

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Wydział Inżynierii Środowiska



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Dominik Wojewódka

**System wyznaczania dopuszczalnych ładunków ścieków
odprowadzanych do wód powierzchniowych
na podstawie badań toksykologicznych**

WARSZAWA

2003

628.2:628.19:615.9:043

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA
INSTYTUT SYSTEMÓW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
ZAKŁAD BIOLOGII ŚRODOWISKA

*System wyznaczania dopuszczalnych ładunków ścieków
odprowadzanych do wód powierzchniowych
na podstawie badań toksykologicznych*

Rozprawa doktorska
mgr inż. Dominik Wojewódka

Promotor
prof. dr hab. Maria Łebkowska

Warszawa 2003

Składam serdeczne podziękowania:

Pani prof. dr. hab. Marii Łebkowskiej
Promotorowi, Kierownikowi Zakładu Biologii Środowiska
za wieloletnią opiekę, nieocenioną wiedzę, serce i cierpliwość

Moim koleżankom i kolegom z Zakładu
bez pomocy których nie powstałaby niniejsza praca

Pamięci najbliższych...

WPROWADZENIE	4
I CZĘŚĆ TEORETYCZNA	6
1. RODZAJE TESTÓW TOKSYCZNOŚCI	6
2. METODY WYZNACZANIA STĘŻEŃ BEZPIECZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ ODPROWADZANYCH DO WÓD	17
2.1. <i>Metoda obligatoryjnych współczynników bezpieczeństwa</i>	18
2.2. <i>Metoda empirycznych modeli statystycznych</i>	18
2.3. <i>Metoda mechanistycznych modeli matematycznych</i>	23
3. BADANIA TOKSYCZNOŚCI ŚCIEKÓW	24
4. ODDZIAŁYWANIE ŚCIEKÓW NA WODY ODBIORNIKA	31
II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	41
1. CEL I ZAKRES PRACY	41
2. MATERIAŁY I METODY	42
2.1. <i>Próbki ścieków</i>	42
2.2. <i>Organizmy testowe</i>	50
2.3. <i>Podłoża hodowlane</i>	52
2.4. <i>Testy toksyczności</i>	52
2.5. <i>Analizy chemiczne</i>	60
2.6. <i>Badania biodegradacji</i>	61
2.7. <i>Badania mikrobiologiczne</i>	61
3. OPRACOWANIE WYNIKÓW	62
3.1. <i>Ocena statystyczna wyników badań</i>	62
3.2. <i>Ocena toksyczności ścieków wg indeksu PEEP i WRISW</i>	63
3.3. <i>Systemy wyznaczania bezpiecznych stężeń i ładunków ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych na podstawie wybranych statystycznych modeli matematycznych</i>	65
3.4. <i>Wyznaczenie maksymalnych dziennych (MDL) i średniomiesięcznych (AML) dopuszczalnych do wód ładunków ścieków na podstawie metody US EPA</i>	67
4. WYNIKI BADAŃ.....	69
4.1 <i>Ścieki petrochemiczne</i>	69
4.2 <i>Ścieki rafineryjne</i>	76
4.3 <i>Ścieki z oddziały butadienu zakładów rafineryjnych</i>	83
4.4 <i>Ścieki oczyszczone z zakładów rafineryjnych</i>	88
4.5 <i>Ścieki po oczyszczalni korzeniowej z zakładów rafineryjnych</i>	94
4.6 <i>Ogólnozakładowe ścieki z zakładów farmaceutycznych</i>	96
4.7 <i>Ścieki z produkcji erytromycyny</i>	101
4.8 <i>Ogólnozakładowe ścieki z zakładów spożywczych</i>	105
4.9 <i>Ścieki miejskie</i>	111
4.10 <i>Ocena ryzyka w środowisku wywołanego ściekami na podstawie indeksu PEEP i WRISW</i> ... 119	
4.11 <i>Wyznaczenie bezpiecznych stężeń ścieków dla ekosystemów wodnych na podstawie empirycznych modeli statystycznych</i>	124
4.12. <i>Wyznaczenie bezpiecznych ładunków ścieków na podstawie badań toksykologicznych wg metody US EPA</i>	126
5. PODSUMOWANIE I Dyskusja Wyników Badań.....	130
WNIOSKI	149
PIŚMIENNICTWO.....	152
ZAŁĄCZNIK 1.....	166
ZAŁĄCZNIK 2.....	169
ZAŁĄCZNIK 3.....	174
ZAŁĄCZNIK 4.....	197

WPROWADZENIE

Według przepisów polskiego prawa wodnego pozwolenie wodno prawne [1] wydaje się na czas oznaczony, a jeśli dotyczy wprowadzania ścieków do wód lub do ziemi należy określić ich ilość, stan i skład (art.21, ust.3). Artykuł 57 prawa wodnego nakłada na zakłady odprowadzające ścieki do wód lub do ziemi obowiązek prowadzenia pomiarów ilości i jakości odprowadzanych ścieków. Szczegółowe warunki, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego zawarte są w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r [2]. Na zakłady nakłada się obowiązek budowy i eksploatacji urządzeń zabezpieczających wody przed zanieczyszczeniami (art. 63, ust.1 prawa wodnego). Pozwolenie wodno prawne wydaje się na podstawie operatu wodno prawnego, w którym m.in. musi być uwzględnione: ilość, stan i skład ścieków oraz przewidywany sposób i efekt ich oczyszczania, co jest ściśle związane z ochroną środowiska, to jest z przeciwdziałaniem i zapobieganiem szkodliwym wpływom powodującym zniszczenie, uszkodzenie, zanieczyszczenie, zmiany cech fizycznych lub charakteru elementów przyrodniczych środowiska. Pozwolenia wodno – prawnego nie udziela się także, gdy średniodobowa ilość ścieków wprowadzanych do wód przekracza 10% wartości średniego niskiego przepływu wody w rzece (SNQ), a na 10 km odcinku cieką o średnim niskim przepływie wody mniejszym od $1.5 \text{ m}^3/\text{s}$ łączna średniodobowa ilość wprowadzanych ścieków jest większa od 10% wartości średniego niskiego przepływu wody w cieką. Jednocześnie zabrania się rozcieńczania ścieków wodą, aby uzyskać wymagane w rozporządzeniu wskaźniki zanieczyszczeń.

Powyższe przepisy prawne dotyczą określonych ilości ścieków jak również ich jakości pod względem fizyczno-chemicznym. Wiadomo jest, że ścieki stanowią mieszaniny różnorodnych związków nieorganicznych i organicznych nie ujętych w rozporządzeniu Ministra Środowiska. W procesach produkcyjnych na drodze reakcji chemicznych powstają związki pośrednie. Wśród składników ścieków występują związki toksyczne, które wykazują szkodliwość dla biocenoz wodnych, w stężeniach $<1\text{mg/l}$. Znane jest również zjawisko synergistycznego działania trucizn na organizmy jak również bioakumulacja w łańcuchu troficznym. Różnorodność związków chemicznych w ściekach i ich biologiczna szkodliwość wymaga stosowania badań toksykologicznych uzupełniających kontrolę fizyczno – chemiczną ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych lub do ziemi. Oznaczenia toksykologiczne

łącznie z fizyczno – chemicznymi powinny także stanowić podstawę ustalania bezpiecznych ładunków ścieków, dopuszczalnych do odbiorników.

Analiza dostępnych danych o substancjach niebezpiecznych w wodach powierzchniowych Polski w świetle przepisów obowiązujących w krajach Unii Europejskiej uzasadnia strategię kontroli i ograniczenia zrzutu ścieków [3]. Strategia ta dotyczyć powinna: inwentaryzacji odprowadzanych ładunków zanieczyszczeń z podmiotów gospodarczych i składowisk odpadów, określenia dopuszczalnych ładunków substancji niebezpiecznych dla różnych przekrojów rzek na podstawie badań ilościowych i jakościowych ścieków, w tym toksykologicznych, wprowadzanie nowych technologii „przyjaznych” środowisku, a przede wszystkim podczyszczanie i oczyszczanie ścieków. Choć polskie prawo wodne zawiera wiele przepisów zgodnych z zaleceniami Unii Europejskiej, to jednak ich realizacja przy braku odpowiednich procedur wykonawczych jest utrudniona. Dotyczy to m. in. zagadnień ekotoksyczności ścieków przemysłowych i odcieków z wysypisk w stosunku do biocenoz wodnych i procesów samooczyszczania wód powierzchniowych.

Stąd też celem niniejszej pracy było opracowanie sposobu wyznaczania stężeń bezpiecznych ścieków odprowadzanych do wód na podstawie badań ekotoksykologicznych.

I CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. RODZAJE TESTÓW TOKSYCZNOŚCI

Badania nad szkodliwością pojedynczych związków chemicznych i/lub ścieków przeprowadza się podobnie, stosując na ogół te same procedury oraz bioindykatory.

Rozwój metod badań w ekotoksykologii spowodował, że obok testów konwencjonalnych pojawiły się szybkie i tanie testy ze stadiami rozwojowymi organizmów wodnych typu Toxkit opracowane w Uniwersytecie w Gandawie przez prof. G. Persoone.

W Kanadzie wprowadzono badania nad hamowaniem bioluminescencji bakterii *Vibrio fischeri* przez toksykanty mierzoną w fotometrze (Microtox – Lumistox), które obecnie są powszechnie stosowane. Potrzeba oceny genotoksyczności zanieczyszczeń była powodem rozwoju metod genetycznych, na podstawie których poszukuje się w środowisku obecności substancji wywołujących uszkodzenie DNA. Prowadzone są testy jednogatunkowe i wielogatunkowe w warunkach laboratoryjnych i w polowych – w urządzeniach modelowych imitujących naturalne. Obserwuje się zdolność do kumulacji niektórych związków chemicznych w łańcuchu pokarmowym. Na podstawie uzyskanych wyników są opracowywane kryteria szkodliwości zanieczyszczeń dla biocenoz zasiedlających środowisko. W tym aspekcie w ostatnich latach stwierdzono, że w ocenie oddziaływania toksykantów na organizmy należy uwzględnić dane z tzw. „baterii” testów przeprowadzonych na przedstawicielach destruentów, producentów i konsumentów badanego ekosystemu.

Testy toksyczności w zależności od kryterium oceny można ogólnie podzielić na 6 grup [4]:

- ❖ Testy przeżywalności; jako kryterium przyjmuje się śmierć stosowanych bioindykatorów po określonym czasie ekspozycji. Wynik pomiaru stanowi wartość LC 50-t^a.
- ❖ Testy wzrostowe, w których określa się hamowanie wzrostu mikroorganizmów (bakterii, glonów, grzybów) – na podłożach z dodatkiem substancji toksycznych. Jako wynik podaje się wartość EC 50-t^b.

^a LC 50-t (lethal concentration) stężenie toksykanta powodujące śmierć 50% badanych organizmów w porównaniu z kontrolą w odniesieniu do czasu trwania eksperymentu.

- ❖ Testy enzymatyczne, w których kryterium oceny szkodliwości stanowi hamowanie aktywności określonego enzymu podczas zachodzącej reakcji biochemicznej u bioindykatorów. Jako wynik podaje się wartość EC 50-t^b.
- ❖ Testy genotoksyczności, w których kryterium stanowi ocena oddziaływania związków toksycznych na zmiany w kwasach nukleinowych. W testach tych stosowane są mutanty bakterii pozbawione określonej cechy, przykładowo zdolności do syntezy wybranych enzymów. Jeśli związek chemiczny wywoła uszkodzenie DNA to zostaje uruchomiony system naprawy DNA, czyli tzw. system SOS związany z genem syntezy danego enzymu i następuje rewersja utraconej cechy. Jako wynik podaje się wartość EC 50-t^b.
- ❖ Testy z zastosowaniem młodocianych form bezkręgowców wodnych typu Toxkit – należą tu testy przeżywalności jak testy z użyciem wrotków i skorupiaków, jak również testy chroniczne z użyciem pierwotniaków czy glonów. Jako wynik podaje się wartości LC(EC) 50-t^{a,b}.
- ❖ Testy kumulacji – polegają na ocenie stopnia nagromadzenia związków chemicznych w tkankach i organach bioindykatorów. Wynik pomiarów stanowi współczynnik biokoncentracji i biokumulacji po określonym czasie ekspozycji.

Testy toksyczności muszą być prowadzone w ściśle określonych warunkach. Znaczenie ma m. in. temperatura inkubacji i woda stosowana do rozcieńczeń. Dobór temperatury zależy od wartości optymalnej dla danego gatunku bioindykatora. Woda do rozcieńczeń musi być odpowiednio wysokiej czystości, tak by nie powodowała toksyczności i tym samym nie wpływała na uzyskane wyniki. Stosuje się więc wodę uzdatnioną w biofiltrze (woda przepływająca przez system akwariów) lub wodę sztucznie preparowaną poprzez dodatek odpowiednich soli w zależności od tego czy badane są organizmy słono- czy słodkolubne.

Organizmy testowe muszą również spełniać szereg wymagań. Powinny być to organizmy w podobnym wieku, wrażliwe na działanie substancji toksycznych, charakteryzujące się dobrą kondycją, stałością reakcji testowej i stałym materiałem genetycznym. Poza tym muszą reprezentować określone środowisko i występować w łańcuchu troficznym człowieka. Wykaz organizmów testowych stosowanych w badaniach toksykologicznych zamieszczono w zał. 1.

^b EC 50-t (effective concentration) stężenie toksykanta powodujące zahamowanie wzrostu lub inhibicję działania enzymów u badanych organizmów w 50% w porównaniu z kontrolą w odniesieniu do czasu trwania eksperymentu.

Takie ograniczenia spowodowały, że testy toksykologiczne mogły do niedawna wykonywać tylko wyspecjalizowane laboratoria posiadające odpowiedni sprzęt oraz prowadzące hodowle organizmów testowych. Dopiero pojawienie się na rynku testów typu Toxkit pozwoliło na zmianę tej sytuacji [5]. W testach Toxkit wykorzystano zjawisko wytwarzania jaj spoczynkowych tzw. cyst. Poprzez specjalną procedurę wylęgania uzyskuje się młode, jednowiekowe organizmy. Pozwala to wykluczyć długą i zmuśną hodowlę. Poza tym testy, oprócz standaryzowanych zestawów cyst, posiadają wszystkie niezbędne odczynniki i drobny sprzęt do wykonania badań. Dzięki temu osiągnięto jednocześnie uproszczenie procedury, obniżenie kosztów i dużą powtarzalność laboratoryjną wyników.

Badania testowe przeprowadza się w dwóch etapach: testu wstępnego i właściwego. W teście wstępnym ustala się zakres stężeń dla testu właściwego tak aby uzyskać śmiertelność osobników lub jakiegokolwiek efekty działania toksycznego w granicach 10-90%, przynajmniej w trzech kolejnych powtórzeniach. Na tej podstawie wyznacza się wartości L(E)C-50, NOEC^c i LOEC^d. W etapie wstępnym stosuje się rozcieńczenia o ilorazie postępu geometrycznego rozcieńczeń $q=10$ do $q=2$, a w teście właściwym: $q=1.5$ czy $q=1.3$. Należy też zwrócić uwagę na to, iż badania wykonuje się w co najmniej dwóch powtórzeniach, tak by współczynnik zmienności nie przekraczał 10 - 20%.

Oprócz testów ostrych, -krótkotrwałych do 96 godzin można wyróżnić także testy chroniczne, długotrwałe. W testach tych ocenia się głównie aktywność pokarmową i rozrodczą oraz zmiany w tkankach i organach wywołane długim czasem ekspozycji organizmów w roztworach toksykantów. W warunkach laboratoryjnych można przeprowadzić testy jedno- i wielogatunkowe, a w warunkach polowych – wielogatunkowe informujące o efektach ekologicznych zanieczyszczeń dostających się do zbiorników wodnych.

^c NOEC (no observed effect concentration) najwyższe stężenie toksykanta nie powodujące żadnych zmian u stosowanych bioindykatorów.

^d LOEC (lowest observed effect concentration) najniższe stężenie toksykanta, przy którym obserwujemy negatywne zmiany u stosowanych bioindykatorów.

W Polsce ustanowiono 4 Polskie Normy badania toksyczności ostrej:

- ❖ PN-90C-04610/03 – oznaczenie toksyczności ostrej na rozwielitce *Daphnia magna* Straus [6].
- ❖ PN-90C-04610/04 - oznaczenie toksyczności ostrej na gupiku *Lebistes reticulatus* [7].
- ❖ PN-74C-04610/05 - oznaczenie toksyczności ostrej na glonie *Chlorella* [8].
- ❖ PN-90C-04610/06 - oznaczenie toksyczności ostrej na kielżu *Gammarus varsoviensis* Jażdż [9].

Zgodnie z zaleceniami (norma ASTM D 6046-96 [10]) toksyczność ostra w środowisku wodnym powinna być badana w co najmniej trzech testach toksyczności ostrej (na roślinach, bezkręgowcach i kręgowcach), natomiast w środowisku gruntowym oceniona na podstawie co najmniej dwóch testów ostrych (z użyciem roślin i bezkręgowców).

Procedury testów są opracowywane przez organizacje do spraw standaryzacji poszczególnych krajów oraz przez Międzynarodową Organizację Standaryzacji (ISO) i Europejską Organizację Standaryzacji (CEN).

Międzynarodowa Organizacja Standaryzacji (ISO) opracowała następujące normy badań toksyczności:

✓ Bakterie

- ISO 10712:1995 Test inhibicji wzrostu *Pseudomonas putida*;
- ISO 113480:1997 Określenie toksyczności próbek wody na podstawie pomiaru intensywności świecenia *Vibrio fischeri*;

✓ Glony

- ISO 8692:1994 Test inhibicji wzrostu glonów słodkowodnych *Scenedesmus subspicatus* i *Selenastrum capricornutum*;
- ISO 10253:1995 Test inhibicji wzrostu glonów morskich *Skeletonema costatum* i *Phaeodactylum tricornerutum*;
- ISO 14442:1999 Wytyczne do wzrostowego testu z glonami dla trudno rozpuszczalnych substancji, związków lotnych, metali ciężkich i ścieków;

- ✓ Osad czynny
 - ISO 15552:1999 Określenie toksycznego wpływu składników wody na wzrost mikroorganizmów osadu czynnego;
- ✓ Bezkręgowce
 - ISO 6341:1996 Określenie hamowania ruchliwości *Daphnia magna* Straus;
 - ISO 14669:1999 Określenie toksyczności ostrej względem skorupiaków morskich (*Copepoda, Crustacea*);
- ✓ Kręgowce
 - ISO 7346:1996 Określenie toksyczności ostrej w odniesieniu do ryb słodkowodnych *Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan;
 - ISO 10229:1994 Określenie wpływu substancji toksycznych na szybkość wzrostu pstrąga tęczowego *Oncorhynchus mykiss* Walbaum;
 - ISO 12890:1999 Określenie toksyczności na stadiach embrionalno-larwalnych ryb – metoda semi-statyczna.

Organizacja Ekonomicznego Rozwoju i Współpracy (OECD) zaleca następujące testy toksyczności [11]:

Testy wodne

- ✓ Rośliny
 - OECD 201 Test inhibicji wzrostu glonów;
- ✓ Bezkręgowce
 - OECD 202-1 Test ostry, immobilizacja *Daphnia magna*;
 - OECD 202-2 Test reprodukcji *Daphnia magna*;
- ✓ Kręgowce
 - OECD 203 Test ostry z rybami;
 - OECD 204 Test przedłużony z rybami;
 - OECD 305A Test stadialny, statyczny z rybami;
 - OECD 305B Test semi-statyczny z rybami;
 - OECD 305D Test statyczny z rybami;
 - OECD 305E Test przepływowy z rybami;

Testy glebowe

✓ Rośliny

- OECD 208 Test wzrostowy roślin gruntowych;

✓ Bezkręgowce

- OECD 207 Test toksyczności ostrej na dżdżownicach;

W Stanach Zjednoczonych wprowadzono badania toksykologiczne do aktów prawnych: CWA (Clean Water Act – odpowiadający za jakość wód powierzchniowych), TSCA (Toxic Substances Control Act – dotyczący szkodliwości nowych i wytwarzanych substancji na skalę przemysłową), FIFRA (Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act – charakteryzujący niebezpieczne środki zwalczające szkodniki) i FFDCFA (Federal Food, Drug and Cosmetics Act – odpowiadający za stosowanie kosmetyków, leków i stan żywności). Lista testów toksyczności w CWA obejmuje 16 testów ostrych, 3 chroniczne i 1 biokumulacji podobnie jak w TSCA, natomiast w FIFRA – ilość i jakość testów zależy od zachowania się pestycydów w środowisku [12].

Podkreślić należy, że TSCA przewiduje badania toksyczności wyrobów na 90 dni przed uruchomieniem ich produkcji. Poniżej przedstawiono wybrane rodzaje testów w ramach TSCA.

Testy wodne

✓ Rośliny

- 797.1050 (TSCA) Test wzrostowy glonowy z *Selenastrum capricornutum*;
- 797.1060 (TSCA) Test toksyczności ostrej z rzęsą wodną *Lemna* sp.;
- 797.1075 (TSCA) Test toksyczności ostrej względem glonów w wodzie słodkiej i morskiej;

✓ Bezkręgowce

- A.8.2. Przetrwanie *Daphnia pulex* i *Daphnia magna*;
- 797.120 (TSCA) Test ostry ze skorupiakami *Hyaella azteca* (w przepływie);
- 797.1300 (TSCA) Test ostry ze skorupiakami *Gammarus* sp.;
- 797.1310 (TSCA) Test ostry ze skorupiakami *Daphnia magna*;
- 797.1330 (TSCA) Test chroniczny ze skorupiakami *Daphnia magna*;

- 797.1800 (TSCA) Test osadowy z muszlami ostryg;
- 797.1930 (TSCA) Test ostry z krewetkami *Mysidae*;
- 797.1950 (TSCA) Test chroniczny z krewetkami *Mysidae*;
- 797.1970 (TSCA) Test ostry z krewetkami;

✓ Kręgowce

- A.8.3. Przetrwanie białych piskorzy;
- 797.1400 (TSCA) Test ostry z rybami słodko- i słonowodnymi;
- 797.1440 (TSCA) Test toksyczności ostrej względem ryb;
- 797.1600 (TSCA) Test z wczesnymi stadiami rozwojowymi ryb;

Testy glebowe

✓ Rośliny

- A.8.6. Kiełkowanie nasion sałaty *Lactuca sativa*;
- A.8.7. Wydłużenie korzeni sałaty *Lactuca sativa*;
- 797.2750 (TSCA) Test toksyczności kiełkowania nasion/wydłużania się korzeni;
- 797.2800 (TSCA) Test toksyczności wczesnego wzrostu zasiewów;

✓ Bezkręgowce

- A.8.5. Przeżywalność dżdżownic *Eisenia foetida*;

Niektóre substancje chemiczne, m.in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czy metale ciężkie mają zdolność do kumulacji nie tylko w osadach dennych, ale także w organizmach żywych (w skórze, mięśniach, kościach czy tkance tłuszczowej). Zjawisko nazwano bioakumulacją i jest ona związana z migracją substancji toksycznych w łańcuchu troficznym. Stężenie związków gromadzących się w tkankach i organach rośnie wraz ze wzrostem poziomu troficznego, osiągając najwyższe wartości stężeń w organizmach usytuowanych na szczycie piramidy pokarmowej [13]. Stopień bioakumulacji związków toksycznych zależy od czasu i stężenia pobranej substancji ze środowiska, dystrybucji w organizmie, transformacji metabolicznej i tempa wydzielania [14]. US EPA [15] wprowadziła pojęcie współczynnika biokoncentracji BCF (bioconcentration factor) i współczynnika bioakumulacji BAF (bioaccumulation factor). Pierwszy dotyczy ilorazu pomiędzy stężeniami toksykanta w wodzie i w organizmie bez uwzględnienia łańcucha pokarmowego, drugi – uwzględnia zażycie toksykanta w łańcuchu pokarmowym. Zjawisko bioakumulacji spowodowało rozwój procedury QSAR (Quantitative Structure-Activity Relationship). Procedura ta

opisuje zależność ilościową pomiędzy strukturą chemiczną związków, a ich aktywnością biologiczną. Metoda umożliwia ekstrapolację wyników badań toksykologicznych w odniesieniu do związków o zbliżonej budowie chemicznej [16]. Modelowaniem tej procedury zajmowali się m. in. Sabljic i Piver [17], którzy korzystając ze standardowej bazy danych toksyczności ostrej na rybach uzyskali liniową korelację pomiędzy molekularnym indeksem zerowego rzędu a 96 h wartościami LC_{50} dla grupy 150 strukturalnie odmiennych związków chemicznych.

Wykorzystanie modeli QSAR jako użytecznego narzędzia do oceny toksyczności składników, które mogą występować w ściekach i w wodach potwierdził Cash [18]. Autor zastosował program komputerowy ECOSAR i porównał wyniki dla 24 związków chemicznych uzyskane z tego programu i z testów Microtox. ECOSAR wymaga oszacowania niewielu parametrów fizyczno – chemicznych związku oraz wartości $\log K_{ow}$ (logarytm współczynnika podziału oktanol – woda). Dla 11 z 24 związków uzyskano obu metodami przynależność do tej samej klasy toksyczności a dla 13 pozostałych, rezultaty z modelu ECOSAR były wyższe (8) i niższe (5) aniżeli z testu Microtox.

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) opracowała dwa testy do badania bioakumulacji:

- 797.1520 (TSCA) Test bioakumulacji z rybami;
- 797.1830 (TSCA) Test bioakumulacji z ostrygami;

zaś Organizacja Ekonomicznego Rozwoju i Współpracy (OECD) jeden test:

- OECD 305C Test bioakumulacji u ryb;

Zgodnie z Dyrektywą 67/548/EEC [19], która dotyczy klasyfikowania i etykietowania produktów niebezpiecznych dla środowiska naturalnego, podstawowym kryterium bioakumulacji jest współczynnik podziału oktanol/woda - $\log K_{ow}$ (tab. 1).

TABELA 1. Kryterium bioakumulacji wg Dyrektywy 67/548/EEC [19].

Wartość współczynnika $\log K_{ow}$	Ocena bioakumulacji substancji
<3	Materiał dobrze rozpuszczalny w wodzie, niska podatność na bioakumulację.
3-8	Skłonność do akumulowania się w organizmach do poziomów potencjalnie niebezpiecznych
>8	Materiał praktycznie nie rozpuszczalny w wodzie, duży ciężar cząsteczkowy, brak bioakumulacji

Unia Europejska wydała dyrektywę dotyczącą warunków wprowadzania biocydów do obrotu handlowego, w której dominującą część stanowią badania toksyczności i ekotoksyczności produktów [20].

Niezależnie od norm ISO/CEN i testów toksykologicznych ujętych w rozporządzeniach prawnych poszczególnych krajów w badaniach naukowych wykorzystuje się obecnie nowo opracowane procedury testów szybkich - Toxkit na pierwotniakach – Protoxkit F, wrotkach – Rotoxkit F, na skorupiakach (Thamnotoxkit F, Daphtoxkit F, Artoxkit M) i na glonach (Algaltoxkit F) oraz testy Microtox – Lumistox z użyciem bakterii świecących *V. fischeri* [21, 22].

Badania genotoksyczności zanieczyszczeń polegają na ocenie w zmianach genomu komórkowego wskutek nieprawidłowego parowania się zasad azotowych w DNA i ich modyfikacji. Przeprowadza się je z użyciem zwierząt doświadczalnych i hodowli komórek pobranych od ssaków (OECD 476, OECD 479, OECD 482) oraz na komórkach drożdży (OECD 480, OECD 481). Opracowano także testy mikrobiologiczne – Ames, Umu-Test, SOS-Chromotest i Mutatox.

Z uwagi na możliwość wielokierunkowej transformacji trucizn we frakcji mikrosomalnej narządów, zawierającej cytochrom P – 450 w testach genotoksyczności stosowany jest aktywator S9. Aktywator S9 pochodzi z komórek myszy lub szczurów, które potraktowano znanym związkiem kancerogennym. Frakcja ta albo obniża aktywność genotoksyczną albo indukuje efekty mutagenne promutagenów w procesie biotransformacji toksykantów. W wielu przypadkach, aby wykryć niewielkie stężenia tych związków w badanym środowisku prowadzi się zateżanie prób, co budzi kontrowersje. Zateżanie bowiem, powoduje zmiany w zasoleniu, rozpuszczalności, napięciu powierzchniowym, ciśnieniu osmotycznym i lepkości próbki [23]. Należy podkreślić, że genotoksyczność zanieczyszczeń może prowadzić do kancerogenezy. Międzynarodowa Organizacja Badań nad Rakiem (IARC) dokonała podziału związków chemicznych na 5 grup w zależności od istnienia lub braku dowodów rakotwórczości w stosunku do człowieka i/lub zwierząt doświadczalnych. W Polsce wykonywano m. in. badania nad genotoksycznością ubocznych produktów dezynfekcji wody do picia (24).

Do klasyfikacji związków chemicznych w odniesieniu do ich szkodliwości przyjmuje się wartość $LC(EC)_{50} - t$, a ścieków lub mieszanin o nieznanym składzie wartości TU_a lub TU_c – toxic unit – jednostki toksyczności (a-ostre, c-chroniczne):

$$TU_a = \frac{100}{LC(EC)_{50} [\%]}, \quad TU_c = \frac{100}{NOEC [\%]}$$

Poniżej przedstawiono systemy klasyfikacji związków chemicznych i ścieków.

TABELA 2. Klasyfikacja związków chemicznych wg Unii Europejskiej [25].

Wartość $LC(EC)_{50}/t$, [mg/l]	Ocena szkodliwości substancji
<1	Silnie toksyczna
1-10	Toksyczna
10 - 100	Szkodliwa

Podobną klasyfikację substancji na podstawie analizy skutków działania na środowisko (działanie ekotoksyczne) wprowadził Minister Zdrowia i Opieki Społecznej [26]. W rozporządzeniu tym substancje niebezpieczne dla środowiska wodnego podzielono na trzy grupy:

R50 – działające bardzo toksycznie na organizmy wodne [$LC(EC) 50/t$ dla ryb, dafni i glonów ≤ 1 mg/l],

R51 – działające toksycznie na organizmy wodne [$LC(EC) 50/t$ dla ryb, dafni i glonów 1 – 10 mg/l],

R52 - działające szkodliwie na organizmy wodne [$LC(EC) 50/t$ dla ryb, dafni i glonów 10 – 100 mg/l].

Ponadto w klasyfikacji tej wyszczególnia się substancje, które mogą wywoływać długo utrzymujące się szkodliwe zmiany w środowisku wodnym (symbol **R53**). Zalicza się do nich substancje, które mogą stwarzać zagrożenie przewlekłe lub opóźnione dla struktury lub funkcjonowania ekosystemu wodnego. Przyjmuje się, iż do tej grupy należą substancje trudno rozpuszczalne w wodzie, tj. substancje o rozpuszczalności w wodzie mniejszej niż 1 mg/l, które nie są łatwo degradowane i dla których $\log Pow$ (\log współczynnika podziału oktanol/woda) $\geq 3,0$; chyba, że wyznaczony doświadczalnie współczynnik biokumulacji $BCF \leq 100$.

W dość przybliżony sposób oceny szkodliwości substancji dokonała Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA) – tabela 3.

TABELA 3. Klasyfikacja związków chemicznych wg US EPA [27].

Wartość LC(EC)-50/t, [mg/l]	Ocena szkodliwości substancji
≤1	Silnie toksyczna
1-100	Umiarkowanie toksyczna
>100	Słabo toksyczna

Na podstawie otrzymanych wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a Europejska Wspólnota Gospodarcza (EWG) podzieliła badane substancje na pięć klas toksyczności (tab. 4).

TABELA 4. Klasyfikacja ścieków wg EWG [25].

Wartości TU _a	Klasa toksyczności	Ocena szkodliwości substancji
0	0	Nietoksyczne
0-1	I	Słabo toksyczne
1-10	II	Toksyczne
10-100	III	Silnie toksyczne
>100	IV	Ekstremalnie toksyczne

Poniżej przedstawiono klasyfikację ścieków wg prawodawstwa brazylijskiego [28] (tab. 5) oraz zaproponowaną przez Persoona [za 29] (tab. 6) na podstawie wyników badań toksyczności.

TABELA 5. Klasyfikacja ścieków wg prawodawstwa brazylijskiego [28].

EC ₅₀ – 24 h [%]	TU _a	Charakterystyka odpływu
<25	>4	Silnie toksyczne
26 – 50	2 – 4	Toksyczne
51 – 75	1.33 – 1.99	Średnio toksyczne
>75	<1.33	Słabo toksyczne

TABELA 6. Klasyfikacja ścieków wg propozycji Persoone [za 29].

LC (EC) 50-t [%]	Ocena toksyczności ścieków
>100	Nietoksyczne
10 - 100	Toksyczne
1 – 10	Bardzo toksyczne
<1	Ekstremalnie toksyczne

Do oceny genotoksyczności związków chemicznych, mogących wykazywać właściwości kancerogenne stosowana jest klasyfikacja Międzynarodowej Organizacji Badań nad Rakiem (IARC), według której wyróżnić można pięć grup czynników [30]:

- ❖ grupa 1 – czynnik jest rakotwórczy dla człowieka;
- ❖ grupa 2A – czynnik jest prawdopodobnie rakotwórczy dla człowieka;
- ❖ grupa 2B – czynnik jest potencjalnie rakotwórczy dla człowieka;
- ❖ grupa 3 – czynnik nie jest klasyfikowany jako rakotwórczy dla człowieka;
- ❖ grupa 4 – czynnik prawdopodobnie nie jest rakotwórczy dla człowieka.

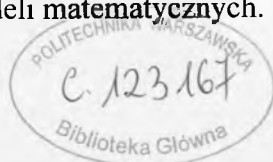
Wybór i przeprowadzenie badań testowych na organizmach łańcucha pokarmowego ekosystemu wodnego jest pierwszym krokiem do oceny szkodliwości związków chemicznych i ścieków dla biocenoz. W przypadkach stwierdzenia toksycznego oddziaływania zanieczyszczeń należy wyznaczyć bezpieczne ich stężenia oraz dokonać oceny ryzyka dla środowiska, jeśli substancje niebezpieczne zostaną wprowadzone do zbiorników wodnych. Zagadnienia te są podstawowymi elementami zarządzania zasobami wodnymi.

2. METODY WYZNACZANIA STĘŻEŃ BEZPIECZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ ODPROWADZANYCH DO WÓD

Podstawowym narzędziem oceny zagrożenia środowiska wodnego związanej z przedostawaniem się zanieczyszczeń do wód są testy toksykologiczne. Przeprowadzenie badań laboratoryjnych i polowych dla wszystkich organizmów tworzących biocenozy i tysięcy związków chemicznych nie jest możliwe, stąd też w ekotoksykologii zaadaptowano procedury ekstrapolacji danych. Dotyczą one obliczeń stężeń toksycznych L(E)C-50 i NOEC dla populacji wielogatunkowych z danych uzyskanych dla pojedynczych gatunków. Procedury te stosowane są również do ekstrapolacji wyników badań z testów ostrych na testy chroniczne oraz wyników testów laboratoryjnych na polowe. Jednak zawsze celem nadrzędnym jest sposób wyznaczania stężeń bezpiecznych dla biocenoz wodnych.

Wśród metod ekstrapolacji wyróżnić można:

- Metodę obligatoryjnych współczynników bezpieczeństwa;
- Metodę empirycznych modeli statystycznych;
- Metodę mechanistycznych modeli **matematycznych**.



2.1. Metoda obligatoryjnych współczynników bezpieczeństwa

Metodę tą zaleca Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (US EPA). Zakłada sporządzenie tzw. Profilu Zagrożenia Środowiska (EHP – Environmental Hazard Profile), zawierającego dostępne dane toksykologiczne, tj. rodzaj organizmów testowych i wyznaczone wartości L(E)C-50 oraz NOEC [31]. Odczytana z listy najniższa z tych wartości dzielona jest przez odpowiedni współczynnik bezpieczeństwa, co pozwala na wyznaczenie wartości stężenia nieszkodliwego dla środowiska (CC – Concern Concentration). Wartość stosowanego współczynnika 1, 10, 100, 1000 zależy od ilości testów oraz ich rodzaju. Współczynnik 1 stosuje się, gdy profil toksyczności zawiera wyniki badań połowych, na podstawie, których określono chroniczną wartość NOEC. Jeśli profil toksyczności obejmuje wyniki testów ostrych i chronicznych – laboratoryjnych to do obliczenia CC (w odniesieniu do ryzyka chronicznego), stosowany jest współczynnik 10, natomiast jeśli profil obejmuje dane toksykologiczne tylko z kilku testów ostrych stosowany jest współczynnik 100. W przypadku, kiedy uzyskany został jeden wynik z testu toksyczności ostrej zalecany jest najwyższy współczynnik – 1000. US EPA proponuje także wprowadzenie współczynnika 10, w przypadku badania toksyczności ścieków charakteryzujących się zmiennym składem.

Metoda ta jest dość popularna ze względu na swoją prostotę i brak skomplikowanych obliczeń. Jednak nie uwzględnia ona szeregu parametrów ważnych z punktu widzenia ochrony ekosystemów wodnych, m. in. trwałości zanieczyszczeń w środowisku. Ponadto branie pod uwagę najniższej wartości L(E)C-50 dla danej grupy organizmów nie odzwierciedla wrażliwości innych organizmów zamieszkujących ekosystemy, których podatność na działanie substancji badanej, może być większa aniżeli na bioindykatory użyte w badaniach.

2.2. Metoda empirycznych modeli statystycznych

Stosowane są modele regresji i rozkłady wrażliwości gatunków. Rozkłady te opisują wrażliwość gatunków w zbiorowisku na działanie danego związku chemicznego, na podstawie badań toksykologicznych reprezentantów tego zbiorowiska. Modele regresji wykorzystywane są do określenia wpływu toksykanta na gatunki nie badane, z bazy danych toksyczności uzyskanej dla innych gatunków organizmów. Służą one także do ekstrapolacji danych toksyczności z wielu gatunków na jeden. Często do obliczeń wykorzystywana jest wspomniana analiza QSAR, opisująca zależność

pomiędzy budową chemiczną związku, a jego oddziaływaniem na organizmy. Ponadto analiza ta umożliwia ekstrapolację wyników badań toksykologicznych w odniesieniu do związków o zbliżonej budowie chemicznej [32].

Wśród stosowanych metod ekstrapolacji wyróżnić można: metodę Kooijmana [33], Van Straalena i Dennemana [34], Aldenberga i Sloba [35], oraz Wagner i Lökke [36]. Metody te zakładają, że wartości L(E)C-50 i NOEC uzyskane z testów dla pojedynczych gatunków są niezależnymi zmiennymi losowymi o rozkładzie logarytmiczno – logistycznym dla gatunków występujących w zbiorowisku. Każdy badany gatunek stanowi jedną, niezależną „próbę” oszacowania wrażliwości na działanie toksykanta, a kilka takich oszacowań pozwala na określenie ogólnego zakresu wrażliwości dla wszystkich gatunków.

Metoda Kooijmana zakłada ochronę gatunków organizmów występujących w danym ekosystemie, zakładając nie przekroczenie wartości LC-50 dla najbardziej wrażliwego gatunku. W metodzie tej oblicza się średnią geometryczną z wartości LC-50, uzyskaną dla wielu bioindykatorów, podzieloną przez współczynnik bezpieczeństwa oraz wylicza się tzw. ryzykowne stężenie dla wrażliwych gatunków (HCS – Hazard Concentration for Sensitive Species). Obliczona wartość HCS jest niższa od wartości LC-50 dla gatunków obecnych w danym środowisku oraz rośnie do pewnego momentu wraz ze wzrostem liczby danych toksykologicznych.

Do obliczenia HCS Kooijman zastosował wzór:

$$HCS = \frac{1}{T} \exp(\mu),$$

gdzie:

$$T = \exp \left[\frac{3d_m S_m C_n}{\Pi} \right]$$

oraz

$$C_n = \ln \frac{(1 - \delta_i)}{1 - (1 - \delta_i)},$$

gdzie:

x_i – ln (LC-50) dla gatunku i ,

μ – średnia arytmetyczna liczb x_i ,

S_m – próbkowe odchylenie standardowe wartości x_i dla m testowanych gatunków, tzn.:

$$S_m = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \mu)^2},$$

gdzie:

m – liczba testowanych gatunków,

n – liczba gatunków zamieszkujących środowisko,

δ_1 – prawdopodobieństwo przy znanych parametrach rozkładu, że LC-50 najbardziej wrażliwego gatunku będzie niższe niż HCS,

δ_2 – prawdopodobieństwo przeszacowania wartości HCS,

d_m – kwantyl rzędu $1 - \delta_2$ rozkładu zmiennej losowej S_m (tj. taka liczba, że prawdopodobieństwo, że $S_m > d_m$ jest równe δ_2).

Zwykle przyjmowane jest $\delta_1 = \delta_2 = 0.05$, a wartości d_m odpowiadające wyborowi δ_2 zamieszcza zał. 2 tab. 2.1. Liczbę T można uważać za współczynnik stosowalności.

Metoda van Straalena i Dennemana prowadzi do wyznaczenia tzw. wartości stężenia niebezpiecznego dla $p\%$ gatunków w zbiorowisku HC_p (Hazardous Concentration for p percent of species in a community). Wielkość p została przyjęta jako 5 – HC₅, więc jest stężeniem toksykanta dopuszczające „uszkodzenie” (!!!) 5% gatunków w zbiorowisku tzn., że wartość HC₅ może być wyższa od NOEC dla 5% gatunków w całym zbiorowisku.

$$HC_p = \frac{1}{T} \exp(\mu),$$

gdzie:

$$T = \exp \left[\frac{3d_m S_m}{\pi^2} * C_1 \right]$$

oraz

$$C_1 = \ln \frac{1 - \delta_1}{\delta_1},$$

gdzie:

p – procent gatunków nie chronionych przez HC_p,

x_i – \ln (NOEC) dla gatunku i ,

μ – średnia arytmetyczna wartości x_i ,

m – liczba testowanych gatunków,

S_m – próbkowe odchylenie standardowe wartości x_i dla m testowanych gatunków,

δ_1 – procent jako ułamek ($p=5\%$ tzn. $\delta_1=0.05$),

δ_2 - prawdopodobieństwo przeszacowania wartości HCp (zalecana wartość 0.05),
 d_m – kwantyl rzędu $1 - \delta_2$ rozkładu zmiennej losowej S_m (tj. taka liczba, że $P[(S_m > d_m) = \delta_2]$).

Zwykle przyjmuje się $\delta_1 = \delta_2 = 0.05$, a wartości d_m odpowiadające wyborowi δ_2 zamieszcza zał. 2 tab. 2.1.

Metodę van Straalena i Dennemana zmodyfikowali Aldenberg i Slob [35] oraz Wagner i Lökke [36]. Aldenberg i Slob wprowadzili nowe stałe ekstrapolacji dla 95% i 50% poziomu ufności uzyskując je na drodze symulacji komputerowej. W metodzie tej danymi wyjściowymi do obliczania stężenia bezpiecznego są wartości $\ln(\text{NOEC})$ dla m badanych gatunków. Autorzy założyli, że wyznaczone tą metodą stężenie bezpieczne HC₅ może być wyższe od NOEC, dla co najwyżej 5% gatunków w środowisku. Do obliczenia HC₅ zaproponowali równanie:

$$HC_5 = \exp(\bar{x}_m - k_L * S_m),$$

gdzie:

\bar{x}_m - wartość przeciętna (średnia arytmetyczna) $\ln(\text{NOEC})$,

S_m – odchylenie standardowe z próby,

k_L – współczynnik zależny od liczebności próby m i założonego poziomu ufności.

Większość empirycznych modeli statystycznych bazuje na rozkładzie logarytmiczno – logistycznym. Wagner i Lökke zaproponowali, że do modelu wyznaczania stężeń bezpiecznych z wartości NOEC bardziej właściwe jest zastosowanie rozkładu logarytmiczno – normalnego. W metodzie tej podobnie jak u Aldenberg i Slob danymi wyjściowymi do obliczania stężenia bezpiecznego są wartości $\ln(\text{NOEC})$ dla m badanych gatunków.

Stężenie niebezpieczne Kp dla p gatunków najbardziej wrażliwych określono jako mniejsze od NOEC dla $(1 - p) * 100\%$ wszystkich gatunków w środowisku, zgodnie z:

$$P[\ln \text{NOEC} \leq \ln Kp] = p$$

W istocie wobec takiego założenia $p\%$ gatunków w środowisku może być chronione. Autorzy proponują wyliczanie Kp według równania:

$$Kp = \exp(\bar{x}_m - k * S_m),$$

gdzie:

S_m – próbkowe odchylenie standardowe,

x_m - średnia arytmetyczna z próby ln (NOEC),

k – współczynnik zależny od liczebności próby m i założonego poziomu ufności $(1-\delta)$ i $(1-p)*100\%$ gatunków, których NOEC > Kp.

Wyliczona tą metodą wartość Kp jest określana w ten sposób, że z prawdopodobieństwem $(1-\delta)$ nie więcej niż $p*100\%$ wszystkich gatunków w środowisku ma wartość NOEC < Kp.

