

## TOKSYCZNOŚĆ ŚCIEKÓW Z WYBRANYCH KOMUNALNYCH OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW

Andrzej Butarewicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zakład Biologii Sanitarnej i Biotechnologii, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok, e-mail: a.butarewicz@pb.edu.pl

### STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki badań toksyczności ścieków surowych i oczyszczonych pochodzących z trzech komunalnych oczyszczalni ścieków położonych w województwie podlaskim. Analiza bioindykacyjna, wykonana w oparciu o analizator Microtox M500 i bakterie *Vibrio fischeri*, wykazała, że wszystkie próbki badanych ścieków surowych odznaczały się wysoką toksycznością lub istotną toksycznością wg klasyfikacji Persoone. Klasyfikacja Sawickiego bardziej różnicuje wyniki testów ostrych ścieków surowych, bo tylko 66% badanych próbek uznano za toksyczne. Wszystkie próbki ścieków oczyszczonych nie wykazały toksyczności. Uzyskane rezultaty badań wskazują na skuteczność usuwania związków toksycznych w oczyszczalniach ścieków opartych o klasyczną technologię osadu czynnego jak i wykorzystujących reaktory sekwencyjne typu SBR i brak zagrożenia przy odprowadzaniu ścieków oczyszczonych do wód odbiorników.

**Słowa kluczowe:** municipal sewage treatment plant, crude sewage, purified sewage, toxicity.

### THE TOXICITY OF SEWAGE FROM SELECTED MUNICIPAL SEWAGE TREATMENT PLANTS

#### ABSTRACT

This paper presents the results of the toxicity of crude and purified sewage from three municipal sewage treatment plants located in the Podlaskie Voivodeship. The bioindicative analysis, based on the use of the Microtox M500 analyzer and *Vibrio fischeri* bacteria, has shown high or significant toxicity in all the raw wastewater samples, according to Persoone classification. Classification by Sawicki differentiates more the results of acute toxicity tests of crude sewage, because only 66% of samples were toxic. All treated wastewater samples showed no toxicity. The obtained results of the study indicate the efficacy of removing toxic compounds in waste water treatment plants based on the classic activated sludge technology and sequential reactors (SBR) and no risk at discharging the treated sewage into the water of receivers.

**Keywords:** municipal sewage treatment plant, crude sewage, purified sewage, toxicity.

### WSTĘP

Rozwój nowych technologii przemysłowych, rolnictwa, a także wzrost konsumpcji przyczynia się do zwiększania ilości i różnorodności związków chemicznych i ich mieszanin dostających się do środowiska. W obrocie handlowym znajduje się ponad 100 tys. związków chemicznych, a rocznie przybywa około 1500 nowych, często o bardzo wysokiej aktywności biologicznej. Większość z nich, bo aż 75% nie posiada określonej toksyczności i podatności na rozkład biochemiczny [Klimiuk i Łebkowska 2003]. Część z nich

przedostaje się wraz ze ściekami do oczyszczalni ścieków.

Skład chemiczny ścieków zależy przede wszystkim od ich rodzaju. Do oczyszczalni komunalnych oprócz ścieków bytowo gospodarczych w wielu przypadkach dopływają także ścieki przemysłowe, które mogą zwiększać zawartość związków toksycznych. Ścieki odprowadzane z gospodarstw domowych oraz z obiektów użyteczności publicznej zawierają zdyspergowane w wodzie różnego rodzaju substancje organiczne i nieorganiczne. W ściekach występują również tzw. zanieczyszczenia refrakcyjne. Szczególną grupę

