie najniższy na metody: Brümmera (9,02%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0%), co daje uszeregowanie:  $BCR>T>B>TKF$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział niklu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (68,46%), nieco niższy metodę Brümmera (64,51%) i Tessiera (63,34%), a najniższy metodę BCR (49,97%), co daje uszeregowanie:  $TKF>B>T>BCR$ .

Tabela 85. Udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	0	F1 + F2	0,61	F1 + F2	0	F1 + F2	0
F2	34,61	F3	0,85	F3 + F4	100	F3+F5+F6	4,79
F3	62,85	F4	15,80	F5	0	F4	73,40
F4	2,54	F5	82,74	F6	0	F7	21,81

W połączeniach (tab. 85)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (0,61%), a w pozostałych metodach jest zerowy, co daje uszeregowanie:  $T > TKF = BCR = B$ ,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (100%), prawie trzykrotnie niższy metodę BCR (34,61%), a najniższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: Brümmera 4,79% i Tessiera 0,85%), co daje uszeregowanie:  $TKF > BCR > B > T$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Brümmera (73,40%) nieco niższy (w porównaniu do powyższej metody) metodę BCR (62,85%) i zdecydowanie najniższy metody: Tessiera (15,80%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0%), co daje uszeregowanie:  $B > BCR > T > TKF$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział ołowiu oznaczono stosując metodę Tessiera (82,74%), znacznie niższy metodę Brümmera (21,81%) natomiast najniższy metody BCR (2,54%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0%), co daje uszeregowanie:  $T > B > BCR > TKF$ .

Tabela 86. Udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach w granulacie N43 (w metodzie BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Brümmera)

metoda BCR		metoda Tessiera		metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera		metoda Brümmera	
F1	2,70	F1 + F2	5,15	F1 + F2	0,37	F1 + F2	0
F2	20,89	F3	3,64	F3 + F4	52,66	F3+F5+F6	30,26
F3	31,46	F4	24,98	F5	22,50	F4	5,41
F4	44,94	F5	66,22	F6	24,46	F7	64,32

W połączeniach (tab. 86)

– jonowymiennych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera (5,15%), znacznie niższy metodę BCR (2,70%), a najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (0,37%) i Brümmera (0%), co daje uszeregowanie:  $T > BCR > TKF > B$ ,

– z tlenkami żelaza i manganu najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (52,66%), niższy na pozostałe metody (w sekwencji malejącej: metodę Brümmera 30,26%, BCR 20,89%, Tessiera 3,64%), co daje uszeregowanie:  $TKF > B > BCR > T$ ,

– organicznych najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę BCR (31,46%), niższy metodę Tessiera (24,98%) i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (22,50%), a zdecydowanie najniższy metodę Brümmera (5,41%), co daje uszeregowanie:  $BCR > T > TKF > B$ ,

– z krzemianami najwyższy procentowy udział chromu oznaczono stosując metodę Tessiera (66,22%) i metodę Brümmera (64,32%), znacznie najniższy metodę BCR (44,94%), natomiast najniższy metodę Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera (24,46%), co daje uszeregowanie: T>B>BCR>TKF.

### Podsumowanie

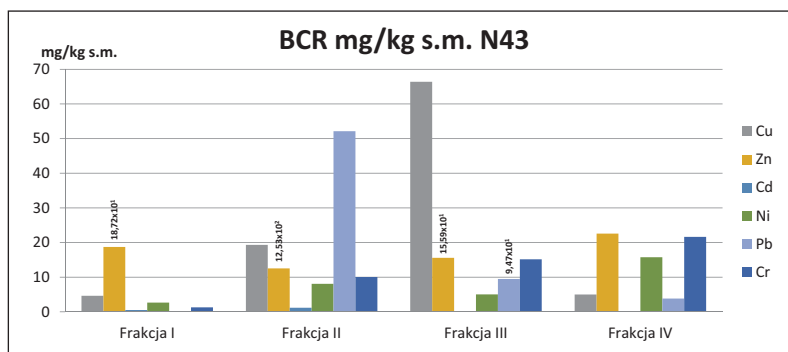
Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny granulatu popiołowo-osadowego N43 w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy % udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cd (w metodzie BCR – max 30,77%), Cu (w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 25,81% i w metodzie Brümmera – max 10,85%) oraz Zn (w metodzie Tessiera – max 6,81%). Udziały wszystkich metali w połączeniach mobilnych są najniższe w porównaniu do połączeń niemobilnych; Cd(BCR)>Cu(TKF,B)>Zn(T),

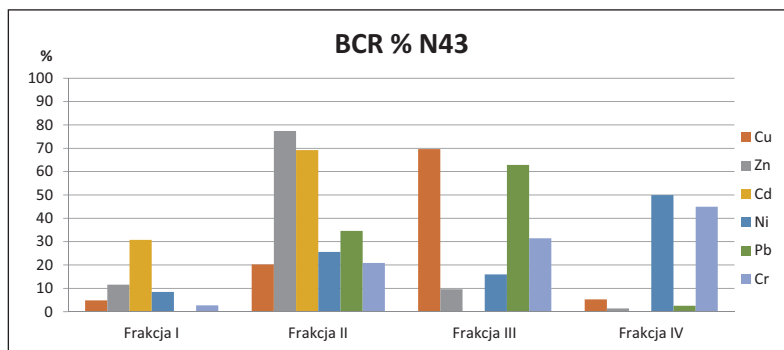
– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowi Cd (po 100% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i metodzie Brümmera), Pb (100% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz Zn (w metodzie BCR – max 77,40%, w metodzie Tessiera – max 63,22%); Cd(TKF=B)=Pb(TKF)>Zn(BCR,T),

– z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) dominuje Cu (w metodach: BCR – max 69,65% i Tessiera – max 67,48%), Pb (w metodzie Brümmera – max 73,40%) oraz Cr (w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 22,50%); Pb(B)>Cu(BCR,T)>Cr(TKF),

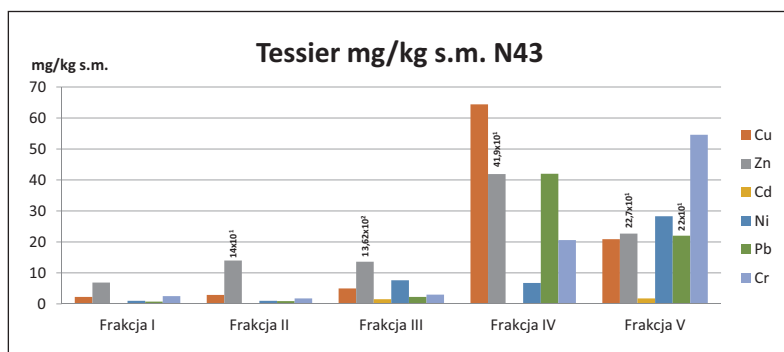
– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowią Ni (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 68,46%, Brümmera – max 64,51%, BCR – max 49,97%) oraz Pb (metoda Tessiera – max 82,74%); Ni(TKF>B>BCR)>Pb(TKF).