Przeprowadzając analizę porównawczą wartości stężeń bezpiecznych otrzymanych w/w metodami oraz wyników badań terenowych dla populacji wielogatunkowych Okkerman i wsp. [37] stwierdzili, że metody ekstrapolacji, w szczególności metoda Wagner i Lökke mogą stanowić podstawę do oceny stężeń bezpiecznych dla ekosystemów wodnych, jeśli tylko liczba danych laboratoryjnych jest wystarczająca. Zauważyli także, że metody ekstrapolacji zwykle zaniżają wartości stężeń bezpiecznych związków chemicznych w stosunku do obserwacji polowych.

Wszystkie powyższe metody zakładają, że wartości ln (L(E)C-50) i ln(NOEC) uzyskane na podstawie testów, są dla gatunków występujących w środowisku niezależnymi zmiennymi losowymi o rozkładzie normalnym lub logistycznym. Jednak wielu badaczy włączając Kooijmana i Okkermana wykazało, że dla pewnych związków chemicznych założenie rozkładu normalnego czy logistycznego tych cech jest w dużej mierze spełnione, lecz dla innych substancji szkodliwych wyrażenie to nie jest spełnione. Częstości doświadczalne wykazują czasem silną asymetrię, co odpowiada występowaniu wśród testowanych gatunków wielu skrajnie wrażliwych bądź niewrażliwych na dany związek.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że zakładanie „uszkodzenia” choćby 5% gatunków w danym ekosystemie może być problematyczne. W tych 5% gatunków mogą znaleźć się populacje kluczowe, ważne dla funkcjonowania ekosystemu.

Nieco odmienną metodę obliczeniową zaproponowała Załęska-Radziwiłł [38]. W metodzie tej opuszczono założenia o normalności czy logistyczności ln (L(E)C-50). Założono tylko, że dla danego rozkładu istnieje wartość przeciętna i wariancja S^2 . Do obliczeń stężenia niebezpiecznego związków chemicznych dla δ – frakcji gatunków zastosowano równanie:

$$C_\delta = \exp(x_m - KS),$$

gdzie:

$$K = \frac{1}{\sqrt{\delta}},$$

gdzie:

C_δ – stężenie niebezpieczne dla δ – frakcji i gatunków,

δ – frakcja gatunków w środowisku, których L(E)C-50 może być niższe od C_δ ,

S_m – próbkowe odchylenie standardowe wartości x_i ,

x_i – $\ln(L(E)C-50)$ i-tego gatunku,

\bar{x}_m - średnia arytmetyczna x_i .

W metodzie tej nie stosuje się poprawek na niepewność wyznaczenia średniej i odchylenia standardowego z małej próby, to znaczy nie definiuje się poziomu ufności. Biorąc pod uwagę podstawę modelu, tj. wartości $\ln(L(E)C-50)$ i prostotę obliczeń metoda ta może być wykorzystana do obliczeń stężeń bezpiecznych związków, szczególnie wtedy, gdy dysponuje się niewielką ilością danych toksykologicznych, a bioindykatory nie zostały wybrane przypadkowo.

2.3. Metoda mechanistycznych modeli matematycznych

Trzecia grupa metod ekstrapolacji symuluje stan środowiska na podstawie matematycznego opisu procesów. Niezbędne do tego jest posiadanie ogromnej bazy danych, stąd stosowanie ich jest utrudnione. Konieczność opracowania właściwego oprogramowania i weryfikacji modeli powoduje stałe zainteresowanie praktycznym zastosowaniem modeli matematycznych, a szczególnie numerycznych modeli toksykologicznych. Jednakże pełne matematyczne odzwierciedlenie zmienności środowiska i wszystkich procesów w nim zachodzących wydaje się obecnie niemożliwe.

Rozwój metod ekstrapolacji danych toksykologicznych spowodowane jest w głównej mierze koniecznością wprowadzenia prawnych uregulowań odnośnie wyznaczania stężeń bezpiecznych związków chemicznych czy ścieków dla środowiska. Próby takie podejmowane są w krajach należących do OECD.

3. BADANIA TOKSYCZNOŚCI ŚCIEKÓW

Badania nad szkodliwością ścieków przemysłowych są prowadzone celem oceny ich toksyczności, obliczeń ładunków zanieczyszczeń, które mogą wpływać na bioróżnorodność organizmów lub powodować przekroczenie dopuszczalnych wskaźników fizyczno-chemicznych gwarantujących odpowiednio wysoką jakość wody. Otrzymane rezultaty stanowią bazę wyjściową do szacowania ryzyka środowiska wywołanego odprowadzaniem ścieków do odbiornika.

Do oceny toksyczności ścieków wprowadzono jednostki TU jak podano w rozdziale 1.

Biorąc pod uwagę wartości $LC(EC)_{50}$ US EPA zaproponowała zależność $TU_{50} = \frac{100}{EC_{50}}$, z której wynika, że jeśli TU_{50} jest bliskie jedności to toksyczność ścieków jest niewielka lub pomijalna.

Mc Carty i wsp. [39] wykazali, że toksyczność mieszaniny związków chemicznych (na przykład ścieków) obrazuje suma szkodliwości poszczególnych składników (TU_s):

$$TU_s = \frac{C_{w1}}{LC_{501}} + \frac{C_{w2}}{LC_{502}} + \dots + \frac{C_{wi}}{LC_{50i}}$$

C_w - stężenie związku chemicznego w mieszaninie w odniesieniu do LC_{50} tego związku. Kiedy wartość TU_s jest bliska 1.0 to mieszanina wykazuje toksyczność dla organizmów podczas ekspozycji, a gdy $TU_s \ll 1$ -szkodliwość jest niewielka, przy $TU_s \gg 1$ -znaczna.

Ze względu na możliwość interakcji związków chemicznych w mieszaninach przyjęto następujący wzór [40]:

$$TU = \frac{LC_{50A}(mieszaniny)}{LC_{50A}(składnikaA)} + \frac{LC_{50B}(mieszaniny)}{LC_{50B}(składnikaB)} + \dots$$

A, B – składniki toksyczne,

LC_{50} (mieszaniny) – toksyczność komponentów w mieszaninie,

LC_{50} (składnika) – toksyczność pojedynczego komponentu mieszaniny.

Jeśli $TU = 1$ to toksyczność komponentów wykazuje addytywność, natomiast gdy $TU > 1$, to toksyczność mieszaniny jest mniejsza aniżeli addytywna, a więc występuje zjawisko antagonistyczne składników. Kiedy wartość $TU < 1$, to toksyczność

mieszaniny jest większa od addytywnej, to znaczy zachodzi synergizm pomiędzy komponentami. Woods i wsp. [40] przebadali wpływ 3 pestycydów na skorupiaki *Ceriodaphnia dubia* w kombinacjach jedno-, dwu i trójskładnikowych.

Stwierdzono, że są dwa rozpoznane mechanizmy, które zwiększają toksyczność związku chemicznego (w omawianym przypadku – pestycydów) w mieszaninie. Pierwszy polega na zwiększeniu szybkości aktywacji enzymatycznej jednego ze składników przez drugi. Inny mechanizm to inhibicja enzymów odpowiedzialnych za detoksykację, a więc za utrzymanie toksycznej formy jednego ze składników.

Zgodnie z [41], jeśli wartości EC_{50} ścieków odpływających do odbiornika wynoszą $<1\%$ to uznaje się je za toksyczne, przy $>1 - 10\%$ za średniotoksyczne, $>10 - 100\%$ - słabotoksyczne, a $> 100\%$ - za nieszkodliwe. Biorąc pod uwagę wartości TU ścieków Persoone [za 42] zaproponował system klasyfikacji toksyczności, obejmujący 4 klasy ekotoksyczności i skalę punktową dla każdej grupy (tab. 7).

TABELA 7. Klasyfikacja toksyczności wg Persoone.

Klasa	Stopień ekotoksyczności	Stopień rozcieńczenia ścieków i uzyskane z testów wartości EC_{50} lub IC_{50}	Wartość TU	Punkty wagowe dla klasy
I	Nieznaczny	Bez rozcieńczenia, poziom efektywny $< 50\%$	< 1	1
II	Znaczny	Rozcieńczenie 1:10, poziom efektywny $< 50\%$	$1 \leq TU < 10$	2
III	Wysoki	Rozcieńczenie 1:10, poziom efektywny = 50%, Rozcieńczenie 1:100, poziom efektywny $< 50\%$	$10 \leq TU < 100$	3
IV	Bardzo wysoki	Rozcieńczenie 1:100, poziom efektywny = 50%	$TU \geq 100$	4

Następnie wylicza się miarę wagową toksyczności – MWT (class weight score) według równania:

$$MWT = \frac{\text{suma punktów wagowych}}{\text{liczba wykonanych testów}}$$

W konsekwencji, im wyższa uzyskana wartość MWT, tym większy jest poziom toksyczności próbki. Z uwagi na zmienność wyników testów należy wyznaczyć MWT, w procentach według wzoru:

$$\text{MWT, \%} = \frac{\text{MWT}}{\text{MWP}} \times 100,$$

gdzie: MWP – maksymalna wartość punktowa.

Im bliższa do 100 % jest wartość MWT, tym mniejsza jest różnorodność „odpowiedzi” biologicznej na działanie toksykantów.

Lapa i wsp. [42] przeprowadzili badania chemiczne i toksykologiczne odcieków z osadów popiołu 7 spalarni miejskich usytuowanych na terenie Belgii, Francji, Niemiec, Włoch i Anglii (wg dyrektywy UE 94/904/EC). Próbki sklasyfikowano jako toksyczne, zagrażające środowisku m. in. w oparciu o system klasyfikacji ścieków pod względem zagrożenia środowiska (MWT). Wykonano 21 oznaczeń chemicznych w odciekach oraz zastosowano baterię testów obejmującą bioluminescencje bakterii *Vibrio fischeri* (Microtox), inhibicję wzrostu glonów *Pseudokirchneriella subcapitata* (dawniej *Selenastrum capricornutum*), inhibicję ruchliwości skorupiaków *Daphnia magna* i inhibicję kiełkowania nasion *Lactuca sativa*. Oznaczenia chemiczne i toksykologiczne, choć zróżnicowane wykazały ekotoksyczność odcieków, z wyjątkiem jednego, który chemicznie wskazywał na szkodliwość składników, a biologicznie – nie stwierdzono żadnej toksyczności. Autorzy wskazują na fakt, że popioły na ogół są traktowane jako nietoksyczne, jednak omówione badania wskazują na konieczność stworzenia jednolitych standardów chemicznych i toksykologicznych dla odcieków z popiołów a także na ich podczyszczanie. We Francji zaproponowano limity toksyczności ścieków na podstawie wartości EC₅₀ (tab. 8).

TABELA 8. Limity toksyczności ścieków wg propozycji francuskich.

Wskaźnik	Jednostka	Wartość graniczna EC 50
<i>P. phosphoreum</i> – IC ₅₀ (ekspozycja 30 min)	%	10
<i>D. magna</i> – EC 50-48 h	%	10
<i>P. subcapitata</i> – EC 50-72 h	%	0.1

Lapa i wsp. [43] przebadali odcieki ze spalarni pracującej według technologii pirolizy plazmowej/zeszklenia (PP/V – plasma pyrolysis/vitrification). Wykazano, że

wszystkie próbki odcieków z popiołów nie były toksyczne (poniżej klasy 1). Ahtiainen i wsp. [44] do oceny toksyczności ścieków papierniczych wykorzystali także indeks toksyczności (TI), który polega na zsumowaniu klas toksyczności i podzieleniu ich przez liczbę wykonanych oznaczeń. Najwyższy indeks toksyczności uzyskano dla ścieków powstających podczas konwencjonalnego bielenia pulpy papierowej za pomocą chloru gazowego – 0.88, niższy – dla ścieków z bielenia zmodyfikowanego, a najniższy – 0.69 z procesu bez udziału chloru. Zastosowano test Microtox, wzrostowy z glonami i *Pseudomonas putida*, immobilizacji *Daphnia magna* i embrionalny na rybach *B. rerio*.

Michniewicz i wsp. [45] do porównania toksyczności ścieków z przemysłu papierniczego w odniesieniu do składu chemicznego zastosowali jednostki równowagowe toksyczności wyznaczone dla żywic i kwasów tłuszczowych TEU_a (toxicity equivalency units):

$$TEU_a = \sum \frac{cd}{C_1}$$

cd – stężenie poszczególnych kwasów w strumieniu ścieków,

C₁ – wartości LC₅₀ dla tych kwasów (dane zaczerpnięte z piśmiennictwa).

TEU dla składników fenolowo/chlorofenolowych (TEU_{ph}) obliczono z równania:

$$TEU_{pw} = C_{ph} / LC_{50\ ph} + (C_{CR} + C_{GU}) / LC_{50\ GU} + \sum [K_i * (C_{cipH})^i] / LC_{50\ sciph}$$

w którym:

C_{ph} – stężenie fenolu w analizowanej próbce ścieków,

C_{CR} – stężenie krezolu w analizowanej próbce ścieków,

C_{GU} – stężenie guajakolu w analizowanej próbce ścieków,

K_i – współczynnik równowagowy toksyczności dla poszczególnych fenoli chlorowanych (dane z piśmiennictwa),

C_{ciph} – stężenie poszczególnych składników chlorofenolowych w analizowanej próbce,

LC_{50 GU} = LC₅₀ dla fenolu = 7.7 mg/l,

LC_{50 ph} = LC₅₀ dla guajakolu = 44 mg/l,

LC_{50 sciph} = LC₅₀ dla pentachlorofenolu = 0.096 mg/l.

Wartości TEU_A były w granicach od 0.5 do 14.6, a w przypadku jednej z próbek osiągnięto 240 TEU_A. Wartości TEU_{ph} były 10-krotnie niższe aniżeli TEU_A.

Autorzy podkreślili, że ścieki po biologicznym oczyszczeniu były nietoksyczne ($TEU_s < 1$), a spośród testów w baterii największą wrażliwość wykazał test bioluminescencji bakterii *V. fischeri* (Microtox).

Wyznaczone, na podstawie testów toksyczności wartości TU służą ocenie szkodliwości ścieków. Czerniawska – Kusza i Ebis [46] stwierdziły, że odpływy ścieków z polskich cukrowni osiągały 9 TU, a Dmitruk i Dojlido [47] wykazali, że ścieki surowe dopływające do oczyszczalni miejskich charakteryzuje 27.7 TU (Grodzisk Mazowiecki) i 111.1 TU (Piaseczno).

Nowatorskim podejściem do toksyczności ścieków charakteryzuje się stworzony w 1993 r. w Kanadzie indeks PEEP (Potential Ecotoxic Effects Probe) do określenia i porównywania potencjałów toksyczności ścieków [48]. Powstał on na bazie przeprowadzonych badań toksykologicznych i chemicznych w latach 1988 – 1993 dla 37 zakładów przemysłowych.

Badania te związane były z planem kanadyjskiego Ministerstwa Ochrony Środowiska w sprawie oczyszczenia rzeki Saint-Lawrence. Zakres prac obejmował trzy etapy: identyfikację zanieczyszczeń dostających się do rzeki, ich redukcję oraz ustalenie chemicznych i biologicznych standardów jakości wody. Badano ścieki pochodzące z przemysłu papierniczego, rafineryjnego, chemicznego, metalurgicznego, tekstylnego, obróbki metali oraz ścieki kopalniane.

Badania wykonywane były z próbek średniodobowych z 3 dni. Bateria testów toksyczności obejmowała:

- test enzymatyczny Microtox z *Photobacterium phosphoreum* (*Vibrio fischeri*),
- test wzrostowy z *Selenastrum capricornutum*,
- test ostry i chroniczny z *Ceriodaphnia dubia*,
- test genotoksyczności SOS Chromotest z *Escherichia coli* (z wersją S9).

Następnie na próbkach ścieków przeprowadzano 5 dniowy test biodegradacji w warunkach tlenowych i ponownie wykonywano testy z wyłączeniem testów ostrych i chronicznych z *Ceriodaphnia dubia*. Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczano wartości TU oraz NOEC. Indeks PEEP obliczono na podstawie wyników toksyczności przed - i po procesie biodegradacji, ilości badań oraz prędkości przepływu ścieków według równania:

$$PEEP = \log_{10} \left[1 + n \left(\frac{\sum_{i=1}^N T_i}{N} \right) Q \right],$$

gdzie:

n – ilość próbek biologicznych użytych do badań toksykologicznych, które wykazały zmiany,

N – liczba testów toksykologicznych wykonanych przed - i po procesie biodegradacji,

T_i – jednostki toksyczności TU uzyskane z testów toksykologicznych ścieków przed - i po procesie biodegradacji,

Q – przepływ ścieków [m^3/h].

Podstawienie we wzorze cyfry 1 zapewnia dolną granicę $PEEP = 0$, kiedy to toksyczność jest niewykrywalna we wszystkich testach toksykologicznych. Wskaźnik n pomnożony przez średnią toksyczność ($\sum T_i/N$) obrazuje potencjał toksyczny ścieków. Iloczyn potencjału toksycznego i przepływu ścieków stanowi ładunek toksyczności.

Wartości PEEP dla 37 rodzajów ścieków reprezentujących 8 różnych sektorów przemysłowych wahały się od 0 (dla niewykrywalnej toksyczności) do 7.5. W sektorach przetwórczym i papierniczym wartości PEEP były wyraźnie wyższe niż w innych ze względu na wyższy potencjał toksyczny (PEEP od 4.4 do 7.5). Dla porównania przemysł metalurgiczny charakteryzował się niskimi wartościami PEEP z potencjałem toksycznym od 11.8 do 26.1 TU przy prędkościach przepływu ścieków od 3 do 87 m^3/h . We wcześniejszych porównawczych badaniach toksyczności przedsiębiorstw przemysłowych w Quebec, których obiektem była śmiertelność pstrąga tęczowego, Blaise i Costan [49] także udowodnili większą szkodliwość przemysłu przetwórczego i papierniczego aniżeli metalurgicznego; także inni autorzy potwierdzili te rezultaty [44, 50].

Jak podkreślają autorzy bardzo ważnym w każdym badaniu PEEP jest przeprowadzenie badań genotoksyczności. Test SOS Chromotest stosowany w baterii wykazał genotoksyczną aktywność w kilku rodzajach ścieków z przemysłu przetwórczego i papierniczego podobnie jak wcześniejsze badania Nestmanna [51]. Niektóre ze ścieków wymagały frakcji S9, aby zaktywizować genotoksyczne działanie składników, co sugeruje obecność promutagenu (-ów). Pomimo, że SOS Chromotest nie wykazał dużej ilości jednostek TU, w porównaniu z innymi testami biologicznymi, to

jednak wykryto genotoksyczną aktywność w 11 na 15 rodzajów ścieków przed - i po procesie biodegradacji. W zakresie badań zagrożeń przemysłowych ścieków za pomocą skali PEEP ważnym czynnikiem jest trwałość toksyczności [52, 53]; większość badanych próbek poddanych testowi Microtox wykazywało toksyczność także po procesie biodegradacji.

Testy na glonach wykazały, że 14 z 15 rodzajów ścieków było toksycznych zarówno przed – jak i po biodegradacji a tylko 5 z nich wykazywało spadek toksyczności. Reakcje zachodzące podczas procesu biodegradacji ścieków mogły spowodować pojawienie się toksycznych metabolitów [54]. Powstanie szkodliwych związków podczas biodegradacji sugerowały także wyniki badań SOS Chromotest, kiedy to 4 próbki ścieków stały się genotoksyczne dopiero po przeprowadzeniu testów biodegradacji.

Bioindykatory wykazywały różną wrażliwość wobec badanych ścieków, na przykład jedna próbka okazała się bardzo toksyczna dla glonów, wykazując jednocześnie małą toksyczność wobec innych organizmów. To podkreśla potrzebę stosowania w badaniach zestawu testów biologicznych obejmujących organizmy o zróżnicowanych wymaganiach troficznych w celu poprawnego oszacowania efektów toksycznych.

Co prawda autorzy nie przedstawili w pracy klasyfikacji toksyczności na podstawie wartości PEEP, jednakże na podstawie analizy wyników i konsultacji z Blaise [48] można przyjąć następującą skalę toksyczności (tab. 9):

TABELA 9. Ocena toksyczności wg indeksu PEEP.

Wartości indeksu PEEP	Ocena toksyczności ścieków
0 – 2	Nie toksyczne
>2 – 5	Średnio toksyczne
>5 – 10	Toksyczne
>10	Silnie toksyczne

W przeciwieństwie do typowo chemicznej analizy ścieków, skala PEEP pozwala na szybkie i wymagające niewielkiego nakładu finansowego pomiary ładunku toksyczności i trwałości ścieków pod względem:

- efektów genotoksycznych;

- „trwałości” toksyczności;
- troficznych/specyficznych aspektów toksyczności;
- oszacowania szkodliwości wycieku skażonej wody.

Należy podkreślić, że analizy chemiczne nie mogą być oczywiście pominięte w badaniach ekotoksykologicznych jeśli chodzi o zrozumienie zmian biologicznych i identyfikacji toksyczności. Jednakże dla oszacowania potencjalnego zagrożenia dla środowiska, możliwa jest minimalizacja badań chemicznych a tym samym zmniejszenie kosztów w niektórych przypadkach, na przykład, gdy wskaźnik PEEP dla danej próbki jest mniejszy od 2.

Skala PEEP posiada również dwie ważne zalety: jest nieskomplikowana i praktyczna, zawiera wartości łatwe do zrozumienia przez zarządzających środowiskiem, przemysłowców i ogół ludzi. W praktyce mogą pojawiać się również inne cele, w których skala PEEP może być przydatna m. in. do:

- kontroli toksyczności ścieków w rejonie usytuowania określonych zakładów przemysłowych;
- zarządzania ilością toksycznych ścieków odprowadzanych z fabryk z uwzględnieniem ich liczby jako źródeł odpadów;
- wprowadzania nowych technologii celem redukcji toksyczności w określonych sektorach przemysłowych;
- kontroli toksyczności wywołanej m.in. składowaniem skażonych osadów i odpadów stałych;
- oznakowania za pomocą skali PEEP głównych miejsc dopływu wód opadowych do odbiorników w celu oceny źródeł skażenia wód powierzchniowych.

4. ODDZIAŁYWANIE ŚCIEKÓW NA WODY ODBIORNIKA

Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska US EPA, już od kilkunastu lat opracowuje procedury testów toksyczności i sposoby wyznaczania na ich podstawie bezpiecznych stężeń ścieków odprowadzanych do odbiorników. Zrzut ścieków nie może spowodować przekroczeń wartości wskaźników zanieczyszczenia wód powierzchniowych jak również oddziaływać na organizmy występujące w danym ekosystemie wodnym [15].

Zgodnie z wymaganiami US EPA należy określić:

- miejsce zrzutu ścieków, ich ilość oraz wartości średnich szybkości przepływu ścieków i wody w odbiorniku;
- rodzaje zanieczyszczeń w ściekach i ich stężenia; pomiary zawartości składników ścieków przeprowadza się 10 – 12 krotnie w ciągu miesiąca z uwagi na zmienny ich skład, jak również wybiera się te związki chemiczne, których stężenia przekraczają ilości dopuszczalne w ściekach oczyszczonych;
- toksyczność krótkotrwałą (ostrą) i długotrwałą (chroniczną) w stosunku, do co najmniej trzech przedstawicieli łańcucha pokarmowego: glonów, bezkręgowców i ryb. Należy wykonać 5 powtórzeń badań testowych raz na trzy miesiące. Uzyskane wartości $L(E)C_{50}$ są poddawane analizie statystycznej. Zakłada się, że jeśli zakład przemysłowy odprowadza ścieki, które są rozcieńczone w strefie wymieszania wodą odbiornika powyżej 0.1 – 1 %, to muszą być przeprowadzone testy ostre, a jeśli poniżej 0.1 % - także i chroniczne. Na podstawie uzyskanych wartości toksyczności należy obliczyć jednostki toksyczności ostrej TU_a i chronicznej TU_c ;
- toksyczność wody po wymieszaniu ze ściekami; stężenie maksymalne ścieków (lub składników ścieków) bezpośrednio w miejscu ich odprowadzania nie powinna przekroczyć 0.3 TU_a , umożliwiając przeżycie organizmów wodnych, w tej strefie przez 1 h^o. Stężenie ciągłe ścieków (lub składników) w końcowej strefie wymieszania z wodą nie powinno być wyższe od 1 TU_c w okresie 4 dni. Czas ten stanowi ochronę dla organizmów, które mogą znaleźć się w strefie wymieszania.

Do obliczeń przyjmuje się krytyczne przepływy wody w odbiorniku w okresie 10 lat, trwające 7 dni (kryterium dla toksyczności chronicznej – 7 Q 10) i jeden dzień (kryterium dla toksyczności ostrej – 1 Q 10). Metody uwzględniają zastosowanie mnożników odpowiednio do wartości współczynnika zmienności i liczby wykonanych testów. Dopuszcza się wyznaczenie współczynników z danych toksyczności ostrej na chroniczną, tzw. ACR równe 10 i dodatkowo współczynnik =10 przy znacznej zmienności w składzie ścieków. Na podstawie powyższych zależności ustala się limity

^e Wartość 0.3 TU_a wynika z adjustacji LC_{50} -t do LC_1 , a która została uzyskana w praktyce dla 91% spośród 496 rodzajów ścieków miejskich i przemysłowych w USA.

zezwoleń na odprowadzanie składników toksycznych ścieków do odbiornika w jednostkach ładunku, na przykład funty/dobę lub jednostki toksyczności/dobę. Maksymalna dopuszczalna toksyczność (ostra WLA – waste load allocation – alokacja ładunku ścieków i chroniczna WLA_c) zrzucanych ścieków przy założeniu ich rozcieńczenia w wodach odbiornika, winna spełniać następujące warunki:

$$WLA_a \leq RCMC, \quad WLA_c \leq RCCC,$$

gdzie:

CMC – kryterium stężenia ciągłego (criterion continuous concentration) (TU_c lub mg/l),

CCC - kryterium stężenia maksymalnego (criterion maximum concentration) (TU_a lub mg/l),

R – współczynnik rozcieńczenia, $R = Q_s + Q_{rz}/Q_s$,

Q_s – przepływ średni dla ścieków [m³/s],

Q_{rz} – przepływ krytyczny wody w odbiorniku [m³/s].

Obliczone wartości WLA_a lub WLA_c służą do szacowania wartości długoterminowych LTA (long term averages) przy założonym rozkładzie, najczęściej log normalnym i przyjętym prawdopodobieństwie. Przy szacowaniu toksyczności ostrej oblicza się wartość godzinowego LTA.

Wartości LTA służą do obliczeń MDL (maximum daily limit) i AML (average monthly limit), odpowiednio – limitów dziennych i średniomiesięcznych ścieków w TU oraz składników ścieków w ładunku (masa/dobę).

Powyższa procedura pozwala na ustalenie dopuszczalnych granic stężeń dla ścieków lub składnika (ów) – CMC i CCC.

Powyższe kryteria CMC i CCC (w mg/l) są wyznaczane dla poszczególnych związków chemicznych metodami numerycznymi dla danych ścieków i określonego odbiornika wodnego o znanych parametrach hydrologicznych. Ponadto wartości CMC nie powinny przekraczać 0.3 TU_a, co zabezpiecza organizmy przed szkodliwymi oddziaływaniami ścieków w pobliżu ich dopływu do wody w okresie 1 godziny. $CCC \leq 1 TU_c$ nie powoduje toksyczności ścieków w strefie wymieszania z wodą odbiornika w okresie 4 dni. Do wyznaczania TU_c z danych TU_a można posłużyć się współczynnikami ACR. Jeśli znana jest liczba testów toksyczności wykonana dla badanych ścieków (n) i maksymalna wartość jednostki toksyczności (TU), to wyznaczyć należy współczynnik zmienności (CV) przyjmując, że jeśli $n < 10$ to

CV=0.6, a gdy $n > 10$ wartość CV stanowi odchylenie standardowe (średnia przy poziomie ufności 99 %). Biorąc pod uwagę liczbę próbek i CV wyznacza się z tablic (zał. 2 tab. 2.2 i 2.3) odpowiedni mnożnik (RPMF – reasonable potential multiplying factor). Znając rozcieńczenie ścieków w strefie wymieszania wodą odbiornika można sprawdzić, czy toksyczność ich w tej strefie nie przekroczy wartości CCC i CMC. Na przykład, jeśli $n = 4$, $CV = 0.6$, $TU_c = 9$ (maksymalna wartość), rozcieńczenie ścieków wodą 2 %, to:

$$[9 TU_c * 4.7 * 0.02] = 0.85 TU_c,$$

gdzie: 4.7 – mnożnik odczytany z tablicy (zał. 2, tab 2.3).

Stąd wniosek, że ścieki nie będą potencjalnie toksyczne dla organizmów wodnych ($0.85 TU_c < 1 TU_c$), a więc 2 % ścieki stanowią stężenie bezpieczne.

Już w roku 1984 US EPA opracowała dokument dotyczący zabezpieczania jakości wody poprzez zezwolenia ograniczające ilości zanieczyszczeń toksycznych. Zgodnie z postulatami, zawartymi w tym akcie należało określać toksyczność ścieków odpływających do odbiornika łącznie z badaniami składników ścieków do kontroli wpływu punktowych źródeł zanieczyszczeń na wrażliwe biocenozy wodne. Wyniki analiz toksykologicznych rzutują na wielkość ładunku ścieków określonego zezwoleniem wodno prawnym. Badania przeprowadzone przez Di Toro i wsp. [55] na rzece Naugatuck, w stanie Connecticut, USA wykazały, że na jakość wody wpływają punktowe źródła zanieczyszczeń, jednak ocena ich oddziaływania powinna być przeprowadzona odrębnie na podstawie szkodliwości pojedynczych źródeł. Wzdłuż rzeki z każdego punktu zanieczyszczenia wyznaczano ładunek toksyczności wyrażany iloczynem $TU_w * Q_w$ (jednostki toksyczności * przepływ ścieków [m^3/s]). W równaniu uwzględniono TU_s i Q_s odpowiednio do jednostek toksyczności i przepływu wody w odbiorniku bezpośrednio poniżej zrzutu zanieczyszczeń. Ogólna postać równania do obliczenia jednostek toksyczności mieszaniny wody i ścieków (TU_m) była:

$$TU_m = \frac{TU_s Q_s + TU_w Q_w}{Q_s + Q_w}$$

TU_s – ilość jednostek toksyczności wody,

Q_s – szybkość przepływu wody bezpośrednio przed doprowadzeniem ścieków [m^3/s],

TU_w – ilość jednostek toksyczności ścieków,

Q_w – szybkość dopływu ścieków do odbiornika [m^3/s].

Stwierdzono, że woda odbiornika może istotnie wpływać na efekty toksyczności metali obecnych w ściekach, m. in. z powodu zróżnicowanych poziomów twardości wody. W pracy wykazano, że w ocenie toksyczności wody będącej odbiornikiem punktowo dopływających ścieków, należy uwzględnić sumę toksyczności poszczególnych ścieków. Jak wspomniano wyżej, procedura wyznaczania emisji toksycznego ładunku ścieków – TEL [56] musi uwzględniać szybkość przepływu ścieków (Q) według równania $TEL = Q * TU_{50}$ dla każdego zakładu przemysłowego w USA.

Gilli i Meineri [57] zastosowali badania toksyczności i genotoksyczności do oceny surowych ścieków miejskich w Turynie oraz po procesie ich biologicznego oczyszczania. Wykorzystano test z bakteriami luminescencyjnymi (Microtox oraz Mutatox), a także test Ames. Badano ścieki bez -i po zateżaniu na drodze ekstrakcji ciecz-ciecz. Równoległe z oznaczeniami toksyczności scharakteryzowano ścieki pod względem chemicznym wykorzystując analitykę chromatograficzną. Obliczono ładunki toksyczności (TC – toxic charge) dopływające i odpływające z oczyszczalni wyrażając je jako MEU/d (million effective units per day) według wzoru: $MEU = TU * Q$, gdzie Q – przepływ ścieków.

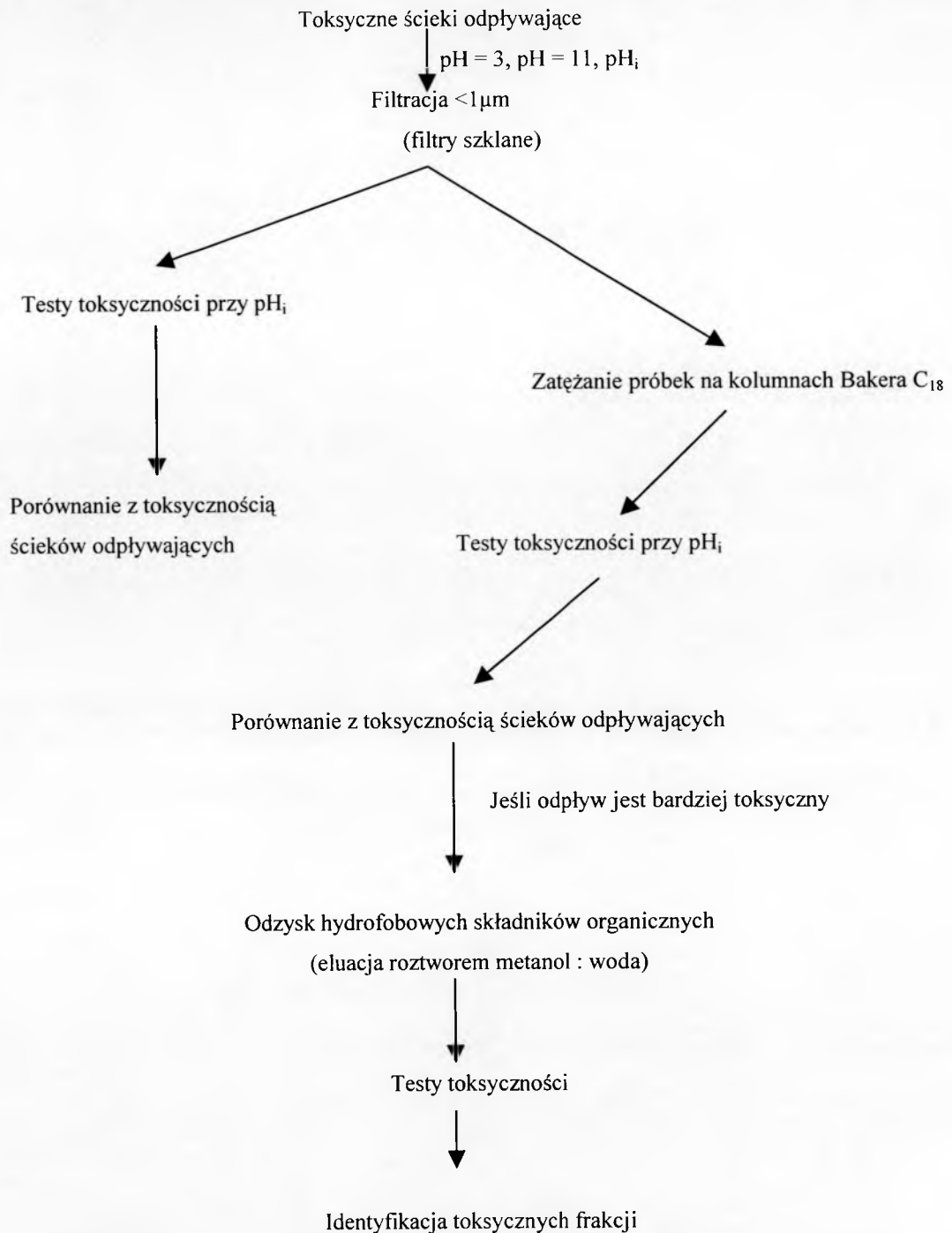
Stwierdzono, że toksyczność ścieków surowych wynosiła 1 – 3 TU, a EC_{50} wahało się od 36 % do 95 %; po procesie oczyszczania szkodliwość ścieków obniżyła się o 50%.

Problematyka toksyczności ścieków obejmuje zagadnienia związane z minimalizacją ilości i jakości zanieczyszczeń powstających w procesach produkcyjnych. W tym celu US EPA stworzyła procedury TIE/TRE (toxicity identification evaluation/toxicity reduction evaluation). Polegają one na identyfikacji szkodliwych frakcji i związków chemicznych w strumieniach ścieków i ich eliminacji, szczególnie, gdy toksyczność ścieków jest na poziomie 20 % powyżej limitów zanieczyszczeń ustalonych dla odpływu.

Do badań toksykologicznych przygotowuje się próbki ścieków wstępnie filtrowane przez sączi o porach średnicy 1 μm lub 0.45 μm , a następnie w części rozpuszczalnej i zawieszonyj wydziela się frakcje na przykład niepolarne, lotne i inne w zależności od procesu technologicznego. Na podstawie analiz chemicznych i

toksykologicznych dokonuje się oceny szkodliwości frakcji i podejmuje decyzje o ich odrębnej eliminacji lub o zmianie procesu wytwórczego.

SCHEMAT 1. Przykładowy schemat procedury TIE dla hydrofobowych składników organicznych wg US EPA [58].



Pardos i Blaise [58] krytycznie ocenili tę procedurę, przede wszystkim z uwagi na sorpcję hydrofobowych związków organicznych na zawiesinach, które są

odfiltrowywane a także na sorpcję chlorowanych bifenyli na filtrze z włókna szklanego. Zastosowanie metanolu jest także ograniczone dla wybranych rodzajów związków.

Norberg – King i wsp. [59] zastosowali metodę TIE/TRE do badań toksyczności wód melioracyjnych na skorupiakach *Ceriodaphnia dubia*. W wyniku frakcjonowania i zateżania na kolumnach Bakera C₁₈ wykryto karbofuran i metyloparathion jako główne toksykanty w badanej wodzie.

Chiu – Yang Chen i wsp. [56] przeprowadzili badania chemiczne i toksykologiczne ścieków petrochemicznych surowych pobranych z 8 linii produkcyjnych i ścieków oczyszczonych z 7 punktów oczyszczalni. Jako testy toksyczności zastosowano hamowanie luminescencji bakterii *Vibrio fischeri* (Microtox) i test BZT. Analizy chemiczne obejmowały pomiary ChZT, OWO i zawartości formaldehydu. Badania wykonano z próbek ścieków surowych oraz filtrowanych i frakcjonowanych. Stwierdzono korelację pomiędzy ładunkiem ChZT i OWO wyrażonym w kg/d z wartościami TEL ($TU_{50} * Q$, [m³/d]). Usunięcie ChZT w systemie tlenowego oczyszczania ścieków wynosiło, powyżej 95 %, co obniżyło znacznie ich toksyczność. W kolejnej pracy Chiu – Yang Chen i wsp. [60] dowodzą, że ścieki przemysłowe powinny być podczyszczone w miejscu powstawania, ponieważ wnoszą ładunek toksyczności do oczyszczalni miejskiej zmniejszając jej wydajność operacyjną.

Lapa i wsp. [42, 43] badali odcieki z popiołów spalarni odpadów wykonując oznaczenia toksykologiczne wydzielonych frakcji. Z próbek ścieków uzyskano frakcje > 10 mm, 4- 10 mm, < 4 mm. Cząstki 4 – 10 mm i > 10 mm kruszono do wymiarów < 4 mm, ługowano wodą w czasie wytrząsania 24 h przy 10 rpm a następnie filtrowano próbki przez filtr 0.45 µm. Oznaczono metale oraz inne związki nieorganiczne a także OWO i sumę węglowodorów. Największą toksyczność stwierdzono w obecności dużych stężeń chromu i miedzi, najniższą w odciekach zawierających cynk, żelazo i miedź. We wszystkich próbkach toksyczność przewyższała francuskie limity w ściekach określone dla bakterii luminescencyjnych *V. fischeri* IC₅₀ po 30 min. – 10 % i dla glonów *P. subcapitata* EC₅₀ (72 h) – 0.1 %, natomiast w niektórych próbkach także dla *Daphnia magna* EC₅₀ (48 h) – 10 %.

Mount i Hockett [61] badali ścieki przemysłowe zawierające Cr (VI) i stwierdzili na podstawie monitoringu TIE, że chrom był głównym toksykantem ścieków.

Zgodnie z pracą Jop i wsp. [62] do wykrycia toksyczności ścieków chemicznych należało wyodrębnić 17 frakcji poddanych badaniom chromatograficznym po zateżaniu próbek na kolumnach XAD, po uprzedniej filtracji na sączkach 0.45 μm .

Ince i Erdogdu [63] badali toksyczność ścieków jako sumy z 107 zakładów przemysłowych dopływających do oczyszczalni miejskiej w ilości do 21 000 m^3/d oraz ścieków po kolejnych etapach oczyszczania. W ramach procedury TIE/TRE stwierdzono, że na redukcję toksyczności mierzonej testem Microtox rzutowało wydzielenie zawiesin, na których adsorbowały się zanieczyszczenia, parowanie związków lotnych i biodegradacja. W wyniku tych procesów zostało usunięte 95% toksyczności wykrywanej w ściekach surowych.

Trwałość pestycydów w glebie związana z ich sorpcją w cząstkach organicznych badali Sethunathan i wsp. [64]. Autorzy stwierdzili, że insektycyd endosulfan jest źródłem powstawania siarczanu endosulfanu podczas zalegania w mokrej glebie od 3 do 6 miesięcy, który jest bardziej trwały i toksyczny dla organizmów aniżeli endosulfan. Sorpcję obu związków obliczano według wzoru:

$$x/m = K_d * C$$

w którym:

x/m – ilość zaadsorbowanego składnika [$\mu\text{g} * \text{g}^{-1}$],

C – równowaznik stężenia składnika [$\mu\text{g} * \text{ml}^{-1}$],

K_d – stała adsorpcji.

Fischer i wsp. [65] w ramach amerykańskiego aktu NPDS (Narodowego Systemu Eliminacji Ładunków Zanieczyszczeń) przeprowadzili badania toksyczności ponad 500 rodzajów ścieków w stanie Maryland systemem TIE/TRE oraz WET (whole effluent toxicity) – całkowitej toksyczności ścieków odpływających. Dzięki realizacji tego programu od roku 1987 – 1998 znacznie obniżono toksyczność ścieków odpływających do odbiorników w tym stanie. Autorzy nie podają metod stosowanych do identyfikacji zanieczyszczeń, natomiast charakteryzują dane toksyczności ostrej i chronicznej ścieków w zależności od okresu prowadzenia badań.

Procedury TIE są drogie nie tylko z powodu kosztów analiz, ale także częstotliwości badań niezbędnej do statystycznej oceny danych. W wielu przypadkach skład ścieków jest znany i wynika z procesu technologicznego, rodzaju użytych surowców i powstających produktów. Pojedyncze związki chemiczne mogą działać

addytywnie lub synergistycznie na biocenozy wodne, stąd też istnieje konieczność badań toksyczności całego odpływu. W przypadku, kiedy toksyczność występuje – identyfikacja toksyn powinna być dokonywana na podstawie procesów wytwarzania i stężeń surowców, a kiedy nie jest to możliwe przydatna jest procedura TIE, która ma także swoje ograniczenia.

Zatężanie próbek ścieków jak również wód powierzchniowych i pitnych budzi kontrowersje. Ronco i wsp. [66] w przeglądowej pracy dotyczącej interkalibracji testów wykazali, że wyniki badań uzyskane z 8 laboratoriów na próbkach wody zatężonych 10-krotnie metodą SPE – do fazy stałej nie są porównywalne; otrzymano wiele fałszywych pozytywnych rezultatów toksyczności. Jednocześnie stwierdzono, że zastosowanie baterii testów obejmujących badania z użyciem *S. capricornutum*, *D. magna*, *H. attenuata* i *L. sativa* obrazuje toksyczność próbek wody w stopniu zadawalającym.

Ahtiainen i wsp. [44] badali ścieki z przemysłu papierniczego bez frakcjonowania. Dokonano oceny pod względem chemicznym i toksykologicznym ścieków z bielenia pulpy papierowej chlorem gazowym, metodą zmodyfikowaną i metodą całkowicie wolną od chloru przed- i po ich biologicznym oczyszczeniu. Pomimo różnic w technologii bielenia ścieki wykazały toksyczność, na którą rzutowały produkty powstające podczas transformacji i przeróbce drewna. Zaobserwowano korelację pomiędzy ChZT a wynikami testów toksykologicznych, znacznie niższą, natomiast, z zawartością związków chloroorganicznych. Zastosowana bateria testów na *P. putida*, *V. fischeri*, *R. subcapitata*, *D. magna* i *B. rerio* okazała się przydatna do oceny toksyczności ścieków, szczególnie test Microtox. Biologiczny proces oczyszczania znacznie redukuje toksyczność badanych ścieków.

Odrębnym problemem w ekotoksykologii, który rzutuje silnie na interpretację wyników badań TIE/TRE jest biokoncentracja i bioakumulacja związków chemicznych, w tym hydrofobowych związków organicznych i metali ciężkich. Skutki biologicznej sorpcji zanieczyszczeń mogą wynikać z działań odległych, chronicznych, często nieuchwytnych w testach toksyczności.

Fordham i Reapan [67] opracowali model bioakumulacji trwałych związków organicznych dostających się ze ściekami do wód powierzchniowych przy uwzględnieniu łańcucha pokarmowego.

Poziom 1: $BCF_1 = C_b / C_w$

BCF – współczynnik biokoncentracji,

C_b – stężenie zanieczyszczeń w organizmie,

C_w – stężenie zanieczyszczeń w wodzie.