tych zanieczyszczeń stanowią związki toksyczne. Są to pierwiastki, związki chemiczne i substancje, wywołujące w organizmach roślinnych, zwierzęcych i u człowieka zaburzenia fizjologiczne, a w dużych dawkach śmierć. Do groźnych trucizn zaliczamy m.in. metale ciężkie (np. ołów, kadm, rtęć, cynk, chrom), pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), aminy aromatyczne, nitrozo- aminy, polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzodiosyny i dibenzofurany (PCDD/F), nonylofenole (NPE) i nonylofenyloetoksylaty (NPEO), tróchlorometany oraz substancje promieniotwórcze [Dymaszewski 2007]. Wymienione zanieczyszczenia mają co najmniej jedną z następujących właściwości: działanie rakotwórcze, działanie mutagenne, działanie teratogenne, zdolność do bioakumulacji w łańcuchu pokarmowym ludzi i zwierząt. Wiele zanieczyszczeń toksycznych obecnych w ściekach, jako związki posiadające cechy refrakcyjne, nie jest usuwanych w klasycznych procesach oczyszczania ścieków. Substancje te nie podlegają bądź podlegają jedynie w minimalnym stopniu rozkładowi biologicznemu za pośrednictwem mikroorganizmów. Część z tych zanieczyszczeń np. niektóre dioksyny zachowują cechy groźnych trucizn nawet wówczas, gdy ich ilość w wodach powierzchniowych jest śladowa. Dzieje się tak dzięki zdolności do kumulowania się zanieczyszczeń w organizmach. Konieczność wyeliminowania lub znacznego ograniczenia zawartości tych zanieczyszczeń w dopływie do oczyszczalni wynika z przestrzegania warunków, jakie muszą spełniać ścieki przemysłowe doprowadzane do miejskiej sieci kanalizacyjnej [Heidrich i in. 2008]. Z tego względu istnieje potrzeba prowadzenia badań ścieków w celu określenia zagrożenia jakie mogą powodować substancje o toksycznym charakterze.

Rozwój nowych metod analizy chemicznej umożliwia wykrycie i oznaczenie większości związków, lecz, z jednej strony jest to bardzo kosztowne, wymaga specjalistycznej aparatury i stosowania skomplikowanej procedury przy ich analizie, z drugiej – nie daje odpowiedzi na dwa podstawowe pytania: jak dana próbka może działać na organizmy żywe bytujące w środowisku i jak może wpłynąć bezpośrednio i pośrednio na organizm człowieka. Metodą pozwalającą na poznanie sumarycznej toksyczności wszystkich szkodliwych substancji, w wielu przypadkach działających synergistycznie, jest bioindykacja. Wykorzystuje ona jako wskaźnik organizm żywy

którego reakcja może być podstawą oceny ogólnej aktywności biologicznej badanego układu. Skład ilościowy i jakościowy zawartych w ściekach zanieczyszczeń, nie obrazuje w pełni ich szkodliwości. Utrudnia to jednoznacznie ocenę istniejącego stanu zagrożenia przy wprowadzeniu ścieków do środowiska. Z tego względu obiektywną ocenę stopnia zagrożenia, wynikającą z odprowadzania ścieków do wód powierzchniowych, dają badania toksykologiczne, w tym metody bioindykacyjne.

Obecnie na świecie stosuje się kilkadziesiąt metod bioindykacyjnych, niektóre tylko do celów poznawczych (naukowych), inne rutynowo do kontroli toksyczności nowowprowadzonych związków chemicznych, bądź ścieków lub wód powierzchniowych. Powszechnie uznane i stosowane są testy wykorzystujące zestaw *Microtox* oraz jako bioindykatory bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri* [Butarewicz 2011]. Zgodnie z obowiązującą nomenklaturą bakterie te zaliczone zostały do nowego rodzaju *Aliivibrio* [Urbanczyk 2007]. Prosta konstrukcja testu pozwala na badanie różnego rodzaju próbek środowiskowych w tym ścieków [Kaza i in. 2007; Mankiewicz-Bocek i in. 2008].

Celem badań przeprowadzonych badań była ocena toksyczności ścieków surowych i oczyszczonych na przykładzie wybranych oczyszczalni ścieków komunalnych.