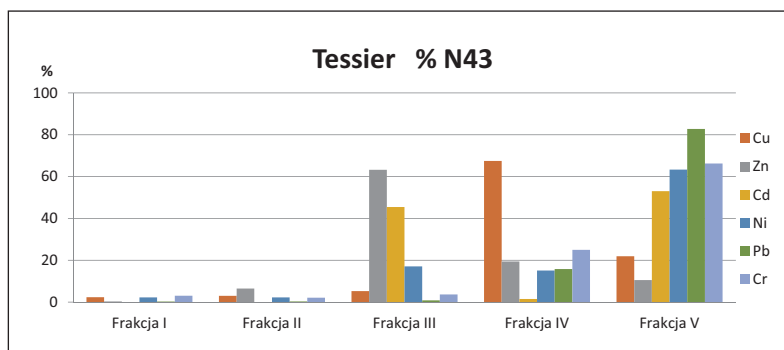
Rys. 65. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43



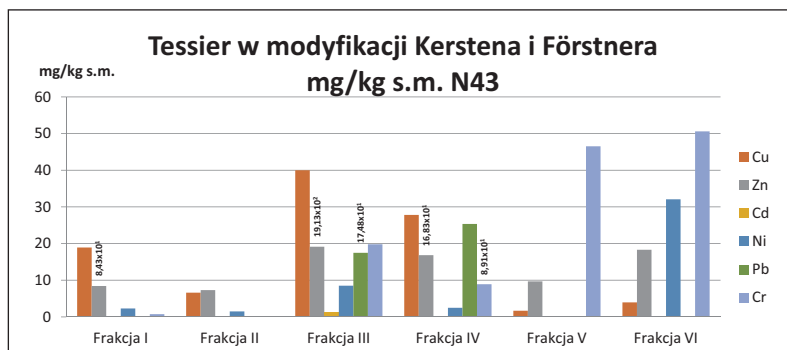
Rys. 66. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki BCR w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43



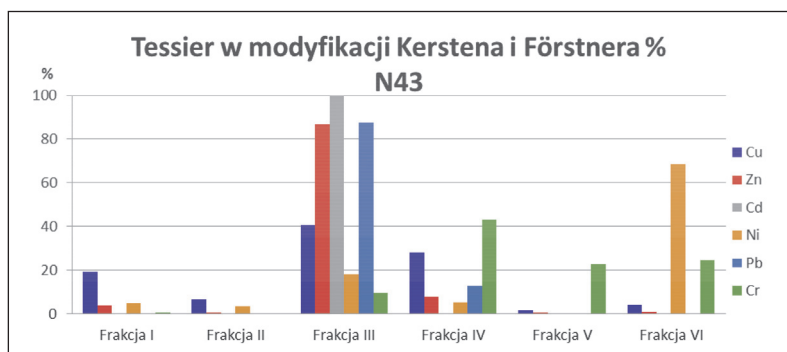
Rys. 67. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tressiera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43



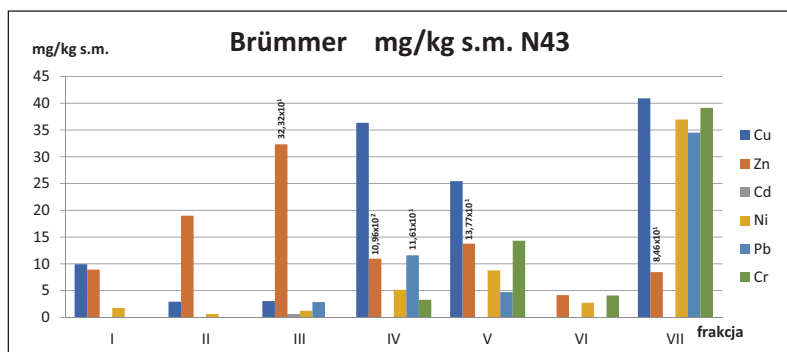
Rys. 68. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tressiera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43



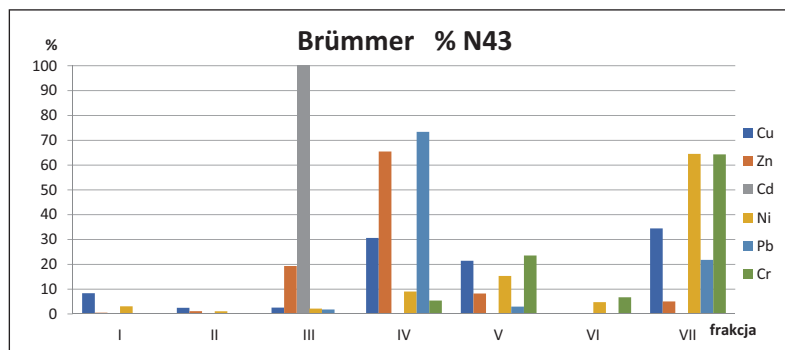
Rys. 69. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tressiera w modyfikacji Kerstena i Förstena w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43



Rys. 70. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Tressiera w modyfikacji Kerstena i Förstena w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43



Rys. 71. Zawartość wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43



Rys. 72. Procentowy udział wybranych metali ciężkich w poszczególnych frakcjach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metodyki Brümmnera w granulatach popiołowo-osadowych (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43



## 15. Podsumowanie całości badań

### Kompost z odpadów komunalnych – technologia – KKO

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej łągujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali, w porównaniu do oznaczania ilości całkowitej z wodą królewską. Procentowo wynosi to dla:

- Cu więcej o 1,95% (metoda Brümmera) i o 19,13% (metoda Tessiera)
- Zn – tylko o 27,02% (metoda Brümmera)
- Cd więcej o 49,0% (metoda Tessiera), o 134,2% (metoda Brümmera) i w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera o 177,9%
- Ni więcej o 32,97% (metoda Tessiera), o 51,98% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz o 76,13% (metoda Brümmera)
- Pb więcej o 3,72% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i o 94,10% (metoda Brümmera)
- Cr więcej o 6,08% (metoda BCR), o 11,86% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 63,20% (metoda Tessiera) oraz o 91,82% (metoda Brümmera).

Uszeregowanie zawartości metali w analizowanych metodach badawczych:

Cu = T>B>woda królewska>TKF>BCR

Zn = B> woda królewska>TKF>BCR

Cd = TKF>B>T> woda królewska>BCR

Ni = B>TKF>T> woda królewska>BCR

Pb = B>TKF> woda królewska>BCR>T

Cr = B>T>TKF>BCR> woda królewska

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny wpływu na środowisko kompostów z odpadów komunalnych, uzyskanych z technologii KKO, stwierdzić można, że w połączeniach:

- (F1/F1+F2) najłatwiej dostępnych dla ekosystemu w najwyższym procentowym udziale (mimo zróżnicowania między metodami) oznaczono Zn (32,12% oznaczony wg metody Tessiera i 21,50% i wg BCR) oraz Cu (18,54%

wg Brümmera i 12,25% i wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera); Zn (T> BCR) > Cu (B> TKF),

- z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) w najwyższym procentowym udziale (mimo zróżnicowania między metodami) oznaczono Cd (100% wg metody BCR i 42,99% w metodzie Brümmera) oraz Zn (69,53% wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i Pb (33,99% wg Tessiera); Cd (BCR>B)> Zn (TKF)> Pb (T),

- z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) w najwyższym procentowym udziale (mimo zróżnicowania między metodami) oznaczono Cr (47,79% wg BCR i 44,08% wg Tessiera) oraz Pb (73,24% wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i 29,99% wg Brümmera); Pb (T>B), Cr (BCR,T),

- z krzemianami (F4/F5 /F6/F7) w najwyższym procentowym udziale oznaczono Cd (100% – wg Tessiera), Pb (84,93% – wg BCR) oraz Cr (79,71% wg Brümmera i 24,26% wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera); Cd (T)> Pb (BCR) > Cr (B i TKF).