Poziom 2: $BAF_2 = BCF_2 + f_2BCF_1$

BAF – współczynnik bioakumulacji uwzględniający łańcuch pokarmowy

Poziom 3: $BAF_3 = BCF_3 + f_3BCF_2 + f_3f_2BCF_1$,

$$f_i = \frac{\alpha \cdot Rx}{K_2}$$

α – wydajność asymilacji; μg zaadsorbowanego zanieczyszczenia/ μg zanieczyszczenia przyjętego,

R – ogólna dieta dzienna jako pobór [g] / wagę ciała [g/d],

K_2 – obniżenie stężenia wskutek biotransformacji lub wydalenia [d^{-1}],

x - procent (i-1) biotransformacji w diecie / 100.

Niektóre kumulujące się w organizmach związki o charakterze hydrofobowym ulegać mogą biodegradacji. Lee i wsp. [68] posługując się modelami Damborskiego i Schultza opisującymi zależność budowy chemicznej związku a podatnością na biochemiczny rozkład – QSBR (quality structure biodegradation relationship) opracowali podobny model dla 47 składników – pochodnych benzenu. Zastosowano metodę regresji liniowej i uwzględniono takie parametry jak ciężar cząsteczkowy, stabilność (ciepło tworzenia produktów), energia najwyższego zajętego orbitalu cząsteczki oraz potencjał jonizacji. Na podstawie modelu autorzy podzielili 47 pochodnych benzenu na 3 kategorie odnośnie do wartości BZT [%]: trudnorozkładalne ($BZT [\%] \leq 30$), rozkładalne ($30 < BZT [\%] < 60$) i łatworozkładalne ($BZT [\%] \geq 60$).

Reasumując, należy stwierdzić, że równolegle z oceną ścieków pod względem fizyczno – chemicznym należy dokonać oszacowania ich ekotoksyczności i wpływu na organizmy zasiedlające zbiorniki wodne będące odbiornikami ścieków. Badania te powinny być prawnie ustanowione łącznie z określeniem dopuszczalnych limitów toksyczności odprowadzanych do wód.

II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. CEL I ZAKRES PRACY

Celem badań było opracowanie systemu wyznaczania stężeń bezpiecznych ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych na podstawie testów toksykologicznych.

Zakres pracy obejmował:

- ❖ Badania metodyczne nad doborem „baterii” testów toksykologicznych.
- ❖ Wykonanie analizy z zastosowaniem „baterii” testów na próbkach ścieków przed- i po procesie tlenowej biodegradacji i wyznaczenie wartości LC(EC)50, TU.
- ❖ Przeprowadzenie oceny ryzyka w środowisku, wywołanego zanieczyszczeniami w ściekach na podstawie wartości indeksów PEEP (Potential Ecotoxic Effects Probe) i WRISW (Wastewater Risk Index for Surface Water).
- ❖ Wyznaczenie stężeń bezpiecznych badanych ścieków na podstawie wybranych statystycznych modeli matematycznych oraz ładunków toksyczności maksymalnych dziennych (MDL) i średniomiesięcznych (AML).
- ❖ Opracowanie systemu wyznaczania dopuszczalnych ładunków ścieków do wód powierzchniowych na podstawie badań toksykologicznych.

Analiza uzyskanych wyników została przeprowadzona na podstawie badań toksykologicznych, chemicznych oraz mikrobiologicznych.

Zagadnienie toksyczności ścieków przemysłowych w kraju jest słabo poznane, stąd też praca powinna przyczynić się do rozszerzenia wiedzy w tym zakresie. Proponowana w pracy bateria testów toksyczności może być wykorzystana w zakładach przemysłowych i oczyszczalniach ścieków zarówno do biomonitoringu toksykologicznego ścieków, jak i wód powierzchniowych oraz odcieków ze składowisk odpadów. Jest przydatna także do atestacji produktów handlowych. Opracowany model wyznaczania stężeń bezpiecznych ścieków na podstawie badań toksykologicznych może stać się wygodnym i łatwym narzędziem pracy w systemach decyzyjnych gospodarki wodno-ściekowej, w aspekcie ochrony środowiska wodnego przed zanieczyszczeniami przemysłowymi.

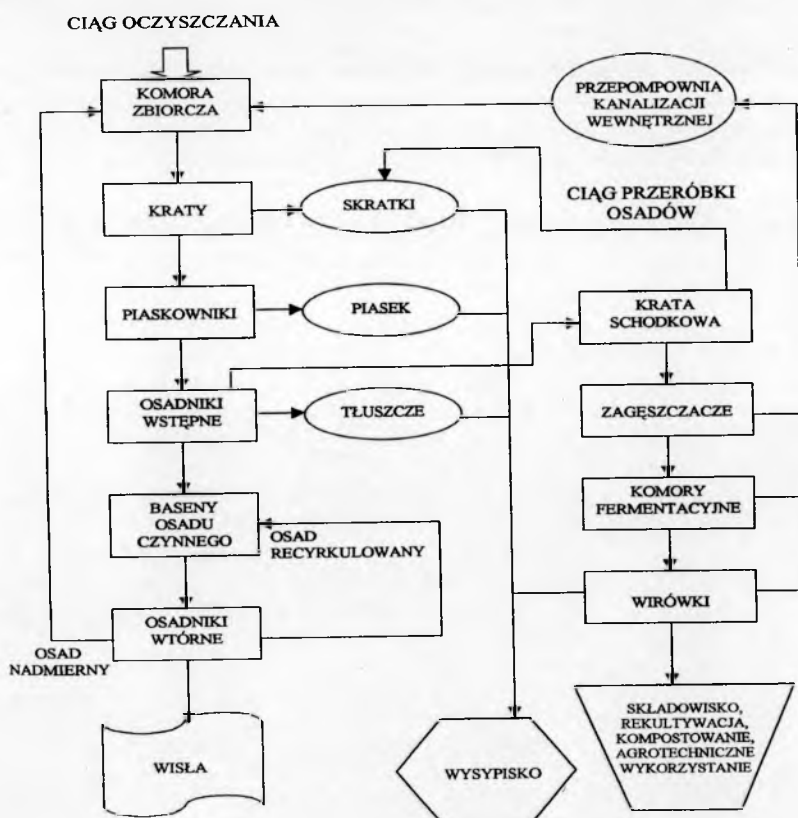
2. MATERIAŁY I METODY

2.1. Próbki ścieków

W badaniach stosowano ścieki naturalne:

- miejskie (surowe i oczyszczone metodą osadu czynnego);
- farmaceutyczne (ogólnozakładowe oraz z produkcji erytromycyny);
- rafineryjno – petrochemiczne (rafineryjne, petrochemiczne, z oddziału butadienu, oczyszczone rafineryjne);
- z zakładów spożywczych (surowe i po neutralizacji).

Próbki ścieków miejskich surowych i oczyszczonych osadem czynnym pobierano z częstotliwością dwa razy w tygodniu z oczyszczalni ścieków. Próbki ścieków surowych były mechanicznie oczyszczone na kratkach i w piaskowniku wstępnym a oczyszczone - pochodziły z kanału odpływowego odprowadzającego ścieki po wszystkich ciągach technologicznych do odbiornika. Wylot tego kanału zlokalizowany jest na 527 kilometrze biegu rzeki. Blokowy schemat oczyszczalni miejskiej przedstawiono na schemacie 2.



SCHEMAT 2. Blokowy schemat technologiczny oczyszczalni ścieków miejskich.

Z zakładów farmaceutycznych pobierano próbki ścieków ogólnozakładowych oraz próbki ścieków z produkcji erytromycyny. W zakładach tych istnieje szereg działów produkcyjnych, w których powstające ścieki różnią się w sposób istotny właściwościami fizycznymi, chemicznymi oraz podatnością na biologiczny rozkład. Próbki ścieków ogólnozakładowych pobierano ze zbiorników uśredniających o objętości 1000 m³. Trafiają tam ścieki z produkcji m. in. penicyliny, insuliny, leków psychotropowych, rafamycyny oraz ścieki bytowe.

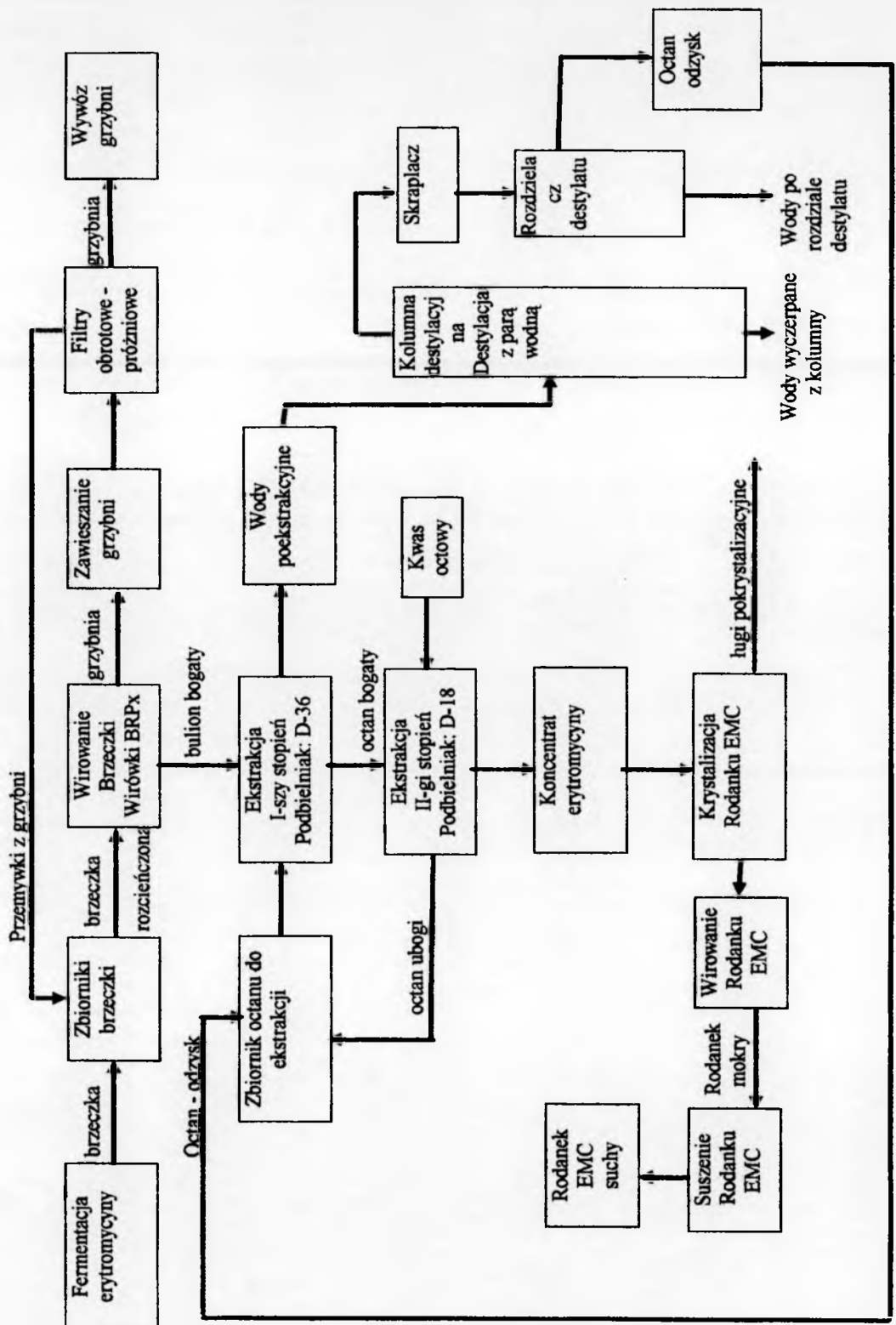
Wybór ścieków z działu produkcji erytromycyny podyktowany był tym, iż należą one do najbardziej zanieczyszczonych. Erytromycyna jest antybiotykiem należącym do grupy makrolidów i charakteryzuje się obecnością w cząsteczce makrocyklicznego pierścienia laktonowego połączonego glikozydowo z jedną lub kilkoma cząsteczkami cukru [69]. Biosynteza erytromycyny obejmuje:

- Hodowlę wysokoaktywnego szczepu *Streptomyces erythreus* w fermentorach, po zaszczepieniu podłoża;
- Produkcję erytromycyny przez w/w szczep promieniowca.

Stężenie erytromycyny w brzeczce po zakończeniu procesu biosyntezy wynosi 6000-7000 j.a./ml. Ponieważ antybiotyk wydzielany jest pozakomórkowo do podłoża hodowlanego, stąd też przeprowadza się izolację erytromycyny w dwóch etapach (schemat 3):

- filtracja brzeczki pofermentacyjnej;

Brzeczka pofermentacyjną podgrzewa się do 55 °C i utrzymuje w tej temperaturze przez 30 minut. W tym czasie następuje hydroliza tłuszczów stosowanych w procesie biosyntezy. Następnie przez dodanie formaliny inaktywuje się komórki promieniowców oraz przeprowadza korektę pH (7.1-7.5). Tak przygotowaną zawartość fermentora przesyła się do dwóch mieszalników, każdy o pojemności 105 m³, w pierwszym okresie przeprowadza się flokulację i sedymentację grzybni i zawiesin, a następnie w zbiorniku następuje filtracja ciśnieniowa na filtrach próżniowych. Celem ułatwienia procesu filtracji dodawane są do brzeczki: ziemia okrzemkowa, szkło wodne, chlorek wapnia oraz środki obniżające napięcie powierzchniowe i formalina. W otrzymanym przesączu, tzw. „bulionie bogatym” należy skorygować pH na 7.5 i skierować go do działu ekstrakcji. Grzybnia przekazywana jest do zbiornika.



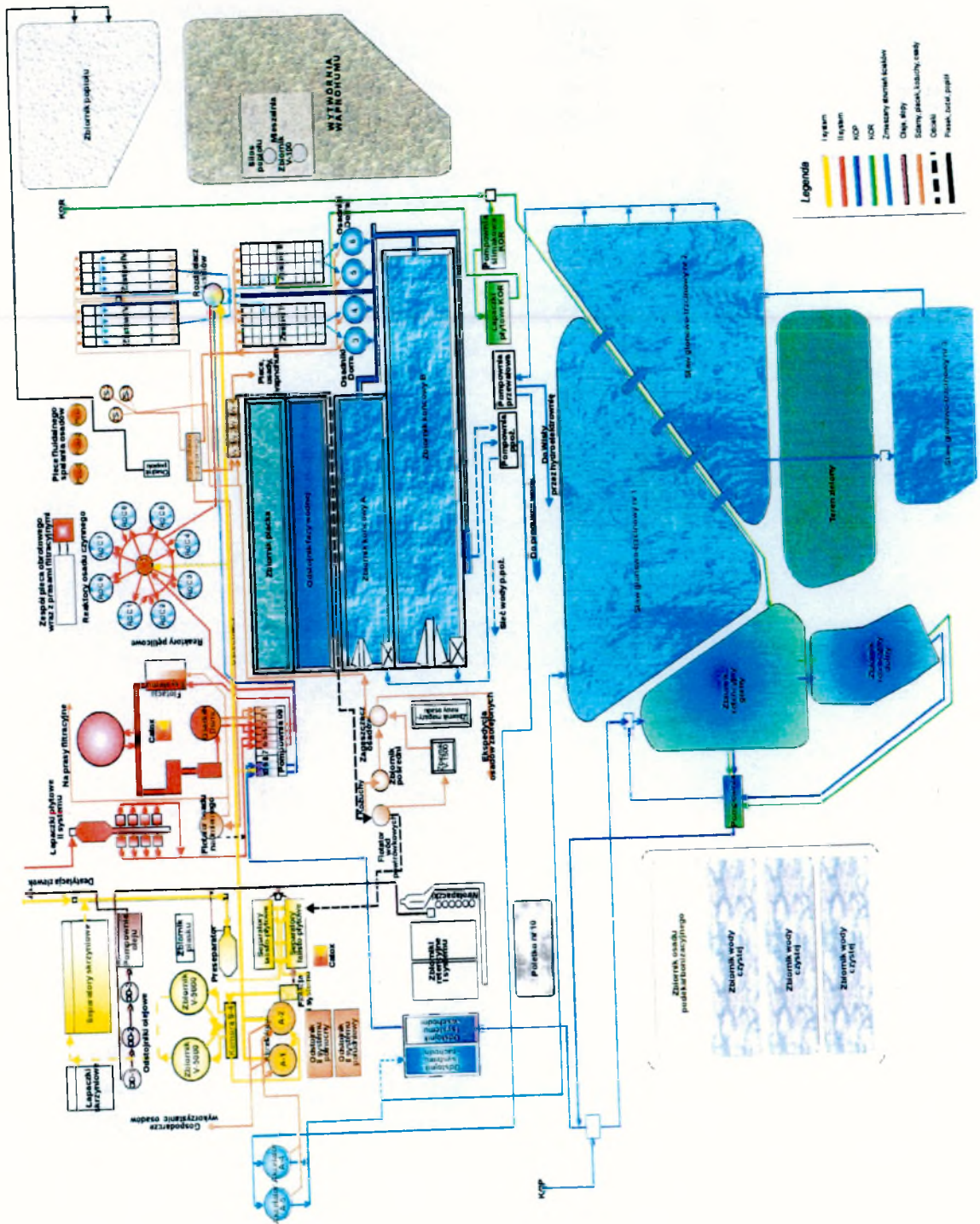
SCHEMAT 3. Blokowy schemat technologiczny produkcji erytromycyny.

Pozostałą w zbiornikach ilość brzeczki po rozcieńczeniu wodą i dodaniu szkła wodnego, chlorku wapnia i środków obniżających napięcie powierzchniowe, wiruje się na wirówkach. Uzyskany tak bulion kieruje się, tak jak „bulion bogaty” otrzymany po filtrach próżniowych, do zbiornika, natomiast grzybnie tłoczy się do zbiornika, gdzie łączy się ona z grzybnią z pras filtracyjnych. Połączone grzybnie po rozcieńczeniu wodą i ponownym dodaniu środków ułatwiających filtrację sączy się na filtrze próżniowym. Uzyskany przesącz tzw. „bulion rzadki” jest kierowany do działu ekstrakcji. Grzybnia stanowiąca odpad jest wywożona poza teren zakładu.

□ ekstrakcja erytromycyny;

Ekstrakcję przeprowadza się za pomocą rozpuszczalników organicznych, które nie mieszają się z wodą (octan amylu, octan butylu). Bulion alkalizuje się w zbiorniku do $\text{pH}=9.8$, gdyż jedynie przy takim odczynie możliwa jest ekstrakcja erytromycyny z roztworu wodnego do rozpuszczalnika. Otrzymaną podczas pierwszej ekstrakcji fazę organiczną, którą stanowi roztwór erytromycyny w rozpuszczalniku organicznym (tzw. „octan bogaty”) poddaje się reekstrakcji w ekstraktorze, za pomocą roztworu buforowego o $\text{pH}=5.5$. Pozbawiony erytromycyny octan (tzw. „octan ubogi”) kieruje się do zbiornika, a dalej ponownie do pierwszej ekstrakcji. Natomiast wyciąg wodny, który zawiera antybiotyk alkalizuje się za pomocą NaHCO_3 do $\text{pH}=6.6$ i po dodaniu rodanku sodu oraz metanolu poddaje się krystalizacji. Wytrącony rodanek erytromycyny stanowi półprodukt wyjściowy do dalszego przerobu, a powstające w trakcie tego procesu tzw. ługi, jako ciecz odpadowa, kierowane są do zbiornika wód poekstrakcyjnych. Ze zbiornika poprzez wymiennik ciepła dostają się do kolumny destylacyjnej. Podczas bezprzeponowego ogrzewania parą wodną następuje proces rozdzielania na fazę organiczną, która kierowana jest do zbiornika i na fazę wodną zawracaną do zbiornika wód poekstrakcyjnych. Wody wyczerpane z kolumny destylacyjnej po przejściu przez wymiennik ciepła, trafiają do kanalizacji [70].

Z analizy technologii otrzymywania erytromycyny wydaje się, że ekstrakcja ma największy wpływ na stopień zanieczyszczenia ścieków i na ładunek toksyczności.



SCHEMAT 4. Schemat ogólnozakładowej oczyszczalni ścieków zakładów rafineryjnych.

Ścieki powstające w zakładach rafineryjnych można podzielić na trzy rodzaje (schemat 4):

- ◆ ścieki rafineryjne (I system);
- ◆ ścieki petrochemiczne (II system);
- ◆ ścieki opadowe.

I system ścieków przemysłowych charakteryzuje się dużą ilością produktów naftowych i wysokim stężeniem zawiesin. Do kanalizacji I-ego systemu podłączone są na przykład instalacje: myjnia cystern, nalewaki, komponowanie olejów, park zbiorników, alkilacja, krakingi katalityczne, zbiorniki magazynowe, bloki wodne rafineryjne, ekstrakcja aromatów, produkcja paraksylenu, reformingi, hydrrafinacja, oksydacja asfaltów, produkcja polipropylenu oraz olefin.

II system ścieków przemysłowych obejmuje ścieki zawierające oprócz zawiesin i produktów naftowych substancje chemiczne rozpuszczalne w wodzie. Do systemu tego podłączone są instalacje: kraking katalityczny, alkilacja, produkcja acetobenzenu, reformingi, oksydacja asfaltów, rozdzielanie gazów pirolitycznych, produkcja tlenu etylenu i glikolu etylenowego, ekspedycja etylenopochodnych.

Ścieki opadowe, drenażowe i pochłodnicze są to ścieki ze wszystkich instalacji rafineryjnych i petrochemicznych, jakie są odprowadzane do kanalizacji opadowej rafineryjnej i petrochemicznej. Ścieki opadowe z części rafineryjnej są zanieczyszczone produktami naftowymi, napływają do oczyszczalni zakładowej poprzez łapaczki płytowe i pompownię ślimakową i są kierowane na oczyszczanie biologiczne (II⁰). Ścieki opadowe z części petrochemicznej są zanieczyszczone głównie chemicznie (fenol) i kierowane do zbiornika retencyjnego, skąd przepompowywane są na odстойnik i następnie oczyszczane biologicznie na II⁰.

Ścieki I systemu dopływają grawitacyjnie na oczyszczalnię. Poprzez kratę przepływają do preseparatora dla wstępnego odolejenia ścieków i oddzielenia piasku. Następnie kierowane są na separatory falisto-płytowe dla podstawowego odolejenia i usunięcia zawiesiny i na flotator, gdzie są napowietrzane za pomocą aearatorów turbinowych. W trakcie napowietrzania sflokuowane zanieczyszczenia olejowe i zawiesina wypływają na powierzchnię, skąd zgarniaczami usuwane są mechanicznie poprzez przelewy. Na dopływie do flotatora znajduje się elektromagnetyczny pomiar przepływu. Po flotacji ścieki są włączone do przepompowni I systemu, skąd są

przepompowywane do dwóch zbiorników, mieszane i uśredniane. W zależności od ich jakości, po obróbce, ścieki są kierowane do akceleratorów, gdzie proces może być wspomagany polielektrolitami organicznymi. Istnieje możliwość ominięcia akceleratorów, o ile zawartość produktów naftowych i zawiesiny na to pozwala, i bezpośrednie skierowanie ścieków do I⁰ i II⁰ oczyszczania biologicznego. Oleje z preseparatora i separatorów falisto-płytkowych są tłoczone do istniejącego układu odstojników. Piasek wydzielający się ze ścieków odbierany jest w preseparatorze i tłoczony do zbiornika piasku, gdzie następuje jego odwodnienie. Drobniejsza zawiesina cięższa od wody wydziela się głównie w separatorach falisto-płytkowych w formie uwodnionego osadu, który przepompowuje się do istniejącego układu zagospodarowania osadów.

Ścieki II systemu wpływają poprzez studzienkę do komory wlotowej. Stąd przepływają przez kratę, a następnie przez piaskownik, gdzie zatrzymywany jest piasek oraz częściowo „slopy” (produkty naftowe oraz ich zanieczyszczenia). Następnie ścieki z piaskownika kierowane są kanałem rozdzielczym i dwoma przewodami wlotowymi z zasuwami do łapaczek płytowych, gdzie następuje zasadniczy proces polegający na usuwaniu zawiesiny i „slopów”. Wytrącane w łapaczkach osady usuwane są przewodami spustowymi do kanalizacji osadowej, a zbierające się w łapaczkach „slopy” - odprowadzane przy pomocy urządzeń przelewowych do kanalizacji „slopów”. Ścieki oczyszczone odpływają z łapaczek poprzez regulowane przelewy trójkątne do studzienki na kolektorze ścieków II systemu i dalej do komór ssawnych pompowni biologicznej. Osady z kanalizacji osadowej dopływają do zbiorczej studni osadów, spełniającej równocześnie rolę pompowni, skąd pompowane są kolektorem osadowym do pompowni biologicznej. „Slopy” z kanalizacji „slopów” dopływają do komory ssawnej pompowni „slopów”, skąd przepompowywane są przez filtr olejowy do odstojników olejów.

Na oczyszczalnię fizyczno-chemiczną podawane są ścieki II systemu. Po oczyszczeniu mechanicznym ścieki dopływają do komór pompowni biologicznej. Z komór ścieki rurociągami są przetłaczane na flotację indukcyjną, po której część jest podawana na reaktory pętlicowe, a nadmiar ścieków II systemu odpływa do kanału napływowego i do uśredniacza. Za pomiarem przepływu do flotatora do rurociągu dopływowego wprowadza się roztwór flokulanta. We flotatorze ścieki są napowietrzane aeratorami. Deficyt powietrza wewnątrz flotatora uzupełniony jest zaworem

„oddechowym”. Wyflotowane zanieczyszczenia są usuwane dwoma zgarniaczami a uwodnione osady z przelewu odprowadzane są do kanalizacji. Z flotatora ścieki odpływają do reaktorów pętlcowych, a nadmiar ścieków przez przelew, grawitacyjnie, do uśredniacza. Do napowietrzania ścieków II systemu zastosowano dwa szeregowo pracujące reaktory pętlcowe. Przy szeregowo ustawionych aparatach i przeciuprądowym przepływie powietrza i ścieków, w baterii ma miejsce zwiększona szybkość utleniania, duża redukcja ChZT, a również zwiększona ilość desorbowanych lekkich węglowodorów oraz innych gazowych składników ścieków. Odpływające ścieki są kierowane do kanału napływowego na uśredniacz. Po uśrednieniu ścieki grawitacyjnie kanałem kierowane są do komory koagulacji i flokulacji. Następnie ścieki przepływają przez osadnik Dorra. Osadnik usuwa zawiesiny o prędkości opadania lub unoszenia większej niż 1.2 mm/s. Do ścieków napływających do komory flokulacji może być dodawany rurociągiem osad nadmierny z II⁰ biologicznej oczyszczalni. Po osadniku Dorra ścieki podawane są do reaktorów osadu czynnego. W reaktorach zanieczyszczenia zawarte w ściekach ulegają rozkładowi w warunkach napowietrzania. Ścieki po reaktorach I⁰ biologii spływają grawitacyjnie do rozdzielacza ścieków na II⁰ biologii. W rozdzielaczu ścieki mieszają się ze ściekami I systemu oraz ze ściekami opadowymi z kolektora petrochemicznego. Następuje tu również rozdział ścieków na poszczególne zestawy II⁰ oczyszczania biologicznego. Ścieki z rozdzielacza dopływają do pierwszej i drugiej komory osadu czynnego, a osad po regeneracji do pierwszej komory. Ścieki z osadem są rozdzielane na 8 ciągów. W komorach ścieki z osadem napowietrzane są rotorami. Zanieczyszczenia organiczne, koloidy i trudno opadające zawiesiny utleniają się w środowisku tlenowym z udziałem mikroorganizmów do związków mineralnych i łatwo sedymentujących. W efekcie procesu następuje zmniejszenie zanieczyszczeń organicznych w ściekach, i przyrost masy osadu, który usuwany jest w osadnikach wtórnych. Ze wszystkich 8 ciągów, ścieki odpływają wspólnym kanałem do osadników Dorra, gdzie następuje wytrącenie osadu oraz resztek substancji flotujących z produktami naftowymi jako tak zwany „kożuch”. Oczyszczone ścieki odpływają do dwóch zbiorników końcowych, a wytrącony osad jest podawany na instalację flotacji osadu nadmiernego. Kożuch zebrany z osadników odpływa grawitacyjnie do pompowni biologicznej skąd kierowany jest do zbiorników osadu. Po zbiornikach końcowych ścieki przetłaczane są do III⁰ oczyszczania ścieków. Proces ten odbywa się w akceleratorach na Wydziale Przygotowania Wody. Odmuliny z akceleratorów uzdatniania wody dodawane są w ilości 40 g s.m./m³ ścieków. Ścieki wraz z

odmulinami łączą się w komorze mieszania akcelatora z podanym flokulantem. Po akcelatorach ścieki kierowane są rurociągiem do stawu glonowo-trzcinowego nr 1. Osad z akcelatora podawany jest na akcelatory oczyszczalni w celu doczyszczenia ścieków I systemu, następnie kierowane są na zagęszczacz osadów i po zagęszczeniu do spalania w piecach. Ścieki natlenione w stawie nr 1 przepływają przelewami do stawu nr 2. Brzegi stawów zabezpieczono przez obsadzenie wierzbą, trzcina pospolitą, pałąk szerokolistną i różgą trzciniową. Roślinność ta umacnia brzegi, tłumi falowanie w strefie brzegowej oraz przyspiesza rozwój glonów i innych mikroorganizmów biorących udział w doczyszczeniu ścieków. Teoretyczny czas przebywania ścieków w stawach wynosi około 6 dni. Ze stawu glonowo-trzcinowego nr 2 część ścieków kieruje się do stawu glonowo-trzcinowego nr 3. Po doczyszczeniu biologicznym i redukcji ChZT o około 10% ścieki przetłaczane są pompami do stawu nr 2. Po stawie nr 2 ścieki odprowadzane są do komory ssawnej pompowni przewałowej, a następnie do sieci magistralnej wody gospodarczej i uzupełniającej bloki wodne. Nadmiar wody ze stawów glonowych łącznie ze ściekami z demineralizacji wody z Elektrociepłowni odpływa poprzez hydroelektrownię do odbiornika jakim jest rzeka.

Do badań z zakładów rafineryjnych wytypowano 5 rodzajów ścieków:

- ◆ surowe ścieki I systemu (rafineryjne);
- ◆ surowe ścieki II systemu (petrochemiczne);
- ◆ ogólnozakładowe ścieki oczyszczone;
- ◆ ścieki po oczyszczalni korzeniowej;
- ◆ ścieki surowe pochodzące z oddziału butadienu po uwodornieniu benzyn i instalacji pyrotolu.

Ścieki z zakładów spożywczych pobierano ze zbiorników uśredniających. Trafiają tam ścieki pochodzące z działów produkcji jogurtów i serków homogenizowanych. Ze względu na niskie pH badania toksykologiczne przeprowadzono również na ściekach po ich zneutralizowaniu, żeby wykluczyć ich toksyczność spowodowaną niskim odczynem.

2.2. Organizmy testowe

Bakterie:

- ❖ *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*) – przecinkowce, polarnie urzęsione, względnie tlenowe, gramujemne. Należą do organizmów

luminescencyjnych, które około 10% swojego metabolizmu zużywają na wytwarzanie światła. Wrażliwość ich na działanie związków toksycznych zbliżona jest do wrażliwości najbardziej czułych skorupiaków i ryb [71, 72, 73].

- ❖ *Escherichia coli* – ruchliwe pałeczki, gramujemne, względnie beztlenowe, nie przetrwalnikujące, oksydazoujemne [74]. Do badań użyto zmodyfikowane szczepy *E. coli* pozbawione zdolności do syntezy enzymu β -galaktozydazy.

Głony:

- ❖ *Scenedesmus quadricauda* – są to zieleńce, charakteryzujące się komórkami podłużnie owalnymi, zaokrąglonymi na końcach o wymiarach 8-20 * 2.5-15 μ m. Pojedyncze komórki ułożone są w cenobiach, po 2-8 komórek. Na końcach cenobii występują 2 kolcowate wyrostki. Błona komórkowa zbudowana jest z celulozy pokrytej sporopoleniną. Rozmnażają się poprzez autospory, w wyniku tego procesu powstają 2-4 komórki potomne. W ciągu doby następuje podwojenie liczby komórek. Głony te występują w wodach słodkich, słabo zanieczyszczonych. Hodowlę glonów prowadzono w Zakładzie Biologii Środowiska PW, wg metodyki ISO [75]. Jako urządzenie do hodowli zastosowano Fitotron, typ HPS 500 firmy Heraeus-Vötsch 91991. Głony te zalecane są do testów toksykologicznych przez US EPA [15, 76].

Skorupiaki:

- ❖ *Thamnocephalus platyurus* – należy do rzędu bezpancerzowców (*Anostraca*). Występuje w zbiornikach wody słodkiej.
- ❖ *Daphnia magna* – słodkowodna wioślarka (*Cladocera*). Żywi się glonami, występuje w wodach czystych stanowiąc cenny pokarm dla ryb. Łatwa hodowla, krótki cykl życiowy, małe rozmiary i wrażliwość na działanie trucizn spowodowały, że znalazły one szerokie i dość powszechne zastosowanie w ekotoksykologii [77, 78, 79].

Samice obu wymienionych gatunków rozmnażają się partenogenetycznie, w niekorzystnych warunkach środowiskowych, są zapładniane i wytwarzają jaja spoczynkowe tzw. cysty. W odpowiednich warunkach, z cyst wylęgają się larwy (nauplii). Znajomość biologii rozmnażania obu skorupiaków pozwoliła na opracowanie testów toksykologicznych Daphtoxkit F i Thamnotoxkit F [80], z pominięciem ich długotrwałej hodowli.

Ryby:

- ❖ *Lebistes reticulatus* – ryby akwaryjne o długości około 6 cm. Żywią się organizmami planktonowymi. Są żyworodne, dają w miocie 30-120 sztuk narybku. Łatwość hodowli oraz duża płodność spowodowały, że są one często stosowane w testach tak jak i inne ryby akwaryjne np. *Brachydanio rerio* i są zalecane do badań przez ISO [81]. Ryby *L. reticulatus* pochodziły z hodowli własnej prowadzonej w napowietrzanych akwariach napełnionych wodą uzdatnioną w biofiltrze, zasiedlonych przez rośliny *Valisneria* sp. i *Eloдея canadensis* oraz ślimaki *Physa acuta*. Jako pokarm ryb stosowano skorupiaki z rodzaju *Daphnia*.

2.3. Podłoża hodowlane

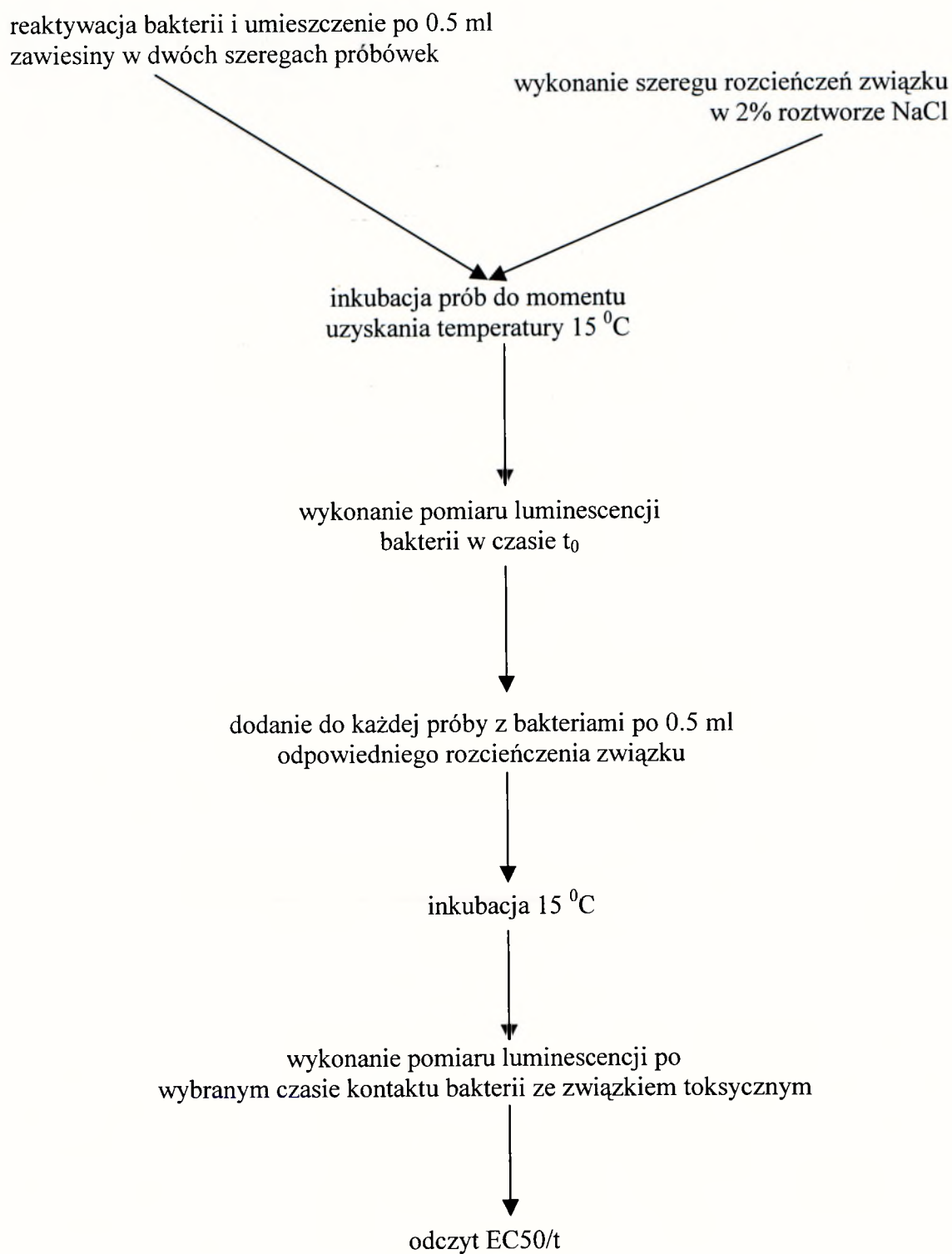
- ❖ Podłoże agarowe odżywcze MPA do oznaczeń ilościowych bakterii [82].
- ❖ Podłoże glukozowo-peptonowe wg Martina do oznaczeń ilościowych grzybów [83].
- ❖ Podłoże wybiórcze wg Pochona do oznaczeń ilościowych promieniowców [84].

2.4. Testy toksyczności

Na podstawie danych z piśmiennictwa i własnych doświadczeń wytypowano baterię testów toksyczności. Badania toksykologiczne przeprowadzono z użyciem ścieków surowych i poddanych 5 dniowej biodegradacji. Przed przystąpieniem do badań właściwych przeprowadzono testy wstępne mające na celu określenie odpowiednich zakresów stężeń próbek ścieków. Kontrolę stanowiła próbka bez dodatku ścieków. W wytypowanej „baterii” testów użyto bioindykatory reprezentujące poszczególne poziomy troficzne ekosystemu wodnego:

- Destruenci

- ❖ Test enzymatyczny Lumistox na *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*). Test przeprowadzono zgodnie z metodyką firmy Dr Lange, która oferuje zestawy do badania toksyczności Lumistox typ 1.07 [85]. Po reaktywacji bakterii luminescencyjnych i umieszczeniu ich w studzienkach inkubacyjnych wykonano pomiar luminescencji w czasie zerowym, po czym dodawano roztwory próbek ścieków. Po 15 i 30 minutach kontaktu bakterii ze ściekami w temp. 15⁰C, dokonywano ponownie pomiaru luminescencji (schemat 5).

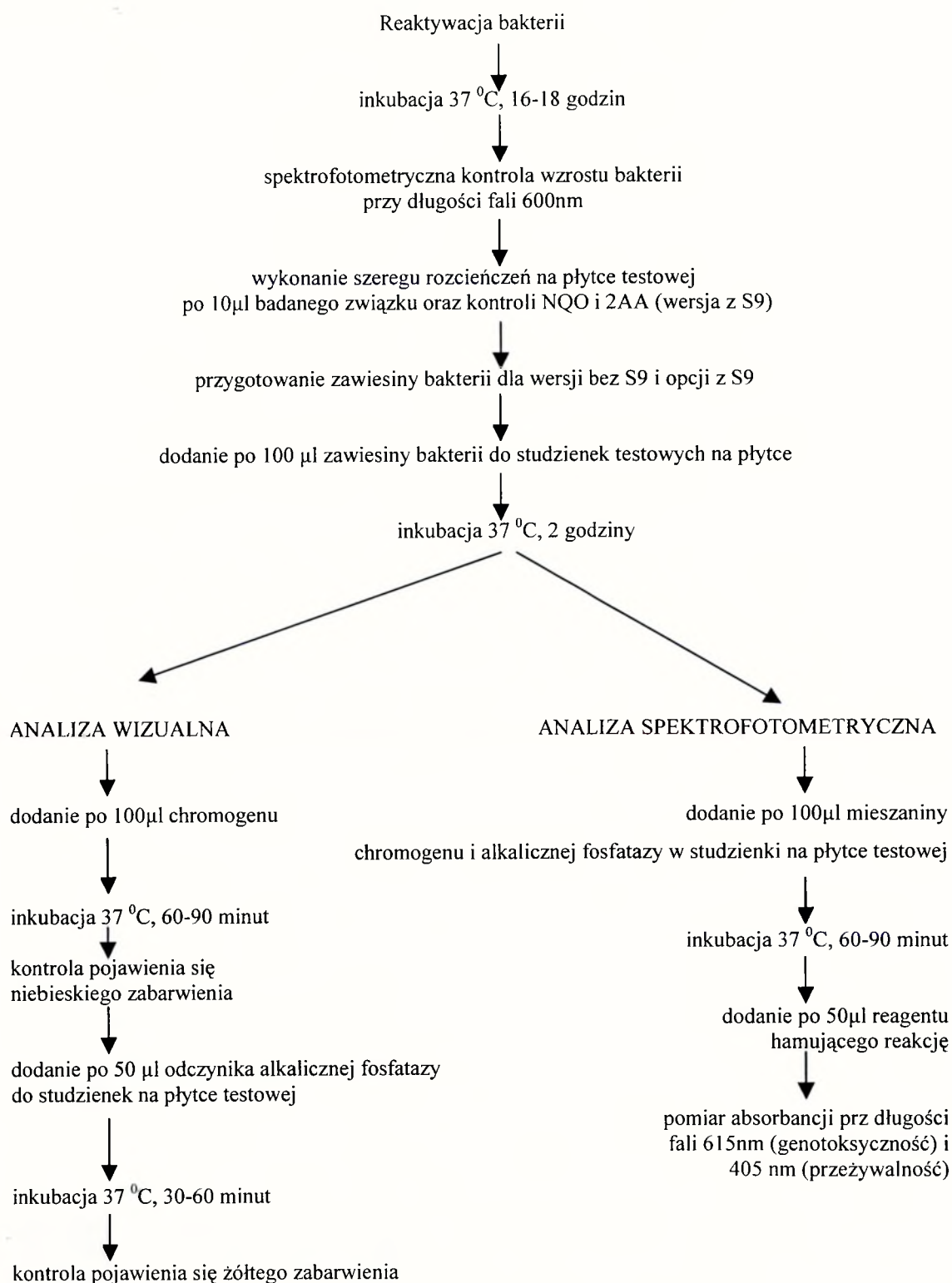


SCHEMAT 5. Schemat testu Lumistox z *Vibrio fischeri*.

Ograniczeniem testu jest brak możliwości przeprowadzenia badań dla 100% ścieków oraz konieczność neutralizacji próbek do odczynu obojętnego. W pomiarach przeszkadza także barwa i mętność próbek. Za ograniczenie również uznaje się wprowadzenie roztworu NaCl do próbek, co zmieniać może rozpuszczalność substancji oraz niekiedy - dodatku rozpuszczalników organicznych dla związków hydrofobowych, co musi być uwzględnione w oznaczeniu toksyczności.