## METODYKA BADAŃ

Materiał wykorzystany w badaniach toksykologicznych stanowiły próbki ścieków komunalnych surowych i oczyszczonych z trzech oczyszczalni ścieków komunalnych. Poboru próbek do badań toksykologicznych dokonano w 2013 roku. Pierwsza badana oczyszczalnia (oznaczona numerem (1) o przepustowości około 100 tys m<sup>3</sup>/dobę oparta jest o konwencjonalną metodę osadu czynnego, druga (oznaczona numerem (2) to mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków w technologii osadu czynnego w reaktorach sekwencyjnych (SBR) przyjmuje średnio od 3000–4500 m<sup>3</sup>/dobę, a trzecia najmniejsza mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia (oznaczona numerem (3), oparta o metodę niskoobciążonego osadu czynnego (reaktory typu SBR-Biogest) przyjmuje średnio około 1400 m<sup>3</sup>/dobę. Wykonano 3 serie badań toksykologicznych próbek z poszczególnych oczyszczalni. Ścieki surowe pobra-

no z komory wlotowej do oczyszczalni ścieków, oczyszczone – z kanału wylotowego.

Badania ścieków wykonano w oparciu o system Microtox®500 firmy SDI, który wykorzystuje bakterie luminescencyjne z gatunku *Vibrio fischeri* NRRL-B 11177. Do chwili wykonania testu bakterie luminescencyjne były przechowywane w postaci zliofilizowanej w temperaturze -20 °C. Ścieki surowe badano za pomocą testu zasadniczego 81,9% Basic Test z wykonaniem rozcieńczeń. Wybór testu był podyktowany założeniem, że ścieki nieoczyszczone mogą zawierać substancje toksyczne, w związku z czym niezbędne jest wykonanie rozcieńczeń analizowanych próbek. Badania ścieków oczyszczonych pochodzących z w/w oczyszczalni komunalnych przeprowadzono za pomocą testu podstawowego bez wykonywania rozcieńczeń – 81,9% Screening Test. Wybór testu był podyktowany założeniem, że ścieki oczyszczone nie są toksyczne, w związku z czym nie ma potrzeby wykonywania rozcieńczeń, jak w przypadku ścieków surowych. Jeśli uzyskany wynik testu scriningowego wskazywałby na podwyższoną toksyczność to bezwzględnie należało wykonać test z rozcieńczeniami.

Obliczenia wyników dokonano wykorzystując oprogramowanie Microtox Omni.4.1., które umożliwiało generowanie raportu. Wynikiem testu była wartość  $EC_{50}$ , czyli stężenie próbki powodujące obniżenie luminescencji o 50%. Uzyskane wartości  $EC_{50}$  po czasie 15 minut przeliczono na jednostki toksyczności – TU [g/l] według formuły:

$$TU = [1 / EC_{50}] \times 100$$

Do określenia klasy toksyczności ścieków komunalnych (surowych i oczyszczonych) zastosowano dwa różne systemy. Pierwszy przedstawiony przez Sawickiego [Sawicki i in. 2007], w którym przyjęto następujący podział na klasy toksyczności:

- klasa 0,  $TU < 10$  – brak istotnego efektu toksycznego;
- klasa 1,  $10 < TU < 25$  – istotny efekt toksyczny, próbka niskotoksyczna;
- klasa 2,  $25 < TU < 100$  – istotny efekt toksyczny - próbka toksyczna;
- klasa 3,  $100 > TU$  – istotny efekt toksyczny, próbka wysokotoksyczna.

W drugim systemie zaproponowanym przez Persoone [Mantis i in. 2005], w którym w zależności od uzyskanej wartości TU określono następujące klasy:

- klasa 0,  $TU = 0$  – próbka nietoksyczna;
- klasa 1,  $0 < TU < 1$  – brak istotnej toksyczności;
- klasa 2,  $1 < TU < 10$  – istotna toksyczność;
- klasa 3,  $10 < TU < 100$  – wysoka toksyczność ostra;
- klasa 4,  $TU > 100$  – bardzo wysoka toksyczność.