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość w kompostach z technologii KKO (jako suma ładunków frakcji) dla Zn, Ni, Pb, Cr oznaczono w metodzie Brümmera, Cd w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, a Cu w metodzie Tessiera.

## Kompost z odpadów komunalnych – technologia DANO

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu nieznacznie bo tylko o 0,55% więcej (metoda Tessiera) i 0,73% (metoda BCR), (mniej wg pozostałych metodyk),

- Zn o 0,25% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 0,54% (metoda Brümmera) i 38,75% (metoda BCR),

- Cd o 22,50% więcej (metoda Brümmera), o 25,0% (metoda Tessiera), o 31,50% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 35,0% (metoda BCR),

- Ni o 11,38% więcej (metoda BCR), o 20,0% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 39,0% (metoda Brümmera),

- Pb o 0,87% więcej (metoda BCR) i 41,81% (metoda Tessiera),

- Cr o 2,21% więcej (metoda Tessiera) i 6,86% (metoda Brümmera).

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny kompostu z odpadów komunalnych (technologia DANO) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

- (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowi Cd we wszystkich analizowanych metodach sekwencyjnej ekstrakcji (max – 25,0% w metodzie Tessiera, max – 19,20% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, max – 16,36% w metodzie BCR, max – 14,28% w metodzie Brümmera); Cd (T,TK-F,BCR,B),

- z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowi Zn (max – 65,93% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i max – 61,86% w metodzie Tessiera) oraz Cd (max – 44,89% w metodzie Brümmera i max – 41,82% w metodzie BCR); Zn (TKF,T)> Cd (B>BCR),

- z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowi Cu (max – 83,88% w metodzie BCR, max – 65,90% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, max – 59,90% w metodzie Tessiera) oraz Pb (max – 56,35% w metodzie Brümmera); Cu (BCR,TKF,T)>Pb (B),

- z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowi Pb (max – 69,42% w metodzie Tessiera, max – 51,21% w metodzie BCR, max – 40,10% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz Ni (max – 61,52% w metodzie Brümmera); Pb (T,BCR,TKF)> Ni (B).

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość w kompostach z technologii DANO (jako suma ładunków frakcji) dla Cu, Zn, Cd oznaczono w metodzie BCR, Ni i Cr w metodzie Brümmera, a Pb w metodzie Tessiera.

## Komunalne osady ściekowe (Olawa)

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej łągujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu – zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji) wszystkich stosowanych metod sekwencyjnej ekstrakcji były niższe w porównaniu do wody królewskiej,

- Zn o 1,6% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) do 23,60 (BCR),
- Cd o 1,63% (metoda Tessiera), o 6,25% (Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i o 15,75% (BCR) do 28,75% (Brümmera),
- Ni o 61,87% (metoda Tessiera) do 409,5% (Brümmera),
- Pb o 2,24% (metoda BCR), o 3,01% (Brümmera) do 190% (Tessiera),
- Cr tylko o 1,20% w metodzie Tessiera.

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny osadów ściekowych (KOŚ Oława) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

- (F1/F1+F2) najszybciej i najłatwiej dostępnych dla ekosystemu najwyższy procentowo udział (pomimo zróżnicowania między metodami) wykazał Ni (BCR – max 20,59%, Tessiera – max 12,75%), kolejno Cu (Brümmera – max 20,60%) oraz Cd (Tessier w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 19,19%). Udział wszystkich oznaczanych metali w połączeniach mobilnych jest niższy w porównaniu do połączeń niemobilnych; Ni (BCR, T)>Cu(B)>Cd (TKF),
- z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy procentowo udział (mimo zróżnicowania między metodami) wykazał Zn (Tessier w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 65,93%, Tessiera – max 28,56%) oraz Cd (w metodzie Brümmera – max 56,01%, BCR – max 36,50%); Zn(TKF,T)>Cd (B,BCR),
- z substancją organiczną (F3/F4/F5/F4) dominuje Cu (BCR – max 87,48%, Tessier – max 72,77%, Tessier w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 65,90%) oraz Pb (Brümmer – max 66,58%); Cu (BCR, T, TKF)>Pb (B),
- z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy procentowo udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Pb (Tessier – max 98,68%, Tessier w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 40,10%), Ni (Brümmer – max 88,58%) oraz Cr (BCR – max 24,60%); Pb (T, TKF)>Ni (B)>Cr (BCR).

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość Zn w komunalnych osadach ściekowych z Oławy (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie BCR, Cr, Pb, Cu w metodzie Tessiera, a Ni i Cd w metodzie Brümmera.

## Komunalne osady ściekowe (Strzelce Opolskie)

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

– Cd – wartości wyższe o 114% (metoda Brümmera), o 128% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 202% (metoda Tessiera) do 266% (metoda BCR),

– Pb – wartości wyższe o 9,38% (metoda Brümmera), o 17,28% (metoda Tessiera), o 55,42% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) do 150% (metoda BCR),

– Cr – wartości wyższe o 69,44% (metoda BCR), o 70,48% (metoda Brümmera), o 103% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) do 421% (metoda Tessiera),

– Zn – zawartości porównywalne we wszystkich metodach,

– Cu – zawartość całkowita (jako suma ładunków frakcji) były niższe, tj. w met. BCR (o 30,55%) i wg Tessiera (o 18,7%) w porównaniu do wartości uzyskanych z wodą królewską,

– Ni – zawartości w oznaczanych metodykach były niższe o 47,8% (metoda Tessiera), 55,1% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 67,9% (metoda Brümmera) i o 83,7% (BCR), w porównaniu do wartości uzyskanych z wodą królewską.