- ❖ Test genotoksyczności SOS Chromotest na *Escherichia coli* wykonano zgodnie z instrukcją wykonawczą kanadyjskiej firmy Environmental Biodetection Products Inc (EBPI) wersja 6.0, z której otrzymano odczynniki i standaryzowane zestawy szczepów bakterii i podłoży. Odczyt genotoksyczności dokonywano po 4 godzinach inkubacji bakterii ze ściekami. Zasada metody polega na indukcji przez substancje genotoksyczne układu SOS do naprawy uszkodzonego DNA związanego z genem odpowiedzialnym za syntezę enzymu β -galaktozydazy u bakterii *E. coli*. Jeśli badana substancja zaktywizuje system naprawy DNA, nastąpi synteza tego enzymu. Rewersja zdolności wytwarzania β -galaktozydazy jest oceniana na podstawie zmiany barwy na niebieską po dodaniu chromogenu (pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda=615$ nm). Jeśli barwa próbki nie pojawia się (brak genotoksyczności), to należy sprawdzić, czy związki obecne w próbce mogły toksycznie oddziaływać na mikroorganizmy. Dokonuje się, więc w tych próbkach oceny aktywności alkalicznej fosfatazy na podstawie pojawienia się żółtej barwy po dodaniu substratu (pomiar absorbancji przy długości fali $\lambda=405$ nm). Jeżeli barwa żółta pojawi się w próbce badanej, to związki chemiczne nie wywierają cytotoksycznego działania. Równolegle z testowanymi próbkami nastawia się próbki kontrolne, do których dodaje się znanego kancerogenu, tlenku 4-nitrochinoliny (4NQO). Do stwierdzenia, czy w próbce znajdują się związki promutagenne lub ulegające biotransformacji do związków mutagennych, wykonuje się dodatkowy test z użyciem frakcji S9, zawierającej aktywowane enzymy komórek wątroby szczurów. W tym przypadku kontrolę stanowi 2-aminoantracen. Badania wykonywane są dalej zgodnie z metodyką

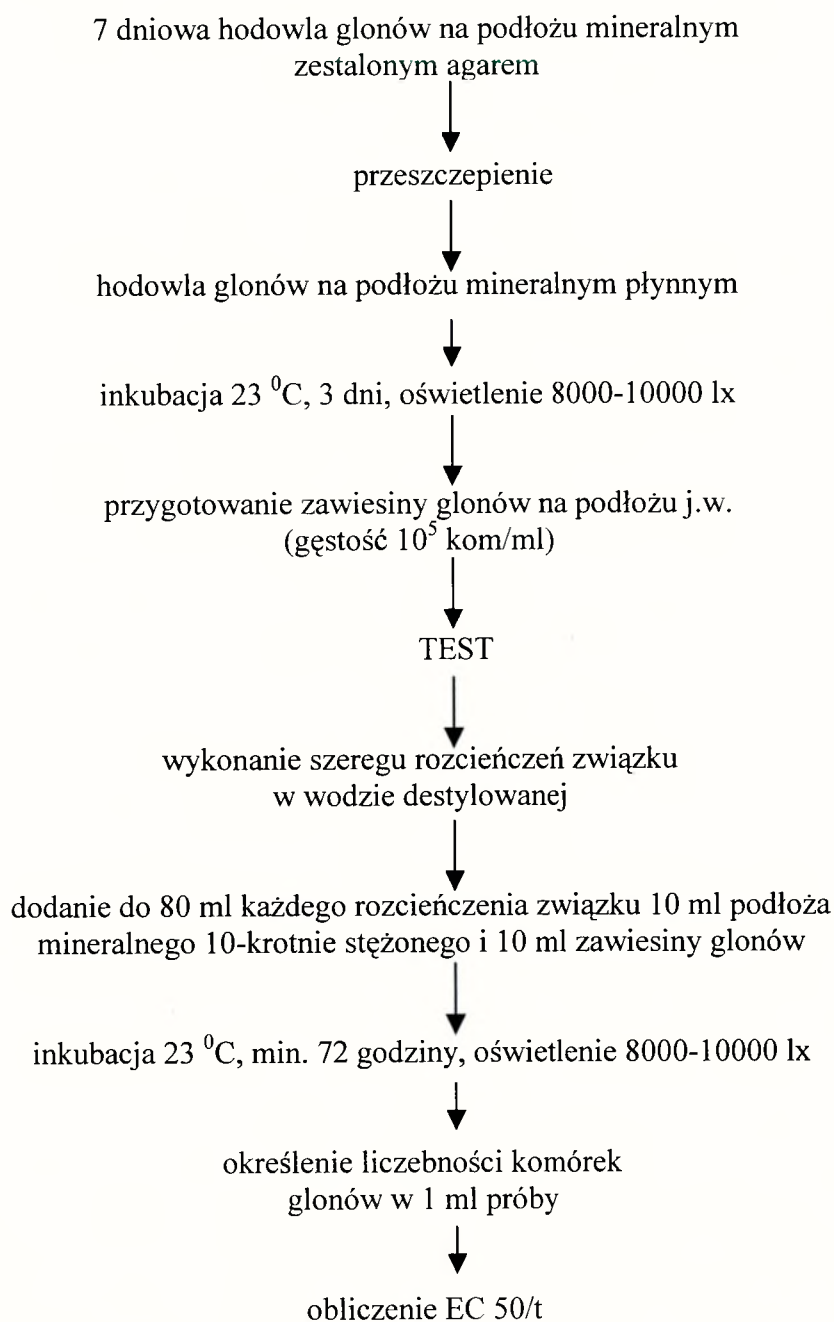
podaną powyżej [86]. Pomiar absorbancji wykonywano w czytniku mikroplótek firmy Bio-Rad model 550 (schemat 6). W oznaczeniu przeszkadza barwa i mętność próbek.



SCHEMAT 6. Schemat testu genotoksyczności SOS Chromotest z *Escherichia coli*.

- Producenci

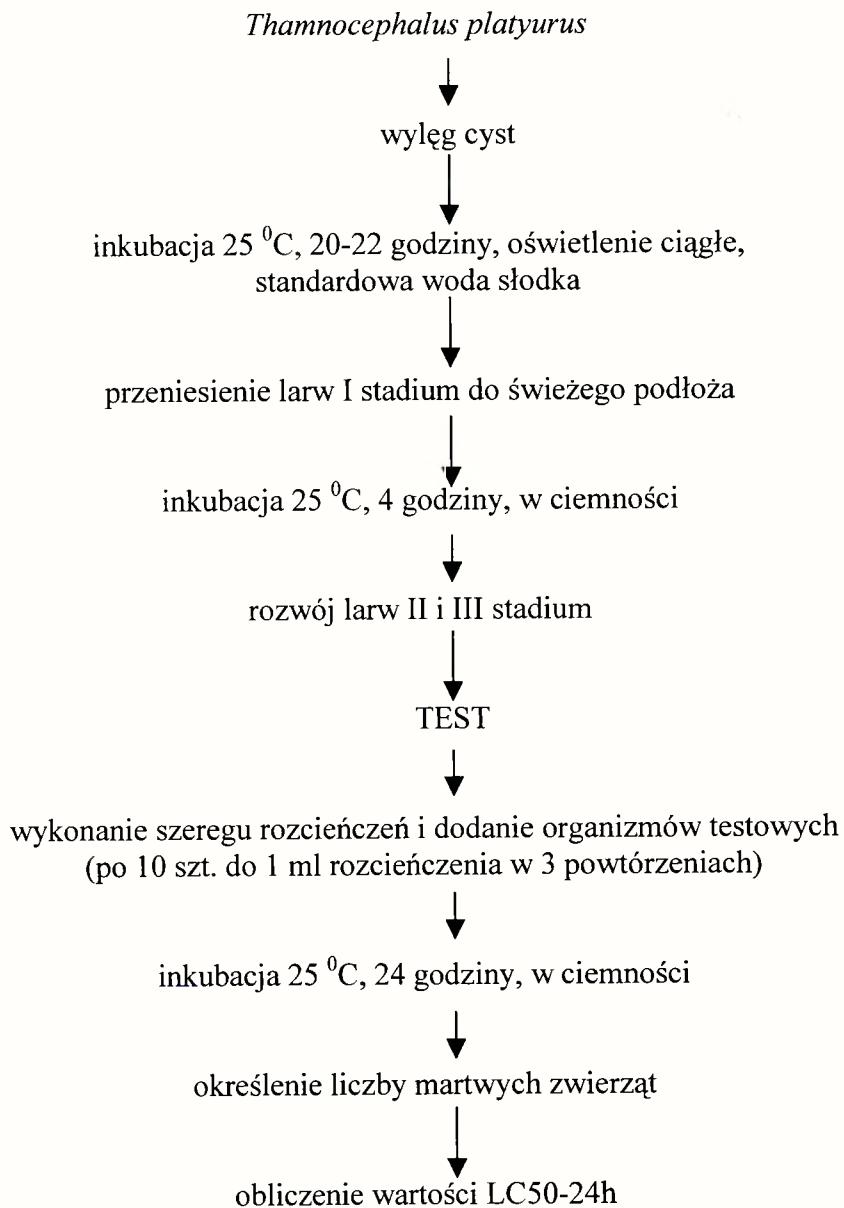
- ❖ Test chroniczny na zielenicach *Scenedesmus quadricauda*. Test wykonano zgodnie z normą ISO 8692 [75]. Hodowlę jak i badania testowe prowadzono w aparacie Fitotron HPS 500 firmy Heraeus Vötsch w stałej temperaturze 23 °C i przy ciągłym oświetleniu 8000-10000 lx. Czas kontaktu ze ściekami wynosił 168 godzin. Liczebność komórek glonów w 1 ml próby określano metodą bezpośredniego liczenia w komorach przy użyciu mikroskopu odwróconego przy powiększeniu 100x (schemat 7).



SCHEMAT 7. Schemat testu wzrostowego z *Scenedesmus quadricauda*.

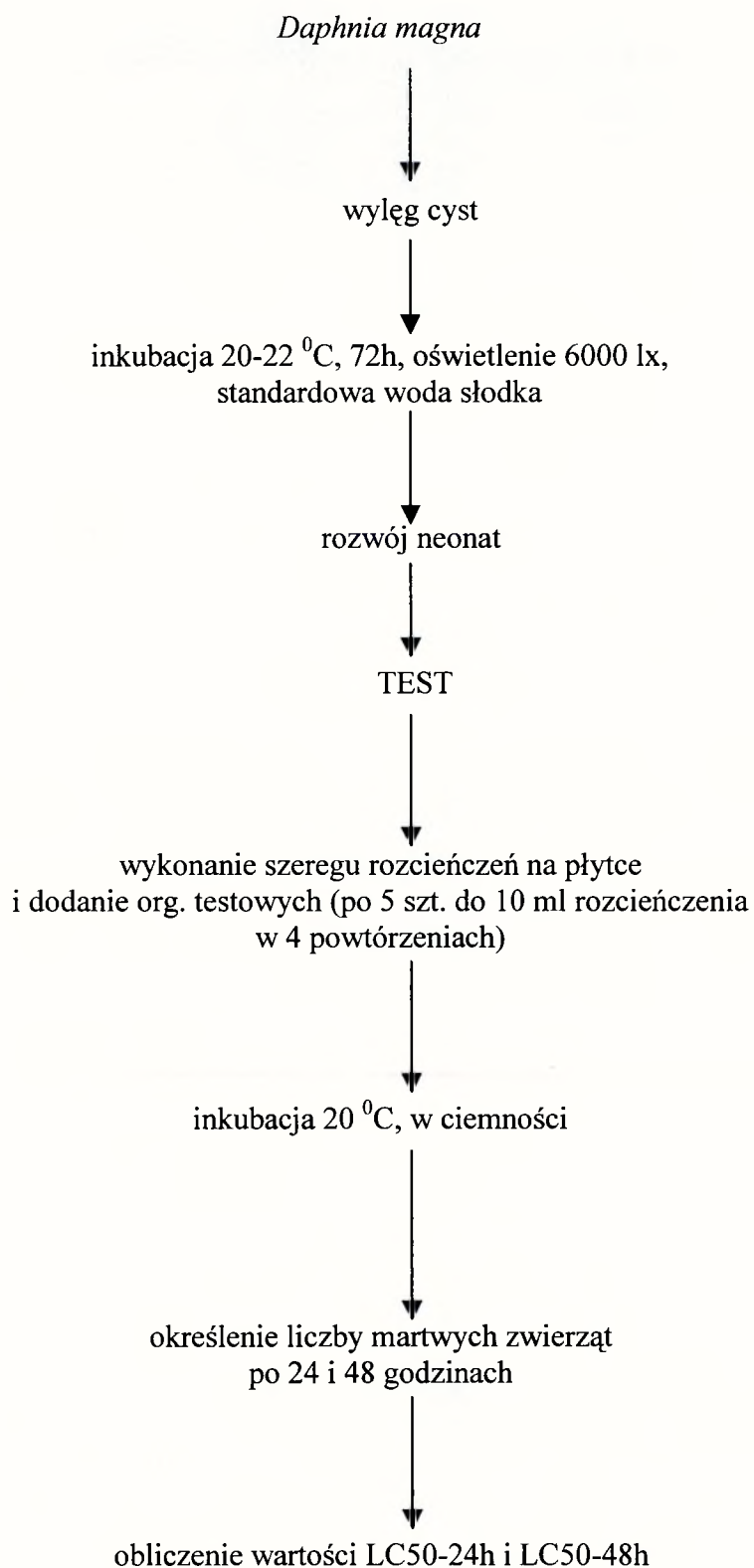
- Konsumenty

- ❖ Test ostry letalny na skorupiakach *Thamnocephalus platyurus* (Thamnotoxkit F) przeprowadzono zgodnie z metodyką belgijskiej firmy Microbiotests Inc., w której zakupiono cysty i podłoża [87]. Czas kontaktu organizmów ze ściekami wynosił 24 godziny (schemat 8).



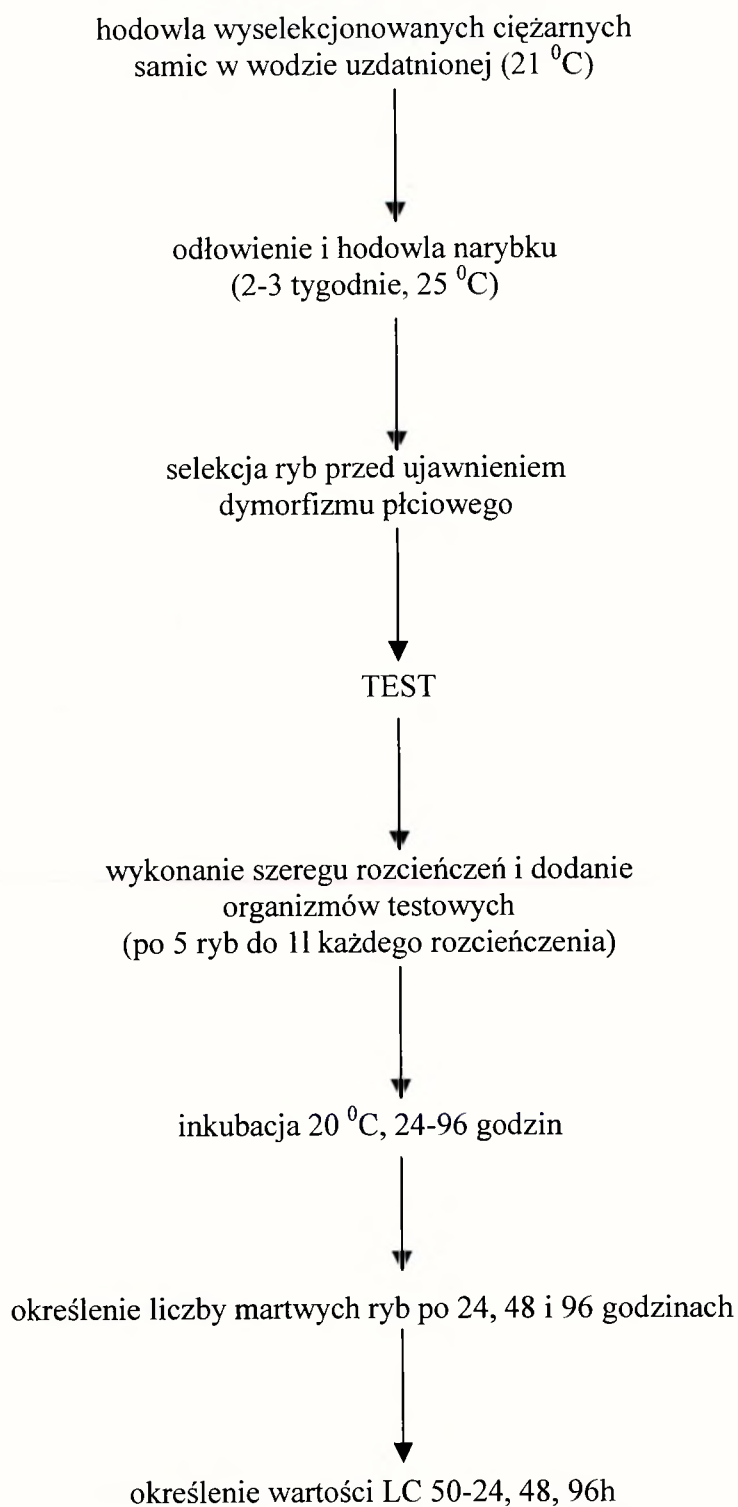
SCHEMAT 8. Schemat testu Thamnotoxkit F z Thamnocephalus platyurus.

- ❖ Test ostry letalny na skorupiakach *Daphnia magna* (Daphtoxkit F) przeprowadzono zgodnie z metodyką belgijskiej firmy Microbiotests Inc., w której zakupiono cysty i podłoża [88]. Czas kontaktu organizmów ze ściekami wynosił 48 godzin (schemat 9).



SCHEMAT 9. Schemat testu Daphtoxkit F z *Daphnia magna*.

- ❖ Test ostry letalny na rybach *Lebistes reticulatus*. Test przeżywalności ryb przeprowadzono zgodnie z metodyką PN-90/C-04610/04 [7]. Liczbę martwych ryb określano po upływie 24, 48 i 96 godzin (schemat 10).



SCHEMAT 10. Schemat testu przeżywalności z *Lebistes reticulatus*.

2.5. Analizy chemiczne

Wykonano następujące oznaczenia w ściekach:

- Tlenowych wskaźników zanieczyszczeń:
 - ❖ Chemicznego Zapotrzebowania Tlenu (ChZT_{Cr}) [89].
 - ❖ Pięciodobowego Biochemicznego Zapotrzebowania Tlenu (BZT₅) metodą respirometryczną przy użyciu zestawu Oxitop IS12 firmy WTW [90, 91].
- Zawartości związków azotu i fosforu: azotu amonowego [92], azotu azotynowego [93], azotu azotanowego [94], fosforu ogólnego [95].
- Zawartości substancji rozpuszczonych [96].
- Odczynu [97].

Dodatkowo w przypadku badań próbek ścieków pochodzących z zakładów rafineryjnych i petrochemicznych przeprowadzono ilościowe i jakościowe oznaczenie węglowodorów metodą chromatografii gazowej. W tym celu próbki ekstrahowano trzykrotnie 30 ml dichlorometanu, osuszano siarczkiem sodu i zatężano do objętości 1 ml za pomocą wyparki obrotowej. Następnie próbki oczyszczano na kolumnie wypełnionej żelazem krzemionkowym (długość kolumny 30 cm, szerokość wewnętrzna 10.5 mm) i eluowano 25 ml heksanu. Tak otrzymane próby zatężano ponownie do 1 ml. Przygotowane próby analizowano GC/MS wstrzykując 1 μ l techniką *split*.

Analizę jakościową przeprowadzono przy użyciu chromatografu gazowego ze spektrofotometrem masowym Finnigan Mat, na kolumnie kapilarnej DB-5 ($d=0.25$ mm, $l=30$ m, grubość fazy stacjonarnej 25 μ m). Chromatograf pracował w programie temperaturowym:

- początkowa temperatura pieca 55 °C,
- izoterma przez 5 minut,
- pierwszy przyrost temperatury 5 °C/min do 150 °C,
- izoterma 150 °C przez 5 minut,
- drugi przyrost temperatury 15 °C/min do 240 °C,
- izoterma 240 °C przez 5 minut.

Temperatura dozownika 275 °C. Spektrofotometr masowy pracował przy następujących parametrach:

- jonizacja EI przy 60 eV,

- temperatura źródła jonów 200 °C,
- temperatura linii transferowej 275 °C.

Gazem nośnym był hel, którego przepływ wynosił 1 ml/min tak, aby uzyskać optymalną prędkość przepływu 40 cm/s. Stała prędkość przepływu mogła być utrzymywana w trakcie analizy chromatograficznej dzięki zastosowaniu opcji EPC (electronic pressure control), w którą wyposażony był chromatograf Finnigan Mat.

Wstępną identyfikację związków przeprowadzono przy wykorzystaniu spektrofotometru masowego pracującego w ustawieniu TIC (total ion current-całkowity prąd jonowy). Widma masowe związków porównano z widmami otrzymanymi przy sporządzaniu krzywych wzorcowych analizowanych węglowodorów. W oparciu o krzywe wzorcowe przeprowadzono analizę ilościową.

W przypadku ścieków rafineryjnych, petrochemicznych, ogólnozakładowych oczyszczonych i po oczyszczalni korzeniowej wykorzystano wyniki zawartości metali (ołowiu, chromu, wanadu, niklu, cynku, kadmu, arsenu i rtęci), fenoli oraz stężenia węglowodorów aromatycznych i ropopochodnych otrzymane od zakładów rafineryjnych.

2.6. Badania biodegradacji

Badania biodegradacji prowadzono w zlewkach o pojemności 2000 ml przez 5 dni, w warunkach tlenowych przy ciągłym napowietrzaniu za pomocą pompki akwaryjnej typ Tetratex Ap 80 firmy Tetra Werke. Nie stosowano doszczepiania prób wyselekcjonowanymi szczepami bakterii ani dodatku biogenów intensyfikujących biodegradację.

2.7. Badania mikrobiologiczne

Oznaczenia ilościowe mikroorganizmów bakterii i grzybów wykonywano metodą płytkową Kocha, stosując posiewy powierzchniowe odpowiednio na podłożu:

- agarowym odżywczym MPA zgodnie z PN [98],
- wg Martina zgodnie z [83].

W przypadku badania próbek ścieków pochodzących z zakładów farmaceutycznych wykonano ponadto oznaczenie ogólnej liczby promieniowców na podłożu wybiórczym wg Pochona zgodnie z [84].

3. OPRACOWANIE WYNIKÓW

3.1. Ocena statystyczna wyników badań

Współczynnik korelacji

Współczynnik korelacji Pearsona obliczono wg wzoru:

$$\rho_{x,y} = \frac{\text{Cov}(X,Y)}{S_x S_y},$$

gdzie:

$$-1 \leq \rho_{x,y} \leq 1,$$

S_x, S_y – odchylenia standardowe wartości x_i, y_i ,

oraz:

$$\text{Cov}(X,Y) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu_x)(y_i - \mu_y),$$

gdzie: x_i, y_i – wartości mierzone,
 μ_x, μ_y – wartości średnie x_i, y_i .

Test istotności

Dla współczynnika korelacji liniowej Pearsona wykonano test istotności wg wzoru:

$$t = \frac{\rho}{\sqrt{1-\rho}} \sqrt{n-2},$$

gdzie:

n – liczebność próbki,

ρ – wartość współczynnika korelacji.

Otrzymane wartości t porównano z wartościami krytycznymi rozkładu t Studenta przy poziomie istotności $\alpha = 0.05$ i dla $n - 2$ stopni swobody.

Odchylenie standardowe

Odchylenie standardowe obliczono wg wzoru:

$$S = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n(n-1)}},$$

gdzie: n - liczebność próbki,
 x_i – wartość mierzona.

Wariancja

Wariancję obliczono wg wzoru:

$$S^2 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n(n-1)},$$

gdzie: n , x_i – j.w.

Przedział ufności

Przedział ufności obliczono wg wzoru:

$$P = x_{\text{sr}} \pm 1.96 \left(\frac{2.5}{\sqrt{50}} \right),$$

przy 95% poziomie ufności.

3.2. Ocena toksyczności ścieków wg indeksu PEEP i WRISW.

Wartości indeksu PEEP (Potential Ecotoxic Effects Probe) wyznaczono według równania:

$$PEEP = \log_{10} \left[1 + n \left(\frac{\sum_{i=1}^N T_i}{N} \right) Q \right],$$

gdzie:

n – ilość próbek biologicznych użytych do badań toksykologicznych, które wykazały zmiany,

N – liczba testów toksykologicznych wykonanych przed i po procesie biodegradacji,

T_i – jednostki toksyczności TU uzyskane z testów toksykologicznych ścieków przed i po procesie biodegradacji,

Q – przepływ ścieków [m^3/h].

Ocenę toksyczności wykonano na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tab. 9.

TABELA 9. Ocena toksyczności wg indeksu PEEP.

Wartości indeksu PEEP	Ocena toksyczności ścieków
0 – 2	Nie toksyczne
>2 – 5	Średnio toksyczne
>5 – 10	Toksyczne
>10	Silnie toksyczne

Wartości WRISW (Wastewater Risk Index for Surface Water) wyznaczono według wzoru [99]:

$$\text{WRISW} = (A * 3) + (B * 4) + (C * 5.5),$$

gdzie:

A – punkty dla glonów wyznaczone na podstawie stosunku EC_{50}/PEC (tab. 10),

B – j.w. dla skorupiaków *Daphnia magna*,

C – j.w. dla ryb *Lebistes reticulatus*,

3; 4; 5.5 – stopnie ważności dla odpowiednich gatunków w ekosystemie.

Wartości PEC (Predicted Environmental Concentration) wyznaczono na podstawie stopnia rozcieńczenia ścieków wodą odbiornika:

$$\text{PEC} = \frac{100 * Q_s}{Q_s + Q_w} [\%],$$

gdzie:

Q_s – przepływ ścieków [m^3/s],

Q_w – przepływ wody w odbiorniku, przyjęto wartość niskiego – niskiego przepływu $NNQ = 108 [m^3/s] [100]$.

TABELA 10. Przedziały klasyfikacji ryzyka, punktów i ważności ekosystemowej organizmów dla wód powierzchniowych.

Głony (A)		<i>Daphnia</i> (B)		Ryby ©	
EC_{50}/PEC	Punkty	EC_{50}/PEC	Punkty	EC_{50}/PEC	Punkty
>10 000	0	>10 000	0	>10 000	0
10 000-1000	1	10 000-1000	1	10 000-1000	1
1000-100	2	1000-100	2	1000-100	2
100-10	4	100-10	4	100-10	4
10-2	6	10-2	6	10-2	6
<2	8	<2	8	<2	8
W = 3		W = 4		W = 5.5	

Ocenę toksyczności wykonano na podstawie klasyfikacji przedstawionej w tab. 11.

TABELA 11. Klasyfikacja ryzyka wg indeksu WRISW.

Poziom ryzyka	WRISW
Pomijalny	≤ 5
Niski	$> 5 - \leq 15$
Średni	$> 15 - \leq 40$
Wysoki	$> 40 - \leq 80$
Bardzo wysoki	> 80

3.3. Systemy wyznaczania bezpiecznych steżeń i ładunków ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych na podstawie wybranych statystycznych modeli matematycznych.

Do obliczenia steżenia ryzykownego (HCS) wg Kooijmana zastosowano wzór:

$$HCS = \frac{1}{T} \exp(\mu),$$

gdzie:

$$T = \exp \left[\frac{3d_m S_m C_n}{\Pi} \right]$$

oraz

$$C_n = \ln \frac{(1 - \delta_1)}{1 - (1 - \delta_1)},$$

gdzie:

x_i – ln (LC-50) dla gatunku i ,

μ – średnia arytmetyczna liczb x_i ,

S_m – próbkowe odchylenie standardowe wartości x_i dla m testowanych gatunków, tzn.:

$$S_m = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (x_i - \mu)^2},$$

gdzie:

m – liczba testowanych gatunków,

n – liczba gatunków zamieszkujących środowisko,

δ_1 – prawdopodobieństwo przy znanych parametrach rozkładu, że LC-50 najbardziej wrażliwego gatunku będzie niższe niż HCS,

δ_2 – prawdopodobieństwo przeszacowania wartości HCS,

d_m – kwantyl rzędu $1 - \delta_2$ rozkładu zmiennej losowej S_m (tj. taka liczba, że prawdopodobieństwo, że $S_m > d_m$ jest równe δ_2).

Do obliczenia wartości stężenia niebezpiecznego dla 5% gatunków w zbiorowisku (HC_5) wg van Straalena i Dennemana zastosowano wzór:

$$HC_p = \frac{1}{T} \exp(\mu),$$

gdzie:

$$T = \exp \left[\frac{3d_m S_m}{\pi^2} * C_1 \right]$$

oraz

$$C_1 = \ln \frac{1 - \delta_1}{\delta_1},$$

gdzie:

p – procent gatunków nie chronionych przez HC_5 ,

x_i – \ln (NOEC) dla gatunku i ,

μ – średnia arytmetyczna wartości x_i ,

m – liczba testowanych gatunków,

S_m – próbkowe odchylenie standardowe wartości x_i dla m testowanych gatunków,

δ_1 – procent jako ułamek ($p=5\%$ tzn. $\delta_1=0.05$),

δ_2 – prawdopodobieństwo przeszacowania wartości HC_p (zalecana wartość 0.05),

d_m – kwantyl rzędu $1 - \delta_2$ rozkładu zmiennej losowej S_m (tj. taka liczba, że $P [(S_m > d_m) = \delta_2]$).

Do obliczenia stężenia niebezpiecznego związków chemicznych dla 5% – frakcji gatunków wg metody Załęskiej – Radziwiłł zastosowano równanie:

$$C_\delta = \exp(\bar{x}_m - KS),$$

gdzie:

$$K = \frac{1}{\sqrt{\delta}},$$

gdzie:

C_5 – stężenie niebezpieczne dla 5% – frakcji i gatunków,

δ – frakcja gatunków w środowisku, których L(E)C-50 może być niższe od C_δ ,

S_m – próbkowe odchylenie standardowe wartości x_i ,

x_i – $\ln(L(E)C-50)$ i-tego gatunku,

\bar{x}_m – średnia arytmetyczna x_i .

Wartości HCS, HC₅ oraz C₅ wyrażono również jako ChZT [mg O₂/l] zgodnie ze wzorem:

$$X \text{ [mg O}_2\text{/l]} = \frac{\min X[\%] * ChZT[\text{mg O}_2\text{/l}]}{100[\%]},$$

gdzie:

X = wartość HCS, HC₅ lub C₅

3.4. Wyznaczenie maksymalnych dziennych (MDL) i średniomiesięcznych (AML) dopuszczalnych do wód ładunków ścieków na podstawie metody US EPA.

Wartości MDL oraz AML obliczono według następującej procedury:

- obliczenie potencjału przekroczenia

$$C_{\text{ostre}} = \frac{a * \max TU_a * Q_s}{Q_s + Q_w}$$

C_{ostre} – toksyczność ostra w wodzie odbiornika,

Q_s – przepływ ścieków [m³/s],

Q_w – krytyczny przepływ wody odbiornika, NNQ = 108 [m³/s][100],

a – współczynnik uzyskany z tablicy (zał. 2) zależny od liczby pomiarów.

$$C_{\text{chroniczne}} = \frac{a * \max TU_a * ACR * Q_s}{Q_s + Q_w}$$

$C_{\text{chroniczne}}$ – toksyczność chroniczna w wodzie odbiornika,

a – j.w.,

Q_s – j.w.

Q_w – j.w.

ACR – współczynnik uzyskany z ilorazu toksyczności ostrej do chronicznej.

Określenie rozcieńczenia niezbędnego do wyboru rodzaju testów dokonywane według wzoru:

$$R = \frac{(Q_s + Q_w)}{Q_s},$$

gdzie:

Q_s – przepływ ścieków [m³/s];

Q_w – krytyczny przepływ wody odbiornika, $NNQ = 108 \text{ [m}^3/\text{s][100]}$.

Jeśli zostało wykazane przekroczenie CMC (0.3 TU_a) i CCC (1 TU_c), to obliczono wartości alokacji ścieków - WLA. Do wyznaczenia toksyczności punktowego odpływu WLA – ostre (WLA_a) jest zamieniane w równoważne WLA - chroniczne (WLA_c) poprzez pomnożenie WLA_a przez współczynnik ACR.

$$WLA_a = \frac{WQS * (Q_s + Q_w)}{Q_s},$$

w którym:

WQS – standard jakości wody = 0.3 TU_a ; Q_s i Q_w – j.w.

$$WLA_c = \frac{WQS * (Q_s + Q_w)}{Q_s}$$

WQS – standard jakości wody = 1 TU_c ;

Q_s – przepływ ścieków [m^3/s];

Q_w – krytyczny przepływ wody odbiornika, $NNQ = 108 \text{ [m}^3/\text{s][100]}$.

Dalszy tok postępowania dotyczy obliczenia MDL i AML. Obliczenia te poprzedza oszacowanie LTA i $WLA_{a,c}$.

$$WLA_{a,c} \text{ (wyrażone w } \text{TU}_c) = WLA_a \text{ (wyrażone w } \text{TU}_a) * \text{ACR}$$

$$LTA_{a,c} = WLA_{a,c} * e^{(0.5\delta^2 - z\delta)}$$

Wartość $e^{(0.5\delta^2 - z\delta)}$ odczytywana jest z tablicy 2.5 przy $cv = 0,6$ (lub obliczonym doświadczalnie) dla 99% prawdopodobieństwa (zał. 2).

$$LTA_c = WLA_c * e^{(0.5\delta n^2 - z\delta n)}$$

Wartość $e^{(0.5\delta n^2 - z\delta n)}$ odczytywana jest z tablicy 2.5 dla 99% prawdopodobieństwa przy $cv = 0.6$ (zał. 2).

$$\text{MDL} = WLA_c$$

$$\text{AML} = \text{MDL}/2$$

Wartości MDL oraz AML wyrażono również jako ChZT [$\text{mg O}_2/\text{l}$] zgodnie ze wzorem:

$$\text{MDL (AML) [mg O}_2/\text{l]} = \frac{\min LC_{50}[\%] * ChZT[\text{mgO}_2/\text{l}] * \text{MDL (AML)}[\text{TU}_a]}{100[\%] * \max \text{TU}_a}$$

4. WYNIKI BADAŃ

W badaniach użyto ścieki surowe i po 5 dniowej biodegradacji w warunkach tlenowych, w tym: miejskie, farmaceutyczne, rafineryjne, petrochemiczne i spożywcze w ilości od 4 do 6 próbek. Do oceny toksyczności ścieków zastosowano wytypowaną w doświadczeniach wstępnych „baterię” testów z użyciem bioindykatorów reprezentujących łańcuch pokarmowy zbiorników wodnych. „Bateria” testów obejmowała testy: na bakteriach luminescencyjnych *V. fischeri* (Lumistox), na glonach *S. quadricauda*, na skorupiakach *D. magna* i *T. platyurus* oraz rybach *L. reticulatus*; do zestawu testów włączono ocenę genotoksyczności – SOS Chromotest. Uzyskane wyniki szkodliwości ścieków dla organizmów przedstawiono jako wartości LC (EC) 50-t i TU_a oraz TU_c. Przeprowadzono statystyczną analizę danych obliczając odchylenie standardowe i współczynniki zmienności, a także korelacje pomiędzy wynikami badań testowych i pomiędzy pomiarami toksyczności oraz wynikami oznaczeń chemicznych ścieków. Przeprowadzono również test istotności dla współczynników korelacji.

Na podstawie uzyskanych danych sklasyfikowano ścieki wg kryteriów Unii Europejskiej, wyznaczono indeksy PEEP i WRISW, informujące o ryzyku środowiskowym wprowadzenia ścieków do wód powierzchniowych, obliczono stężenia bezpieczne ścieków dla biocenoz wodnych metodami van Straalena i Dennemana, Kooijmana, Załęskiej – Radziwiłł.

Oszacowano także maksymalny ładunek dzienny i średniomiesięczny ścieków, spełniający kryteria US EPA w odniesieniu do wód przy krytycznym przepływie wody w odbiorniku na podstawie badań toksykologicznych.

4.1 Ścieki petrochemiczne

□ Badania chemiczne

Wyniki badań chemicznych ścieków petrochemicznych obejmujących oznaczenia ChZT, BZT₅, N_{NH4}, N_{NO2}, N_{NO3}, P_{PO4} i pH przedstawiono w tab.12. Próbki ścieków charakteryzowały się znaczną zawartością związków organicznych, o czym świadczą wysokie wartości ChZT, które zawarte były w przedziale 833 – 1179 mg O₂/l przed procesem biodegradacji w warunkach laboratoryjnych i 445 – 757 mg O₂/l po tym procesie. W ściekach stwierdzono znacznie niższe wartości BZT₅ aniżeli ChZT: 5 – 200 mg O₂/l - przed biodegradacją i <1 – 140 mg O₂/l - po procesie biologicznego rozkładu.

Należy zauważyć, że proces ten wpływał na wyraźne obniżenie wielkości wskaźników zanieczyszczeń. Spadek wartości ChZT wynosił od 25 do 59% natomiast BZT₅ od 30 do 80% po 5 dniowej biodegradacji. Na podkreślenie jednak zasługuje fakt, iż wszystkie uzyskane wartości ChZT i w jednym przypadku BZT₅ przed i - po procesie rozkładu przekraczały najwyższe dopuszczalne wartości tych wskaźników w ściekach określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r.

TABELA 12. Zestawienie wyników badań chemicznych ścieków petrochemicznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia						
		ChZT [mg O ₂ /l]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]	pH
10.10.2001	B	1179	200	4,7	0,0328	0,18	0,404	7,22
	A	484	140	1,0	0,0134	0,20	0,082	8,07
17.10.2001	B	833	20	10,9	0,051	0,22	0,038	7,55
	A	445	5	5,13	0,024	0,34	0,088	8,17
24.10.2001	B	1042	10	26	0,213	0,31	0	6,43
	A	584	5	17	0,098	0,44	0	7,37
14.11.2001	B	1016	5	16,9	0,0026	0,27	0,054	7,3
	A	757	<1	13,7	0,0052	0,36	0,082	7,3

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Analiza zawartości poszczególnych form azotu w ściekach przed biodegradacją wykazała, że stężenie azotu amonowego wahało się w granicach od 4.7 do 26 mg N_{NH4}/l, stężenie azotu azotynowego wynosiło od 0.0026 do 0.213 mg N_{NO2}/l, a azotu azotanowego – od 0.18 do 0.31 mg N_{NO3}/l. Proces biodegradacji wpływał istotnie na spadek ilości N_{NH4} (19 – 79%) oraz azotu azotynowego (53 – 59%) i na wzrost zawartości azotu azotanowego 0.20- 0.44 mg N_{NO3}/l, co świadczyło o zachodzącej nityfikacji. Należy zauważyć, że w trzech przypadkach zarówno przed - jak i po biodegradacji zawartość N_{NH4} przekraczała dopuszczalne wartości dla ścieków wprowadzanych do wód i ziemi określonych w w/w Rozporządzeniu M. Ś.

Zawartość fosforanów w ściekach przed biodegradacją była w granicach 0 – 0.404 mg P_{PO4}/l, natomiast po procesie biodegradacji 0 – 0.088 mg P_{PO4}/l.

Zauważono również wzrost odczynu ścieków: przed procesem biodegradacji pH wynosiło 6.43 – 7.55, natomiast po tym procesie – 7.3 do 8.17. Tylko w jednym przypadku próbka nie spełniała wymogów odpowiedniego rozporządzenia.

Chromatograficzna analiza zawartości n – alkanów (C₈ – C₁₉) wykazała, że ścieki charakteryzowały się wysoką zawartością tridekanu, heptadekanu i oktadekanu (tab.13). W większości badanych próbek ich zawartość przekraczała 100 µg/l. Nie stwierdzono natomiast obecności alkanów o długości łańcucha C₈,C₉,C₁₀ i C₁₆. Dla połowy analizowanych próbek nie stwierdzono również obecności undekanu oraz pentadekanu.

TABELA 13. Zestawienie wyników analiz zawartości n-alkanów w próbkach ścieków petrochemicznych .

n-alkany C ₈ - C ₁₉ [µg/l]	Data poboru/rodzaj ścieków							
	10.10.2001		17.10.2001		24.10.2001		14.11.2001	
	B	A	B	A	B	A	B	A
Oktan								
Nonan								
Dekan								
Undekan	50,0	28					68,0	39,0
Dodekan	95,2		52,3		90,4		66,6	
Tridekan	220	84,6	199	78,7	235	101	243	141
Tetradekan	133	57,2	82,5	70,8	121	54,35	94,6	28,8
Pentadekan	20,1	4,50					29,5	9,27
Heksadekan								
Heptadekan	360	101,7	210	115	393	163	189	93,2
Oktadekan	152	83,5	114	63,5	178	114	93,7	47,1
Nonadekan	78,3	15,1	79,9	16,3	76,6	30,1	118	61,7

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Proces biologicznego rozkładu wpłynął wyraźnie na spadek zawartości alkanów. W większości przypadków nastąpiła ponad 50% ich redukcja. Największą eliminację odnotowano w przypadku dodekanu, gdzie po procesie biodegradacji nie stwierdzono obecności tego związku. Należy także wspomnieć, iż redukcja nonadekanu w dwóch próbkach była rzędu 80%.

W ściekach surowych nie stwierdzono obecności arsenu oraz kadmu (tab. 14). Zawartość chromu (0,006 – 0,028 mg/), wanadu (<0,002 – 0,052 mg/l), niklu (<0,008 – 0,257 mg/l), cynku (0,18 – 0,28 mg/l) i kadmu (0 – 0,09 mg/l) spełniały wartości dopuszczalne w ściekach odprowadzanych do wód i do ziemi (tylko w jednym przypadku zauważono przekroczenie wartości dopuszczalnej dla ołowiu - 1,94 mg/l).

Ponadto w ściekach surowych stwierdzono znaczną zawartość węglowodorów ropopochodnych (94,4 – 630 mg/l), węglowodorów aromatycznych (11,1 – 29,1 mg/l)

oraz fenoli (19,3 – 35,7 mg/l). Wielkości tych parametrów przekraczały wartości dopuszczalne dla ścieków wprowadzanych do wód i do ziemi.

TABELA 14. Zestawienie wyników badań chemicznych dla ścieków petrochemicznych.

Data poboru	Rodzaj oznaczenia [mg/l]										
	Fenole	Węglowodory aromatyczne	Węglowodory ropopochodne	Pb	Cr	V	Ni	Zn	Cd	Ar	Hg
10.10.2001	35,7	24,4	119	1,94	0,007	0,017	0,01	0,28	0,09	0	0
17.10.2001	29,8	29,1	94,4	<0,03	0,006	<0,002	<0,008	0,28	<0,002	0	0
24.10.2001	32	11,1	630	<0,027	0,016	0,052	0,047	0,18	<0,002	0	0
14.11.2001	19,3	14,8	302	0	0,028	0,028	0,257	0,313	0	0	0

□ Badania mikrobiologiczne

W trzech przypadkach w próbkach surowych zawartość ogólnej liczby bakterii była na poziomie 10^7 JTK/ml i w jednym – 10^4 JTK/ml. Ogólna liczba grzybów w tych próbkach była na ogół niższa aniżeli bakterii - 10^5 JTK/ml (tab.15). Po przeprowadzonym procesie biodegradacji nastąpił spadek zarówno ogólnej ilości bakterii o 1 do 3 rzędów wielkości, jak i grzybów o 1 do 2 rzędów wielkości, co świadczy o obecności w ściekach związków trudno rozkładalnych na drodze biologicznej.

TABELA 15. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych ścieków petrochemicznych

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]	
		bakterii	grzybów
10.10.2001	B	$7,2 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^5$
	A	$3,3 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^4$
17.10.2001	B	$9,4 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^5$
	A	$5,0 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$
24.10.2001	B	$1,7 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^5$
	A	$7,6 \cdot 10^5$	$4,2 \cdot 10^4$
14.11.2001	B	$3,3 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$
	A	$6,8 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^3$

B – przed procesem biodegradacji
A – po procesie biodegradacji

□ Badania toksykologiczne

Najbardziej wrażliwymi bioindykatorami na działanie ścieków petrochemicznych okazały się bakterie *Vibrio fischeri*. Wartości TU_a wynosiły od 14.4 do 49.3, co klasyfikowało te ścieki jako silnie toksyczne wg klasyfikacji Unii Europejskiej. Wartości LC 50 - t dla skorupiaków *Daphnia magna* i *Thamnocephalus platyurus* wahały się odpowiednio w granicach 4.49 – 15.6 % oraz 2.8 – 26.6 % (tab. 16).

TABELA 16. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla ścieków petrochemicznych.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	WARTOŚCI LC(EC)50-t [%]							
		10.10. 2001		17.10. 2001		24.10. 2001		14.11. 2001	
		B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Lebistes reticulatus</i>	96	5.04	9.0	15.0	15.9	6.2	7.3	9.6	5.05
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	4.49	3.69	15.6	13.7	9.6	5.5	11.3	7.6
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	26.6	36.8	10.7	41.0	2.8	20.5	3.2	26
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72	32.9	86	41.7	41.6	38.3	16.7	37.6	28.0
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	6.92	nw	2.03	nw	2.15	nw	2.65	9.20
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

nw – nie wykrywalne

Dla ryb *Lebistes reticulatus* wartości LC 50-96h wynosiły od 5.04 do 15 %. W stosunku do tych bioindykatorów badane ścieki można zakwalifikować jako toksyczne/silnie toksyczne. Najbardziej odporne w stosunku do ścieków przed biodegradacją okazały się glony *Scenedesmus quadricauda*; wartości jednostek toksyczności wynosiły od 2.40 do 3.04 TU_a , co wg klasyfikacji Unii Europejskiej odpowiada ściekom toksycznym. Proces 5 dniowego biologicznego rozkładu w większości przypadków wpływał na niewielkie obniżenie szkodliwości ścieków, szczególnie w odniesieniu do luminescencji *V. fischeri*. Spadek toksyczności odnotowano również dla skorupiaków *Thamnocephalus platyurus*; wartości LC 50-24h po biodegradacji wynosiły 20.5 – 41 % (ścieki toksyczne). Dla ryb *Lebistes reticulatus* zauważono jednokrotny wzrost toksyczności po procesie biodegradacji; w większości przypadków nastąpił nieznaczny jej spadek. Wartości LC 50-96h wynosiły 5.05 –

15.9% (ścieki toksyczne/silnie toksyczne). Testy na glonach *Scenedesmus quadricauda* wykazały w trzech przypadkach na cztery niewielki wzrost szkodliwości ścieków po biodegradacji - EC 50-72h wynosiło 16.7 – 86 %, co klasyfikuje je, tak jak i przed biodegradacją, jako ścieki toksyczne. Szkodliwość badanych ścieków po procesie biologicznego rozkładu dla skorupiaków *Daphnia magna* wzrastała. Wartości LC 50-48h wynosiły od 3.39 do 13.7%, co klasyfikowało je jako silnie toksyczne w trzech przypadkach a w jednym - 0.124 %, jako toksyczne. Test SOS Chromotest wykazał, że ścieki nie zawierały związków genotoksycznych, pro- i mutagennych dla bakterii *Escherichia coli* oraz nie wpływały na przeżywalność tych mikroorganizmów na podstawie aktywności alkalicznej fosfatazy. W tabeli 17 zestawiono wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla badanych ścieków petrochemicznych wraz z ich klasyfikacją wg Unii Europejskiej.