Badania odczynu ścieków wykonano miernikiem HQ 40d firmy Hach-Lange.

## WYNIKI I DISKUSJA

Przed wykonaniem pomiaru toksyczności ścieków zbadano ich odczyn. Wartości pH ścieków surowych dopływające do oczyszczalni zawierały się od 6,20 do 7,78 a ścieków oczyszczonych od 6,78 do 8,05. Mieściły się one w wymaganym zakresie pomiędzy 6,0-8,5 określonym w normie EN ISO 11348-3:2008.

W tabeli 1 przedstawiono wyniki toksyczności ostrej ścieków surowych oraz ścieków oczyszczonych.

Badane próbki ścieków surowych charakteryzowały się zróżnicowaną toksycznością. W przypadku zastosowania klasyfikacji Sawickiego 6 z 9 badanych próbek było toksycznych, 2 – niskotoksyczne, a w 1 próbce określono brak istotnego efektu toksycznego. Zupełnie inne wyniki otrzymano stosując skalę opracowaną przez Persoone, która jest powszechnie stosowana w ocenie wyników testów toksykologicznych [Mantis i in. 2005]. Z 9 badanych próbek ścieków surowych aż 8 charakteryzowało się wysoką toksycznością ostrą a 1 wykazała istotną toksyczność. Zastosowanie tej klasyfikacji powoduje, że właściwie wszystkie badane próbki są toksyczne. Klasyfikacja wg Sawickiego zmienia charakterystyczne zakresy jednostek toksyczności (TU) przydzielone poszczególnym klasom, przez co bardziej różnicuje uzyskane wyniki badań. Zastosowanie tej klasyfikacji wskazuje, że tylko 66% badanych próbek ścieków surowych określono jako toksyczne. Szczególnie istotne jest zastosowanie tej klasyfikacji w odniesieniu do oczyszczalni komunalnych, do których dopływają ścieki bytowo gospodarcze. Nie będzie to powodowało klasyfikowania wszystkich próbek badanych ścieków surowych jako toksyczne a jedynie takich dla których  $TU > 10$ .

W obu przedstawionych systemach najwyższa klasa (odpowiednio 3 lub 4) określa bardzo wysoką toksyczność. W przypadku klasy 1 część

**Tabela 1.** Wyniki badań toksykologicznych próbek ścieków nieoczyszczonych i oczyszczonych z wybranych oczyszczalni komunalnych

Miejsce poboru i nr próbki	Ścieki surowe				Ścieki oczyszczone
	EC <sub>50</sub> (%)	TU	Klasa toksyczności		
				wg. Sawickiego	wg. Persoone
<b>Oczyszczalnia 1</b>	EC <sub>50</sub> (%)	TU	wg. Sawickiego	wg. Persoone	
1a	3,36	29,80	próbka toksyczna	wysoka toksyczność ostra	-19,05 brak toksyczności
1b	2,25	44,55	próbka toksyczna	wysoka toksyczność ostra	12,58 brak toksyczności
1c	4,44	22,54	próbka niskotoksyczna	wysoka toksyczność ostra	-41,54 brak toksyczności
<b>Oczyszczalnia 2</b>	EC <sub>50</sub> (%)	TU	wg. Sawickiego	wg. Persoone	
2a	3,21	31,13	próbka toksyczna	wysoka toksyczność ostra	5,21 brak toksyczności
2b	4,37	22,89	próbka niskotoksyczna	wysoka toksyczność ostra	-25,11 brak toksyczności
2c	3,31	30,21	próbka toksyczna	wysoka toksyczność ostra	6,56 brak toksyczności
<b>Oczyszczalnia 3</b>	EC <sub>50</sub> (%)	TU	wg. Sawickiego	wg. Persoone	
3a	3,36	29,80	próbka toksyczna	wysoka toksyczność ostra	18,78 brak toksyczności
3b	1,44	69,54	próbka toksyczna	wysoka toksyczność ostra	14,07 brak toksyczności
3c	14,47	6,93	brak istotnego efektu toksycznego	istotna toksyczność	18,41 brak toksyczności

badaczy proponuje, aby dolna granica TU była wyższa niż 0,4 [Katsoyannis i Samara 2007; Trusz-Zdybek i in. 2012], co wydaje się słusznym stwierdzeniem.