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny osadów ściekowych (KOŚ Strzelce Opolskie) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu procentowo najwyższy udział Cu, mimo zróżnicowania między metodami sekwencyjnej ekstrakcji, stwierdzono w metodach Brümmera – max 52,73% i Tessiera – max 35,35% oraz Ni w metodach: Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 50,54% i BCR – max 36,73%. Udział wszystkich metali w połączeniach mobilnych są najniższe w porównaniu do połączeń uznanych za niemobilne; Cu (B,T) Ni (TKF,BCR),

– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) procentowo najwyższy udział Zn, mimo zróżnicowania między metodami sekwencyjnej ekstrakcji, stwierdzono we wszystkich analizowanych metodach, tj. Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 88,72%, BCR – max 78,73%, Tessiera – max 48,36% i metodzie Brümmera – max 42,77%; Zn (TKF>BCR>T>B),

– z substancją organiczną (F3/F4/F5/F4) dominuje Cu (BCR – max 54,04%, Tessiera – max 51,16%), Zn (w metodzie Brümmera – max 45,12%) oraz Pb (w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 31,66%); Cu (BCR,T) Zn (B) Pb (TKF),

– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) procentowo najwyższy udział, mimo zróżnicowania między metodami sekwencyjnej ekstrakcji, stwierdzono najwyższy % uzyskano dla Ni (w metodzie Tessiera – max 72,40%, Brümmera – max 62,07%), Pb (w metodzie Brümmera – max 62,09%, BCR – max 31,98%) oraz Cr (w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 29,40%; Ni (T,B) Pb (B,BCR) Cr (TKF).

## Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość w komunalnych osadach ściekowych ze Strzelc Opolskich (jako suma ładunków frakcji) Cu, Cd, Pb oznaczono w metodzie Brümmera, Cr i Zn w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, a Ni metodzie Tessiera.

## Popioły z węgla kamiennego

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu o 80,57% więcej (metoda Brümmera), o 81,70% (metoda Tessiera) i 512,8% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),
- Zn o 41,56% więcej (metoda Tessiera), o 96,60% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 105,6% (metoda Brümmera),
- Cd o 75% więcej (metoda BCR), o 182% (metoda Tessiera), o 250% (metoda Brümmera) i 824% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),
- Ni o 4,60% więcej (metoda BCR), o 60,97% (metoda Tessiera) i 610,3% (metoda Brümmera),
- Pb o 148,2% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 198,8% (metoda Tessiera),
- Cr o 57,42% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 96,73% (metoda Brümmera) i 100% (metoda Tessiera).

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny popiołów z węgla kamiennego (OPOLE) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

- (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy % udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cu (15,45%) i Ni (15,94%) w metodzie BCR, Cd (29,08%) w metodzie Tessiera, Zn (25,17%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Cd (14,28%) w metodzie Brümmera, Cu i Ni (BCR,)>Cd (T)>Zn (TKF)>Cd (B),
- z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy % udział stanowi Cd (28,57% – w metodzie BCR i 17,73% w metodzie Tessiera), Cu (64,55%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i Pb (65,70%) w metodzie Brümmera,; Cd (BCR,T)>Cu (TKF)>PB (B),
- z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) najwyższy % udział stanowi Cr (50%) w metodzie BCR, Cd (35,46% w metodzie Tessiera i 14,29% w meto-

dzie Brümmera) oraz Pb (68,13%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera;  $Cr(BCR) > Cd(T,B) > Pb(TKF)$ ,

– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział stanowi Pb (68,28%) w metodzie BCR, Zn (85,81%) w metodzie Tessiera, Cr (43,70%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera oraz Ni (94,59%) w metodzie Brümmera;  $Pb(BCR) > Zn(T) > Cr(TKF) > Ni(B)$ .

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość Pb, Cr w popiołach z węgla kamiennego (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie Tessiera, Cu, Cd w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, natomiast Ni i Zn w metodzie Brümmera.

## Popioły z węgla brunatnego

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali ciężkich traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

– Cu o 32,73% więcej (metoda BCR), 44,46% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), 57,35% (metoda Brümmera) i o 217,1% (metoda Tessiera),

– Zn o 1,52% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), 3,17% (metoda Tessiera), 34,4% (metoda BCR) i o 79,31% (metoda Brümmera),

– Cd oznaczono we wszystkich metodykach poniżej granicy oznaczalności metody,

– Ni o 72,82% więcej (metoda Brümmera), 123,8% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i o 128,9% (metoda Tessiera),

– Pb o 13,63% więcej (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), 65,54% (metoda Brümmera) i 354,7% (metoda Tessiera),

– Cr o 151,3% więcej (metoda Brümmera), 190% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) i 213% (metoda Tessiera).

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny węgla brunatnego (Turów) w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy % udział, mimo dużego zróżnicowania między metodami, stanowi Cr (max 6,36% – w metodzie BCR), Ni (max 8,32% – w metodzie Tessiera), Zn (max 24,54% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), Cu – max 22,81%



– w metodzie Brümmera). Udziały wszystkich metali w połączeniach mobilnych są najniższe w porównaniu do połączeń niemobilnych;  $Zn(TKF) > Cu(B) > Ni(T) > Cr(BCR)$ ,

– z tlenkami żelaza i manganu ( $F2/F3/F3+F4$ ) najwyższy % udział stanowi Cu (max 39,38% – w metodzie BCR, max 38,88% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, 15,29% – w metodzie Brümmera) oraz Zn (max 14,82% – w metodzie Tessiera);  $Cu(BCR, TKF, B) > Zn(T)$ ,

– z substancjami organicznymi ( $F3/F4/F5/F4$ ) dominuje Pb (max 100% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, max 40,89% – w metodzie BCR, max 2,44% – w metodzie Brümmera) oraz Cu (max 15,68% – w metodzie Tessiera);  $Pb(TKF > BCR > B) > Cu(T)$ ,

– z krzemianami ( $F4/F5/F6/F7$ ) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowi Cr (max 87,32% – w metodzie Brümmera), Ni (max 60,29% – w metodzie BCR, max 49,24% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz Pb (max 86,13% – w metodzie Tessiera);  $Cr(B) > Ni(BCR, TKF) > Pb(T)$ .

## Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość Cu, Ni, Pb, Cr w popiołach z węgla brunatnego (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie Tessiera, Zn w metodzie Brümmera, a Cd oznaczono poniżej granicy oznaczalności metody.

## Popioły z biomasy

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu więcej o 9,14% tylko w metodzie Brümmera,
- Zn więcej o 0,84% tylko w metodzie Tessiera,
- Cd więcej o 3,37% (metoda Tessiera) i 120,1% (metoda Brümmera),
- Ni więcej o 1,68% (metoda BCR), o 8,89% (metoda Tessiera), o 22,63% (metoda Brümmera) i o 88,94% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),
- Pb więcej o 54,07% (metoda Tessiera) i o 60,07% (metoda Brümmera),
- Cr więcej o 21,60% tylko w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera.

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny popiołu z biomasy w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy procentowy udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cd – 91,23% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, 87,31% – w metodzie BCR, 71,12% – w metodzie Brümmera i 62,97% – w metodzie Tessiera; Cd (TKF, BCR, B, T),

– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy procentowy udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Pb (79,78% – w metodzie BCR), Zn (48,08% – w metodzie Tessiera) oraz Cu (51,20% – w metodzie Brümmera, 40,58% w metodzie Tessiera oraz 39,14% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera); Pb (BCR)>Zn(T)>Cu (B, T, TKF),

– z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) dominuje Pb (83,81% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i 45,93% w metodzie Brümmera), Cu (28,48% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, 23,06% – w metodzie Tessiera), Cr (35,88% – w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, 21,29% – w metodzie BCR); Pb (TKF, B)>Cu (TKF, T)>Cr (TKF, BCR),

– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cr (64,14% w metodzie Tessiera, 44,56% – metoda Brümmera, 37,82% – metoda BCR, 18,45% – metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz Pb (83,81% w metodzie Tessiera oraz 44,34% w metodzie Brümmera); Cr(T,B,BCR,TKF)>Pb(T,B).

### Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość Cu, Cd, Pb w popiele z biomasy (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie Brümmera, Zn w metodzie Tessiera, natomiast Ni i Cr w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera.

## Granulaty popiołowo-osadowe N39

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą zawartością oznaczaną wg z metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej ługujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

– Cu więcej o 2,22% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 8,84% (metoda Tessiera), o 22% (metoda BCR) i o 56,84% (metoda Brümmera),

– Zn więcej o 2,64% (metoda BCR), o 11,36% (metoda Brümmera) i o 29,31% (metoda Tessiera),

– Cd więcej o 106,5% tylko w metodzie Tessiera,

– Ni więcej o 35,46% (metoda BCR), o 49,91% (metoda Tessiera), o 183,4% (metoda Brümmera), o 292,8% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera),

– Pb więcej o 7,97% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 27,04% (metoda BCR), o 37,35% (metoda Brümmera) i o 110,6% (metoda Tessiera),

– Cr więcej o 46,81% (metoda BCR), o 85,12% (metoda Tessiera), o 99,48% (metoda Brümmera) i o 153,7% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera).

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny granulatu popiołowo-osadowego N39 w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

– (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy procentowy udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cd (max 27,88%), Zn (max 9,61%), Ni (max 8,47%) w metodzie BCR, Cu (max 9,88%) w metodzie Brümmera, a Cr (max 7,10%) i Pb (max 0,65%) w metodzie Tessiera; Cd>Zn>Ni>(BCR)> Cu(B)>Cr>Pb(T),

– z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy procentowy udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cd (max 100%), Pb (max 100%), Zn (max 95,33%), Cu (max 80,93%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, ...Cd>>Pb>Zn>Cu (TKF) natomiast Cd (max 100%), Cr (max 40,76%), Ni (max 29,99%) w metodzie Brümmera,

– z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) dominuje Pb (max 93,07%), Cu (max 79,56%), Cr (max 45,96%), Ni (max 15,96%) w metodzie BCR, Zn (max 59,13%) w metodzie Brümmera, a Cd (max 18,16%) w metodzie Tessiera; Pb>Cu>Cr>Ni (BCR), Zn(B)>Cd(T),

– z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Pb (max 83,47%), Cd (max 51,57%), Zn (max 9,65%) w metodzie Tessiera, Ni (max 68,46%), Cr (max 61,36%) w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, a Cu (max 15,92%) w metodzie Brümmera; Pb>Cd>Zn (T), Ni>Cr (TKF) Cu (B).

## Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość w granulatach N39 (jako suma ładunków frakcji) Zn, Cd, Pb oznaczono w metodzie Tessiera, Ni i Cr w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, a Cu w metodzie Brümmera.

## Granulaty popiołowo-osadowe N43

Porównanie wyników zawartości całkowitej metali ciężkich traktowanej jako suma ładunków frakcji metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (BCR, Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera, Brümmera) z całkowitą

zawartością oznaczaną wg metodyki z wodą królewską wskazuje, że w niektórych metodach sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej lęgujemy sumarycznie więcej oznaczanych metali aniżeli w wodzie królewskiej. Procentowo wynosi to dla:

- Cu więcej o 28,64% (metoda Brümmeta), o 7,39% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 3,51% (metoda Tessiera) i o 3,47% (metoda BCR),
- Zn więcej o 32,06% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 29,33% (metoda Tessiera) i o 0,38% (metoda Brümmeta),
- Cd tylko więcej o 37,50% (metoda Tessiera),
- Ni więcej o 82,34% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 73,86% (metoda Tessiera), o 22,92% (metoda Brümmeta) i o 22,57% (metoda BCR),
- Pb więcej o 72,42% (metoda Tessiera), o 34,37% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera), o 6,18% (metoda Brümmeta) i o 1,08% (metoda BCR),
- Cr więcej o 32,14% (metoda Tessiera) i o 31,41% (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera).

Porównując i oceniając przydatność przedstawionych metod sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej do oceny granulatu popiołowo-osadowego N43 w aspekcie oddziaływania na środowisko, stwierdzić można, że w połączeniach:

- (F1/F1+F2) najszybciej dostępnych dla ekosystemu najwyższy % udział (mimo zróżnicowania między metodami) stanowi Cd (w metodzie BCR – max 30,77%), Cu (w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 25,81% i w metodzie Brümmeta – max 10,85%) oraz Zn (w metodzie Tessiera – max 6,81%). Udziały wszystkich metali w połączeniach mobilnych są najniższe w porównaniu do połączeń niemobilnych; Cd(BCR)>Cu(TKF,B)>Zn(T),
- z tlenkami żelaza i manganu (F2/F3/F3+F4) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowi Cd (po 100% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i metodzie Brümmeta), Pb (100% w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera) oraz Zn (w metodzie BCR – max 77,40%, w metodzie Tessiera – max 63,22%); Cd(TKF=B)=Pb(TKF)>Zn(BCR,T),
- z substancjami organicznymi (F3/F4/F5/F4) dominuje Pb (w metodzie Brümmeta – max 73,40%) Cu (w metodach: BCR – max 69,65% i Tessiera – max 67,48%), oraz Cr (w metodzie Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 22,50%); Pb(B)>Cu(BCR,T)>Cr(TKF),
- z krzemianami (F4/F5/F6/F7) najwyższy % udział mimo zróżnicowania między metodami stanowią Ni (metoda Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera – max 68,46%, Brümmeta – max 64,51%, BCR – max 49,97%) oraz Pb (metoda Tessiera – max 82,74%); Ni (TKF>B>BCR)>Pb(T).

## Podsumowanie

Najwyższą całkowitą zawartość Zn, Cr w granulatach popiołowo-osadowych N43 (jako suma ładunków frakcji) oznaczono w metodzie Tessiera w modyfika-

cji Kerstena i Förstnera, Cd i Pb w metodzie Tessiera, natomiast Cu i Ni w metodzie Brümmera.