TABELA 17. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla ścieków petrochemicznych oraz klasyfikacja ścieków wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	TU _a				Klasy toksyczności
		Data poboru				
		10.10.2001	17.10.2001	24.10.2001	14.11.2001	
Przed biodegradacją	Lumistox	14,4	49,3	46,5	37,7	III
	<i>Lebistes reticulatus</i>	19,8	6,67	16,1	10,4	II – III
	Test wzrostowy	3,04	2,40	2,61	2,66	II
	Thamnotoxkit F	3,76	9,34	35,7	31,2	II – III
	Daphtoxkit F	22,3	6,41	10,4	8,80	II – III
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	Lumistox	0	0	0	10,9	0 – III
	<i>Lebistes reticulatus</i>	11,1	6,30	13,7	19,8	II – III
	Test wzrostowy	1,16	2,40	6,0	3,57	II
	Thamnotoxkit F	2,72	2,44	4,88	3,85	II
	Daphtoxkit F	27,1	7,30	18,2	13,2	II – III
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

0 – nietoksyczne

I – słabo toksyczne

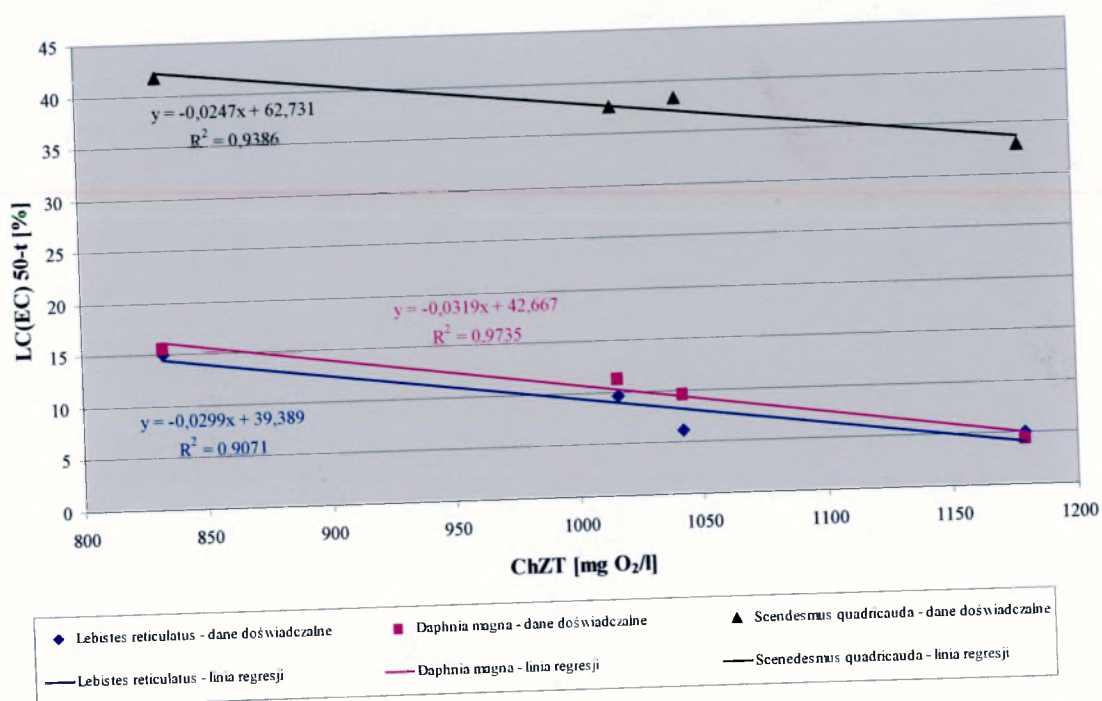
II – toksyczne

III – silnie toksyczne

IV – ekstremalnie toksyczne

□ Ocena statystyczna wyników badań

Zauważono duże wartości współczynników korelacji między wartościami ChZT przed procesem biodegradacji a wynikami testów toksykologicznych przeprowadzonymi na dafniach, rybach oraz glonach [zał. 3]. Współczynniki korelacji Pearsona wynosiły w tym przypadku odpowiednio - 0.99; -0.95; -0.97. W przypadku wyników BZT₅, dla testów Thamnotoxkit i Lumistox zauważono znaczne wartości współczynników korelacji wynoszące 0.96 oraz 0.98. Korelacje pomiędzy wartościami zawartości azotu amonowego oraz wartościami LC(EC)50-t były niskie a tylko dla testu na *Thamnocephalus* osiągnęły największą wartość -0.87. Przeprowadzony test istotności potwierdził znaczenie statystyczne korelacji pomiędzy wynikami zawartości ChZT z testami na dafniach i glonach oraz BZT₅ z testami na *V. fischeri* i *Thamnocephalus*. Wykonane prostoliniowe zależności również uwidaczniają wyraźny trend zależności ChZT a wynikami testów z rybami ($R^2 = 0.907$), glonami ($R^2 = 0.939$) i dafniami ($R^2 = 0.973$) (wykres 1). Na podstawie wykonanych zależności można stwierdzić, iż ze wzrostem wartości ChZT toksyczność ścieków wzrasta dla bioindykatorów.



WYKRES 1. Zależności wyników analiz chemicznych (ChZT) i wyników testów toksykologicznych (LC (EC) 50-t) dla ścieków petrochemicznych.

Wyznaczono współczynniki korelacji między testami. Najwyższe wartości osiągnięto w następujących parach Daphtoxkit : Glony = 0.97, Ryby : Daphtoxkit = 0.93, Daphtoxkit : Lumistox = -0.86, Ryby : Glony = 0.85.

Obliczono wartości odchylenia standardowego, poziomu ufności oraz wariancji dla wyników testów toksykologicznych. Najwyższe wartości otrzymano dla testu ze skorupiakami *Thamnocephalus platyurus*. Odchylenie standardowe dla tego testu wynosiło 11.1. W przypadku pozostałych badań wartości S były poniżej 5.

Skład ścieków charakteryzował się nieznaczną zmiennością. Współczynnik zmienności dla ChZT wynosił $cv = 0.14$.

Po przeprowadzonym procesie biodegradacji wartości współczynników korelacji uległy znacznej zmianie. W przypadku wyników ChZT uzyskano najwyższą wartość (0.9) dla testu Lumistox. Taką samą korelację uzyskano dla BZT₅ i testu z glonami. Podobnie stwierdzono korelację pomiędzy zawartością azotu amonowego a wynikami testu Thamnotoxkit (-0.9) oraz testu z glonami (-0.9)

Po procesie biologicznego rozkładu zauważono obniżenie wartości współczynników korelacji między przeprowadzonymi testami. Najwyższą wartość 0.8 otrzymano pomiędzy wynikami testu z rybami i skorupiakami *Thamnocephalus*. Zmianom uległy także wyniki odchylenia standardowego, przedziały ufności i wariancji. W tym przypadku najwyższe wartości otrzymano dla testu z glonami (S = 30.4). Podobnie jak przed biodegradacją skład ścieków nie ulegał dużym wahaniom (współczynnik zmienności dla ChZT $cv = 0.24$).

Wyznaczono również współczynniki korelacji wyników testów toksykologicznych wykonanych przed - i po biodegradacji. Najwyższą wartość otrzymano dla testu Daphtoxkit (0.9).

4.2 Ścieki rafineryjne

□ Badania chemiczne

Wyniki badań chemicznych ścieków rafineryjnych obejmujących oznaczenia ChZT, BZT₅, N_{NH4}, N_{NO2}, N_{NO3}, P_{PO4} i pH przedstawiono w tabeli 18. Próbkę ścieków charakteryzowały się dużą zawartością związków organicznych, o czym świadczą wysokie wartości ChZT odpowiednio 3053 - 3720 mg O₂/l; BZT₅ ścieków było znacznie niższe - 170 - 270 mg O₂/l. Proces 5 dniowego biologicznego rozkładu

wpływał na wyraźne obniżenie wielkości, ChZT do 211 – 261 mg O₂/l a BZT₅ 65 –210 mg O₂/l. Spadek wartości ChZT wynosił 93%, natomiast BZT₅ od 20 do 62%. Należy zauważyć, iż wszystkie uzyskane wartości ChZT i BZT₅ zarówno przed i - po procesie biodegradacji przekraczały najwyższe dopuszczalne wartości tych wskaźników w ściekach określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002r.

TABELA 18. Zestawienie wyników badań chemicznych ścieków rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia						
		ChZT [mg O ₂ /l]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]	pH
17.10.2001	B	3563	250	4,84	0,043	0,2	0,136	7,38
	A	241	200	1,68	0,0189	0,25	0,092	8,14
24.10.2001	B	3053	170	7,62	0,0810	0,41	0,016	7,26
	A	211	65	1,53	0,0204	0,5	0,054	8,22
31.10.2001	B	3646	262	4,36	0,0152	0,22	0,284	7,6
	A	252	180	1,28	0,0064	0,34	0,123	8,3
10.11.2001	B	3720	270	4,52	0,0415	0,35	0,15	7,27
	A	261	210	1,15	0,0151	0,44	0,111	8,18

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Analiza zawartości poszczególnych form azotu w próbkach przed biodegradacją wykazała, że zawartość azotu amonowego wahała się w granicach od 4.36 do 7,62 mg N_{NH4}/l, stężenie azotu azotynowego wynosiło od 0.0152 do 0.0810 mg N_{NO2}/l, a azotu azotanowego – od 0.20 do 0.41 mg N_{NO3}/l. Proces biodegradacji wpływał istotnie na spadek ilości N_{NH4} (65 – 80%) oraz azotu azotynowego (56 – 75%) i na wzrost zawartości azotu azotanowego, co świadczyło o przebiegu procesu nitryfikacji. Po procesie biologicznego rozkładu zawartość N_{NO3} wynosiła 0.25- 0.50 mg N_{NO3}/l.

Stężenie fosforanów w ściekach przed biodegradacją była w granicach 0.016 – 0.284 mg P_{PO4}/l, natomiast po procesie biodegradacji 0.054 – 0.123 mg P_{PO4}/l.

Zauważono również wzrost odczynu ścieków po przeprowadzonym procesie biorozkładu z pH 7.26 – 7.60 do pH 8.14 - 8.22.

Wartości wskaźników N_{NH4}, N_{NO2}, N_{NO3}, P_{PO4} oraz odczynu spełniały wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi.

Analiza zawartości n – alkanów wykazała, iż ścieki rafineryjne charakteryzowały się ich największą zawartością spośród wszystkich badanych próbek ścieków (tab. 19). Stężenie tych węglowodorów wahało się w granicach powyżej 1.0 do 38.1 mg/l. Spośród alkanów stwierdzono znaczne stężenia heptadekanu, oktadekanu i nonadekanu. Nie wykryto obecności oktanu i nonanu.

TABELA 19. Zestawienie wyników analiz zawartości n-alkanów w próbkach ścieków rafineryjnych.

n-alkany C ₈ - C ₁₉	Data poboru/rodzaj ścieków							
	17.10.2001		24.10.2001		31.10.2001		10.11.2001	
	B*	A	B*	A	B*	A	B*	A
Oktan								
Nonan								
Dekan	1.94		3.44		2.71		2.88	
Undekan	12.3		18.7		16.8		17.4	
Dodekan	10.1		14.9		14.7		15.1	
Tridekan	12.0		18.4		15.5		16.2	
Tetradekan	14.9	253	22.2	408	18.6	320	20.9	389
Pentadekan	3.50	291	4.25	435	4.20	378	5.1	415
Heksadekan	10.6		18.5		14.9		16.4	
Heptadekan	22.7	1973	38.1	2730	29.7	2500	33.3	2542
Oktadekan	19.8	969	34.9	1266	27.3	1040	28.7	1188
Nonadekan	20.2	112	35.3	167	28.4	138	30.6	150

B* - przed procesem biodegradacji [mg/l]

A – po procesie biodegradacji [μg/l]

Proces biologicznego rozkładu wpłynął wyraźnie na obniżenie zawartości alkanów. W próbkach po biodegradacji nie stwierdzono obecności związków C₁₀ – C₁₃ i C₁₉. Redukcja alkanów wynosiła ponad 90%, jednak eliminacja heptadekanu i oktadekanu była najniższa.

W próbkach ścieków przed biodegradacją stwierdzono dużą zawartość węglowodorów ropopochodnych od 605 do 2124 mg/l (tab. 20). Zawartość węglowodorów aromatycznych wahała się w granicach 18.0 – 21.4 mg/l, natomiast fenoli od 1.19 do 9.10 mg/l. Wartości tych wskaźników nie spełniały wymagań dla ścieków określonych w Rozporządzeniu MŚ z dnia 29 listopada 2002 r.

Wielkości zawartości metali - chromu (0,003 – 0,024 mg/l), wanadu (0,01 – 0,185 mg/l), niklu (0,013 – 0,161 mg/l), cynku (0,085 – 0,544 mg/l) oraz kadmu (0 – 0,109 mg/l) spełniały wymagania powyższego Rozporządzenia, z wyjątkiem jednorazowego

przekroczenia wartości dopuszczalnej ołowiu - 1,28 mg/l. W analizowanych próbkach nie wykryto obecności arsenu oraz rtęci.

TABELA 20. Zestawienie wyników badań chemicznych dla ścieków rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj oznaczenia [mg/l]										
	Fenole	Węglowodory aromatyczne	Węglowodory ropopochodne	Pb	Cr	V	Ni	Zn	Cd	Ar	Hg
17.10.2001	2,7	18	605	0,05	0,003	0,021	0,022	0,085	0,04	0	0
24.10.2001	1,19	21,4	2124	0,135	0,006	0,185	0,067	0,089	<0,002	0	0
31.10.2001	6,5	11,7	1116	1,28	0,012	0,01	0,013	0,183	0,109	0	0
10.11.2001	9,1	14,7	1254	0,076	0,024	0,097	0,161	0,544	0	0	0

□ Badania mikrobiologiczne

W próbkach ścieków przed biodegradacją zawartość ogólnej liczby bakterii była na poziomie 10^6 JTK/ml, natomiast grzybów wahała się w granicach $10^2 - 10^4$ JTK/ml (tab. 21). Po przeprowadzonym procesie biologicznego rozkładu ścieków na ogół zawartość ogólnej liczby bakterii wzrosła, natomiast ogólna liczba grzybów w dwóch przypadkach zwiększyła się o jeden rząd wielkości (do 10^3 JTK/ml), a w jednym - zmalała (10^2 JTK/ml). W jednej próbce ścieków po biodegradacji nie stwierdzono obecności grzybów mikroskopowych. Przyrost liczebności bakterii i grzybów w procesie biodegradacji świadczy o intensywnym wykorzystaniu składników ścieków jako substratów pokarmowych.

TABELA 21. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych ścieków rafineryjnych.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]	
		bakterii	grzybów
17.10.2001	B	$2,5 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^3$
	A	$5,8 \cdot 10^6$	0
24.10.2001	B	$5,2 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^4$
	A	$1,5 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^2$
31.10.2001	B	$1,0 \cdot 10^5$	$6,7 \cdot 10^2$
	A	$3,2 \cdot 10^5$	$4,0 \cdot 10^3$
10.11.2001	B	$3,0 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^2$
	A	$6,2 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^3$

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

- Badania toksykologiczne

Ścieki rafineryjne wykazywały największą toksyczność przed biodegradacją w stosunku do bakterii *Vibrio fischeri* (tab. 22).

TABELA 22. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla ścieków rafineryjnych.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	WARTOŚCI LC(EC)50-t [%]							
		17.10.2001		24.10.2001		31.10.2001		10.11.2001	
		B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Lebistes reticulatus</i>	96	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	1.65	6.6	2.5	3.7	1.44	3.37	1.32	4.0
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	31.5	>100	58	>100	42.9	>100	40.5	>100
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72	1.28	26.5	2.9	18.4	2.09	16.8	1.68	17.5
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	0.39	10.8	5.93	43.6	2.06	44.7	1.78	42.3
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Wartości jednostek toksyczności wahały się w granicach 16.9 – 256 TU_a, co pozwoliło zakwalifikować te ścieki wg kryteriów Unii Europejskiej do ścieków silnie toksycznych, a w jednym przypadku jako ścieki ekstremalnie toksyczne (tab. 23). Podobną wrażliwością dla tego rodzaju ścieków charakteryzowały się skorupiaki *Daphnia magna* oraz glony *Scenedesmus quadricauda*. Wartości LC 50-48h dla skorupiaków wynosiły od 1.32 do 2.5 %, a dla glonów EC 50-72h - od 1.28 do 2.9 %. Wyniki te pozwalają zakwalifikować badane ścieki jako silnie toksyczne dla tych organizmów. Większą odporność na próbki ścieków przed biodegradacją wykazywały skorupiaki *Thamnocephalus platyurus*; wartości LC 50-24h wahały się w granicach 31.5 – 58 %. Najmniejszą wrażliwością charakteryzowały się ryby *Lebistes reticulatus*. Wyniki testów dla tych organizmów wskazały, że badane ścieki były nietoksyczne, a w dwóch przypadkach - słabo toksyczne dla tych organizmów. Proces biologicznego rozkładu wpłynął wyraźnie na spadek toksyczności analizowanych próbek ścieków. Wartości EC 50-72h dla *Scenedesmus quadricauda* wynosiły od 16.8 do 26.5 %. Wartości jednostek toksyczności dla bakterii *Vibrio fischeri* wahały się w granicach 2.29 – 9.26 TU_a. Wyniki te pozwalają zakwalifikować badane ścieki wg kryteriów Unii

Europejskiej, zarówno dla bakterii jak i badanych glonów, jako toksyczne. Największą wrażliwością w stosunku do badanych ścieków po biodegradacji wykazały się skorupiaki *Daphnia magna*. Wartości LC 50-48h wynosiły od 3.37 do 6.6 %, co klasyfikuje je jako silnie toksyczne w stosunku do tych organizmów. Toksyczność ścieków spadła w stosunku do *Thamnocephalus platyurus*; można uznać je jako słabo toksyczne i w jednym przypadku jako nietoksyczne. Badania genotoksyczności ścieków rafineryjnych zarówno przed – jak i po procesie biodegradacji nie wykazały wpływu na indukcję systemu naprawczego SOS u mutantów *E. coli*. Nie stwierdzono również ich wpływu na przeżywalność bakterii *E. coli* na podstawie aktywności alkalicznej fosfatazy.

TABELA 23. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla ścieków rafineryjnych oraz ich klasyfikacja wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	TU_a				Klasy toksyczności
		Data poboru				
		17.10. 2001	24.10. 2001	31.10. 2001	10.11. 2001	
Przed biodegradacją	Lumistox	256	16,9	48,5	56,2	III - IV
	<i>Lebistes reticulatus</i>	0	0	<1	<1	0 - I
	Test wzrostowy	78,1	34,5	47,8	59,5	III
	Thamnotoxkit F	3,17	1,72	2,33	2,47	II
	Daphtoxkit F	60,6	40,0	69,4	75,7	III
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	Lumistox	9,26	2,29	2,24	2,36	II
	<i>Lebistes reticulatus</i>	0	0	<1	<1	0 - I
	Test wzrostowy	3,77	5,43	5,95	5,71	II
	Thamnotoxkit F	0	<1	<1	<1	0 - I
	Daphtoxkit F	15,1	27,0	29,7	25,0	III
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

0 – nietoksyczne

I – słabo toksyczne

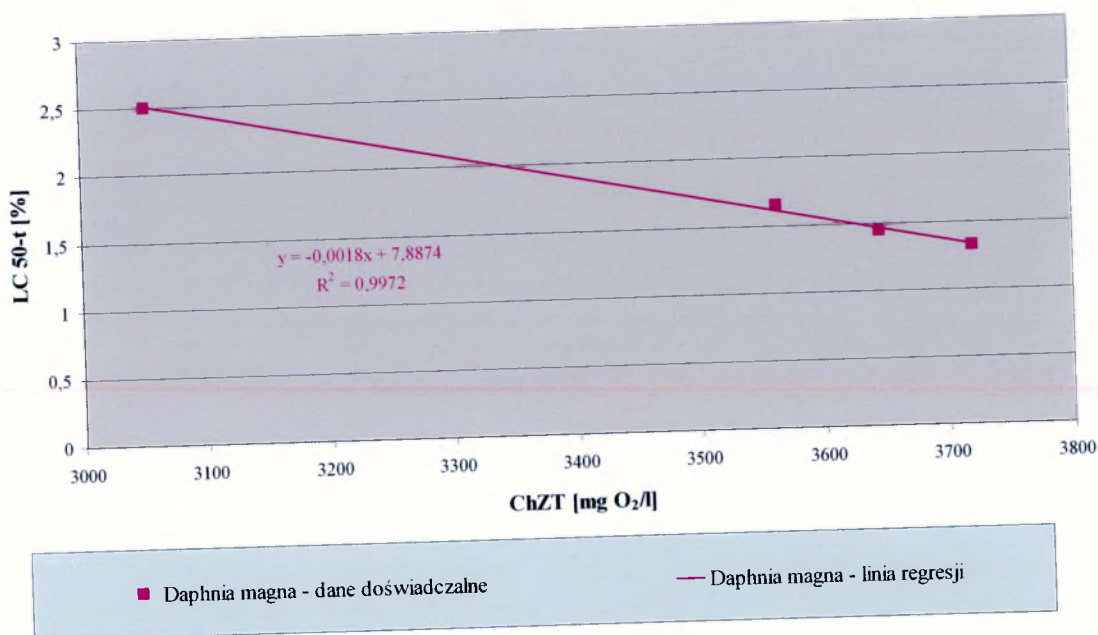
II – toksyczne

III – silnie toksyczne

IV – ekstremalnie toksyczne

□ Ocena statystyczna wyników badań

Stwierdzono duże wartości współczynników korelacji między zawartością ChZT, BZT₅ oraz NH₄ a wynikami LC(EC) 50-t z testów toksykologicznych [zał. 3, wykres 2]. Najwyższe wartości otrzymano dla testu z *D. magna* a ChZT (-0.998.), BZT₅ (-0.996) i NH₄ (0,980). Również wyniki testu z *V. fischeri* korelowały z wartościami ChZT i BZT₅ (-0.9). Dla innych testów korelacje wynosiły -0.8. Przeprowadzony test istotności dla współczynników korelacji wykazał istotność statystyczną pomiędzy testem Daphtoxkit a ChZT, BZT₅ i NH₄. Wyznaczono współczynniki korelacji między testami. Najwyższe wartości otrzymano dla testu Thamnotoxkit, testu z glonami i testu Lumistox (0,98) oraz między testem na glonach i *V. fischeri* (0,97). W pozostałych przypadkach współczynniki nie były mniejsze od 0.8.



WYKRES 2. Zależność wyników analiz chemicznych (ChZT) i wyników testów toksykologicznych LC 50-t dla ścieków rafineryjnych.

Najwyższymi wartościami odchylenia standardowego (11), przedziału ufności (10.8) oraz wariancji (121) wśród testów charakteryzował się test Thamnotoxkit najniższymi test Daphtoxkit.

Ścieki nie wykazywały dużej zmienności składu (współczynnik zmienności dla ChZT $cv = 0.09$), wyznaczone współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych były bardzo wysokie.

Po przeprowadzonym procesie biologicznego rozkładu stwierdzono bardzo niskie wartości korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami LC(EC) 50-t z testów. Otrzymano wyłącznie duże wartości tych współczynników pomiędzy wynikami testów toksykologicznych. Największe wartości odchylenia standardowego stwierdzono dla testu Lumistox (16.4) i wyników BZT₅ (67).

4.3 Ścieki z oddziału butadienu zakładów rafineryjnych

□ Badania chemiczne

Wyniki badań chemicznych ścieków z oddziału butadienu obejmujących oznaczenia ChZT, BZT₅, N_{NH4}, N_{NO2}, N_{NO3}, P_{PO4} i pH przedstawiono w tab. 24. Próbkę ścieków charakteryzowały się dużą zawartością związków organicznych, o czym świadczą wysokie wartości ChZT i BZT₅, które zawarte były w przedziałach odpowiednio 1572 - 1700 mg O₂/l i 943 - 980 mg O₂/l przed biodegradacją oraz 461 - 500 mg O₂/l i 78 - 85 mg O₂/l po biodegradacji. Proces biologicznego rozkładu wpływał na wyraźne obniżenie wielkości tych wskaźników. Spadek wartości ChZT wynosił 69 - 71%, natomiast BZT₅ 92%. Należy zauważyć, iż wszystkie uzyskane wartości ChZT i BZT₅ zarówno przed - i po procesie biodegradacji przekraczały najwyższe dopuszczalne wartości tych wskaźników w ściekach określonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r.

TABELA 24. Zestawienie wyników badań chemicznych ścieków z oddziału butadienu.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia						
		ChZT [mg O ₂ /l]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]	pH
21.11. 2001	B	1572	943	39,05	0,0282	0,25	0,06	7,0
	A	461	78	8,82	0,0624	0,2	0,10	7,6
26.11. 2001	B	1620	972	41,05	0,0351	0,32	0,08	7,0
	A	498	82	9,2	0,0844	0,28	0,12	7,5
02.12. 2001	B	1700	980	44,02	0,0372	0,35	0,1	7,0
	A	500	85	10,1	0,0920	0,31	0,14	7,5
09.12. 2001	B	1590	950	41,3	0,0290	0,28	0,07	7,0
	A	470	80	9,8	0,0670	0,22	0,11	7,4

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Analiza zawartości poszczególnych form azotu w próbkach przed biodegradacją wykazała, że zawartość azotu amonowego wahała się w granicach od 39.05 do 44.02 mg N_{NH4}/l, stężenie azotu azotynowego wynosiło od 0.0282 do 0.0372 mg N_{NO2}/l, a

azotu azotanowego – od 0.25 do 0.35 mg N_{NO_3} /l. Po procesie biologicznego rozkładu zawartość azotu amonowego spadała i wynosiła 8.82 – 10.1 mg N_{NH_4} /l (redukcja 76 – 78%), azotu azotynowego wzrastała 0.0624 – 0.092 mg N_{NO_2} /l, natomiast azotu azotanowego nie uległy zmianie - 0.20 do 0.31 mg N_{NO_3} /l. Należy zauważyć, że stężenie azotu amonowego przed biodegradacją we wszystkich przypadkach i w jednym przypadku po biodegradacji przekraczała dopuszczalne wartości tych wskaźników w ściekach określonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002r.

Zawartość fosforanów w ściekach przed biodegradacją była w granicach 0.06 – 0.10 mg P_{PO_4} /l, natomiast po procesie biodegradacji wzrastała i wynosiła 0.10 – 0.14 mg P_{PO_4} /l. Zauważono również wzrost odczynu ścieków po przeprowadzonym procesie biodegradacji. Wartość tego wskaźnika przed procesem wynosiła pH 7.0, natomiast po tym procesie – pH 7.4 do 7.6.

Wartości wskaźników N_{NO_2} , N_{NO_3} , P_{PO_4} oraz odczynu pH spełniały wymagania stawiane ściekom odprowadzanym do wód i do ziemi określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r.

Analiza chromatograficzna n – alkanów o długości łańcucha C_8 – C_{19} wykazała największe stężenie tridekanu (96.3 – 210 $\mu\text{g/l}$) oraz heptadekanu (95.0 – 172 $\mu\text{g/l}$) (tab. 25). Nie stwierdzono obecności alkanów C_8 – C_{11} oraz C_{14} i C_{16} .

TABELA 25 . Zestawienie wyników analiz zawartości n-alkanów w próbkach ścieków z oddziału butadienu.

n-alkany C_8 - C_{19} [$\mu\text{g/l}$]	Data poboru/rodzaj ścieków							
	21.11.2001		26.11.2001		02.12.2001		09.12.2001	
	B	A	B	A	B	A	B	A
Oktan								
Nonan								
Dekan								
Undekan								
Dodekan			10,8		12,2		10,6	
Tridekan	96,3		207	68,2	210	70,3	200	67,9
Tetradekan	3,27	43,1	4,50		6,8			4,71
Pentadekan							5,5	
Heksadekan								
Heptadekan	172	85,6	110	64,3	120	65,8	95	56,8
Oktadekan	28,5	15,4	26,7	20,6	28,1	21,0	25,3	12,0
Nonadekan	30,9	26,1	21,0	18,5	22,7	19,8	20,8	18,0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Proces biologicznego rozkładu wpłynął na obniżenie zawartości alkanów. Tylko w jednym przypadku wykryto obecność tetradekanu. Największy stopień redukcji stwierdzono dla tridekanu (55 – 67%), a najniższy dla nonadekanu (12 – 15%). W próbkach po procesie biodegradacji najwyższe stężenie osiągał tridekan (43.1 – 70.3 µg/l) oraz heptadekan (56.8 – 85.6 µg/l).

□ Badania mikrobiologiczne

Zarówno zawartość ogólnej liczby bakterii jak i grzybów przed biodegradacją była rzędu 10^5 JTK/ml. We wszystkich przypadkach nastąpił niewielki spadek zawartości mikroorganizmów po procesie biologicznego rozkładu ścieków (tab. 26). Wysoka liczba grzybów po procesie biodegradacji świadczy o obecności w ściekach związków organicznych, wykorzystywanych przez te mikroorganizmy jako źródło węgla i energii.

TABELA 26. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych ścieków z oddziału butadienu.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]	
		bakterii	grzybów
21.11.2001	B	$8,4 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$
	A	$7,3 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$
26.11.2001	B	$1,1 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$
	A	$0,9 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^5$
02.12.2001	B	$8,8 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$
	A	$7,5 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$
09.12.2001	B	$1,0 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$
	A	$0,7 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^5$

B – przed procesem biodegradacji
A – po procesie biodegradacji

□ Badania toksykologiczne

W przypadku ścieków z oddziału butadienu przed biodegradacją, największą wrażliwością wśród stosowanych bioindykatorów charakteryzowały się glony *Scenedesmus quadricauda* oraz bakterie *Vibrio fischeri* (tab.27). Wartości jednostek toksyczności TU_a zawierały się w przedziale od 12.2 do 15.9, co pozwoliło zakwalifikować tego rodzaju ścieki w stosunku do tych organizmów, wg Unii Europejskiej jako silnie toksyczne (tab. 28). Ścieki przed biodegradacją wykazywały nieznacznie większą toksyczność w stosunku do ryb *Lebistes reticulatus*, aniżeli do skorupiaków *Daphnia magna*. Wartości LC 50-t dla ryb wahały się w granicach 10.2 – 13.0 %, natomiast dla *D. magna* 13.6 – 17.0 %.

TABELA 27. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla ścieków z oddziału butadienu.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	WARTOŚCI LC(EC)50-t [%]							
		21.11.2001		26.11.2001		02.12.2001		09.12.2001	
		B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Lebistes reticulatus</i>	96	13	>100	11.6	>100	10.2	>100	12.1	>100
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	17	24	14.6	21.7	13.6	20.5	15.3	25
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	22.4	70	25.1	67.9	23	61.4	26.2	72.2
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72	7.2	40	6.8	38.9	6.3	35.8	7.4	42.
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	7.64	nw	7.50	nw	7.48	nw	8.2	nw
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

nw – nie wykrywalne

TABELA 28. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla ścieków z oddziału butadienu oraz ich klasyfikacja wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	TU_a				Klasy toksyczności
		Data poboru				
		21.11.2001	26.11.2001	02.12.2001	09.12.2001	
Przed biodegradacją	Lumistox	13,1	13,3	13,4	12,2	III
	<i>Lebistes reticulatus</i>	7,7	8,62	9,80	8,26	II
	Test wzrostowy	13,9	14,7	15,9	13,5	III
	Thamnotoxkit F	4,46	3,98	4,35	3,82	II
	Daphtoxkit F	5,88	6,85	7,35	6,53	II
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	Lumistox	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	I
	<i>Lebistes reticulatus</i>	<1	<1	<1	<1	0
	Test wzrostowy	2,50	2,57	2,79	2,38	II
	Thamnotoxkit F	1,43	1,47	1,63	1,38	II
	Daphtoxkit F	4,17	4,61	4,88	4,0	II
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

0 – nietoksyczne

I – słabo toksyczne

II – toksyczne

III – silnie toksyczne

IV – ekstremalnie toksyczne

Najbardziej odporne na działanie ścieków przed biodegradacją okazały się skorupiaki *Thamnocephalus platyurus*, dla których wartości LC 50-24h wynosiły od 22.4 do 26.2 %. Dla tych bioindykatorów badane ścieki można zaliczyć do ścieków toksycznych. Również dla tego rodzaju ścieków proces biologicznego rozkładu miał istotny wpływ na spadek toksyczności. W przypadku testu Lumistox i testu przeżywalności z rybami nastąpił spadek toksyczności o dwie klasy, co pozwoliło zaliczyć ścieki, odpowiednio jako słabo toksyczne i nietoksyczne. Dla glonów - *Scenedesmus quadricauda* wartości TU_a nie przekraczały po biodegradacji wartości 3, natomiast dla skorupiaków *Thamnocephalus platyurus* wartości 2. Skorupiaki *Daphnia magna* wykazały największą odporność. Wartości LC 50-48h wahały się w granicach 20.5 – 25.0 %. Opierając się na klasyfikacji Unii Europejskiej ścieki z oddziały butadienu po procesie biologicznego rozkładu dla powyższych bioindykatorów można zaliczyć do ścieków toksycznych. Test SOS Chromotest zarówno przed - i po procesie biodegradacji, podobnie jak w innych przypadkach nie wykazał wpływu na indukcję systemu naprawczego SOS u mutantów *E. coli*. Nie stwierdzono również ich wpływu aktywność alkalicznej fosfatazy.

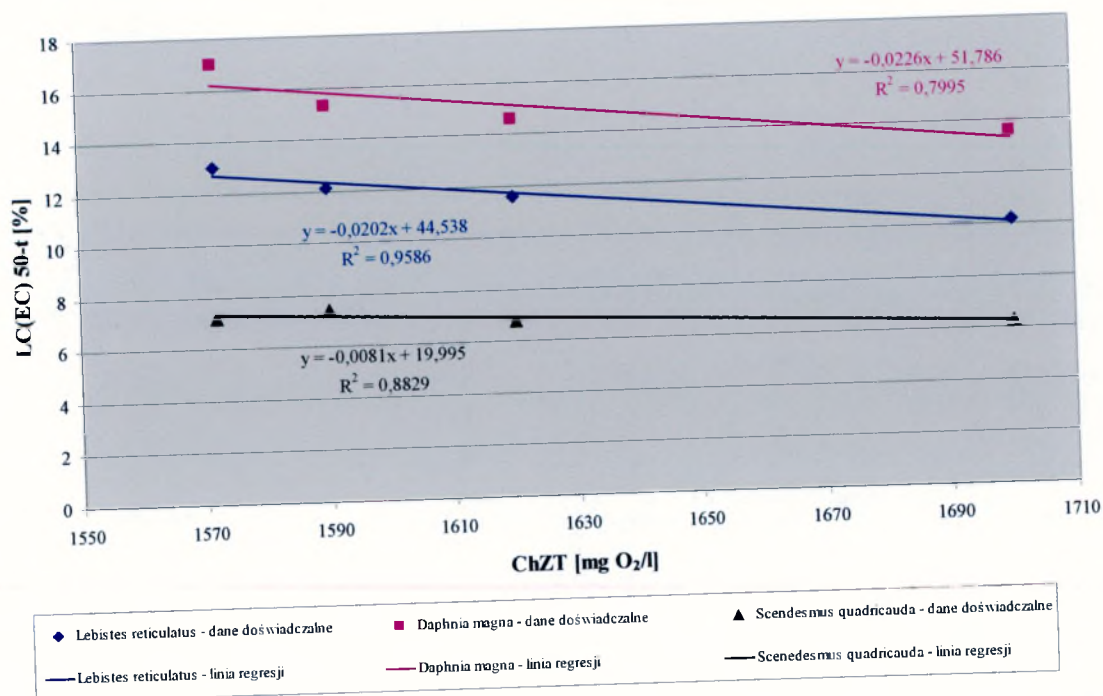
□ Ocena statystyczna wyników badań

Stwierdzono duże wartości współczynników korelacji między wynikami ChZT a testu z rybami (-0.98), glonami (-0.94) i *D. magna* (-0.89) [zał. 3, wykres 3]. Równie wysokie były korelacje pomiędzy wynikami BZT₅ a testem z rybami i *D. magna* (-0.93) oraz glonami (-0.91). W przypadku zawartości NH₄ stwierdzono wysokie korelacje z wynikami LC 50-t dla ryb (-0.97) i dafni (-0.94). Wartość współczynnika korelacji między testami był największy dla testu z rybami i dafniami (0.96). Równie wysokie były korelacje między wynikami analiz chemicznych [zał. 3].

Wartości odchylenia standardowego i przedziału ufności dla testów toksykologicznych nie przekraczały dwóch a w przypadku testu Lumistox i testu z glonami nie przekraczały wartości 1. Skład ścieków charakteryzował się małą zmiennością, o czym może świadczyć wartość współczynnika zmienności dla ChZT równa $cv = 0.03$.

Po procesie biodegradacji wartości współczynników korelacji uległy zmniejszeniu, jednakże w przypadku zależności ChZT i LC 50-t dla *D. magna* otrzymano wartość -0.91. Zmniejszeniu uległy także w/w współczynniki między

wynikami analiz chemicznych i tylko dla pary ChZT : BZT₅ był 0.92. Proces tlenowego rozkładu ścieków wpłynął natomiast na zwiększenie korelacji między wynikami testów toksykologicznych. Wszystkie wartości były powyżej 0.90. Zmianie uległy również wartości odchylenia standardowego, przedziału ufności i wariancji. W większości testów odchylenie standardowe nie przekraczało wartości 3, tylko dla testu Thamnotoxkit wynosiło 4.6. Zmniejszeniu uległa również wartość odchylenia standardowego dla ChZT (S = 19.7). Stwierdzono także dużą wartość współczynnika korelacji dla testów z glonami wykonanych przed - i po procesie biologicznego rozkładu (0.98).



WYKRES 3. Zależności wyników analiz chemicznych (ChZT) i wyników testów toksykologicznych (LC (EC) 50-t) dla ścieków z oddziału butadienu.

4.4 Ścieki oczyszczone z zakładów rafineryjnych

□ Badania chemiczne

Wyniki badań chemicznych ścieków oczyszczonych z zakładów rafineryjnych obejmujących oznaczenia ChZT, BZT₅, N_{NH4}, N_{NO2}, N_{NO3}, P_{PO4} i pH przedstawiono w tab. 29. Próbkę ścieków charakteryzowały się znaczną zawartością związków organicznych, o czym świadczą wysokie wartości ChZT, które zawarte były w przedziale 120 - 779 mg O₂/l przed biodegradacją oraz 79 - 758 mg O₂/l po biodegradacji. Proces biologicznego rozkładu wpływał na obniżenie tego wskaźnika w

niewielkim stopniu i wynosił 3 - 34%. Zauważyć należy, iż w trzech przypadkach przed procesem biodegradacji i w dwóch – po tym procesie uzyskane wartości ChZT przekraczały najwyższe dopuszczalne wartości tego wskaźnika w ściekach określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r.

TABELA 29. Zestawienie wyników badań chemicznych ścieków oczyszczonych pochodzących z zakładów rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia						
		ChZT [mg O ₂ /l]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]	pH
10.10. 2001	B	779	150	1,0	0,0064	0,07	0,134	7,44
	A	758	100	0,48	0,0026	0,14	0,068	8,25
17.10. 2001	B	157	5	2,54	0,013	0,15	0	7,65
	A	126	5	1,82	0,0057	0,24	0,132	7,95
24.10. 2001	B	142	5	3,55	0,0162	0,22	0	7,71
	A	120	5	1,87	0,0093	0,36	0	7,74
31.10. 2001	B	120	5	1,53	0,0074	0,12	0	7,3
	A	79	<1	0,68	0,0031	0,2	0	7,6

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

BZT₅ ścieków było niewielkie i tylko w jednym przypadku stwierdzono przekroczenie wartości BZT₅ zarówno dla próbki ścieków przed procesem biologicznego rozkładu jak i po tym procesie.

Analizując zawartości poszczególnych form azotu w próbkach przed biodegradacją wykazano, że zawartość azotu amonowego wahała się w granicach od 1.0 do 3.55 mg N_{NH4}/l, stężenie azotu azotynowego wynosiło od 0.0064 do 0.013 mg N_{NO2}/l, a azotu azotanowego – od 0.07 do 0.22 mg N_{NO3}/l. Po procesie biologicznego rozkładu zawartość azotu amonowego spadała i wynosiła 0.48 – 1.87 mg N_{NH4}/l (redukcja 28 – 55%) tak jak i azotu azotynowego – redukcja 43 – 59% (0.0624 – 0.092 mg N_{NO2}/l), a azotu azotanowego wzrastała i wahała się w granicach od 0.14 do 0.36 mg N_{NO3}/l.

Tylko w jednym przypadku stwierdzono obecność fosforanów w próbce ścieków przed biodegradacją (0.134 mg P_{PO4}/l) oraz spadek ich stężenia po procesie biologicznego rozkładu (0.068 mg P_{PO4}/l). W jednej próbce zauważono wzrost zawartości fosforanów po procesie biodegradacji od 0 do 0.132 mg P_{PO4}/l. W pozostałych próbkach nie stwierdzono ich obecności.

Po procesie biodegradacji zauważono wzrost odczynu ścieków. Wartość tego wskaźnika przed procesem biorozkładu wynosiła pH 7.30 – 7.71, natomiast po tym procesie – pH 7.60 do 7.95.

Wartości wskaźników N_{NH_4} , N_{NO_2} , N_{NO_3} , P_{PO_4} oraz odczynu spełniały wymagania określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r

Ścieki charakteryzowały się dużą zawartością n – alkanów ($C_8 - C_{19}$) (tab. 30). Najwyższe stężenia stwierdzono dla tridekanu (888 – 1411 $\mu\text{g/l}$), pentadekanu (111 – 658 $\mu\text{g/l}$) i oktadekanu (581 – 2538 $\mu\text{g/l}$). W żadnej próbce nie wykryto obecności oktanu i nonanu. Również stężenie heptadekanu i w większości przypadków nonadekanu i undekanu było wyższe aniżeli 100 $\mu\text{g/l}$. Proces biologicznego rozkładu wpłynął w większości analiz na ponad 80% redukcję zawartości alkanów. Jednakże w przypadku dekanu, undekanu i w jednym przypadku heptadekanu – zauważono wzrost stężeń po procesie biodegradacji.

TABELA 30. Zestawienie wyników analiz zawartości n-alkanów w próbkach ścieków rafineryjnych oczyszczonych pochodzących z zakładów rafineryjnych.

n-alkany $C_8 - C_{19}$ [$\mu\text{g/l}$]	Data poboru/rodzaj ścieków								
	10.10.2001		17.10.2001		24.10.2001		31.10.2001		
	B	A	B	A	B	A	B	A	
Oktan									
Nonan									
Dekan			45,6	261			52,3	303	
Undekan	250	331	30,3	550	154	210	242	288	
Dodekan	346		427	5,35			351	4.25	
Tridekan	1063	342	888	342	1411	422	984	385	
Tetradekan		51,7	44,8	28,9	90,5	51.1	38,2	14.7	
Pentadekan	658	107	593	10,5	111	28.7	575	7.80	
Heksadekan			823	1,3			450	2.10	
Heptadekan	173	219	753	138	293	124	115	94.0	
Oktadekan	2538	415	581	23,3	613	18.6	812	22.3	
Nonadekan	468	23,3	914	7,56	79,9	11.9	506	32.4	

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Stężenia węglowodorów aromatycznych (0,002 – 0,019 mg/l) jak i węglowodorów ropopochodnych (0,3 – 0,8 mg/l) mieściły się w dopuszczalnym zakresie. W jednym przypadku stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnej dla fenoli (0,37 mg/l) (tab. 31).

TABELA 31. Zestawienie wyników badań chemicznych dla ścieków oczyszczonych z zakładów rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj oznaczenia [mg/l]										
	Fenole	Węglowodory aromatyczne	Węglowodory ropopochodne	Pb	Cr	V	Ni	Zn	Cd	Ar	Hg
10.10.2001	0,023	0,019	0,5	0,034	<0,003	<0,004	0,015	0,021	0,003	0	0
17.10.2001	0,012	0,004	0,3	<0,05	0,005	<0,006	0,037	0,008	<0,003	0	0
24.10.2001	0,37	0,019	0,8	0,04	0,004	<0,008	0,026	0,08	0,005	0	0
31.11.2001	0,018	0,002	0,6	<0,03	0,3	<0,003	0,021	0,019	<0,002	0	0

W badanych próbkach nie wykryto obecności arsenu oraz rtęci natomiast stężenie ołowiu (<0,03 – 0,04 mg/l), chromu (<0,003 – 0,3 mg/l), wanadu (<0,008 mg/l), niklu (0,015 – 0,037 mg/l), cynku (0,008 – 0,021 mg/l) i kadmu (<0,002 – 0,005) spełniało wymagania Ministra Środowiska dotyczące ścieków odprowadzanych do wód i do ziemi.