Najwyższą toksycznością charakteryzowały się próbki ścieków surowych z największej badanej oczyszczalni, co związane jest z dopływającymi do oczyszczalni ściekami przemysłowymi – około 20%. W przypadku 2 mniejszych oczyszczalni udział ścieków przemysłowych był niewielki, a ścieki te pochodziły z przemysłu mleczarskiego lub mięsnego.

W każdym z przeprowadzonych oznaczeń ścieków oczyszczonych zahamowanie luminescencji było na poziomie niższym niż 20%. Wartość spadku luminescencji wyrażona w procentach była nieznacznie wyższa lub niższa od zera. W tym drugim przypadku luminescencja bakterii wzrosła, co wskazuje na brak substancji o charakterze toksycznym w odpływie. Z tego względu nie wykonano testu podstawowego z rozcieńczeniami. Podobną procedurę badań ścieków oczyszczonych zastosowali Trusz-Zdybek i in. [2012]. Zalecenia Komisji Helsińskiej dotyczące ścieków oczyszczonych określiły wartość TU nie większą niż 16 dla bakterii luminescencyjnych i pomiaru wykonanego po 30 min [Drobniewska 2012]. Badane próbki ścieków oczyszczonych nie były toksyczne, co potwierdza skuteczność prowadzo-

nych procesów oczyszczania ścieków w analizowanych oczyszczalniach komunalnych. Zarówno klasyczna technologia oczyszczania ścieków osadem czynnym, jak i technologia osadu czynnego stosowana w reaktorach sekwencyjnych (SBR) jest skuteczna w obniżeniu toksyczności ścieków. Podobne wyniki uzyskali Ratajczyk i in. [2014] badając ścieki z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni (technologia Bardenpho) o przepustowości 55 tys m<sup>3</sup>/dobę. Stwierdzono że wszystkie próbki ścieków dopływających do oczyszczalni powodowały zmniejszenie luminescencji bakterii *Vibrio fischeri* średnio o 91%. Próbki ścieków oczyszczonych nie wykazywały działania toksycznego, a cytowani autorzy zaobserwowali zwiększenie luminescencji bakterii *Vibrio fischeri* o 33%. Może to świadczyć o obecności w ściekach oczyszczonych substancji, które stwarzają dobre warunki do rozwoju bakterii (destruencji w łańcuchu troficznym), stąd wzrost ich bioluminescencji [Ratajczyk 2014].

## WNIOSKI

1. Zgodnie z klasyfikacją wg Persoone wszystkie badane próbki ścieków surowych wykazały wysoką toksyczność lub istotną toksyczność. Klasyfikacja Sawickiego bardziej różnicuje wyniki testów ostrych ścieków surowych i

powinna być stosowana do badania ścieków komunalnych.

2. Zarówno klasyczna oczyszczalnia ścieków oparta o technologię osadu czynnego jak i oczyszczalnie wykorzystujące reaktory sekwencyjne typu SBR skutecznie redukują substancje toksyczne zawarte w ściekach komunalnych. Ścieki oczyszczone z trzech badanych oczyszczalni nie były toksyczne.
3. W Polsce brakuje rozporządzeń nakazujących wykonywanie testów określających toksyczność wody, ścieków, osadów ściekowych i innych próbek środowiskowych, mimo opracowania szeregu norm toksykologicznych.
4. Wykonywanie badań toksyczności ostrej ścieków surowych staje się nieocenione w aspekcie pracy biologicznej oczyszczalni ścieków oraz minimalizacji ryzyka środowiskowego. Testy z wykorzystaniem zestawu Microtox są szczególnie przydatne do kontroli ścieków dopływających do oczyszczalni w przypadku zrzutu toksycznych zanieczyszczeń do sieci kanalizacyjnej.