## Podsumowanie – propozycja wyboru metodyki

### Sumarycznie największe ilości metali wylugowano:

- 1/ kompost KKO – w metodyce Brümmera,
- 2/ kompost DANO – porównywalnie w metodykach BCR i Tessiera,
- 3/4 komunalne osady ściekowe (Oława i Strzelce Opolskie) – porównywalnie w metodykach Tessiera i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera,
- 5/ popioły z węgla kamiennego – w metodyce Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera,
- 6/ popioły z węgla brunatnego – porównywalnie w metodykach Brümmera, Tessiera i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera,
- 7/ popioły z biomasy – porównywalnie w metodykach Tessiera i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera,
- 8/ granulaty popiołowo-osadowe (popioły z węgla brunatnego – komunalne osady ściekowe) N39 – porównywalnie w metodykach Tessiera i Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera,
- 9/ granulaty popiołowo-osadowe (popioły z węgla kamiennego – komunalne osady ściekowe) N43 – porównywalnie w metodykach Tessiera, Tessiera w modyfikacji Kerstena i Förstnera i Brümmera,

## Literatura

1. Namiesnik J., Łukasiak J., Jamrogiewicz Z., 2000, Pobieranie próbek środowiskowych do analizy. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 7(6), s. 551–562.
2. Niedzielski, P., 2007, Narzędzia i koncepcje analizy specjacyjnej. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Poznań, s. 113–119.
3. Namieśnik J., 2000, Trends in Environmental Analitics and Monitoring, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 30(2–3), s. 221–269.
4. Seńczuk W., 2005, Toksykologia współczesna, Warszawa.
5. Cornelius R., 2003, Handbook of Elemental Speciation. John Wiley & Sons.
6. Cygański A., 2005, Chemiczne metody analizy ilościowej, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
7. Jakubus, M., 2010, Zmiany specjacji i bioprzyswajalności mikroelementów podczas kompostowania różnymi bioodpadami. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Poznań, s. 140–153.
8. Minczewski J., Marczenko Z., 2010, Chemia analityczna Tom 1, Podstawy teoretyczne i analiza jakościowa. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, ss.391.
9. Siepak J., 2015, Analiza specjacyjna w badaniach środowiska. *Rocznik Ochrona Środowiska*, tom 17, s. 526–539.
10. Namieśnik J., 2000, Przygotowywanie próbek środowiskowych do analizy. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
11. Głosińska G., Boszke L., Siepak J., 2001, Ewaluacja pojęć specjacja i analiza specjacyjna w literaturze polskiej. *Chemia i inżynieria ekologiczna*, 8(11), s. 1110–1119.
12. Siepak J., Sobczyński T., 1999, Analiza specjacyjna metali w osadach dennych. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska. Seria: Inżynieria Środowiska, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Nr 15, s. 131–143.
13. Siepak J., Boszke L., 2004, Analytical methods in determination of mercury species in environmental. *Acta Toxicologica*, 12(2), s. 87–100.
14. Głosińska G., Sobczyński T., Boszke L., Biera K., Siepak J., 2005, Fractionation of some heavy metals in bottom sediments from the Middle Odra River (Germany/Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 14, s. 305–317.

15. Dostatni A., Siepak J., 2007, Analiza specjacyjna różnego rodzaju próbek środowiskowych przy zastosowaniu układu łączonego HPLC-HG-AAS w „Młodzi Chemicy – rocznik 2007”, Wyd. Chemii UAM, s. 129–131.
16. Frankowski M., Ziola-Frankowska A., Siepak M., Siepak J. 2008, Analysis of Heavy Metals in Particular Granulometric Fractions of bottom sediments in the Mała Wełna River (Poland). *Pol. J. Environ. Stud.*, 17(3), s. 343–350.
17. Frankowski M., Ziola-Frankowska A., Kowalski A., Siepak J., 2009, Fractionation of heavy metals in bottom sediments using Tessier procedure, *Environ. Earth Sci. (Environ. Geol.)*, 60, s. 1165–1178. DOI: 10.1007/s12665-009-0258-3.
18. Siepak J., 2015, Analiza specjacyjna w badaniach środowiska, *Rocznik Ochrona Środowiska*, tom 17, s. 526–539.
19. Siepak J., 1998, Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych. UAM, Poznań.
20. Namieśnik J., 2000, Trends in Environmental Analitics and Monitoring. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 30 (2–3), s. 221–269.
21. Bacon J.R., 2008, Is there a future for a sequential chemical extraction? the Analyst Section: Critical Review, *Analyst*, 1, s. 25–46.
22. Barańkiewicz D., 2001, Aspekty metodyczne i specjacyjne oznaczenia pierwiastków śladowych w wodzie metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej, Wydawnictwo Naukowe, Poznań.
23. Bezak-Mazur E., 2004, Specjacja w ochronie i inżynierii środowiska, Komitet inżynierii Środowiska, Kielce.
24. Siepak J., 2003, Kierunki i tendencje rozwoju współczesnej analityki próbek środowiskowych. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Ustroń Morskie: s. 56–78. [http://wbiis.tu.koszalin.pl/konferencja/konferencja2003/2003/03\\_siepak.pdf](http://wbiis.tu.koszalin.pl/konferencja/konferencja2003/2003/03_siepak.pdf)
25. Świetlik R., Trojanowska M. 2008, Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych” <https://docplayer.pl/52046140-Metody-frakcjonowania-chemicznego-stosowane-w-badaniach-srodowiskowych-ryszard-swietlik-marzena-trojanowska.html>
26. Singh N., 2010, Biological methods for speciation of metals different approaches, *Critical Reviews in Biotechnology*, 29, s. 307–312.
27. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2006/12/WE i 2008/98/WE
28. Szumska M., Gworek B., 2009, Methods of searching heavy metals in sewage sludge. *Ochrona środowiska i zasobów naturalnych*, 41, s. 42–63.
29. Jeske A., Gworek B., 2011. Przegląd metod oznaczania biodostępności i mobilności metali ciężkich w glebach. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41, s. 209–218.
30. Thomas R.P., Ure A.M., Davidson C.M., Littlejohn D., Rauret G., Rubio R., López-Sánchez J.F., 1994, Three-stage sequential extraction procedure for the determination of metals in river sediments. *Analytical Chimica Acta*, 286(3), s. 423–429.



31. Albores A., Cid B., Gomez E., Lopez E., 2000, Comparison between sequential extraction procedures and single extractions for metal partitioning in sewage sludge samples. *Analyst*, 125(7), s. 1353–1357.
32. Gatehouse S., Russell D., Van Moort J., 1977, Sequential soil analysis in exploration geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 8(1–2), s. 483–494.
33. Hirner A., Kritsotakis K., Tobschall H., 1990, Comparison of unpolluted recent and ancient sediments and sediments affected by anthropogenic pollution. *Applied Geochemistry*, 5(4), s. 491–506.
34. Kersten M., Förstner U., 1986, Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. *Water Science and Technology*, 18(4), s. 121–130.
35. Miller W., McFee W., 1983, Distribution of Cadmium, Zinc, Copper, and Lead in Soils of Industrial Northwestern Indiana. *Journal of Environmental Quality*, 12(1), s. 29–33.
36. Psenner R., Pucsko R., Sager M., 1984, Fraktionierung der Phosphorverbindungen von Sedimenten. *Archiv für Hydrobiologie. Supplement*, 70(1), s. 111–149.
37. Shuman L., Hargrove W., 1985, Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fraction. *Soil Science Society of America Journal*, 49(5), s. 1117–1121.
38. Sposito G., Lund L., Chang A., 1982, Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), s. 260–264.
39. Tessier A., Campbell P., Bisson M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51(7), s. 844–851.
40. Kalemekiewicz J., Sitarz-Palczak E., 2000, Validation and Optimization of Conditions for the Sequential Extraction of Manganese from Ash. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(1), s. 41–47.
41. Kalemekiewicz J., Soco E., 2002, Investigations of sequential extraction of chromium from soil. *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(3), s. 245–250.
42. Zeien H., Brümmer G., 1989, Chemical extractions for the determination of heavy metal bonding forms in soils. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft*, 59, s. 505–510.
43. Banasz R., 2010, Raport z pracy miejskiej oczyszczalni ścieków za rok 2010, Strzelce Opolskie.
44. Lewandowska K., 1998, Kompostowanie – jeden z elementów kompleksowej gospodarki w odpadami w Polsce. *Przegląd komunalny* 4.
45. Rosik-Dulewska Cz., 2015, Podstawy gospodarki odpadami. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa ,s.360.
46. Dziaduś K., 2015, Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna popiołów z węgla brunatnego według metody. Praca magisterska UO Opole.