□ Badania mikrobiologiczne

Zawartość ogólnej liczby bakterii w próbkach ścieków na ogół była rzędu – 10^6 JTK/ml, a ogólna liczba grzybów - 10^4 JTK/ml. Dla połowy badanych próbek po procesie biodegradacji nastąpił niewielki spadek ogólnej liczby bakterii, a ogólna liczba grzybów – nie uległa większym zmianom (tab. 32). Zjawisko to świadczy o obecności w ściekach związków ulegających biodegradacji w niewielkim stopniu.

TABELA 32. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych ścieków oczyszczonych pochodzących z zakładów rafineryjnych.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]	
		bakterii	grzybów
10.10.2001	B	$2,7 \cdot 10^6$	$5,2 \cdot 10^4$
	A	$2,1 \cdot 10^6$	$6,5 \cdot 10^5$
17.10.2001	B	$2,4 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^3$
	A	$2,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^3$
24.10.2001	B	$3,7 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^4$
	A	$8,9 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^4$
31.10.2001	B	$2,0 \cdot 10^6$	$4,8 \cdot 10^4$
	A	$8,5 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^4$

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

□ Badania toksykologiczne

Ścieki oczyszczone wykazywały znikomą toksyczność w stosunku do bakterii *Vibrio fischeri*, ryb *Lebistes reticulatus* oraz glonów *Scenedesmus quadricauda* zarówno przed - jak i po biodegradacji. Przed tym procesem stwierdzono wyłącznie toksyczność ścieków dla skorupiaków *Daphnia magna* i *Thamnocephalus platyurus*. Wartości LC 50-t wahały się odpowiednio w granicach 15.8 – 67.6 % a TU_a – 1.48 – 6.33 oraz 37.8 – 79.8% a TU_a 1.25 – 2.64, co klasyfikowało te ścieki wg kryteriów Unii Europejskiej jako toksyczne (tab. 33).

TABELA 33. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla ścieków oczyszczonych pochodzących z zakładów rafineryjnych oraz ich klasyfikacja wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	TU _a				Klasy toksyczności
		Data poboru				
		10.10. 2001	17.10. 2001	24.10. 2001	31.10. 2001	
Przed biodegradacją	Lumistox	0	0	0	0	0
	<i>Lebistes reticulatus</i>	0	0	0	<1	0 – I
	Test wzrostowy	<1	<1	0	<1	0 - I
	Thamnotoxkit F	2,64	2,35	1,51	1,25	II
	Daphtoxkit F	6,33	2,52	1,85	1,48	II
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	Lumistox	0	0	0	0	0
	<i>Lebistes reticulatus</i>	0	0	0	0	0
	Test wzrostowy	0	0	0	0	0
	Thamnotoxkit F	<1	<1	<1	<1	0 – I
	Daphtoxkit F	3,68	3,17	3,66	2,70	II
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

- 0 – nietoksyczne
- I – słabo toksyczne
- II – toksyczne
- III – silnie toksyczne
- IV – ekstremalnie toksyczne

Po procesie biologicznego rozkładu, tylko dla *Daphnia magna* stwierdzono toksyczność badanych próbek ścieków. Wartości LC 50-48h wynosiły od 27.2 do 37.0%. Tak więc nawet po procesie biodegradacji w stosunku do tych skorupiaków, ścieki zaliczały się jako toksyczne wg powyższej klasyfikacji. Test SOS Chromotest wykazał, że ścieki nie zawierały związków genotoksycznych, pro- i mutagennych dla bakterii *Escherichia coli* oraz nie wpływały na aktywność alkalicznej fosfatazy (tab.34).

TABELA 34. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla ścieków oczyszczonych pochodzących z zakładów rafineryjnych.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	WARTOŚCI LC(EC)50-t [%]							
		10.10.2001		17.10.2001		24.10.2001		31.10.2001	
		B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Lebistes reticulatus</i>	96	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	15.8	27.2	39.7	31.5	54.1	27.3	67.6	37.0
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	37.8	>100	42.5	>100	66.0	>100	79.8	>100
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw	nw
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

nw – nie wykrywalne

□ Ocena statystyczna wyników badań

Stwierdzono duże ujemne wartości współczynników korelacji między wynikami ChZT i BZT₅ oraz wynikami LC 50-t szczególnie dla *D. magna* równe -0.9 [zał. 3]. Co prawda test istotności nie potwierdził ich znaczenia statystycznego lecz jest to raczej wynikiem zbyt małej liczby danych. Równie wysokie były współczynniki korelacji między testami (Daphtoxkit : Thamnotoxkit = 0.94) jak i wynikami analiz chemicznych (ChZT : BZT₅ = 0.999).

Wartości odchylenia standardowego dla testów nie przekraczały 23. Jednakże dla wyników ChZT otrzymano wartość S = 320. Wartość współczynnika zmienności dla tego parametru wynosiła 1.1, świadcząc o zmienności składu ścieków.

Po przeprowadzonym procesie tlenowego rozkładu zarówno wartości współczynników korelacji dla testów (nie przekraczając -0.6) jak i odchylenia standardowego (4.6), przedziału ufności (4.5) oraz wariancji (21.4) znacznie obniżyły

się. Wartość odchylenia standardowego dla wyników ChZT oraz współczynnik korelacji ChZT : BZT₅ nie uległy zmianie.

4.5 Ścieki po oczyszczalni korzeniowej z zakładów rafineryjnych

□ Badania chemiczne

Wyniki badań chemicznych ścieków po oczyszczalni korzeniowej pochodzących z zakładów rafineryjnych obejmujących oznaczenia ChZT, BZT₅, N_{NH4}, N_{NO2}, N_{NO3}, P_{PO4} i pH przedstawiono w tab. 35. Próbki ścieków charakteryzowały się małą zawartością związków organicznych, o czym świadczą niskie wartości ChZT i BZT₅, które zawarte były w przedziałach odpowiednio 118 - 121 mg O₂/l i 8 - 10 mg O₂/l przed biodegradacją oraz 68 - 72 mg O₂/l i 5 mg O₂/l po biodegradacji. Proces biologicznego rozkładu wpływał na obniżenie wielkości tych wskaźników. Spadek wartości ChZT wynosił 40 - 42%, natomiast BZT₅ 37 - 50%.

TABELA 35. Zestawienie wyników badań chemicznych ścieków po oczyszczalni korzeniowej.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia						
		ChZT [mg O ₂ /l]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]	pH
28.11.2001	B	120	10	2,2	0,0058	0,36	0	7,5
	A	70	5	1,46	0,03	0	0,15	6,9
03.12.2001	B	121	8	2,0	0,004	0,31	0	7,4
	A	72	5	1,23	0,015	0	0,12	7,0
10.12.2001	B	118	10	1,9	0,001	0,3	0	7,4
	A	68	5	1,1	0,02	0	0,1	7,1

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Z analizy zawartości poszczególnych form azotu w próbkach przed biodegradacją stwierdzono, iż zawartość azotu amonowego wahała się w granicach od 1.9 do 2.2 mg N_{NH4}/l, stężenie azotu azotynowego wynosiło od 0.001 do 0.006 mg N_{NO2}/l, a azotu azotanowego – od 0.30 do 0.36 mg N_{NO3}/l. Po procesie biologicznego rozkładu zawartość azotu amonowego spadała i wynosiła 1.10 – 1.46 mg N_{NH4}/l (redukcja 34 –42 %), azotu azotynowego wzrastała (0.015 – 0.030 mg N_{NO2}/l). Obecność azotu azotanowego stwierdzono wyłącznie w próbkach ścieków przed biodegradacją.

Fosforany wykryto tylko w próbkach po przeprowadzonym procesie biologicznego rozkładu; zawartość ich wahała się w granicach 0.10 – 0.15 mg P_{PO4}/l.

Stwierdzono również nieznaczny spadek odczynu próbek po procesie biodegradacji; przed procesem odczyn wahał się w granicach pH 7.4 – 7.5, natomiast po – pH od 6.9 do 7.1.

Na uwagę zasługuje fakt, iż żaden z badanych wskaźników nie przekraczał wartości dopuszczalnych w ściekach określonych w rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r.

Analiza chromatograficzna zawartości alkanów o długości łańcucha C₈ – C₁₉ wykazała małą ich zawartość w analizowanych próbkach (tab. 36). Najwyższe stężenia stwierdzono dla tridekanu (348 – 618 µg/l), heptadekanu (167 – 263 µg/l) i oktadekanu (41.5 – 210 µg/l). W analizowanych próbkach nie stwierdzono obecności oktanu, nonanu, undekanu, dodekanu, tetradekanu, i heksadekanu [tab. 36].

TABELA 36. Zestawienie wyników analiz zawartości n-alkanów w próbkach ścieków po oczyszczalni korzeniowej.

n-alkany C ₈ - C ₁₉ [µg/l]	Data poboru/rodzaj ścieków					
	28.11.2001		03.12.2001		10.12.2001	
	B	A	B	A	B	A
Oktan						
Nonan						
Dekan	6,86		4,22		3,45	
Undekan						
Dodekan		10,1				
Tridekan	618	85	401	71	348	62,0
Tetradekan						
Pentadekan	25,3	7,3	28,5	8,0	22,1	7,10
Heksadekan						
Heptadekan	263	72,0	167	48,0	188	54,0
Oktadekan	41,5	27,7	189	32,3	210	38,6
Nonadekan	17,3	4,90	24,3	5,1	37,2	5,7

Proces biodegradacji wpłynął na obniżenie zawartości alkanów. W większości przypadków stopień redukcji przekraczał 70%, a największy był dla tridekanu (82 – 86%).

□ Badania mikrobiologiczne

Zawartość ogólnej liczby bakterii była na poziomie 10⁵, natomiast grzybów 10⁴ JTK/ml. Po procesie biodegradacji zawartość bakterii nieznacznie zmalała, natomiast

grzybów nie uległa zmianie (tab. 37), co świadczy o niewielkiej ilości dostępnych dla mikroorganizmów substratów pokarmowych.

TABELA 37. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych ścieków po oczyszczalni korzeniowej.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]	
		bakterii	grzybów
28.11.2001	B	$2.7 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^4$
	A	$1.4 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^4$
03.12.2001	B	$1.8 \cdot 10^5$	$0.3 \cdot 10^4$
	A	$0.7 \cdot 10^4$	$0.5 \cdot 10^4$
10.12.2001	B	$2.0 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^4$
	A	$0.8 \cdot 10^4$	$1.0 \cdot 10^4$

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

□ Badania toksykologiczne

Nie stwierdzono toksycznego wpływu jak i genotoksycznego ścieków na stosowane bioindykatory, zarówno przed jak i po procesie biodegradacji (tab. 38).

TABELA 38. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla ścieków po oczyszczalni korzeniowej.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	WARTOŚCI LC(EC)50-t [%]					
		28.11.2001		03.12.2001		10.12.2001	
		B	A	B	A	B	A
<i>Lebistes reticulatus</i>	96	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	>80	>80	>80	>80	>80	>80
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

4.6 Ogólnozakładowe ścieki z zakładów farmaceutycznych

□ Badania chemiczne

W przypadku ścieków ogólnozakładowych z zakładów farmaceutycznych zauważono dużą zmienność składu oraz wysokie zanieczyszczenie związkami

organicznymi (tab. 39). Wartości wskaźników zanieczyszczeń wahały się w granicach ChZT 1344 - 2172 mgO₂/l, BZT₅ – 1400 - 2400 mgO₂/l, zawartość substancji rozpuszczonych - 1885-2403 mg/l. Odczyn ścieków wynosił około pH=7. Stężenie azotu amonowego wynosiło od 46 do 98.7 mg N_{NH₄}/l, azotu azotanowego 0.4-1.2 mg N_{NO₃}/l, a fosforanów od 0.96 do 9.84 mg P_{PO₄}/l.

TABELA 39. Zestawienie wyników badań chemicznych ścieków ogólnozakładowych z zakładów farmaceutycznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia							
		ChZT [mg O ₂ /l]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	N _{NH₄} [mg/l]	N _{NO₂} [mg/l]	N _{NO₃} [mg/l]	P _{PO₄} [mg/l]	Subst. rozp. [mg/l]	pH
13.10.2000	B	1700	1500	46	0,045	1,2	1,1	2075	7,0
	A	1027	450	32	0,106	1,1	2,1	1334	8,5
20.10.2000	B	1344	1400	98,7	0,045	1,2	1,2	1885	6,5
	A	650	380	71,4	0,190	1,0	4,0	1273	8,7
03.11.2000	B	1835	1850	55,4	0,030	0,7	1,0	2143	6,4
	A	1035	360	23,5	0,042	1,1	0,1	1403	8,7
10.11.2000	B	2172	2400	50	0,009	1,0	7,0	2403	6,5
	A	1226	650	55	0,074	0,6	0,3	1713	8,8
17.11.2000	B	1893	1900	55,6	0,013	0,5	9,8	2242	6,4
	A	1050	300	66,1	1,70	0,5	9,0	1525	8,9
24.11.2000	B	1518	1550	61,1	0,028	0,4	1,6	2028	6,6
	A	1009	350	32,6	0,681	1,9	0,3	1397	8,5

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Po procesie biodegradacji zauważono wyraźny spadek wartości parametrów ChZT i BZT₅ oraz zawartości substancji rozpuszczonych, odpowiednio, o 34-52% (ChZT), 70-84% (BZT₅) i 29-36% (substancje rozpuszczone). Odczyn ścieków we wszystkich przypadkach po procesie biodegradacji wzrastał przekraczając wartość pH 8.5. Zawartość azotu amonowego w ściekach na ogół spadała (23.5-71.4 mg N_{NH₄}/l), stężenie azotu azotanowego rosło, a zawartość fosforanów była zmienna (0.13-9.02 mg P_{PO₄}/l). ChZT, BZT₅ i zawartość N_{NH₄} zarówno przed - i po procesie biodegradacji nie odpowiadają warunkom, jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód i do ziemi.

□ Badania mikrobiologiczne

W próbkach ścieków przed procesem biodegradacji stwierdzono znaczną zawartość bakterii $10^7 - 10^8$ JTK/ml oraz grzybów $10^5 - 10^7$ JTK/ml (tab. 40). Po procesie biologicznego rozkładu nastąpił niewielki wzrost liczebności tych mikroorganizmów maksymalnie o jeden rząd wielkości. Nie stwierdzono obecności promieniowców. Zmiany liczebności drobnoustrojów w czasie biodegradacji świadczą o przebiegających w próbkach procesach biochemicznego rozkładu składników ścieków.

TABELA 40. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych ścieków ogólnozakładowych z zakładów farmaceutycznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]		
		bakterii	grzybów	promieniowców
13.10.2000	B	$5,5 \cdot 10^7$	$8,5 \cdot 10^5$	0
	A	$7,4 \cdot 10^7$	$7,2 \cdot 10^5$	0
20.10.2000	B	$2,7 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^6$	0
	A	$3,0 \cdot 10^8$	$5,7 \cdot 10^5$	0
03.11.2000	B	$7,0 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^7$	0
	A	$6,0 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^6$	0
10.11.2000	B	$2,3 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	0
	A	$2,8 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^7$	0
17.11.2000	B	$2,5 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^7$	0
	A	$2,7 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^7$	0
24.11.2000	B	$1,2 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^7$	0
	A	$6,8 \cdot 10^8$	$4,2 \cdot 10^7$	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

□ Badania toksykologiczne

Ścieki ogólnozakładowe pochodzące z zakładów farmaceutycznych wykazywały najmniejszą toksyczność w stosunku do ryb *Lebistes reticulatus* (tab. 41). Wartości jednostek toksyczności ostrej były w granicach od 4.7 do <1, co wg kryteriów Unii Europejskiej pozwoliło sklasyfikować te ścieki jako toksyczne i w jednym przypadku jako słabo toksyczne. Proces biodegradacji zmniejszył toksyczność ścieków około jeden rząd wielkości – jednostki toksyczności były bliskie 3 a w dwóch przypadkach poniżej 1 (LC50 - 96h > 100%). W stosunku do glonów *Scenedesmus quadricauda* ścieki w

większości przypadków należy sklasyfikować jako silnie toksyczne (wartości $TU_a=2.36 - 30.77$); przy czym zauważono wyraźny spadek toksyczności ścieków po biodegradacji ($TU_a= 2.09 - 12.21$, co wg kryteriów Unii Europejskiej ścieki klasyfikuje jako toksyczne).

TABELA 41. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla ścieków ogólnozakładowych pochodzących z zakładów farmaceutycznych.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	ZESTAWIENIE WARTOSCI LC(EC) 50-t [%]											
		13.10.2000		20.10.2000		03.11.2000		10.11.2000		17.11.2000		24.11.2000	
		B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Lebistes reticulatus</i>	96	21,1	33,0	27,0	54,0	35,0	>100	62,0	>100	41,7	55,7	32,0	54,0
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	1,32	26,6	2,05	>100	0,26	32,0	0,21	46,0	0,13	47,6	0,46	63,8
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	-	-	-	-	1,34	>100	1,08	18,7	1,10	12,1	0,55	28,0
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72	42,0	48,0	13,3	44,2	7,7	17,1	3,25	37,0	9,80	34,0	6,12	8,19
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	4,76	>80	1,41	>80	>80	>80	3,10	>80	4,07	>80	>80	>80
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

W przypadku testu na *V. fischeri* wartości EC50-30 min wynosiły od 1.41 do 4.76, co oznacza że ścieki są silnie toksyczne. Po przeprowadzeniu procesu biodegradacji wszystkie wartości EC50-30 min wynosiły powyżej 100% ($TU_a < 1$), co odpowiada ściekom słabo toksycznym. Wrażliwym gatunkiem okazały się skorupiaki *Thamnocephalus platyurus*, wobec którego ścieki sklasyfikowano jako silnie toksyczne ($LC_{50-48h}=1.34-1.08$ %) i w jednym przypadku jako ekstremalnie toksyczne ($LC_{50-48h}=0.55\%$). Również po procesie biodegradacji zauważono spadek szkodliwości ścieków, jednak pozostały one toksyczne ($TU_a=3.57-5.35$) i jednorazowo słabo toksyczne ($TU_a < 1$). Najbardziej wrażliwym gatunkiem na działanie tego rodzaju ścieków okazała się *Daphnia magna*. W czterech przypadkach ścieki zaliczono do ścieków ekstremalnie toksycznych ($TU_a > 100$) i w dwóch przypadkach jako silnie toksyczne ($TU_a=48.78$ i $TU_a=75.76$). Po przeprowadzonym procesie biodegradacji w warunkach laboratoryjnych nastąpił wyraźny spadek toksyczności pozwalający zakwalifikować ścieki jako toksyczne ($TU_a=1.57-3.76$) i w jednym przypadku jako słabo toksyczne ($TU_a < 1$) (tab. 42).

TABELA 42. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla ścieków ogólnozakładowych z zakładów farmaceutycznych oraz ich klasyfikacja wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	Jednostki toksyczności ostrej TU _a						Klasy toksyczności
		Data poboru prób						
		13.10. 2000	20.10. 2000	03.11. 2000	10.11. 2000	17.11. 2000	24.11. 2000	
Przed biodegradacją	<i>Lebistes reticulatus</i>	4,74	3,70	2,86	1,561	2,40	3,12	I - II
	Test wzrostowy	2,38	7,52	13,0	30,8	10,2	16,3	II - III
	Lumistox	21,0	70,9	<1,2	32,3	24,6	<1,2	III
	Thamnotoxkit F	-	-	74,6	92,6	90,9	182	III - IV
	Daphtoxkit F	75,7	48,8	385	476	769	217	III - IV
	<i>Escherichia coli-S9</i>	0	0	0	0	0	0	0
	<i>Escherichia coli+S9</i>	0	0	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	<i>Lebistes reticulatus</i>	3,03	1,85	<1	<1	1,79	1,85	I - II
	Test wzrostowy	2,08	2,26	5,85	2,70	2,94	12,2	II - III
	Lumistox	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	I
	Thamnotoxkit F	-	-	<1	5,35	8,26	3,57	I - II
	Daphtoxkit F	3,76	<1	3,17	2,19	2,10	1,57	I - II
	<i>Escherichia coli-S9</i>	0	0	0	0	0	0	0
	<i>Escherichia coli+S9</i>	0	0	0	0	0	0	0

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

0 – nietoksyczne

I – słabo toksyczne

II – toksyczne

III – silnie toksyczne

IV – ekstremalnie toksyczne

Wyniki testu SOS Chromotest wykazały, że ścieki nie zawierały związków genotoksycznych, pro- i mutagennych dla bakterii *Escherichia coli* oraz nie wpływały na aktywność alkalicznej fosfatazy.

□ Ocena statystyczna wyników badań

Otrzymano bardzo zróżnicowane wartości współczynników korelacji dla wyników analiz chemicznych i testów toksykologicznych [zał. 3]. Najwyższe stwierdzono między LC 50-t dla testu z rybami a BZT₅ (0.96) i zawartością substancji rozpuszczonych (0.9). Znaczenie statystyczne tych wyników potwierdził również przeprowadzony test istotności dla współczynników korelacji. Stwierdzono także małą korelację między

wynikami LC(EC) 50-t dla testów. Najwyższą wartość otrzymano dla pary Daphtokit : Thamnotokit wynoszącą -0.9 . Dla testu z rybami i glonami otrzymano największe wartości odchylenia standardowego wynoszące 14.3 . Skład ścieków nie ulegał zbytnim wahaniom – współczynnik zmienności dla ChZT – $cv = 0.2$. Zauważono także dużą korelację między wynikami analiz chemicznych dla ChZT, BZT₅ oraz zawartości substancji rozpuszczonych.

Po procesie biodegradacji zmniejszeniu uległy wartości korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami LC(EC) 50-t otrzymanymi dla testów. Istotność statystyczną korelacji stwierdzono wyłącznie dla testu z glonami i zawartością NH₄. W przypadku korelacji dla testów toksykologicznych, tak jak i przed tlenowym rozkładem, najwyższą wartość otrzymano dla pary Daphtokit : Thamnotokit wynoszącą 0.95 . Zwiększeniu uległy wartości odchylenia standardowego dla testów (w przypadku testu z rybami i dafniami wynosiły powyżej 20). Zmniejszeniu natomiast uległy wartości przedziałów ufności dla testów i wartości odchylenia standardowego dla ChZT i BZT₅. Z porównania wyników testów toksykologicznych wykonanych przed i po biodegradacji tylko dla testu z *T. platyurus* otrzymano dużą wartość współczynnika korelacji wynoszącą -0.9 .

4.7 Ścieki z produkcji erytromycyny

□ Badania chemiczne

Ścieki z produkcji erytromycyny wykazały dużą zmienność składu oraz wysoką zawartość związków organicznych (tab. 43). Wartości wskaźników zanieczyszczeń wahały się w granicach ChZT $18200-33800$ mgO₂/l, a BZT₅ w zakresie $13500-26000$ mgO₂/l. Zawartość substancji rozpuszczonych wynosiła $22161-25607$ mg/l, a odczyn ścieków pH - około 9 . Zawartość azotu amonowego wahała się w granicach od 230 do 322 mg N_{NH₄}/l, azotu azotanowego $4.8-33.2$ mg N_{NO₃}/l, a fosforanów od 13 do 874 mg P_{PO₄}/l.

Po procesie biodegradacji zauważono spadek takich parametrów jak ChZT i BZT₅ oraz zawartości substancji rozpuszczonej, odpowiednio o $10-40\%$ (ChZT), $30-62\%$ (BZT₅) i $11-24\%$ (substancje rozpuszczone). Odczyn ścieków utrzymywał się na zbliżonym poziomie jak w ściekach przed biodegradacją. Zawartość azotu amonowego wzrastała ($326-468$ mg N_{NH₄}/l), natomiast zawartość azotu azotynowego i fosforanów ($3.8-15.9$ mg P_{PO₄}/l) malała. Należy jednak zauważyć, że praktycznie wszystkie

wskaźniki z wyjątkiem zawartości N_{NO_3} i odczynu pH nie odpowiadały wartościom, jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód i do ziemi.

TABELA 43. Zestawienie wyników badań chemicznych ścieków z produkcji erytromycyny.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia							
		ChZT [mg O ₂ /l]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]	Subst. rozp. [mg/l]	pH
03.11.2000	B	24595	18000	297	-	12,7	874	22161	9,3
	A	20105	10500	377	0,084	7,2	15,9	16887	8,9
10.11.2000	B	25740	21000	230	0,514*	15,8	20,3	24953	8.8
	A	20405	11115	346	0,688*	8.0	13,9	22309	8.5
17.11.2000	B	31720	26000	322	0,032	11,1	27,2	24310	8,2
	A	19136	10000	468	0,034	7,5	15.0	19404	8,9
24.11.2000	B	33800	25000	292	0,074	4,8	12,9	25607	9.0
	A	22672	16000	326	0,061	3,8	8,03	21146	8,7
01.12.2000	B	18200	13500	233	0,066	33,2	14,2	24083	8,8
	A	16400	9500	326	243*	9.0	3,8	18779	8,8

*oznaczenie nie miarodajne

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

□ Badania mikrobiologiczne

W ściekach surowych stwierdzono niewielką ilość bakterii na poziomie $10^2 - 10^3$ JTK/ml (tab. 44). W jednym przypadku w ogóle nie stwierdzono ich obecności. Zawartość grzybów wahała się również na tym samym poziomie. Po przeprowadzonym procesie biodegradacji zauważono znaczny wzrost zawartości ogólnej liczby bakterii do poziomu $10^8 - 10^{10}$ JTK/ml jak i ogólnej liczby grzybów ($10^7 - 10^9$ JTK/ml). W żadnej próbce nie stwierdzono obecności promieniowców. Intensywny wzrost ilości bakterii w czasie procesu biodegradacji świadczy o obecności związków chemicznych w ściekach, stanowiących łatwo rozkładalne źródła węgla dla mikroorganizmów.

TABELA 44. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych ścieków z produkcji erytromycyny.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]		
		bakterii	grzybów	promieniowców
03.11.2000	B	0	110	0
	A	$6,0 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$	0
10.11.2000	B	$3,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	0
	A	$1,7 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^7$	0
17.11.2000	B	$1,2 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^5$	0
	A	$9,3 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^9$	0
24.11.2000	B	$1,6 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$	0
	A	$1,1 \cdot 10^{10}$	$6,8 \cdot 10^9$	0
01.12.2000	B	$1,0 \cdot 10^2$	0	0
	A	$9,0 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^9$	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

□ Badania toksykologiczne

Ścieki z produkcji erytromycyny okazały się najbardziej toksyczne ze wszystkich badanych ścieków (tab. 45).

TABELA 45. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla ścieków z produkcji erytromycyny.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	ZESTAWIENIE WARTOŚCI LC(EC) 50-t [%]									
		03.11.2000		10.11.2000		17.11.2000		24.11.2000		01.12.2000	
		B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Lebistes reticulatus</i>	96	3,72	3,21	3,2	5,7	3,0	7,3	2,0	5,8	3,0	7,0
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	0,027	4,16	0,029	7,78	0,052	8,7	0,028	8,35	0,039	6,5
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	0,124	3,17	0,047	1,60	0,07	2,87	0,04	5,75	0,048	6,97
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72	1,34	4,54	1,93	1,90	4,87	2,84	1,65	0,77	0,53	0,71
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	0,24	>80	0,28	12,4	0,07	12,9	0,26	7,40	37,9	14,9
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Najmniej wrażliwe, tak jak w przypadku ścieków ogólnozakładowych z przemysłu farmaceutycznego, okazały się ryby *Lebistes reticulatus*. Wartości TU_a wahały się w granicach 26.39 - 47.62 co pozwoliło zakwalifikować ścieki jako silnie toksyczne. Po procesie biodegradacji toksyczność spadła ($TU_a = 13.70 - 3 2.05$), lecz nie na tyle żeby ścieki zaliczyć do innej klasy toksyczności. W przypadku testu wzrostowego z glonami *Scenedesmus quadricauda* ścieki również należy kwalifikować jako ścieki ekstremalnie toksyczne ($TU_a = 189$). W wyniku przeprowadzonego procesu biodegradacji zauważono w trzech przypadkach wzrost toksyczności. W stosunku do bakterii *Vibrio fischeri* (Lumistox) ścieki wykazały poza jednym wyjątkiem ekstremalną toksyczność ($TU_a = 1429 - 357$), natomiast po biodegradacji wartości TU_a wahały się w granicach 6.72 - 8.05, co klasyfikuje je do klasy ścieków toksycznych (tab. 46).

TABELA 46. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla ścieków z produkcji erytromycyny oraz ich klasyfikacja wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	Jednostki toksyczności ostrej TU_a					Klasy toksyczności
		Data poboru prób					
		03.11. 2000	10.11. 2000	17.11. 2000	24.11. 2000	01.12. 2000	
Przed biodegradacją	<i>Lebistes reticulatus</i>	26,9	31,2	33,3	50,0	33,3	III
	Test wzrostowy	74,6	51,8	20,5	60,6	189	III – IV
	Lumistox	417	357	1429	385	2,64	II – IV
	Thamnotoxkit F	806	2128	1429	2500	2083	IV
	Daphtoxkit F	3704	3448	1923	3571	2564	IV
	<i>Escherichia coli-S9</i>	0	0	0	0	0	0
	<i>Escherichia coli+S9</i>	0	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	<i>Lebistes reticulatus</i>	31,1	17,5	13,7	17,2	14,3	III
	Test wzrostowy	22,0	52,6	35,2	130	141	III – IV
	Lumistox	<1,2	8,06	7,75	13,5	6,71	II
	Thamnotoxkit F	31,5	62,6	34,8	17,4	14,3	III
	Daphtoxkit F	24,0	12,8	11,5	12,0	15,4	III
	<i>Escherichia coli-S9</i>	0	0	0	0	0	0
	<i>Escherichia coli+S9</i>	0	0	0	0	0	0

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

- 0 – nietoksyczne
- I – słabo toksyczne
- II – toksyczne
- III – silnie toksyczne
- IV – ekstremalnie toksyczne

Najbardziej wrażliwymi gatunkami dla ścieków z produkcji erytromycyny okazały się skorupiaki *Thamnocephalus platyurus* i *Daphnia magna*, dla których ścieki we wszystkich przypadkach wykazywały ekstremalną toksyczność. W przypadku testu

Thamnotoxkit F wartości LC50-48h wahały się w granicach 0.047-0.124 %, a z *Daphnia magna* 0.052 - 0.027 %. Po przeprowadzonym procesie biodegradacji toksyczność obniżyła się, dzięki czemu ścieki można było zaliczyć do klasy ścieków silnie toksycznych. Test SOS Chromotest wykazał, że ścieki nie zawierały związków genotoksycznych, pro- i mutagennych dla bakterii *Escherichia coli* oraz nie wpływały na aktywność alkalicznej fosfatazy.

□ Ocena statystyczna wyników badań

Otrzymano niskie wartości współczynników korelacji dla wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych [zał. 3]. Tylko w przypadku zawartości substancji rozpuszczonej i wyników LC 50-t dla testu na *T. platyurus* stwierdzono korelację (-0.9), co potwierdził także test istotności. Nie zauważono również korelacji dla wyników LC(EC) 50-t uzyskanych w przeprowadzonych testach.

Wartości odchylenia standardowego dla testu z rybami, i skorupiakami nie przekraczały wartości 1, a tylko dla testu z glonami były wyższe od 10. W przypadku korelacji między wynikami analiz chemicznych tylko dla wyników ChZT i BZT₅ stwierdzono istotną zależność. Współczynnik korelacji w tym przypadku wyniósł 0.97.

Po przeprowadzonym procesie biologicznego rozkładu nie zauważono istotnych korelacji dla wyników analiz chemicznych i testów toksykologicznych. Wartości odchylenia standardowego dla wartości LC(EC) 50-t tylko w przypadku testów Thamnotoxkit i Lumistox przekraczały wartość 2. Tak jak i przed biodegradacją, stwierdzono korelację między wynikami ChZT i BZT₅, natomiast nie zauważono istotnej korelacji między wynikami testów toksykologicznych przeprowadzonych przed i po procesie tlenowego rozkładu. Współczynnik zmienności tak jak i przed biodegradacją dla ChZT wynosił $cv = 0.2$.

4.8 Ogólnozakładowe ścieki z zakładów spożywczych

□ Badania chemiczne

Wyniki badań chemicznych obejmujących oznaczenia ChZT, BZT₅, N_{NH4}, N_{NO2}, N_{NO3}, P_{PO4} i pH przedstawiono w tab. 47. Próbkę ścieków charakteryzowały się dużą zawartością związków organicznych, o czym świadczą wysokie wartości ChZT i BZT₅, które zawarte były w przedziałach odpowiednio 3400 – 4213 mg O₂/l i 2100 – 2350 mg O₂/l przed biodegradacją oraz 2600 – 3400 mg O₂/l i 960 – 1850 mg O₂/l po biodegradacji. Proces biologicznego rozkładu spowodował niewielki spadek wartości

ChZT od 17 do 32 % i 12 – 59 % w przypadku BZT₅. Należy podkreślić, że uzyskane wartości zarówno ChZT i BZT₅ przed i po procesie biodegradacji przekraczały najwyższe dopuszczalne wartości tych wskaźników w ściekach wg Rozporządzenia Ministra Środowiska.

TABELA 47. Zestawienie wyników badań chemicznych ścieków ogólnozakładowych pochodzących z zakładów spożywczych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia						
		ChZT [mg O ₂ /l]	BZT ₅ [mg O ₂ /l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]	pH
07.05. 2002	B	4213	2350	6,81	3,87	52,2	17,7	4,0
	A	3400	960	1,55	3,43	50,1	0,16	6,2
18.05. 2002	B	3382	2100	15,2	1,41	18,5	24,9	4,0
	A	2760	1850	2,4	0,007	20,8	7,8	6,0
21.05. 2002	B	3400	2200	10,3	2,02	20,4	19,2	4,0
	A	2820	1400	1,1	1,05	22,1	1,5	6,0
26.05. 2002	B	3800	2150	14,8	1,52	24,5	29,3	4,2
	A	2600	1500	2,0	0,07	25,0	8,5	6,1
04.06. 2002	B	3620	2100	12,4	1,98	23,2	18,6	4,0
	A	2720	1600	1,9	0,12	26,1	2,2	6,3

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Analiza zawartości poszczególnych form azotu w ściekach przed biodegradacją wykazała, że zawartość azotu amonowego wahała się w granicach od 6.81 do 15.2 mg N_{NH4}/l, stężenie azotu azotynowego wynosiło od 1.41 do 3.87 mg N_{NO2}/l a azotu azotanowego – od 18.5 do 52.2 mg N_{NO3}/l. Proces biodegradacji wpływał istotnie na spadek ilości N_{NH4} oraz N_{NO2} i wzrost zawartości N_{NO3}. Po procesie biologicznego rozkładu zawartość azotu amonowego wynosiła 1.1 – 2.4 mg N_{NH4}/l, azotu azotynowego 0.007 – 3.43 mg N_{NO2}/l a azotu azotanowego od 20.8 do 50.1 mg N_{NO3}/l. Należy zauważyć, że stężenie azotu amonowego przed biodegradacją w czterech, a stężenie azotu azotynowego we wszystkich przypadkach przekraczało dopuszczalne wartości dla ścieków.

Zawartość fosforanów w ściekach przed biodegradacją była w granicach 17.7 – 29.3 mg P_{PO4}/l a po tym procesie – 0.16 – 8.5 mg P_{PO4}/l. Wskaźnik ten na ogół nie spełniał warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód i do ziemi, podobnie jak wartość odczynu.

□ Badania mikrobiologiczne

We wszystkich próbkach przed biodegradacją zawartość ogólnej liczby bakterii i grzybów była na poziomie 10^4 JTK/ml (tab. 48). Po tym procesie nastąpił znaczny wzrost zawartości bakterii (w jednym przypadku do 10^8 JTK/ml, a w pozostałych do 10^6 JTK/ml) jak i grzybów mikroskopowych (w jednym przypadku do 10^7 JTK/ml, a w innych podobnie jak bakterii do 10^6 JTK/ml). Świadczy to o obecności w ściekach związków łatwo rozkładalnych na drodze biologicznej.

TABELA 48. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych ścieków ogólnozakładowych pochodzących z zakładów spożywczych.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]	
		bakterii	grzybów
07.05.2002	B	$1,4 \cdot 10^4$	$3,3 \cdot 10^4$
	A	$3,1 \cdot 10^8$	$1,9 \cdot 10^7$
18.05.2002	B	$8,0 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
	A	$2,1 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$
21.05.2002	B	$8,2 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^4$
	A	$2,5 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$
26.05.2002	B	$7,6 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$
	A	$2,6 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$
04.06.2002	B	$6,2 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^4$
	A	$2,0 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

□ Badania toksykologiczne

Ze względu na niskie wartości odczynu ścieków przed biodegradacją badania toksykologiczne wykonano w dwóch wariantach – bez i z neutralizacją, w celu wykluczenia toksyczności wywołanej tym czynnikiem. Dla ścieków surowych bez neutralizacji najwrażliwszym bioindykatorem okazały się skorupiaki *Thamnocephalus platyurus* (tab. 49). Wartości jednostek toksyczności TU_a wahały się w granicach od 88.5 do 154, co pozwoliło zakwalifikować ścieki w trzech przypadkach wg Unii Europejskiej jako ekstremalnie toksyczne (tab. 50). Podobną wrażliwością dla tego rodzaju ścieków charakteryzowały się glony *Scenedesmus quadricauda* oraz skorupiaki *Daphnia magna*. Wartości jednostek toksyczności wynosiły odpowiednio 21.9 – 40 oraz 23.8 – 33.3, co klasyfikowało ścieki w stosunku do tych organizmów jako silnie toksyczne. Większą odpornością charakteryzowały się ryby, uzyskane wyniki jednostek toksyczności (5.95 – 7.46), jednak i w tym przypadku, wskazywały na dużą

szkodliwość tych ścieków i pozwoliły zaklasyfikować je jako toksyczne. Najmniej wrażliwe okazały się bakterie *Vibrio fischeri* ($TU_a < 1.2$).

TABELA 49. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla ścieków ogólnozakładowych pochodzących z zakładów spożywczych.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	WARTOŚCI LC(EC)50-t [%]									
		07.05.2002		18.05.2002		21.05.2002		26.05.2002		04.06.2002	
		B	A	B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Lebistes reticulatus</i>	96	13.4	39.5	16.8 (21.9)	43.9	15.4 (20)	41.5	14.8 (18.2)	32.7	(19,1)	32
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	4.2	32.9	3.5 (9.03)	26.7	3,0 (8.07)	25.2	3,8 (7.7)	23.9	(8,0)	24,3
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	1.13	14.9	0.94 (7.74)	11.5	0,85 (7.5)	10.8	0,65 (5.3)	9.5	(6,1)	9,2
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	72	4,57	7,84	2,9 (5,8)	7,5	3,02 (5.2)	6.5	2,5 (4.5)	5.0	(4,9)	4,8
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

() – ścieki po zneutralizowaniu

W przypadku ścieków poddanych wstępnej neutralizacji, stwierdzono spadek toksyczności w stosunku do stosowanych bioindykatorów, w porównaniu ze ściekami bez modyfikacji odczynu. Dla tego rodzaju ścieków najwrażliwsze okazały się glony ($TU_a = 17.2 - 22.2$). Podobną wrażliwością charakteryzowały się skorupiaki *Thamnocephalus platyurus* ($TU_a = 12.9 - 18.9$) oraz *Daphnia magna* ($TU_a = 11.1 - 13.0$). Uzyskane wyniki pozwoliły zaklasyfikować ścieki w stosunku do tych organizmów jako silnie toksyczne. Dla ryb *Lebistes reticulatus* proces wstępnej neutralizacji nie wykazał znacznego spadku szkodliwości. Wartości jednostek toksyczności nieznacznie wzrosły, lecz ścieki w dalszym ciągu klasyfikowały się jako toksyczne. Nie zauważono wpływu alkalizacji na toksyczność ścieków w przypadku testu Lumistox. Procesowi biodegradacji poddano ścieki bez wstępnej modyfikacji pH, ponieważ proces biologicznego rozkładu wpływał na zwiększenie odczynu ścieków. Tak jak i w przypadku innych badanych ścieków, stwierdzono wyraźny wpływ biodegradacji na spadek toksyczności. Tylko w przypadku testu wzrostowego z glonami ścieki można było zakwalifikować jako silnie toksyczne ($TU_a = 12.7 - 20.8$). Zbliżoną wrażliwością charakteryzowały się ryby *Lebistes reticulatus* ($TU_a = 2.28 - 3.12$) oraz

skorupiaki *Daphnia magna* ($TU_a = 3.04 - 4.18$). W przypadku *Thamnocephalus platyurus* ścieki wykazywały nieznacznie większą toksyczność ($TU_a = 6.71 - 10.9$). Jednakże uzyskane wyniki w stosunku do powyższych organizmów klasyfikowały badane ścieki, poddane biodegradacji, jako toksyczne. Podobnie jak dla ścieków przed biologicznym rozkładem, największą odpornością charakteryzowały się bakterie *Vibrio fischeri*. W żadnym analizowanym przypadku nie stwierdzono wpływu na indukcję systemu naprawczego SOS u mutantów *E. coli*. Nie zauważono również ich wpływu na aktywność alkalicznej fosfatazy.

TABELA 50. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla ścieków spożywczych oraz klasyfikacja ścieków wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	Jednostki toksyczności ostrej TU_a					Klasy toksyczności
		Data poboru prób					
		07.05. 2002	18.05. 2002	21.05. 2002	26.05. 2002	04.06. 2002	
Przed biodegradacją	<i>Lebistes reticulatus</i>	7,46	5,95 (4,57)	6,49 (5,0)	6,76 (5,49)	(5,23)	II
	Test wzrostowy	21,9	34,5 (17,2)	33,1 (19,2)	40 (22,2)	(20,4)	III
	Lumistox	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	0 - I
	Thamnotoxkit F	88,5	106 (12,9)	118 (13,3)	154 (18,9)	(16,4)	III - IV (II)
	Daphtoxkit F	23,8	28,6 (11,1)	33,3 (12,4)	26,3 (13,0)	(12,5)	III
	<i>Escherichia coli-S9</i>	0	0	0	0	0	0
	<i>Escherichia coli+S9</i>	0	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	<i>Lebistes reticulatus</i>	2,53	2,28	2,41	3,06	3,12	II
	Test wzrostowy	12,7	13,3	15,4	20	20,8	III
	Lumistox	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	<1,2	0 - I
	Thamnotoxkit F	6,71	8,69	9,26	10,5	10,9	II
	Daphtoxkit F	3,04	3,74	3,97	4,18	4,11	II
	<i>Escherichia coli-S9</i>	0	0	0	0	0	0
	<i>Escherichia coli+S9</i>	0	0	0	0	0	0

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

0 – nietoksyczne

I – słabo toksyczne

II – toksyczne

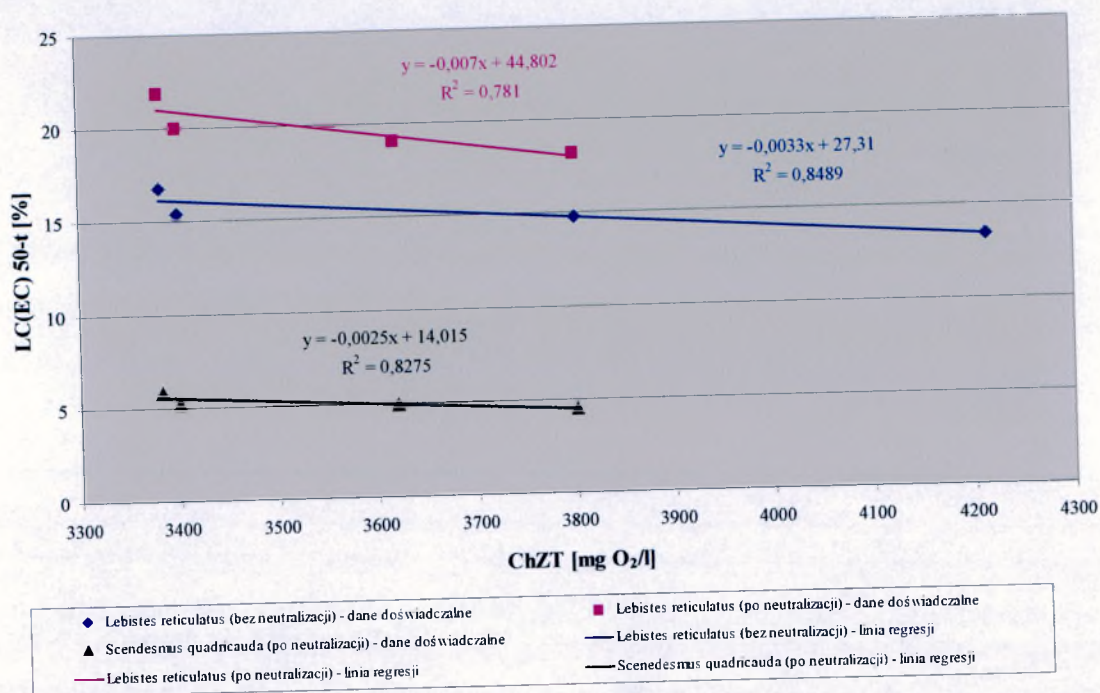
III – silnie toksyczne

IV – ekstremalnie toksyczne

□ Ocena statystyczna wyników badań

Stwierdzono znaczne ujemne korelacje dla testu z rybami i wynikami ChZT oraz BZT₅ (odpowiednio -0.92 i -0.9) [zał. 3, wykres 4]. Co prawda wykonany test

istotności nie potwierdził znaczenia statystycznego tych wyników, jednakże jest to raczej wynikiem zbyt małej liczby danych, gdyż widoczny jest trend dla tej hipotezy (ryby : ChZT – $R^2 = 0.849$).