#### Podziękowania

Artykuł napisano w ramach pracy statutowej S/WBiIŚ/03/2015 realizowanej w Zakładzie Biologii Sanitarnej i Biotechnologii Politechniki Białostockiej.

#### LITERATURA

1. Butarewicz A., 2011. Toksyczność osadów ściekowych. [W:] Kazimierz Szymański, Gospdarka odpadami komunalnymi, Wyd. Feniks, Koszalin, Tom VII, 163–171.
2. Drobniewska A., 2012. Biotesty jako narzędzie wspierające zarządzanie procesem oczyszczania ścieków, Kosmos, 61(3), 393–400.
3. Dymaszewski Z. red, Oleszkiewicz J.A., Sozański M.M. 2007. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, Wyd. PZITS, Oddz. Wielkopolskie i LEM s.c., Poznań.
4. EN ISO 11348-3:2008. Jakość wody. Oznaczanie inhibicyjnego działania próbek wody na emisję światła przez *Vibrio fischeri* (badanie na bakteriach luminescencyjnych) Część 3: Metoda z zastosowaniem liofilizowanych bakterii.
5. Heidrich Z. i in. 2008. Sanitacja wsi, Wydawnictwo Seidel – Przywecki, Warszawa.
6. Katsoyiannis A., Samara C. 2007. Ecotoxicological evaluation of the wastewater treatment process of the sewage treatment plant of Thessaloniki, Greece. Journal of Hazardous Materials, 141, 614–621.
7. Kaza M., Mankiewicz-Boczek J., Izydorczyk K., Sawicki J. 2007. Toxicity assessment of water samples from rivers in Central Poland using a battery of microbiotests – a pilot study, Polish Journal of Environmental Studies, 16(1), 81–89.
8. Klimiuk E., Łebkowska M. 2003. Biotechnologia w ochronie środowiska. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
9. Mankiewicz-Boczek J., Nałęcz-Jawecki G., Drobniewska A., Kaza M., Sumorok B., Izydorczyk K., Zalewski M., Sawicki J. 2008. Application of a microbiotests battery for complete toxicity assessment of rivers, Ecotoxicology and Environmental Safety, 71, 830–836.
10. Mantis I., Voutsas D., Samara C. 2005. Assessment of the environmental hazard from municipal and industrial wastewater treatment sludge by employing chemical and biological methods. Ecotoxicology and Environmental Safety, 62, 397–407.
11. Sawicki J., Nałęcz-Jawecki G., Mankiewicz-Boczek J., Izydorczyk K., Sumorok B., Drobniewska A., Kaza M. 2007. Kompleksowa analiza ekotoksykologiczna wód powierzchniowych. Projekt MNiL nr 2 P05F 056 28. Zakład Biologii Środowiska AM w Warszawie.
12. Trusz-Zdybek A., Szymczych-Madeja A., Traczewska T.M., Piekarska K. Zastosowanie systemu Microtox w bioindykacji próbek środowiskowych, 2012. Kosmos, 61(3), 417–423.
13. Ratajczyk W., Cieszyńska M., Szychowska K., Wolska L. 2014. Zastosowanie testu biologicznego Microtox® do oceny skuteczności działania oczyszczalni ścieków bytowo-przemysłowych. Ochrona środowiska, Nr 1, 36, 51–33.
14. Urbanczyk H., Ast J.C., Higgins M.J., Carson J., Dunlap P.V. 2007. Reclassification of *Vibrio fischeri*, *Vibrio logei*, *Vibrio salmonicida* and *Vibrio wodanis* as *Aliivibrio fischeri* gen. nov., comb. nov., *Aliivibrio logei* comb. nov., *Aliivibrio salmonicida* comb. nov. and *Aliivibrio wodanis* comb. nov. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 57(12), 2823–2829.