47. Weiner R.F., Matthews R.A., 2003, Environmental Engineering. Elsevier Science. Burlington
48. Werther J., Ogada T., 1999, Sewage sludge compustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 25(1), s. 55–116.
49. Bernacka J., Pawłowska L., 1994, Zagospodarowanie i wykorzystanie osadów z miejskich oczyszczalni ścieków. Wybrane problemy. Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska, Warszawa.
50. Bień J.B., 2007, Osady ściekowe – teoria i praktyka, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa
51. Rogers H.R., 1996, Sources, behaviour and fate of organic contaminants Turing sewage treatment and In sewage sludge. *The Science of the Total Environment* 185, s. 3–26.
52. Wang M.J., 1997, Land application of sewage sludge in China. *The Science of the Total Environment* 197, s. 149–160.
53. Krogmann U., Boyles L.S., Bamkaw J., Chairapat S., Martel C.J., 1999, Biosolids and sludge management. *Water Environ. Res.* 71, 5, s. 692–714.
54. Babel S., del Mundo Dacera D., 2006, Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review. *Waste Management* 26, s. 988–1004.
55. Świdarska-Bróż M., 2003, Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
56. De La Guardia M., Morales-Rubio A., 1996, Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge. *Trends in Analytical Chemistry* 15, 8, s. 311–318.
57. Bezak-Mazur E., Dąbek L., 2003, Analiza metali ciężkich w osadach ściekowych z wykorzystaniem ekstrakcji sekwencyjnej. IV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska, Zesz. Nauk. Polit. Koszalińskiej, Seria Inżynieria Środowiska 21, s. 183–194.
58. Primus A., Rosik-Dulewska C., 2019, Integration of energy and material recovery processes of municipal plastic waste into the national waste management system. *Polityka Energetyczna*, 22(4), s. 129–140, DOI:10.33223/epj/114741.
59. Obrador A., Rico M.I., Mingot J.I., Alvarez J.M., 1997, Metal mobility and potential bioavailability in organic matter-rich soil – sludge mixtures: effect of soil type and contact time. *Sci. Total Environ.*, 20692(3–4), s. 117–126.
60. Bilitewski B., Härdtle G., Marek K., 2007, Podręczni Gospodarki Odpadami, Warszawa.
61. Jędrzak A., 2007, Biologiczne Przetwarzanie Odpadów, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
62. Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., Ciesielczuk T., 2011, Możliwości wykorzystania odpadów organicznych i mineralnych z uwzględnieniem zasad obowiązujących w ochronie środowiska. *Rocznik Ochrona Środowiska*. t. 13, s. 361–376

63. Ciesielczuk T., Kusza G., 2009, Zawartość metali ciężkich w kompostach z odpadów jako czynnik ograniczający ich wykorzystanie do celów nawozowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41.
64. Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska C., 2012, Wady i zalety rekultywacyjnego wykorzystania kompostów z odpadów. *Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych*, 10, Warszawa–Opole 2012.
65. Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska Cz., Pelc W., 2010, Kompostowanie odpadów komunalnych jako element nowoczesnego systemu gospodarki odpadami. Problemy w ochronie środowiska w województwie opolskim w latach 2010–2020, Opole.
66. Jerema-Suchorowska S., Misior M., Sozański M., Szczygielski T., Myszkowska A., 2005, Rekultywacja i makroniwelacja terenów zdegradowanych i zdewastowanych przy użyciu ubocznych produktów spalania węgla, Seminarium Techniczne „Popioły z energetyki – z odpadu do produktu – aspekty formalno-prawne” Warszawa, 26–27 stycznia 2005, s. 158–167.
67. Grzeszczyk S., Lipowski G., 2002, Popioły lotne i ich wpływ na reologie i hydratację cementów, Oficyna Wydawnicza PO, Opole, s. 9–16
68. Giergiczny E., 2007, Popiół lotny ze współspalania jako dodatek do cementu i betonu w aspekcie wymagań normowych i środowiskowych. Mat. XIV Międzynarodowej Konferencji „Popioły z energetyki”, Międzyzdroje 2007.
69. Strzyszczyk Z., 2004, Ocena przydatności i zasady stosowania różnorodnych odpadów do rekultywacji zwałowisk oraz terenów zdegradowanych działalnością przemysłową, IPIŚ PAN, Zabrze, s. 48–54,
70. Woźnik M., Seweryn A., 2009, Skutki procesów wietrzeniowych obserwowane na ziarnach popiołów paleniskowych. Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, s. 447–456.
71. Kucowski J., Laudyn D., Przekwas M., 1997, Energetyka a ochrona środowiska. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, s. 255–270
72. Jala S., Goyal D., 2006, Fly ash as a soil ameliorant for improving crop production – a review, *Bioresource Technology*, 97, s. 1136–1147.
73. Vassileva S. V., Menendezb R., Borregob A., Vassileva S. V., Menendezb R., Borregob A. G., Diaz-Somoanob M., Martinez-Tarazona M. R., 2004, Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 3. Characterization of magnetic and char concentrates, *Fuel*, 83, s.1563–1583.
74. El-Mogazi D., Lisk D. J., Weinstein L. H., 1988, A review of physical, chemical, and biological properties of fly ash and effects on agricultural ecosystems, *Science of The Total Environment*, 74(1), s. 1–37.
75. Frankowski M., Ziola-Frankowska A., Kowalski A., Siepak J., 2010, Fractionation of heavy metals in bottom sediments using Tessier procedure, *Environ. Earth Sci.* 60 s. 1165–1178.
76. Donat M. 2013, Wpływ mieszanek popiołowo – osadowej na biodostępność wybranych metali ciężkich. Praca magisterska, UO Opole, 2013 r.