WYKRES 4. Zależności wyników analiz chemicznych (ChZT) i wyników testów toksykologicznych (LC (EC) 50-t) dla ścieków spożywczych bez - i po procesie neutralizacji.

W przypadku badania ścieków po uprzedniej neutralizacji zauważono również wyraźną korelację pomiędzy wynikami testów toksykologicznych a wynikami ChZT. Test istotności potwierdził tylko w jednym przypadku (zależność testu Thamnotoxkit i ChZT) znaczenie statystyczne (współczynnik korelacji równy -0.99). Stwierdzono ponadto duży trend dla wyników - glony : ChZT – $R^2 = 0.827$, ryby : ChZT – $R^2 = 0.781$ (wykres 4).

Współczynniki korelacji między wynikami LC(EC) 50-t dla przeprowadzonych testów toksykologicznych były zdecydowanie wyższe dla ścieków poddanych neutralizacji. Najwyższą wartość otrzymano dla testu z rybami i glonami wynoszącą 0.997. Natomiast ścieki bez neutralizacji cechowały wyższe wartości odchylenia standardowego, przedziałów ufności i wariancji. Przykładowo dla testu Thamnotoxkit wartość S dla ścieków bez neutralizacji wynosiła 0.2, natomiast po tym procesie 1.16. Zauważono również dość duże wartości odchylenia standardowego dla wyników

ChZT(345) i BZT₅ (104) oraz dużą wartość współczynnika korelacji dla wyników BZT₅ i NH₄ wynoszący -0.9.

Po przeprowadzonym procesie biologicznego rozkładu stwierdzono wysokie korelacje między wynikami ChZT i testami Daphtoxkit oraz Thamnotoxkit. W tym przypadku, ze względu na większą liczebność próby, także test istotności potwierdził znaczenie statystyczne wyników. Wartości współczynników korelacji między testami po biodegradacji były raczej zbliżone do tych współczynników dla ścieków bez neutralizacji aniżeli do ścieków uprzednio zalkalizowanych. Znacznie wzrosły wartości odchylenia standardowego, przedziału ufności i wariancji dla przeprowadzonych testów po procesie tlenowego rozkładu. Równie wysoka była wartość odchylenia standardowego dla ChZT (312), natomiast dla wyników BZT₅ wartość ta wzrosła do 327. Najwyższy współczynnik korelacji otrzymano dla wyników ChZT i BZT₅ = -0.82. Na uwagę zasługuje również fakt, iż korelacje dla testów toksykologicznych wykonanych przed i po biodegradacji były znacznie wyższe dla ścieków poddanych wstępnej neutralizacji. Wartość współczynników zmienności dla ChZT wynosił przed biodegradacją $cv = 0.09$, natomiast po - $cv = 0.11$.

4.9 Ścieki miejskie

□ Badania chemiczne

Surowe ścieki miejskie charakteryzowały się dużą zawartością związków organicznych, o czym świadczą wysokie wartości ChZT i BZT₅, które zawarte były w przedziałach odpowiednio 470 – 640 mgO₂/l i 230 – 370 mgO₂/l (tab. 51).

Biodegradacja ścieków surowych spowodowała 41 – 70% spadek zawartości ChZT. Należy podkreślić, że uzyskane wartości zarówno ChZT i BZT₅ dla ścieków surowych przed - i po procesie biodegradacji przekraczały najwyższe dopuszczalne wartości tych wskaźników w ściekach wprowadzanych do wód i ziemi. Analiza zawartości poszczególnych form azotu w ściekach surowych wykazała, że stężenie azotu ogólnego wahało się od 5.60-39.20 mg N_{og}/l i tylko w jednym przypadku przekroczyło wartość dopuszczalną w ściekach, azotu amonowego wynosiło od 2.95 do 23.7 mg N_{NH4}/l i w trzech przypadkach przekroczyło wartości dopuszczalne a azotu azotanowego - od 0 do 0.27 mg N_{NO3}/l (brak przekroczenia wartości dopuszczalnych). Stwierdzono, że biodegradacja spowodowała istotny spadek ilości N_{NH4} w ściekach i wzrost zawartości N_{NO3}, co świadczyło o wystąpieniu procesu nityfikacji. Zawartość

fosforu w ściekach surowych była w granicach 0.36-2.68 mg P_{PO4}/l, a w oczyszczonych 0.358-2.041mg P_{PO4}/l.

TABELA 51. Zestawienie wyników badań chemicznych surowych ścieków miejskich.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia						
		ChZT [mgO ₂ /l]	BZT ₅ [mgO ₂ /l]	N _{og} [mg/l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]
20.03.2000	B	600	370	39,20	2,953	0,1015	0	0,490
	A	200	210	7,00	0,575	0,0022	14,46	1,200
27.03.2000	B	540	250	28,21	23,75	0,1030	0,02	2,51
	A	190	200	1,54	0,455	10,1	5,28	0,79
06.04.2000	B	640	325	16,66	11,670	0,0177	0,27	2,680
	A	200	210	2,10	0,070	0,0247	7,49	0,980
13.04.2000	B	470	230	5,60	14,380	0,0129	0,11	0,360
	A	280	320	2,80	0,268	0,0132	12,46	1,990

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Ścieki miejskie oczyszczone charakteryzowały się znacznie mniejszą zawartością związków organicznych niż ścieki surowe, uzyskane wartości ChZT i BZT₅ wynosiły odpowiednio od 60 – 125 mgO₂/l i od 6-8 mgO₂/l (tab. 52).

TABELA 52. Zestawienie wyników badań chemicznych oczyszczonych ścieków miejskich.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Rodzaj oznaczenia						
		ChZT [mgO ₂ /l]	BZT ₅ [mgO ₂ /l]	N _{og} [mg/l]	N _{NH4} [mg/l]	N _{NO2} [mg/l]	N _{NO3} [mg/l]	P _{PO4} [mg/l]
20.03.2000	B	125	6	1,12	0,815	0,0039	6,95	2,041
	A	75	5	1,96	0,268	0,0212	9,23	4,680
27.03.2000	B	70	6	2,52	1,194	0,0745	3,50	1,06
	A	85	5	0,28	0,321	0,1973	6,36	1,836
06.04.2000	B	60	8	3,64	2,229	0,0273	2,57	0,484
	A	85	6	1,82	0,379	0,2493	3,27	0,885
13.04.2000	B	65	6	4,20	5,498	0,1044	1,11	0,358
	A	80	6	2,24	0,446	2,3970	1,92	0,325

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Dalszy proces biodegradacji przeprowadzony w warunkach laboratoryjnych nie wpłynął w istotny sposób na zmianę wartości ChZT i BZT₅. Zawartość azotu ogólnego w ściekach miejskich oczyszczonych wynosiła od 1.12 – 4.20 mg N_{og}/l, azotu amonowego 0.815-5.498 mg N_{NH₄}/l, azotu azotynowego od 0.0039 – 0.1044 mg N_{NO₂}/l i azotu azotanowego od 1.11 do 6.95 mg N_{NO₃}/l. Proces biodegradacji spowodował w większości przypadków spadek zawartości azotu azotynowego i azotanowego. Stężenie fosforu w ściekach oczyszczonych wahało się w granicach 0.358 – 2.041 mg P_{PO₄}/l, a po procesie biodegradacji wzrosło i wynosiło od 0.325 do 4.68 mg P_{PO₄}/l. Wszystkie badane wskaźniki chemiczne w ściekach miejskich oczyszczonych przed - i po biodegradacji nie przekraczały dopuszczalnych wartości dla ścieków.

□ **Badania mikrobiologiczne**

W surowych ściekach miejskich ogólna liczba bakterii wahała się w granicach $6.9 \cdot 10^5$ – $42 \cdot 10^5$ JTK/ml (tab. 53), w ściekach miejskich oczyszczonych była o około dwa rzędy wielkości mniejsza i wynosiła od $1.5 \cdot 10^3$ – $20 \cdot 10^3$ JTK/ml (tab. 54).

TABELA 53. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych surowych ścieków miejskich.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]	
		bakterii	grzybów
20.03.2000	B	$6.9 \cdot 10^5$	$0.2 \cdot 10^3$
	A	$45 \cdot 10^5$	$0.1 \cdot 10^3$
27.03.2000	B	$15 \cdot 10^5$	$2.4 \cdot 10^3$
	A	$68 \cdot 10^5$	$0.9 \cdot 10^3$
06.04.2000	B	$22 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^3$
	A	$2.4 \cdot 10^5$	$0.3 \cdot 10^3$
13.04.2000	B	$42 \cdot 10^5$	$0.2 \cdot 10^3$
	A	$2.1 \cdot 10^5$	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

W ściekach surowych i oczyszczonych po biodegradacji w większości przypadków zaobserwowano niewielki wzrost liczby bakterii w porównaniu ze ściekami przed biodegradacją. Liczba bakterii wynosiła odpowiednio $2.1 \cdot 10^5$ – $68 \cdot 10^5$ JTK/ml oraz $10 \cdot 10^3$ – $150 \cdot 10^3$ JTK/ml. Ogólna liczba grzybów w ściekach surowych przed biodegradacją zawarta była w przedziale od $0.2 \cdot 10^3$ – $25 \cdot 10^3$ JTK/ml natomiast po biodegradacji była mniejsza i nie przekraczała $0.9 \cdot 10^3$ JTK/ml. W ściekach

oczyszczonych stwierdzono mniejszą ilość grzybów niż w surowych, a ich liczba wynosiła $5.7 \cdot 10^3$ JTK/ml. Po procesie biodegradacji tych ścieków ogólna liczba grzybów wyraźnie spadła i maksymalnie wynosiła $0.78 \cdot 10^3$ JTK/ml. W jednym przypadku w ogóle nie stwierdzono ich obecności. Wzrost liczby bakterii w ściekach po procesie biodegradacji świadczy o obecności łatwo rozkładalnych źródeł węgla i energii.

TABELA 54. Zestawienie wyników badań mikrobiologicznych oczyszczonych ścieków miejskich.

Data poboru prób	Rodzaj ścieków	Ogólna liczba [JTK/ml]	
		bakterii	grzybów
20.03.2000	B	$2.0 \cdot 10^3$	$0.3 \cdot 10^3$
	A	$150 \cdot 10^3$	$0.1 \cdot 10^3$
27.03.2000	B	$20 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$
	A	$13 \cdot 10^3$	$0.1 \cdot 10^3$
06.04.2000	B	$2.4 \cdot 10^3$	$0.1 \cdot 10^3$
	A	$20 \cdot 10^3$	$0.8 \cdot 10^3$
13.04.2000	B	$1.5 \cdot 10^3$	0
	A	$10 \cdot 10^3$	0

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

□ Badania toksykologiczne

Ścieki miejskie surowe w niewielkim stopniu oddziaływały na bioluminescencję *Vibrio fischeri*. Inhibicja bioluminescencji po 30 minutowym kontakcie bakterii ze ściekami wynosiła od 0 – 21.7 % dla ścieków przed biodegradacją oraz od 0 - 5.6 % dla ścieków po biodegradacji (tab. 55).

TABELA 55. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla miejskich ścieków surowych.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	WARTOŚCI LC(EC)50-t [%]							
		20.03.2000		27.03.2000		06.04.2000		13.04.2000	
		B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	>100	>100	93.0	>100	>100	>100	90.0	>100
<i>Scenedesmus quadricauda</i> *	72	10.7	15.3	34.7	9.1	58.4	62.7	6.2	7.0
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0

*- Wartości EC 50-72h wyliczone na podstawie % stymulacji wzrostu

B – przed procesem biodegradacji

A – po procesie biodegradacji

Ilość jednostek toksyczności ostrej wynosiła odpowiednio od 0 do <1.2. Zgodnie z kryteriami Unii Europejskiej, ścieki surowe przed biodegradacją w trzech przypadkach należały do I klasy toksyczności tj. do słabo toksycznych a w jednym przypadku do 0 klasy, czyli do nietoksycznych. Ścieki po biodegradacji zaklasyfikowano do klasy 0 – nietoksycznych (tab. 56).

TABELA 56. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla miejskich ścieków surowych oraz ich klasyfikacja wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	TU_a				Klasy toksyczności
		Data poboru				
		20.03	27.03	06.04	13.04	
Przed biodegradacją	Lumistox	<1,2	0	<1,2	<1,2	0 – I
	Test wzrostowy*	9,35	2,88	1,71	16,1	II-III
	Thamnotoxkit F	<1	1,11	<1	1,11	I-II
	Daphtoxkit F	<1	<1	<1	<1	I
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	Lumistox	0	0	0	0	0
	Test wzrostowy*	6,54	11	1,59	14,3	II-III
	Thamnotoxkit F	<1	<1	<1	<1	I
	Daphtoxkit F	<1	<1	<1	<1	I
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0

*Jednostki toksyczności ostrej TU_a uzyskane na podstawie stymulacji wzrostu glonów *Scenedesmus quadricauda*

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

0 – nietoksyczne

I – słabo toksyczne

II – toksyczne

III – silnie toksyczne

IV – ekstremalnie toksyczne

Ścieki surowe przed - i po biodegradacji wpływały na wzrost glonów *Scenedesmus quadricauda*. Stwierdzono, że w żadnym badanym stężeniu ścieki nie powodowały inhibicji wzrostu, natomiast zaobserwowano wyraźną jego stymulację. Uznano, że stymulacja wzrostu glonów jest zjawiskiem niekorzystnym dla funkcjonowania ekosystemu wodnego. EC 50-72h obliczone na podstawie wzrostu liczebności glonów wynosiło odpowiednio od 6.2 % do 58.4 % dla ścieków surowych

przed biodegradacją i od 7 % do 62.7 % dla ścieków po biodegradacji. Wartości jednostek toksyczności zawarte były w przedziałach odpowiednio 1.71 - 16.1. Uzyskane jednostki toksyczności w przypadku jednej próbki ścieków przed - i po biodegradacji rzędu 16.1 i 14.3 kwalifikują te ścieki do III klasy toksyczności, tj. do ścieków silnie toksycznych, a w pozostałych przypadkach do ścieków toksycznych. Ścieki surowe podobnie wpływały na przeżywalność młodocianych form *Thamnocephalus platyurus* i *Daphnia magna*. Wartości jednostek toksyczności wynosiły od < 1 do 1.11 dla *Thamnocephalus platyurus* i < 1 dla *Daphnia magna*, co kwalifikuje te ścieki w większości przypadków do I klasy toksyczności, czyli ścieków słabo toksycznych. Proces biodegradacji wpłynął na obniżenie toksyczności tych ścieków. Wartości jednostek toksyczności były <1.

Analizując wyniki badań toksykologicznych ścieków miejskich oczyszczonych należy stwierdzić, że w większości przypadków ścieki te były mniej szkodliwe dla bioindykatorów niż ścieki miejskie surowe (tab. 57). W przypadku testu Lumistox tylko jedna próba wykazywała istotny wpływ na bioluminescencję bakterii *Vibrio fischeri* – $TU_a < 1$, w pozostałych przypadkach $TU_a = 0$. Biodegradacja ścieków nie wpłynęła na zmianę toksyczności. Wartości LC50 dla *Thamnocephalus platyurus* i *Daphnia magna* wynosiły odpowiednio od 17 % do 30 % ($TU_a < 1$) i od 10 - 15 % ($TU_a < 1$). Były więc mniejsze, niż w ściekach surowych. Proces biodegradacji wpłynął na obniżenie toksyczności w stosunku do obu skorupiaków.

TABELA 57. Zestawienie wartości LC(EC) 50-t dla miejskich ścieków oczyszczonych.

Organizm testowy	Czas trwania testu [h]	WARTOŚCI LC(EC)50-t [%]							
		20.03.2000		27.03.2000		06.04.2000		13.04.2000	
		B	A	B	A	B	A	B	A
<i>Daphnia magna</i> (Daphtoxkit)	48	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Thamnocephalus platyurus</i> (Thamnotoxkit)	24	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
<i>Scenedesmus quadricauda</i> *	72	29.9	13.3	17.4	12.8	63.8	78.5	26.8	25.7
<i>Vibrio fischeri</i> (Lumistox)	0.5	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80	>80
<i>Escherichia coli</i> (SOS Chromotest)	4	0	0	0	0	0	0	0	0

*- Wartości EC 50-72h wyliczone na podstawie % stymulacji wzrostu

Ścieki oczyszczone podobnie jak surowe powodowały stymulację wzrostu glonów. EC 50-72h obliczone na podstawie % stymulacji wzrostu zawarte było w przedziale od 17.4 do 63.8 % przed - i 12.8 – 78.5 % po biodegradacji. Wartości

jednostek toksyczności TU_a wynosiły odpowiednio od 1.57 – 5.75 do 1.27 – 7.81 (tab.58).

TABELA 58. Zestawienie wartości jednostek toksyczności ostrej TU_a dla oczyszczonych ścieków miejskich oraz ich klasyfikacja wg Unii Europejskiej.

Rodzaj próby	Rodzaj testu	TU_a				Klasy toksyczności
		Data poboru				
		20.03	27.03	06.04	13.04	
Przed biodegradacją	Lumistox	0	0	0	<1,2	0 – I
	Test wzrostowy*	3,3	5,7	1,6	3,7	II
	Thamnotoxkit F	<1	<1	<1	<1	I
	Daphtoxkit F	<1	<1	<1	<1	I
	SOSChromotest –S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0
Po biodegradacji	Lumistox	0	0	0	<1,2	0 – I
	Test wzrostowy*	7,52	7,81	1,27	3,89	II
	Thamnotoxkit F	0	0	<1	<1	0 – I
	Daphtoxkit F	0	0	0	0	0
	SOSChromotest-S9	0	0	0	0	0
	SOSChromotest+S9	0	0	0	0	0

*Jednostki toksyczności ostrej TU_a uzyskane na podstawie stymulacji wzrostu glonów *Scenedesmus quadricauda*

Klasy toksyczności ścieków wg Unii Europejskiej:

0 – nietoksyczne

I – słabo toksyczne

II – toksyczne

III – silnie toksyczne

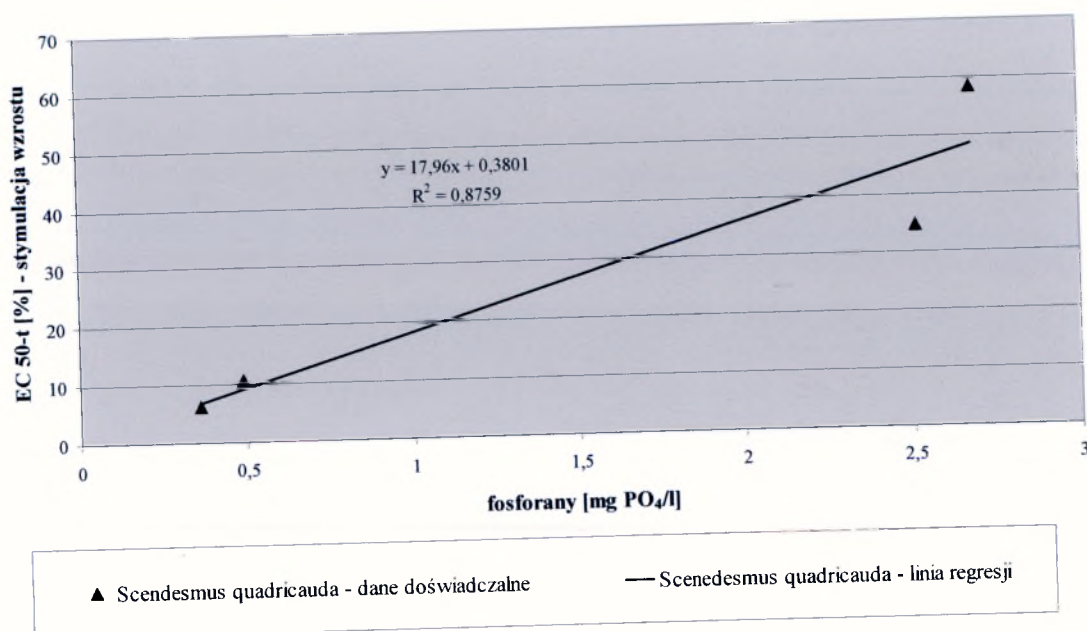
IV – ekstremalnie toksyczne

Badania genotoksyczności ścieków miejskich zarówno surowych jak i oczyszczonych przed i po procesie biodegradacji nie wykazały wpływu na indukcję systemu naprawczego SOS u mutantów *E. coli*. Nie stwierdzono również ich wpływu na przeżywalność bakterii *E. coli* na podstawie aktywności alkalicznej fosfatazy.

□ Ocena statystyczna wyników badań

Stwierdzono duże wartości współczynników korelacji testu z glonami i wyników BZT₅ (0.97) i zawartości N_{og} (0.84) dla surowych ścieków miejskich [zał. 3]. Jednakże

zauważono również pewien trend (wykres 5) wyników tego testu w porównaniu z zawartością P_{PO4} ($R^2 = 0.876$). Wartość odchylenia standardowego dla testu wzrostowego z glonami wynosiła 42.7, wartość przedziału ufności 41.8 i wariancji 1821. Wyniki analiz chemicznych charakteryzowały się zróżnicowanymi wartościami odchylenia standardowego. Najwyższe wartości wyznaczono dla wyników ChZT (47.1) i BZT₅ (65.2), natomiast najniższą wartość otrzymano dla wyników zawartości N_{NO2} (0.05). Zauważono również zależności między wynikami ChZT i BZT₅ (współczynnik korelacji 0.8) oraz wynikami BZT₅ i zawartością NH_4 (współczynnik korelacji -0.8). Współczynnik zmienności dla ChZT wynosił $cv = 0.13$.



WYKRES 5. Zależność wyników analiz chemicznych (P_{PO4}) i wyników testów toksykologicznych EC 50-t dla surowych ścieków miejskich.

Po przeprowadzonym procesie biodegradacji nie stwierdzono istotnych korelacji między wynikami EC 50-t a wynikami analiz chemicznych. Zmniejszeniu uległy wartości odchylenia standardowego (26.3), przedziału ufności (5.4) oraz wariancji (694) dla testu z glonami. Zmniejszeniu również uległy wartości odchylenia standardowego dla wyników analiz chemicznych. Jednakże po procesie biologicznego rozkładu wartości ChZT i BZT₅ cechowały najwyższe wartości odchylenia standardowego (odpowiednio 41.9 oraz 56.9), natomiast najniższą wartość S otrzymano dla $NH_4 = 0.2$. Także dla wyników analiz ChZT i BZT₅ otrzymano najwyższą wartość współczynników korelacji (0.99). Także dla wyników zawartości P_{PO4} oraz ChZT i

BZT₅ stwierdzono wysoką wartość współczynników korelacji (0.97). Nie zauważono jednak korelacji wyników testów wzrostowych na glonach wykonanych przed i po procesie biologicznego rozkładu.

Tylko w przypadku zawartości BZT₅ i testu z glonami stwierdzono korelację dla ścieków oczyszczonych miejskich. Współczynnik korelacji w tym przypadku wynosił 0.96. Wartość odchylenia standardowego dla testu wzrostowego z glonami wynosiła 20.3, Przedział ufności 19.9, wariancja 410. Najwyższą wartość odchylenia standardowego dla wyników analiz chemicznych otrzymano dla ChZT (30.3) a najniższą dla zawartości N_{NO2} (0.04). Stwierdzono także korelację między wynikami ChZT a zawartością N_{og}, N_{NO3} i P_{PO4}. Współczynnik zmienności dla ChZT wyniósł cv=0.4.

Po przeprowadzonym procesie biodegradacji nie zauważono istotnych korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami EC 50-t dla glonów. Wartość odchylenia standardowego dla glonów uległa zwiększeniu (31.2), tak jak i wartość przedziału ufności (30.6) i wariancji (973). Natomiast wartości odchylenia standardowego dla wyników analiz chemicznych zmalały z wyjątkiem analiz zawartości N_{NO2}, N_{NO3} i P_{PO4}. Stwierdzono, ponadto duże wartości współczynników korelacji między wynikami BZT₅ a wynikami zawartości NH₄ (0.9) i N_{NO3} (-0.9). Także zauważono wysoką korelację dla wyników testów wzrostowych na glonach wykonanych przed i po procesie biologicznego rozkładu (0.96).

4.10 Ocena ryzyka w środowisku wywołanego ściekami na podstawie indeksu PEEP i WRISW.

Wyniki badań toksykologicznych wyrażone w TU były podstawą wyznaczenia indeksu PEEP dla wszystkich próbek ścieków (tab. 59 – 68). Spośród testowanych próbek najwyższe wartości indeksu uzyskano dla ścieków petrochemicznych (5.5 – 5.8) oraz ścieków rafineryjnych (6.0 – 6.5), co pozwoliło na zaliczenie tych ścieków do toksycznych. Ścieki z oddziału butadienu zakładów rafineryjnych nie były toksyczne (indeks PEEP wynosił 1.3 – 1.4), natomiast pozostałe rodzaje ścieków zaklasyfikowano do średniotoksycznych (indeks PEEP mieścił się w granicach >2 – 5). Wyższy poziom ryzyka na ogół otrzymano w obliczeniach metodą WRISW, ponieważ sposób ten nie uwzględnia wpływu procesu biodegradacji na wartość indeksu, jak ma to miejsce w ocenie ryzyka indeksem PEEP.

Najwyższe zagrożenie środowiska uzyskano dla próbek ścieków rafineryjnych, petrochemicznych, farmaceutycznych i z produkcji erytromycyny (poziom wysoki), najniższy dla ścieków miejskich surowych i oczyszczonych, a nieistotny dla ścieków z oddziału butadienu. Średni poziom ryzyka ustalono dla ścieków rafineryjnych oczyszczonych i ścieków spożywczych. Proces biodegradacji obniżył poziom ryzyka z wysokiego na średni tylko w przypadku ścieków farmaceutycznych i z produkcji erytromycyny (tab. 69).

TABELA 59. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla ścieków petrochemicznych.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP
10.10.2001	14	9	7,53	5610	380358	5,6
17.10.2001	14	9	6,61	6030	358785	5,5
24.10.2001	14	9	11,0	6060	599940	5,8
14.11.2001	14	10	10,1	6360	642360	5,8

TABELA 60. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla ścieków rafineryjnych.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP	PEEP średnio
17.10.2001	14	7	30,4	16390	3491070	6,5	6,5
24.10.2001	14	7 (8)	9,13 (9,20)	17650	1127835 (1299040)	6,0 (6,1)	6,0
31.10.2001	14	7 (10)	14,7 (14,9)	17020	1753060 (2535980)	6,2 (6,4)	6,3
10.11.2001	14	7 (10)	16,2 (16,4)	16740	1891620 (2745360)	6,3 (6,4)	6,3

TABELA 61. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla ścieków z oddziału butadienu.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP	PEEP średnio
21.11.2001	14	8 (9)	3,80 (3,87)	0,625	19,0 (21,7)	1,3 (1,3)	1,3
26.11.2001	14	8 (9)	4,0 (4,08)	0,666	21,3 (24,4)	1,3 (1,4)	1,3
02.12.2001	14	8 (9)	4,29 (4,36)	0,720	24,7 (28,2)	1,4 (1,5)	1,4
09.12.2001	14	8 (9)	3,72 (3,79)	0,680	20,3 (23,2)	1,3 (1,4)	1,3

TABELA 62. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla ścieków oczyszczonych pochodzących z zakładów rafineryjnych.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP	PEEP średnio
10.10.2001	14	3 (5)	0,90 (1,05)	39350	106245 (206587)	5,0 (5,3)	5,1
17.10.2001	14	3 (5)	0,57 (0,72)	36410	62261 (131076)	4,8 (5,1)	4,9
24.10.2001	14	3 (4)	0,50 (0,57)	36920	55380 (84178)	4,7 (4,9)	4,8
31.10.2001	14	3 (6)	0,39 (0,60)	35450	41476 (127620)	4,6 (5,1)	4,8

TABELA 63. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla ścieków ogólnozakładowych z zakładów farmaceutycznych.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP	PEEP średnio
13.10.2000	12	7(8)	9,39(9,49)	187	12286(14193)	4,1 (4,1)	4,1
20.10.2000	12	6(8)	11,2(11,4)	190	12768(17328)	4,1 (4,2)	4,1
03.11.2000	14	6(10)	34,6(34,9)	166	34528(57934)	4,5 (4,8)	4,6
10.11.2000	14	8(10)	45,9(46,1)	167	61289(76987)	4,8 (4,9)	4,8
17.11.2000	14	9(10)	65,1(65,2)	164	96104(106928)	5,0 (5,0)	5,0
24.11.2000	14	8(10)	31,2(31,4)	166	41500(52124)	4,6 (4,7)	4,6

TABELA 64. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla ścieków z produkcji erytromycyny.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP
03.11.2000	14	9(10)	367(367)	18	59454(66060)	4,8
10.11.2000	14	10	441	17	74970	4,9
17.11.2000	14	10	353	17	60010	4,8
24.11.2000	14	10	483	14	67620	4,8
01.12.2000	14	10	362	16	57920	4,8

TABELA 65. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla ścieków ogólnozakładowych pochodzących z zakładów spożywczych.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP	PEEP średnio
07.05.2002	14	8 (10)	11,9 (12,1)	23	2190 (2783)	3,3 (3,4)	3,3
18.05.2002	14	8 (10)	14,5 (14,7)	25	2900 (3675)	3,5 (3,6)	3,5
21.05.2002	14	8 (10)	15,8 (16,0)	20	2520 (3200)	3,4 (3,5)	3,4
26.05.2002	14	8 (10)	18,9 (19,1)	24	3624 (4584)	3,5 (3,7)	3,6

TABELA 66. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla ścieków ogólnozakładowych pochodzących z zakładów spożywczych po wstępnej neutralizacji.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP	PEEP średnio
07.05.2002	14	8 (10)	5,27 (5,44)	23	971 (1251)	3,0 (3,1)	3,0
18.05.2002	14	8 (10)	5,78 (5,95)	25	1155 (1487)	3,1 (3,2)	3,1
21.05.2002	14	8 (10)	6,95 (7,12)	20	1112 (1424)	3,0 (3,1)	3,0
26.05.2002	14	8 (10)	6,68 (6,85)	24	1282 (1644)	3,1 (3,2)	3,1

TABELA 67. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla miejskich ścieków surowych.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP	PEEP średnio
20.03.2000	12	2 (7)	1,32(1,76)	8655	22849(106456)	4,3 (5,0)	4,6
27.03.2000	12	3 (6)	1,25(1,50)	9556	35835(86004)	4,5 (4,9)	4,7
06.04.2000	12	2 (7)	0,27(0,71)	8704	4700(43259)	3,7 (4,6)	4,1
13.04.2000	12	3 (7)	2,62(2,97)	9651	75857(200741)	4,9 (5,3)	5,1

TABELA 68. Zestawienie wartości indeksu PEEP dla miejskich ścieków oczyszczonych.

Data poboru prób	N	n	Średnia toksyczność	Przepływ [m ³ /h]	Ładunek toksyczny	PEEP	PEEP średnio
20.03.2000	12	2 (4)	0,90(1,07)	8655	15579(37043)	4,2 (4,6)	4,4
27.03.2000	12	2 (4)	1,12(1,29)	9556	21405(49309)	4,3 (4,7)	4,5
06.04.2000	12	2 (5)	0,24(0,49)	8704	4178(21325)	3,6 (4,3)	3,9
13.04.2000	12	2 (7)	0,63(1,08)	9651	12160(72961)	4,1 (4,9)	4,5

TABELA 69. Zestawienie wartości indeksu WRISW oraz klasyfikacji ryzyka dla ścieków przed (B) i po (A) procesie biodegradacji dla badanych ścieków.

Rodzaj ścieków		WRISW	Poziom ryzyka
Rafineryjne	B	56	Wysoki
	A	50	Wysoki
Petrochemiczne	B	69	Wysoki
	A	69	Wysoki
Z oddziału butadienu	B	0	Pomijalny
	A	0	Pomijalny
Oczyszczone z zakładów rafineryjnych	B	32	Średni
	A	24	Średni
Ogólnozakładowe farmaceutyczne	B	47	Wysoki
	A	25	Średni
Z produkcji erytromycyny	B	41	Wysoki
	A	21	Średni
Ogólnozakładowe z zakładów spożywczych	B	19.5	Średni
	A	15.5	Średni
j.w. po wstępnej neutralizacji	B	15.5	Średni
Miejskie surowe	B	12	Niski
	A	12	Niski
Miejskie oczyszczone	B	12	Niski
	A	12	Niski

4.11 Wyznaczenie bezpiecznych stężeń ścieków dla ekosystemów wodnych na podstawie empirycznych modeli statystycznych.

Do wyznaczenia bezpiecznych stężeń ścieków zastosowano ekstrapolację wyników LC(EC)50-t i NOEC metodami Kooijmana, van Straalena i Dennemana oraz Załęskiej - Radziwiłł.

Z uwagi na korelacje pomiędzy wartościami ChZT a wynikami testów toksykologicznych w tab. 70 przedstawiono wartości bezpieczne ChZT wynikające z obliczonych stężeń bezpiecznych ścieków surowych (przed biodegradacją) w oparciu o badania toksykologiczne.

Najniższe wartości stężeń bezpiecznych uzyskano stosując wzór Kooijmana, dla ścieków rafineryjnych, farmaceutycznych i z produkcji erytromycyny przed biodegradacją (tab. 70). W metodzie Kooijmana przyjmuje się wartości $n = 100$ lub $n = 1000$, które dotyczą liczby gatunków występujących w środowisku. Otrzymana wartość HCS silnie zależy od przyjętego n oraz od wariancji. Odrzucenie najniższych wartości

LC(EC)50-t zmniejsza wariancję i powoduje wzrost wartości stężeń bezpiecznych (tab.70). Z praktycznego punktu widzenia dane uzyskane z modelu Kooijmana są nierealistyczne, szczególnie dla $n = 1000$.

TABELA 70. Zestawienie wartości bezpiecznych stężeń ścieków (jako ChZT) na podstawie wyznaczania C_5 , HCS i HC_5 .

Rodzaj ścieków	Oznaczenie, ChZT, mg O ₂ /l			
	C_5^f	HCS ^g		HC_5^h
		n = 100	n = 1000	
Rafineryjne	0.02 (0.48)	$7.8 \cdot 10^{-5}$ ($1.8 \cdot 10^{-3}$)	$1.1 \cdot 10^{-6}$ ($0.26 \cdot 10^{-4}$)	0.04 (0.95)
Petrochemiczne	0.42 (27.6)	0.02 (1.3)	$2.1 \cdot 10^{-3}$ ($13.8 \cdot 10^{-2}$)	0.3 (19.7)
Z oddziału butadienu	17.1	4.50	1.44	4.52
Oczyszczone z zakładów rafineryjnych	12.1 (139)	0.96 (11.0)	0.19 (2.10)	2.44 (27.6)
Ogólnozakładowe z zakładów farmaceutycznych	$3.0 \cdot 10^{-3}$ (6.7)	$8.0 \cdot 10^{-6}$ ($1.8 \cdot 10^{-2}$)	$6.7 \cdot 10^{-8}$ ($1.5 \cdot 10^{-4}$)	0.01 (22.5)
Z produkcji erytromycyny	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	$4.1 \cdot 10^{-3}$
Ogólnozakładowe z zakładów spożywczych	0.4	$7.6 \cdot 10^{-3}$	$4.6 \cdot 10^{-4}$	0.3
j. w. po wstępnej neutralizacji	17.7	2.8	0.7	4.8
Surowe miejskie	0.02 (0.9)	$1.0 \cdot 10^{-5}$ ($4.3 \cdot 10^{-4}$)	$7.2 \cdot 10^{-8}$ ($3.1 \cdot 10^{-6}$)	0.02 (0.9)

W nawiasach przedstawiono wyniki wartości stężeń bezpiecznych wyznaczone po odrzuceniu najwyższych wartości LC (EC) 50-t

Metoda van Straalena i Dennemana bazuje na wartościach \ln (NOEC) i zakłada, że cecha \ln (NOEC) ma rozkład logistyczny, a współczynnik k wynosi $\frac{3d_m C_1}{\Pi^2}$, w którym d_m i C_1 zależą od frakcji gatunków chronionych, poziomu ufności i ilości testów. Wyniki z modelu są wyższe aniżeli uzyskane w metodzie Kooijmana, ale zbliżone od otrzymanych z modelu Załęskiej – Radziwiłł [tab. 70]. Ta ostatnia metoda nie zakłada o jakiegokolwiek postaci rozkładu cechy LC(EC)50-t i przyjmuje, że istnieje

^f Wg metody van Straalena i Dennemana

^g Wg metody Kooijmana

^h Wg metody Załęskiej - Radziwiłł

dla niego wartość przeciętna i wariancja (współczynnik k wynosi $\frac{1}{\sqrt{\delta}}$). Nie definiuje poziomu ufności. Wyniki obliczeń stężeń bezpiecznych w/w trzema metodami dla poszczególnych ścieków umieszczono w załączniku 4.

4.12. Wyznaczenie bezpiecznych ładunków ścieków na podstawie badań toksykologicznych wg metody US EPA.

Zgodnie z metodyką US EPA do wyznaczenia dopuszczalnych ładunków ścieków do wody odbiornika, przy założonych kryteriach $CMC = 0.3 TU_a$ i $CCC = 1 TU_c$, dla przepływu krytycznego $SQN = 108 m^3/s$ [100] przeprowadzono analizę kilkietapową, to jest obliczono:

- stopień rozcieńczenia (R) wg wzoru:

$$R = \frac{(Q_e + Q_w)}{Q_e},$$

w którym Q_e – szybkość przepływu ścieków [m^3/s]; Q_w – przepływ wody odbiornika = 108 [m^3/s].

- wartości toksyczności w LC(EC)50-t oraz w TU_a i TU_c , przyjmując współczynnik $ACR = 10$.
- potencjał (C) przekroczenia kryteriów toksyczności CMC (C_a) i CCC (C_c) przez badane ścieki wg wzoru:

$$C_a = \frac{(a * b * Q_e)}{Q_e + Q_w}, \quad C_c = \frac{(a * b * 10 ACR * Q_e)}{Q_e + Q_w},$$

w którym: a – mnożnik przeliczeniowy [zał. 2] wynikający z liczby próbek ścieków, współczynnika zmienności cv przy 99% poziomie ufności i 99% prawdopodobieństwie. W niniejszej pracy przyjęto $cv = 0.6$, co przy czterech próbkach daje wartość mnożnika 4.7. Współczynnik $cv = 0.6$ proponuje się przy braku wystarczających danych o zmienności ścieków (minimalna ilość badań fizyczno-chemicznych powinna wynosić 12).

b – najwyższa wartość TU_a uzyskana z testów toksykologicznych. Jeśli nastąpi przekroczenie CMC i CCC należy przejść do następnego etapu:

- alokacja ładunku ścieków (WLA) dla toksyczności ostrej (WLA_a) i chronicznej (WLA_c) wg wzoru: $WLA = \frac{WQC * (Q_e + Q_w)}{Q_e}$, w którym WQC – standardy

jakości wody $CMC = 0.3 TU_a$ i $CCC = 1 TU_c$. Wartość WLA dla toksyczności chronicznej wynika z iloczynu WLA ostrego przez $ACR = 10$ ($WLA_{a,c} [w TU] = WLA_a [TU_a] * ACR$)

- przeciętnego długoterminowego ładunku ścieków (LTA) wg wzorów:

$$LTA_{a,c} = WLA_{a,c} * e^{0.5\delta^2 - z\delta}$$

gdzie: $\delta^2 = \ln(cv^2 + 1)$; $z = 2.326$ dla 99% prawdopodobieństwa.

$$LTA_c = WLA_c * e^{0.5\delta_4^2 - z\delta_4}$$

gdzie: $\delta_4^2 = \ln\left(\frac{cv^2}{4} + 1\right)$; $z = 2.326$ dla 99% prawdopodobieństwa.

Wartości $e^{0.5\delta^2 - z\delta}$ i $e^{0.5\delta_4^2 - z\delta_4}$ należy odczytać z tablicy 2.5 dla $cv = 0.6$.

Do dalszych obliczeń wybiera się najniższe wartości LTA_c i $LTA_{a,c}$ jako LTA.

- maksymalnego limitu dziennego ładunku ścieków (MDL) wg wzoru:

$$MDL = LTA * e^{z\delta - 0.5\delta^2}$$

gdzie: $\delta^2 = \ln(cv^2 + 1)$; $z = 2,326$ dla 99% prawdopodobieństwa..

- średniego miesięcznego limitu ładunku ścieków (AML) wg wzoru:

$$AML = LTA * e^{z\delta_n - 0.5\delta_n^2}$$

gdzie: $\delta_n^2 = \ln\left(\frac{cv^2}{n} + 1\right)$; $z = 2,326$ dla 99% prawdopodobieństwa.

Wartości $e^{z\delta - 0.5\delta^2}$ i $e^{z\delta_n - 0.5\delta_n^2}$ należy odczytać z tablicy 2.4 przy $cv = 0.6$ i dla AML przy $n = 4$ [zał. 2].

AML (w TU_a) uzyskuje się z ilorazu MDL (w TU_a) i współczynnika 1.5 lub 2; w niniejszej pracy użyto dzielnika 2.

Ponieważ ładunek toksyczności jest niepraktyczny w stosowaniu, obliczono ładunek ChZT w ściekach surowych oraz ładunek ChZT spełniający wymagania $CMC \leq 0.3 TU_a$ i porównano z ładunkiem ChZT uzyskanym z modelu Załęskiej – Radziwiłł (tab. 71). Jako kryterium toksyczności ostrej EPA zaleca wskazanie miary ładunku i stężeń składników ścieków, jeśli ładunek zanieczyszczeń odprowadzany do wód rozcieńcza się w mniejszym stosunku aniżeli 100-krotnie. W niniejszej pracy wzięto pod uwagę ChZT, ponieważ nie udało się uzyskać większej niż dla ChZT korelacji toksyczności z oznaczanymi składnikami ścieków. Nie obliczano ładunków ścieków

wyrażonych w ChZT z produkcji erytromycyny rozcieńczonych wodą 24 001 razy oraz ścieków miejskich oczyszczonych – z powodu słabej korelacji tego wskaźnika z wartościami TU dla glonów.

TABELA 71. Porównanie danych bezpiecznego ładunku ChZT wg US EPA i metody Załęskiej – Radziwiłł dla badanych ścieków.

Rodzaj ścieków surowych	Ładunek ChZT, kg/s szacowany wg metody	
	Załęskiej - Radziwiłł	US EPA
Rafineryjne	0.1	0.47
Petrochemiczne	2.2	0.56
Oczyszczone z zakładów rafineryjnych	3.2	4.4
Ogólnozakładowe z zakładów farmaceutycznych	2.6	0.08
Miejskie surowe	0.1	0.96

TABELA 72. Zestawienie zbiorcze wyników badań do oceny bezpiecznego ładunku ścieków odprowadzanych do odbiornika na podstawie testów toksykologicznych dla badanych ścieków przed (B) i po (A) procesie biodegradacji.

Rodzaj ścieków	TU _a max	R	WLA _a	WLA _c	WLA _{ac} (TU _c)	LTA _{ac}	LTA _c	MDL (TU _c)	AML (TU _c)	MDL (TU _a)	AML (TU _a)	Ładunek ChZT w ściekach, kg/s	Ładunek bezp. ChZT, kg/s	Obniżenie ład. ChZT (krotność)
Rafineryjne	B	23.9	7.17	23.9	71.7	23.0	12.6	39.2	23.9	7.17	3.6	16.8	0.47	35.7
	A	29.7										1.18	0.28	4.2
Petrochemiczne	B	49.3	19.7	65.7	197	63.2	34.6	108	65.7	19.7	9.8	1.4	0.56	2.5
	A	27.1										0.8	0.58	1.4
Oczyszczone z zakładów rafineryjnych	B	6.3	3.45	11.5	34.5	11.0	6.0	18.7	11.4	3.45	1.7	8.0	4.4	1.8
	A	3.7										7.8	7.2	1.08
Ogólnozakładowe z zakładów farmaceutycznych	B	769	675	2251	6750	2167	1186	3691	2254	675	337	0.091	0.08	1.13
	A	12.2										-	-	-
Z produkcji erytromycyny	B	3704	7200	24001	72000	23112	12648	39337	24032	7200	3600	0.11	-	-
	A	-										-	-	-
Miejskie surowe	B	16.1	13.0	43.5	130	41.7	22.9	71.2	43.5	13.0	6.5	1.19	0.96	1.3
	A	14.3										0.7	0.63	1.1
Miejskie oczyszczone	B	5.7	43.5	130	130	41.7	22.9	71.2	43.5	13.0	6.5	0.17	-	-
	A	7.8										0.2	-	-

nie obliczono (wyjaśnienie w tekście)
brak przekroczenia kryteriów CMC i CCC

Reasumując dane zawarte w rozdz. 4.11 – 4.12 i biorąc pod uwagę wartości stężeń bezpiecznych ścieków wyrażonych jako ChZT należy stwierdzić, że różnią się one znacznie, szczególnie szacowane metodą Kooijmana dla $n = 1000$ (tab. 70). Zgodnie z założeniami metoda van Straalena i Dennemana zakłada ochronę 95% gatunków zamieszkujących środowisko wodne, bez określania miejsca zrzutu, wymieszania ścieków z wodą odbiornika i czasu. Natomiast sposób wg US EPA przyjmuje kryteria np. toksyczności ostrej w miejscu zrzutu przy zapewnieniu przeżycia organizmów w okresie 1 godziny. Daje także możliwość odniesienia danych toksykologicznych do ładunku zanieczyszczeń, który może być bezpieczny dla organizmów wodnych. Każda z trzech omawianych metod może być przyjęta, ponieważ wskazuje, że arbitralnie przyjęty wskaźnik ChZT w ściekach odprowadzanych do wód na 150 mg O₂/l (125 mg O₂/l) wg Rozporządzenia Ministra Środowiska jest wyższy od obliczonych, bezpiecznych wartości ChZT na podstawie badań toksykologicznych.