77. Cieřlik M. 2016, Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna popiołów z węgla brunatnego według metody Tessiera Sequential chemical extraction of ashes from brown coal according to Tessier's method. Praca magisterska UO Opole 2016.
78. Marcińczyk A., 2014, Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna popiołów ze spalania biomasy według metody Kerstena i Förstnera. Praca magisterska UO Opole 2014.
79. Poluszyńska J., 2013, Możliwości zastosowania popiołów ze spalania biomasy w gospodarowaniu osadami ściekowymi. Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych. Wydawnictwo Instytut Śląski, Opole, s. 49–59.
80. Lamers F.J.M., Vissers J.L.J., Van der Berg J.W., 2001, Effects of co-combustion of secondary fuels on fly ash quality. International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Pozzolans in Concrete. Chennai (Madras), India, 21–27.07.2001. <http://worldcat.org/isbn/0870310267>
81. James A.K., Thring R.W., Helle S., Ghuman H.S., 2012, Ash management review applications of biomass bottom ash. *Energies* 5, s. 3856–3873.
82. Etiegni L., Campbell A.G., 1991, Physical and chemical characteristics of wood ash. *Biores. Technol.* 37, s.173–178.
83. Someshwar A.V., 1996, Wood ash and combination wood-fired boiler ash characterization. *J. Environ. Qual.* 25, s. 962–972.
84. Iery A.L., Graham R.C., Amrhein C., 1993, Wood-ash composition and soil pH following intense burning. *Soil Sci.* 156, s. 358–364.
85. Demeyer A., Voundi Nkana J.C., Verloo M.G., 2001, Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview. *Bioresource Technology*, 77, s. 287–295.
86. Grammelis P., Skodras G., Kakaras E., 2006, Effect of biomass co-firing with coal on ash properties. *Fuel*, 85, s. 2310–2315.
87. Rajamma R., Ball R.J., Tarelho L.A.C., Allen G.C., Labrincha J.A., Ferreira V.M., 2009, Characterisation and use of biomass fly ash in cement-based materials. *Journal of Hazardous Materials*, 172, s. 1049–1060.
88. Augusto L., Bakker M.R., Meredieu C., 2008, Wood ash applications to temperate forest ecosystems – potential benefits and drawbacks. *Plant and Soil.* 306, s. 181–198.
89. Ciesielczuk T., Kusza G., Nemő A. 2011. Nawożenie popiołami z termicznego przekształcania biomasy źródłem pierwiastków śladowych dla gleb. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych.* 49, s. 219–227.
90. Rosik-Dulewska Cz., Nocoń K., Karwaczyńska U., 2016, Wytwarzanie Granulatu z komunalnych osadów ściekowych i popiołów lotnych w celu ich przyrodniczego (nawozowego) odzysku. *WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA*, 87, Wyd. IPIŚ PAN, Zabrze.
91. PN-EN ISO 5667-13: Jakość wody – Pobieranie próbek – Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody

92. Rosik-Dulewska Cz., Robak J., Głowala K., 2017, Granulated organic and mineral fertilizers: Technology and utility properties. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9(4), s. 36–39.
  93. [Pabian A.](#), 2017, Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna mieszanek popiołowo –osadowych (popiół z węgla kamiennego 20% – osad ściekowy 80%) według metody BrümmeraiBCR, jako podstawa oceny zagrożenia dla środowiska glebowo-gruntowo-wodnego. Praca magisterska UO Opole.
  94. Ostrowska A., Gawlińska S., Szczubiałka Z., 1991, Metody analiz i oceny właściwości gleb i roślin. Wydawnictwo IOS, Warszawa,
  95. Wikarek-Paluch E., Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., 2016, Mobilność wybranych metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych. *Rocznik Ochrona Środowiska* Tom 18, cz.2, s. 181–192, ISSN 1506-218X.
  96. Wikarek E., Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., 2013, Mobilność wybranych metali ciężkich w osadach ściekowych. *Problemy inżynierii środowiska*, s. 85–91, Płock 2013.
  97. Rosik-Dulewska Cz., Wikarek-Paluch E., 2020, Biodostępność wybranych zanieczyszczeń w gruntach zdegradowanych chemicznie.. WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA No. 90, IPIŚ PAN Zabrze, 2020.
  98. Rosik-Dulewska Cz., 2000, Sanitation of waste water sludge with mineral wastes as metals speciation forms. *Arch. Envir. Prot.* 26(3), s. 29–42.
  99. Siepak J., 2003, Kierunki i tendencje rozwoju współczesnej analityki próbek środowiskowych. VI Ogólnopolska Konferencja Naukowa. Ustroń Morskie, s. 56–78. [http://wbiis.tu.koszalin.pl/konferencja/konferencja2003/2003/03\\_siepak.pdf](http://wbiis.tu.koszalin.pl/konferencja/konferencja2003/2003/03_siepak.pdf).
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu Dz.U. 2008 nr 119 poz. 765
- Rozporządzenie Ministra Klimatu i Środowiska z dnia 31 grudnia 2021 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie komunalnych osadów ściekowych Dz.U. 2022 poz. 89 –



**WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA**  
**of the Institute of Environmental Engineering**  
**of the Polish Academy of Sciences**

**Ostatnio ukazały się:**

1. Work & Studies – Prace i Studia no. 95, Maciej Kostecki: *Jezioro antropogeniczne Kuźnica Warężyńska. Studium limnologiczne w aspekcie ochrony i rekultywacji*. IPIŚ PAN, Zabrze 2023.
2. Work & Studies – Prace i Studia no. 94, Maciej Kostecki, Alina Pohl, Malwina Tytła, Joanna Kernert: *Rzeka Bytomka. Funkcjonowanie ekosystemu rzecznoego w warunkach silnej antropopresji – uwarunkowania i możliwości rekultywacji*. IPIŚ PAN Zabrze, 2022.
3. Work & Studies – Prace i Studia no. 93, Anna Starzewska-Sikorska (red): *Integrated environmental management of land and soil in European urban areas*. IPIŚ PAN Zabrze, 2021.
4. Work & Studies – Prace i Studia no. 92, Katarzyna Tokarczyk-Dorociak: *Studium funkcjonowania i skuteczności strategicznych ocen oddziaływania na środowisko na wybranych przykładach*. IPIŚ PAN Zabrze, 2021.
5. Work & Studies – Prace i Studia no. 91, Maciej Kostecki, Alina Pohl, Eligiusz Kowalski: *Zbiornik zaporowy „Blachownia”. Studium limnologiczne w aspekcie rekultywacji*. IPIŚ PAN Zabrze, 2020.
6. Works & Studies – Prace i Studia no. 90, Ewelina Wikarek-Paluch, Czesława Rosik-Dulewska: *Biodostępność wybranych zanieczyszczeń w gruntach zdegradowanych chemicznie*. IPIŚ PAN, Zabrze 2020.
7. Works & Studies – Prace i Studia no. 89, Justyna Gorgoń (red.): *Obszary miejsko-przemysłowe wobec zmian klimatu na przykładzie miast centralnej części Górnośląsko-Zagłębiowskiej Metropolii*. IPIŚ PAN, Zabrze 2019.
8. Works & Studies – Prace i Studia no. 88, Eligiusz Kowalski: *Odzysk azotu amonowego ze ścieków metodą strącaniową*. IPIŚ PAN, Zabrze 2018.

**Zamówienia na prenumeratę proszę kierować:**

**Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrzu**  
**aep@ipis.zabrze.pl**

**PL ISSN 0208-4112**  
**ISBN 978-83-60877-27-2**