Z porównania bezpiecznych ładunków ChZT wyznaczanych dla ścieków metodą Załęskiej – Radziwiłł i US EPA wynika, że dla trzech rodzajów ścieków – rafineryjnych, rafineryjnych oczyszczonych i miejskich surowych uzyskano niższe wartości metodą Załęskiej – Radziwiłł, aniżeli wg US EPA, natomiast wyższe dla ścieków petrochemicznych i farmaceutycznych.

5. Podsumowanie i dyskusja wyników badań.

Ścieki miejskie i przemysłowe oddziałują na jakość wód powierzchniowych i biocenozy zasiedlające zbiorniki wodne. Stąd też w piśmiennictwie, w ostatnim dziesięcioleciu pojawiły się prace opisujące zależności pomiędzy wynikami badań toksykologicznych a składem fizyczno-chemicznym ścieków odprowadzanych do odbiorników. W wielu artykułach znajdują się także informacje dotyczące porównania wrażliwości bioindykatorów stosowanych w testach na działanie składników ścieków.

W niniejszej pracy podjęto się oceny pod względem toksykologicznym ścieków miejskich i wybranych ścieków przemysłowych przy zastosowaniu baterii testów, uwzględniającej bakterie luminescencyjne, glony, skorupiaki i ryby. Podkreślić należy, że Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r dotyczące warunków odprowadzania ścieków do wód i do ziemi wprowadza wyłącznie test na rybach w odniesieniu do ścieków. Jak wykazano w badaniach test ten nie jest wystarczający do oszacowania toksyczności ścieków. Ryby *Lebistes reticulatus* okazały

się na ogół najmniej wrażliwe na działanie ścieków spośród zastosowanych bioindykatorów. Bardziej czułymi organizmami w stosunku do większości badanych ścieków były bakterie *Vibrio fischeri*, glony i skorupiaki. Na przykład wartości LC(EC)50-t ścieków rafineryjnych dla ryb wynosiły >100%, a dla *V. fischeri* – w zakresie 0.39 – 5.93%, dla *Daphnia magna* 1.3 – 2.5% i dla glonów 1.28 – 2.9%. Podkreślić także należy, że wartości LC(EC)50-t dla ryb były na ogół wyższe aniżeli dla innych bioindykatorów, na przykład w badaniach ścieków z produkcji erytromycyny wartości LC(EC)50-t dla ryb były w zakresie 2 – 3.7%, a dla *Daphnia magna* 0.027 – 0.052% i *Vibrio fischeri* – 0.07 do 0.28%.

Już w latach 80 – tych US EPA zaproponowała stosowanie przynajmniej trzech organizmów testowych do oceny toksyczności ścieków – obok ryb *Brachydanio rerio*, także glonów *Selenastrum capricornutum* i skorupiaków *Ceriodaphnia dubia*. Rozwój metod testowych czułych, prostych i tanich typu Microtox – Lumistox z bakteriami luminescencyjnymi *Vibrio fisheri* oraz typu Toxkit ze skorupiakami i wrotkami zwiększył możliwości bardziej obiektywnej oceny szkodliwości ścieków w stosunku do biocenoz wodnych. Zaczęto porównywać uzyskiwane rezultaty badań z udziałem nowych bioindykatorów, a ogólnym wnioskiem było stwierdzenie, że „bateria testów” jest bardziej przydatna do kontroli toksyczności aniżeli pojedyncze testy.

Pascoe i wsp. [101] przeprowadzili badania porównawcze 4 substancji chemicznych (miedzi, lindanu, atrazyny i 3,4 – dichloroaniliny) w 5 laboratoriach europejskich. W testach konwencjonalnych ostrych i chronicznych na pojedynczych bioindykatorach zastosowano *Scenedesmus subpicatus* i *Chlamydomonas reinhardi* (kryterium – fotosynteza), *Tetrahymena thermophila* (inhibicja wzrostu), *Brachionus calyciflorus* (śmiertelność, ruchliwość, aktywność pokarmowa, wzrost, reprodukcja), *Chironomus riparus* (śmiertelność, wzrost, składanie jaj, cykle życiowe). Jako drugi etap badań wykonano testy oparte o fizjologię, biochemiczne procesy i patologiczne objawy z użyciem bezkręgowców a jako trzeci – testy wielogatunkowe z uwzględnieniem interakcji pomiędzy 2 gatunkami (oceniano drapieżnictwo i konkurencję). Uzyskane wyniki badań wykazały, że w przypadku miedzi, atrazyny i lindanu zarówno testy laboratoryjne jak i symulacyjne naśladujące warunki naturalne pozwoliły na uzyskanie danych zbliżonych, co pozwala sądzić, że dla oceny szkodliwości tych substancji wystarczają badania laboratoryjne, bez konieczności wprowadzania kosztownych doświadczeń polowych. Natomiast, w przypadku 3,4 –

dichloroaniliny stwierdzono, że stężenia szkodliwe tego związku były 16-krotnie niższe w doświadczeniach polowych aniżeli w warunkach laboratoryjnych, co wskazuje na konieczność stosowania współczynników bezpieczeństwa przy posługiwaniu się danymi z testów laboratoryjnych.

Nyström i wsp. [102] zwrócili uwagę na zjawisko adaptacji organizmów w czasie długoterminowego działania toksykantów w układach modelowych ekosystemów. Autorzy przeprowadzili badania nad wpływem herbicydu z grupy triazyn (Irgarol 1051) na fitoplankton i makrofitę w jeziorze Genewskim. Próbki zbiorowisk organizmów pobrano z jeziora w 4 punktach zróżnicowanych pod względem możliwości zanieczyszczenia wody badanym herbicydem. Stwierdzono wyższą tolerancję na działanie herbicydu u roślin poddanych długotrwałej ekspozycji. Okamura i wsp. [103] także testowali Irgarol 1051, ale w badaniach wykorzystywali standaryzowane bioindykatory z zestawów Toxkit: *Selenastrum capricornutum*, nasiona *Lactuca sativa* oraz bakterie świecące *Vibrio fischeri* (Microtox). Autorzy stwierdzili wysoką toksyczność herbicydu dla glonów i wyższych roślin oraz wysoką szkodliwość produktu degradacji Irgarolu 1051, pojawiającego się w wodzie pod wpływem światła. Giddings i wsp. [104] podjęli badania nad wpływem rodzaju wody użytej do testów i światła na szkodliwość 1-tert-butylo-3,5-dimetylo-2,4,5-trinitrobenzenu (ksylenu piżmowego) na skorupiaka *D. magna*. Związek ten jest stosowany w detergentach i kosmetykach i innych wyrobach handlowych, a produkty jego transformacji w środowisku nie są dokładnie znane. Stężenie w rzece Elbie określono na 0.002 – 0.009 µg/l, w ściekach – 0.034 µg/l. Toksyczność ksylenu piżmowego badano w wodzie twardej (laboratoryjnej) i w miękkiej (naturalnej). Zastosowano ciągle oświetlenie i ciemność. Wartości EC₅₀ - 48 h dla *D. magna* były w zakresie 370 – 510 µg/l niezależnie od rodzaju wody i warunków oświetlenia.

Latif i Zach [105] przebadali 12 rodzajów ścieków podczas ich mechaniczno – biologicznego oczyszczania wykorzystując testy ostre z *D. magna* i *V. fischeri*, chroniczne z *S. capricornutum* i *Lepidium sativum* oraz dwa mikrobiotesty - Daphtoxkit F i Algaltokkit F. Wykazano, że test Daphtoxkit F i Algaltokkit F okazały się czułe podobnie jak test konwencjonalny z *D. magna* i *S. capricornutum*. Podobne wnioski przedstawili Vaajasaari i wsp. [106] w pracy dotyczącej szkodliwości ścieków metalurgicznych, odcieków z popiołów energetycznych, ścieków z produkcji papieru po ich wylugowaniu według metodyk CEN i DIN. Stwierdzono, że najbardziej czułym

testem był test z glonami i Microtox; z uwagi na uzyskiwaną niewielką objętość próbki eluatu uznano baterię mikrobiotestów jako odpowiednią do oznaczeń toksyczności badanych ścieków. Isidori [107] wykazał, że bateria mikrobiotestów – Rotoxkit F, Rotoxkit M, Thamnotoxkit F, Daphtoxkit F, Artoxkit F umożliwia powtarzalność wyników badań toksyczności ścieków garbarskich. Czułość testów oraz niskie koszty kwalifikują je do rutynowej kontroli ścieków.

Przydatność baterii mikrobiotestów do badań toksyczności ścieków i odcieków wykazali także m. in. Mała i wsp. [108], Joutli i wsp. [109] i Kahru i wsp. [29].

Chiu – Yang Chen i wsp.[60] zalecają test na *V. fischeri* (Microtox) do stałej kontroli ładunku ścieków przemysłowych odprowadzanego do oczyszczalni zbiorczej ścieków miejskich. Natomiast Liu i wsp. [110] uznali, że z uwagi na zróżnicowaną wrażliwość *D. magna* i *V. fischeri* na szkodliwość ścieków przemysłowych – galwanizerskich, z produkcji akrylonitrylu, papierniczych i garbiarskich należy stosować baterię mikrobiotestów. Ward i wsp. [111] wykazali także, że test Microtox był mniej czuły aniżeli testy na *C. dubia* i *S. capricornutum* na zanieczyszczenia w odciekach z wysypisk. Autorzy stwierdzili, że bateria testów jest bardziej reprezentatywna w ocenie toksyczności mieszanin związków chemicznych, aniżeli testy pojedyncze.

Toksyczność i biodegradację 8 głównych składników fenolowych w ściekach z przemysłu olejowego (z produkcji oleju łupkowego) badano za pomocą baterii testów [112]. Wzięto pod uwagę fenol (F), p-krezol (p-K), 2,4-dimetylofenol (2,4 DMF), 2,3-dimetylofenol (2,3 DMF), 2,5-dimetylofenol (2,5 DMF) oraz rezorcinol (R), 5-metylorezorcinol (5 MR) i 2,5-dimetylorezorcinol (2,5 DMR).

Fenol, 2,4 DMF, 2,3 DMF i 5 MR sklasyfikowano jako toksyczne ponieważ najniższe stężenie LC (EC)₅₀ w baterii było 1 – 10 mg/l; p-K, 3,4 DMF, R i 2,5 DMR uznano za bardziej toksyczne LC (EC)₅₀ ≤ 1 mg/l. Najbardziej wrażliwymi organizmami na działanie tych związków były skorupiaki i/lub *V. fischeri*. Składniki badane w mieszaninie wykazywały działanie synergistyczne (addytywne). Biodegradacja p-K, R i 5 MR była szybka i spowodowała spadek toksyczności. Dimetylofenole były wolniej rozkładane, a najbardziej oporny na rozkład i toksyczny był 2,5 DMR (LC₅₀ dla skorupiaków 1 – 5 mg/l). Chol i Meier [113] porównali wyniki badań toksyczności ścieków galwanizerskich, uzyskane w teście Microtox z

konwencjonalnymi testami z *D. magna*, *C. dubia* i *P. promela*. Zachodziła korelacja pomiędzy wynikami testu Microtox i testu z rybami. Autorzy wykazali, że ich obserwacje są zgodne z badaniami innych autorów przeprowadzanych na zanieczyszczeniach nieorganicznych i zalecili test Microtox z *V. fischeri* do badań tego typu ścieków.

Poszukiwanie nowych metod testowych do badań ścieków, porównywalnych z czułymi, szybkimi testami, na przykład z testem Microtox było celem prac Scheersa i wsp. [114]. Autorzy zastosowali w badaniach hodowane komórki ciernika. Dane uzyskane z wcześniejszych eksperymentów, a także w badaniach 45 pestycydów potwierdziły zgodność efektów toksycznych 50 różnych związków chemicznych na komórkach i w konwencjonalnych testach śmiertelności ryb. Czułość hodowanych komórek ryb znacznie wzrastała poprzez dodanie dodecylosiarczanu sodu (DDS) i butioninosulfoksininy (BSK) – inhibitora syntezy glutationu. Zwiększona czułość komórek potraktowanych DDS powodowała niekiedy fałszywe wyniki pozytywne toksyczności wody powierzchniowej w porównaniu do rezultatów uzyskanych w teście Microtox. Autorzy zastosowali w badaniach komórki ryb z dodatkiem BSK i bez tego związku oraz 11 rodzajów ścieków (51 próbek) i 6 różnych związków chemicznych a wyniki porównali z testem Microtox. Stwierdzono, że hodowane komórki ciernika w obecności BSK pozwalają na wykrycie toksyczności z czułością zbliżoną do metody Microtox. Jako zalety metody wyróżnili brak konieczności zateżania i frakcjonowania próbek oraz łatwość wykonania testu.

Dane z piśmiennictwa wskazują na dyskusje metodyczne dotyczące wyboru kryteriów działania toksykantów na przykład Danilov i Ekelund [115] wykazali, że do badań szkodliwości ścieków celulozowych zawierających m. in. Cu i Zn nie są przydatne wiciowe *Euglena gracilis*, szczególnie w zakresie obserwacji takich efektów jak zmiany kształtu komórek i ruchliwość.

W obrębie Unii Europejskiej marketing nowo tworzonymi produktami regulowany jest przez dyrektywę 92/32/EEC, dotyczącą klasyfikacji, opakowania i oznakowania substancji niebezpiecznych. Oznacza to, że producent, dystrybutor i importer tych substancji musi informować o ryzyku ich stosowania dla człowieka i środowiska. W zakresie ekotoksyczności minimalna zawartość danych dotyczy ostrej toksyczności w stosunku do glonów, skorupiaków i ryb (poziom1). Jeśli ilość substancji na rynku osiąga 10 ton na rok wytwórca powinien wykonać dodatkowe badania

toksyczności chronicznej dla skorupiaków i ryb oraz oceny bioakumulacji (poziom 2). Obecnie projektuje się rozszerzenie zakresu badań ekotoksykologicznych dodatkowymi testami do wprowadzenia ich na poziomie 1 i 2, po interkalibracji międzylaboratoryjnej i określeniu precyzji oraz korelacji uzyskiwanych wyników.

Dyskusyjnym problemem w ekotoksykologii jest możliwość stymulacji rozwoju glonów przez składniki ścieków. Z punktu widzenia procesu samooczyszczania wód jest to zjawisko niekorzystne, ponieważ prowadzi do zwiększenia ładunku związków organicznych w odbiorniku, w postaci martwej biomasy glonów, dostającej się do osadów dennych po okresie „zakwitu”.

Lewis i wsp. [116] przeprowadzili badania toksykologiczne i chemiczne 10 rodzajów ścieków oczyszczonych i odprowadzanych w obszarach wybrzeża północnozachodniej części stanu Floryda, USA. W badaniach użyto zielenice *S. capricornutum*, bezkręgowce *D. magna*, ryby *P. promelas*, a także gatunki typowe dla estuariów – skorupiak *Mysidopsis bahia*, glony *Dunaliella tertiolecta* i ryby *Cyprinodon variegatus*. Fitotoksyczność oceniano na podstawie testów z makrofitami – *Echinochloa crusgalli*, *Sesbania macrocaopa* i *Spartina alterniflora*. Autorzy zastosowali także szybkie testy Toxkit – z wrotkami *Brachionus calyciflorus*, skorupiakami – *Thamnocephalus platyurus* oraz test z bakteriami luminescencyjnymi *V. fischeri*. Badane ścieki zawierały m. in. pestycydy, WWA, PCB, PAH, metale, chlor pozostały i związki biogenne; oznaczano także BZT₅. Wyniki testów wskazały, że bezkręgowce (testy konwencjonalne) i glony były najbardziej wrażliwymi organizmami na działanie ścieków. W przypadku bezkręgowców obserwowano wpływ na przeżywalność, wagę ciała i reprodukcję, a glonów – głównie na stymulację wzrostu biomasy. Mniejszy efekt szkodliwości ścieków stwierdzono u organizmów w testach Toxkit, Microtox oraz na makrofitach.

Badania przeprowadzone przez autorów wskazują na potrzebę stosowania glonów jako bioindykatorów ścieków oczyszczonych, ponieważ efektem występowania w ściekach związków biogenych azotu i fosforu odpowiednio: 0.6 – 25 mg N_{og}/l i 0.1 – 0.9 mg P_{og}/l są „zakwity” glonów zarówno w wodzie jak i w peryfitonie i bentosie. Wtórne zanieczyszczenie wód biomasą glonów jak i produkcja przez te organizmy toksyn stwarza poważne zagrożenie dla środowiska wodnego. Uznaje się za niebezpieczny efekt stymulacji rozwoju glonów (SC) 10 – 20%. Powyższe efekty zaobserwowano już przy < 6 – 35% stężenia ścieków.

Hall i wsp. [117] scharakteryzowali oddziaływanie oczyszczonych ścieków z bielenia pulpy papierowej na produktywność glonów w wodzie eksperymentalnych kanałów długości 110 m. Do wody dodawano 1.3 – 5.1% ścieków w okresie 9 – 10 miesięcy. Jednym ze wskaźników były glony peryfitonowe. Okazało się, że ścieki zawierające od 1.2 – 4.3 mg N_{NH_4}/l , 5.7 – 8.6 mg N_{NO_2} i N_{NO_3}/l i 0.2 – 0.6 mg P_{PO_4}/l , BZT_{sr} - 35 – 44 mg O_2/l wpływały na wzrost biomasy glonów i zawartość chlorofilu a w porównaniu do próbek kontrolnych.

Stymulujący efekt dodatku 25% ścieków z produkcji lodów do wody na wzrost glonów *Chlorella vulgaris* stwierdzili także Wui i wsp. [118]. Pozytywny wpływ odcieków < 3% z wysypisk na rozwój glonów wykazali Ward i wsp. [111].

W niniejszej pracy zaobserwowano zwiększenie liczebności glonów w próbkach ścieków miejskich już w stężeniach 6.2% (surowe) i 17.4% (oczyszczone). Zawartość azotu ogólnego w ściekach surowych wahała się od 5.6 do około 40 mg N_{og}/l , a fosforu sięgała około 3 mg P_{PO_4}/l .

Od kilku lat do badań szkodliwości ścieków rozpoczęto stosować testy genotoksyczności, głównie test Ames, Umu – test, Mutatox i SOS – Chromotest. Yoshiro Ono i wsp. [119] wykazali, że ścieki bytowo – gospodarcze charakteryzuje szeroki poziom genotoksyczności ocenianej na podstawie testu Umu. Autorzy stwierdzili, że ozonowanie ścieków dawką 1 mg O_3/mg C znosi efekt toksyczności. Joutti i wsp. [108] zaobserwowali, że 12 spośród 19 próbek ścieków okazało się genotoksyczne testem SOS – Chromotest; wyniki uzyskane testem Mutatox były kontrowersyjne i nie nadawały się do interpretacji. Stwierdzono także genotoksyczność hydrofobowych składników organicznych w ściekach związanych z zawiesinami [58]. Gilli i Meineiri [57] wykryli genotoksyczność ścieków testami Ames i Mutatox w ściekach zatężonych zarówno surowych jak i oczyszczonych – efekty te są widoczne jeśli udział ścieków przemysłowych w ściekach miejskich jest wyższy od 30%, na przykład 65%.

Maagd i Tonkes [120], w ramach rozwoju metod holenderskich do oceny ryzyka środowiska wywołanego ściekami przeprowadzili testy genotoksyczności ścieków. Metodyczna praca autorów dotyczyła problemu selekcji testów, procedur zatężania, filtracji, ekstrakcji i cytotoksyczności. Zastosowano test Ames, SOS Chromotest, UMU C, Mutatox i inne, biorąc pod uwagę nie tylko ich czułość ale i koszty. We

wnioskach autorzy zalecili prowadzenie przynajmniej 1 testu genotoksyczności z zastosowaniem szeregu rozcieńczeń aby uniknąć cytotoksyczności, użycie S9 powinno być ilościowe, a zateżanie i filtracja prowadzone z wielką ostrożnością.

W niniejszej pracy zastosowano test genotoksyczności SOS – Chromotest z mutantami bakterii *Escherichia coli*. Ścieków nie zateżano, zgodnie z wytycznymi ISO i analizą tej problematyki podaną przez Łebkowską i Załęską – Radziwił [23]. Nie wykryto genotoksycznych składników w ściekach, ani związków promutagennych.

W badaniach ekotoksykologicznych ścieków poszukuje się zależności pomiędzy efektami biologicznymi a składnikami chemicznymi stanowiącymi zanieczyszczenia. Testy toksyczności służą także do oceny wydajności procesów oczyszczania ścieków metodami fizyczno – chemicznymi i biologicznymi.

Pomimo, że bateria testów obejmuje stosowanie różnych bioindykatorów pomiędzy danymi z badań toksykologicznych może zachodzić istotna korelacja. Fochtman i wsp. [121] analizując szkodliwość wybranych pestycydów stwierdził wysokie współczynniki korelacji pomiędzy testami na *D. magna* i *T. platyurus* oraz rybami.

Analiza korelacji pomiędzy wynikami testów toksyczności wykazała, że zachodziła ona dla ścieków petrochemicznych, rafineryjnych, z produkcji butadienu i spożywczych po neutralizacji. Niższe wartości współczynników korelacji uzyskano dla ścieków miejskich, farmaceutycznych i z produkcji erytromycyny [zał. 3].

Stwierdzono, że w przypadku wszystkich rodzajów ścieków zachodziła korelacja pomiędzy ChZT i BZT₅, a dla ścieków miejskich także pomiędzy ChZT i zawartością fosforanów. Podkreślić także należy występowanie istotnej zależności pomiędzy tymi wskaźnikami a zawartością azotu amonowego w ściekach rafineryjnych i produkcji butadienu.

Rozpatrując korelację pomiędzy analizami chemicznymi a wartościami LC (EC) 50-t lub TU należy stwierdzić, że wysokie współczynniki korelacji (>0.9) uzyskano pomiędzy ChZT a wynikami testów z użyciem:

- dafni – na ściekach rafineryjnych i rafineryjnych oczyszczonych,
- *V. fischeri* – na ściekach rafineryjnych.

Istotną korelację otrzymano także pomiędzy:

- BZT₅ a wynikami testu na rybach w ściekach farmaceutycznych,

- BZT₅, N_{og}, P_{PO4} a testami na glonach w ściekach miejskich surowych i oczyszczonych,
- zawartością związków rozpuszczonych a testami na *T. platyurus* na ściekach z produkcji erytromycyny.

Wielu autorów wykazało korelacje pomiędzy danymi toksykologicznymi a wskaźnikami zanieczyszczeń w ściekach jak ChZT, BZT₅ czy N_{og} [44, 60, 105, 122]. Latif i Zach [105] zaobserwowali korelacje pomiędzy toksycznością ścieków miejskich a zawartością amoniaku, przewodnictwa, ChZT, OWO i BZT₅. Fakty te potwierdzają konieczność stosowania baterii testów.

W niektórych jednak przypadkach wyniki badań toksyczności nie zależą od zmian w zawartości węgla organicznego, na przykład w procesach pogłębionego utleniania, w których powstają różne metabolity [123].

Chiu – Young Chen i wsp. [60] wykazali, że ścieki przemysłowe z 35 zakładów w Chinach – galwanizerni, włókienniczych i produkujących żywność wykazywały toksyczność sięgającą 20 TU₅₀ proporcjonalnie do stężenia związków organicznych wyrażonego w ChZT. Liu i wsp. [110] stwierdzili, że spośród 6 typów ścieków przemysłowych z różnych gałęzi produkcji najbardziej toksyczne były ścieki z galwanizerni – EC₅₀ ~2.9%, produkcji akrylonitrylu EC₅₀ 13.4 – 28.4% i z produkcji papieru EC₅₀ 33.8 – 82.8% odpowiednio do zawartości cyjanków, metali oraz innych szkodliwych substancji w mieszaninach. Ward i wsp. [111] znaleźli korelację pomiędzy toksycznością odcieków z wysypisk a zawartością azotu ogólnego. Manusadzianas i wsp. [122] wykazali, że pomiędzy wynikami toksyczności z baterii testów a zawartością azotu ogólnego w ściekach miejskich zachodzi wysoka korelacja. Podobnie w niniejszej pracy stwierdzono korelację pomiędzy stężeniem N_{og} a wynikami testu na glonach. Mała i wsp. [108] wykazali, że zestalone składniki ścieków cementem, gipsem, popiołami ulegają wymywaniu; w odciekach wykryto znaczne ilości metali ciężkich w tym cynku, niklu i chromu, które były toksyczne dla wybranych bioindykatorów (TU = <1 do 1.6). Lapa i wsp. [43] natomiast uznali, że zeszklenie związków toksycznych obniża ryzyko dla środowiska. Zależności toksyczności od zawartości metali ciężkich, podobne jak Mała i wsp. stwierdzili Joutti i wsp. [109], jakkolwiek badane przez autorów próbki były znacznie zróżnicowane jeśli chodzi o pochodzenie ścieków, a badano w nich wyłącznie zawartość metali.

W wielu pracach zwraca się uwagę, że oczyszczanie biologiczne ścieków znacznie obniża poziom toksyczności. Podczyszczanie fizyczne w wielu przypadkach także eliminuje wysoki poziom toksyczności.

W niniejszej pracy wykazano, że 5-dniowy proces biodegradacji wszystkich rodzajów ścieków (wykonany do obliczenia indeksu PEEP) obniżał ich toksyczność. Wyjątek stanowiły ścieki petrochemiczne i rafineryjne oczyszczone, które były bardziej szkodliwe dla *Daphnia magna* aniżeli surowe oraz ścieki z produkcji erytromycyny i ścieki miejskie – dla *Scenedesmus quadricauda*.

Kuo [124] wykazał, że ozonowanie fotolityczne 2 rodzajów ścieków przemysłowych (UV/O₃) z zawartością pestycydów i barwników zmniejszało ChZT odpowiednio o 6.2% i 18%, OWO – 2.4% i 9.5% a także toksyczność – redukcja EC₅₀ >50%, zwiększając podatność na biodegradację. Ono i wsp. [119] zaobserwowali, że 1 mg O₃/mg C w zastosowaniu do ścieków bytowych obniżał barwę, zawartość substancji refrakcyjnych i potencjał genotoksyczności. Natomiast Thomsen i Kilen [125] badając wpływ utleniania pod ciśnieniem w wysokiej temperaturze chinoliny wykryli, że produkty pośrednie procesu są toksyczne dla bakterii nitryfikacyjnych – *Nitrosomonas*, ale nie wywierają wpływu na *Nitrobacter*. Autorzy stwierdzili, że proces ten ułatwiał biodegradację ścieków.

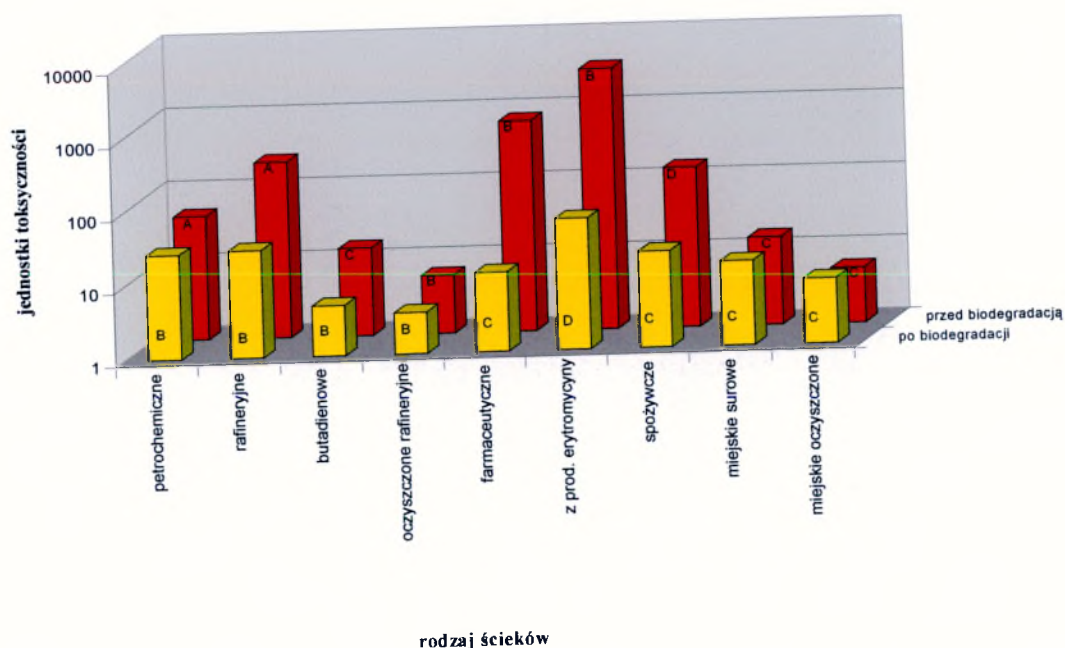
Kahru i wsp. [29] zaobserwowali, że toksyczność ścieków z przemysłu olejów łupkowych wywołana jest związkami fenolowymi. Autorzy przeprowadzili badania chemiczne i toksykologiczne nie tylko ścieków ale i wód rzecznych – odbiorników tych ścieków na tle szkodliwości syntetycznych analogów fenolu. Ren [126] określił mechanizm toksycznego działania fenoli, m. in. na pierwotniaki i uzależnił efekt toksyczny od interakcji pomiędzy hydrofobowością i elektrofilnością tych związków.

W ostatnim dziesięcioleciu wiele prac poświęcono badaniom szkodliwości ścieków powstających przy produkcji papieru. Ahtiainen i wsp. [44] zaobserwowali korelację pomiędzy wynikami testów ekotoksykologicznych a wartościami BZT, ChZT i OWO, a jej brak z zawartością zadsorbowanego chloru organicznego (AOX). Na toksyczność ścieków papierniczych rzutuje wysoka zawartość żywic, kwasów tłuszczowych, fenoli i chlorofenoli [41, 45].

W niniejszej pracy stwierdzono, że najwyższe wartości ChZT osiągały ścieki z produkcji erytromycyny (~ 30 000 mg O₂/l), z przemysłu spożywczego (do 4000 mg

O₂/l) i ścieki rafineryjne (około 3700 mg O₂/l) oraz farmaceutyczne (2000 mgO₂/l). Wartości klas toksyczności były najwyższe dla w/w ścieków przemysłowych (III – IV klasy), poza ściekami z przemysłu spożywczego (I – III klasa). Dodatkowo w ściekach rafineryjnych wykrywano do 2000 mg/l węglowodorów ropopochodnych.

Najwięcej jednostek toksyczności stwierdzono w ściekach z produkcji erytromycyny – 3704 TU_a (test na *Daphnia magna*), farmaceutycznych – 769 TU_a (test na *Daphnia magna*) oraz rafineryjnych 256 TU_a (test Lumistox). Najniższe wartości TU_a dla tych ścieków wynosiły odpowiednio 26.9 TU_a (test na rybach), <1.2 (test Lumistox) oraz 0 (test SOS Chromotest). Zakres wartości TU_a dla ścieków petrochemicznych zawierał się od 2.4 (test glonowy) – 49.3 (test Lumistox), z działu butadienu od 3.8 (test na *Thamnocephalus platyurus*) do 256 (test Lumistox), a rafineryjnych oczyszczonych od 0 do 6.3 (test na *Daphnia magna*). Wartości TU_a w ściekach spożywczych po neutralizacji wynosiły od 4.5 (test na *Lebistes reticulatus*) do 20 (test glonowy), w ściekach miejskich od 0 do 16.1 (test glonowy), a w ściekach miejskich oczyszczonych od 0 do 5.7 (test glonowy) (wykres 6).

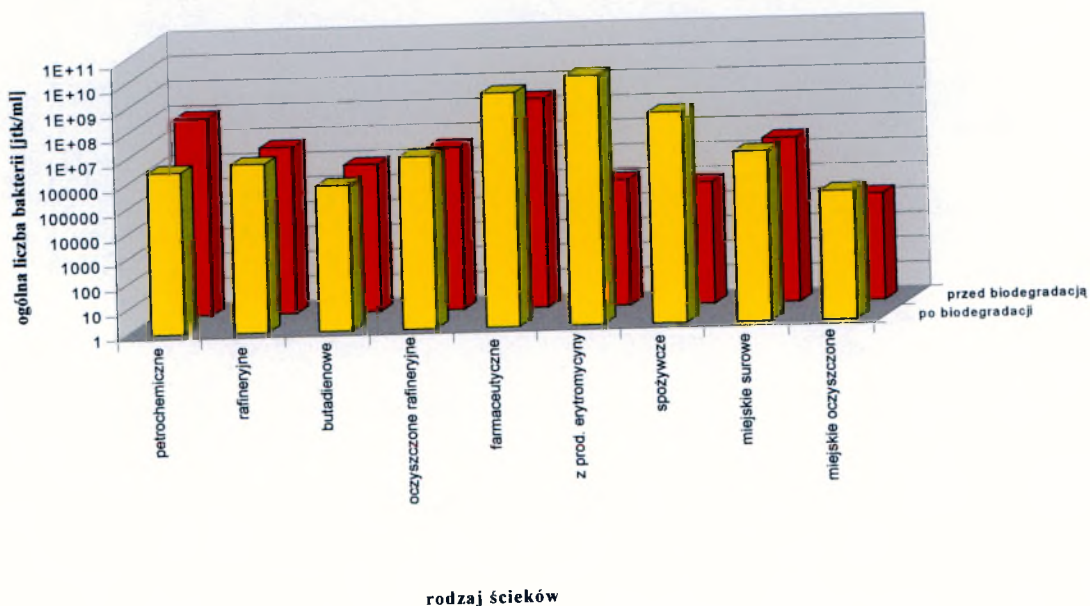


WYKRES 6. Porównanie maksymalnych wartości jednostek toksyczności (TU) dla próbek ścieków przed i – po procesie biodegradacji wyznaczonych dla następujących bioindykatorów: A – *Vibrio fischeri*, B – *Daphnia magna*, C – *Scenedesmus quadricauda*, D – *Thamnocephalus platyurus*.

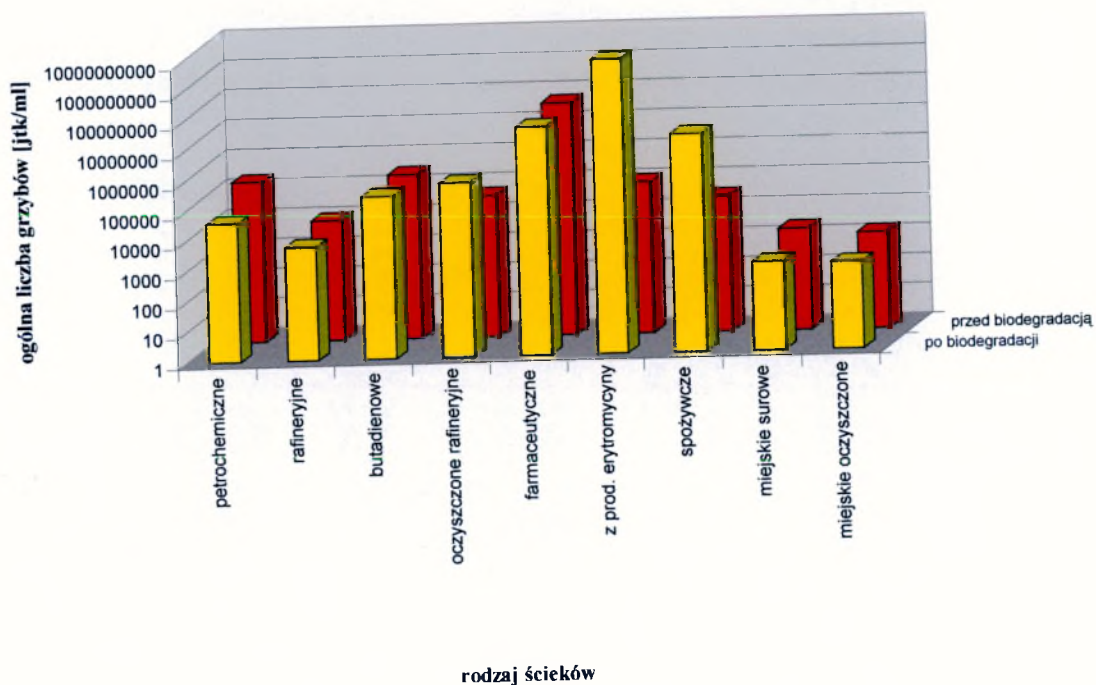
Dane powyższe wskazują, że bezwzględne wartości ChZT nie informują o toksyczności ścieków, na przykład w ściekach farmaceutycznych o ChZT około 2000 mg O₂/l maksymalna wartość TU_a wynosiła 769, a w ściekach spożywczych o ChZT około 4000 mg O₂/l wartość TU_a była niższa – 20 TU_a. Jednocześnie, wyniki uzyskane w pracy potwierdzają konieczność stosowania testów ze względu na szeroki zakres uzyskiwanych wartości TU_a dla bioindykatorów, choć wyraźnie najwyższą wrażliwością charakteryzują się skorupiaki – *Daphnia magna* i bakterie świecące *Vibrio fischeri*.

Podkreślić należy, że proces 5 dniowej biodegradacji powodował spadek toksyczności, z wyjątkiem ścieków petrochemicznych i z produkcji erytromycyny. Na uwagę zasługuje fakt dość efektywnego rozkładu węglowodorów alifatycznych w procesie biorozkładu ścieków petrochemiczno – rafineryjnych. Wyniki badań testowych wskazały, że choć następuje spadek toksyczności ogólnej ścieków po biodegradacji, ścieki rafineryjne oczyszczone i petrochemiczne pozostają szkodliwe dla *D. magna*. Fakt ten potwierdza czułość tych skorupiaków na działanie wielu zanieczyszczeń, w tym na metabolity pośrednie biodegradacji związków ropopochodnych.

Wyniki badań toksykologicznych potwierdziły oznaczenia liczebności mikroorganizmów (wykres 7, 8). W ściekach petrochemicznych i oczyszczonych rafineryjnych następował w procesie biodegradacji spadek ilości lub nie zaobserwowano wyraźnych zmian liczebności drobnoustrojów. Zjawisku temu towarzyszył niewielki stopień eliminacji zanieczyszczeń jako ChZT w okresie 5 – dniowego procesu biorozkładu. Podobne zależności wystąpiły w ściekach farmaceutycznych, w których stwierdzono jednak znaczną redukcję BZT₅. W ściekach rafineryjnych i z oddziału butadienu oraz produkcji erytromycyny przyrost ilości mikroorganizmów był znaczny a także efektywnie zachodziło usuwanie zanieczyszczeń w procesie biodegradacji.



WYKRES 7. Porównanie zawartości ogólnej liczby bakterii dla próbek ścieków przed i – po procesie biodegradacji.



WYKRES 8. Porównanie zawartości ogólnej liczby grzybów dla próbek ścieków przed i – po procesie biodegradacji.

Porównując poziom ryzyka wyznaczony indeksem WRISW i klasy toksyczności można stwierdzić, że w przypadku wysokiego ryzyka klasy toksyczności zawierają się pomiędzy III i IV. W przypadku poziomu średniego – I – III. Nie zawsze jednak występuje zgodność tej oceny, na przykład ścieki z oddziału butadienu charakteryzował pomijalny poziom ryzyka, a klasa toksyczności była pomiędzy II i III. Wynikało to z faktu, że ilość ścieków z produkcji butadienu jest niewielka, stąd stopień rozcieńczenia wodą odbiornika jest znaczny, co obniża szkodliwość ścieków. Indeks PEEP, wyznaczony na podstawie badań toksyczności i przepływu ścieków także wykazał, że najbardziej toksyczne okazały się ścieki petrochemiczne, rafineryjne i oczyszczone z zakładów rafineryjnych.

Badania nad toksycznością ścieków nie tylko informują o bezpośredniej ich szkodliwości dla bioindykatorów, ale także służą do prognozowania ich wpływu na biocenozę zasiedlające wody odbiorników.

Ścieki z przeróbki celulozy wywierają znaczny wpływ na wody i osady dennie odbiornika [117]. Wong i wsp. [127] wykazali, że ścieki te powodują znaczne efekty biochemiczne i genotoksyczne w zbiornikach wodnych poniżej zrzutu.

Badania nad wpływem składników ścieków tekstylnych na bioróżnorodność rzeki Brzeczek wykazały, że poniżej zrzutu oczyszczonych biologicznie ścieków znacznie obniżała się liczebność pospolitych gatunków roślin [128]. Stwierdzono, że pomimo oczyszczenia ścieki zawierały metale ciężkie, kwasy organiczne i nieorganiczne, amoniak. Przeciwnie Insidori [107] wykazał, że ścieki z garbarni po oczyszczeniu biologicznym są mniej toksyczne aniżeli surowe. Gagne i wsp. [129] przeprowadzili badania nad wpływem oczyszczonych wstępnie ścieków miejskich (na drodze - koagulacji) na dwa gatunki małży słodkowodnych *Elliptio complanata* i *Dreissena polymorpha* eksponowane 62 dni w wodzie odbiornika powyżej i poniżej zrzutu ścieków. Okazało się, że nawet w odległości 5 km poniżej zrzutu małże akumulowały metale – Cu, Hg, Sb, Se i Zn. Zaobserwowano uszkodzenia DNA i obniżenie aktywności enzymów i inne negatywne efekty działania ścieków. Obecność mieszanin metali w wodzie czy w ściekach skutkuje sumaryczną toksycznością w stosunku do bezkręgowców i ryb [130], a ich działanie silnie zależy od odczynu wody i ścieków [131] oraz od twardości wody [132]. Ho i wsp. [133] przedstawili wyniki badań toksyczności metali na *V. fischeri*, *Mysidopsis bahia* i *Ampelisca abdita* w zależności od pH.

Badania Kszosa i wsp. [134] wykazały ważność badań testowych w ustalaniu i modyfikowaniu standardów jakości wód powierzchniowych. Autorzy stwierdzili, że nikiel jest bardziej szkodliwy aniżeli sugeruje to EPA w kryteriach jakości wody dla rzeki Bear Creek na km –12.4; na przykład przy twardości wody 535 mg/l CaCO₃, kryterium EPA wynosiło 652 µg/l a zaobserwowany w badaniach efekt toksyczny był 8.6 µg/l, w odniesieniu do 20% stężenia ścieków w wodzie.

Campolo i wsp. [135] zajmowali się modelowaniem jakości wody w rzece Arno. Zastosowali równanie uwzględniające zmiany przepływu wody, punktowe natlenienie wody w punktach krytycznych i dynamiczne zmiany ładunku ścieków. Wykazali, że niezbędne jest natlenianie lokalne wody, aby zawartość tlenu rozpuszczonego nie obniżyła się poniżej stężenia bezpiecznego. Jakość wody zależy od transportu zanieczyszczeń, mieszania i reakcji organizmów na zmiany w wodzie szczególnie przy niewielkich przepływach. Dopasowywanie ładunku ścieków nie jest praktyczne w zarządzaniu jakością wody z uwagi na ostre ograniczenia narzucone zakładom przemysłowym w odniesieniu do stężeń zanieczyszczeń.

Mittal i Ratra [136] badając toksyczny wpływ metali ciężkich na proces BZT stwierdzili, że w obecności glinu i cynku, podobnie jak niklu, ołowiu i rtęci BZT znacznie wzrasta. Glin i cynk charakteryzują największe potencjały oksydacyjne (1.66 V i 0.763 V) stąd, są łatwo utleniane, zużywając tlen z próbki ścieków.

Gagné i wsp. [137] na podstawie badań małży *Elliptio complanata* w wodzie St. Lawrence River, Kanada wykazali, że ścieki miejskie i wody drenażowe z terenów rolniczych wnoszą znaczne ilości substancji estrogenowych do wody rzeki. Składniki te odgrywają ważną rolę w różnicowaniu płci, rozwoju gonad a także oocydów. Obecność estrogenów indukuje syntezę niteliny – wysokoenergetycznego białka glikopolifosforanowego wykorzystywanego przez komórki jajowe, które normalnie jest wytwarzane w okresie reprodukcji. Autorzy stwierdzili korelację pomiędzy poziomem niteliny a liczbą bakterii *coli* w wodzie i zawartością pestycydów. Powoduje to feminizację małży, co prowadzi do zniszczenia jej populacji. Podobne badania przeprowadzili Blaise i wsp. [138].

Stadia embrionalno – larwalne zwierząt wodnych są wrażliwe na działanie toksyczne zanieczyszczeń. W przypadku przedostania się substancji olejowych do wód dodawane są substancje dyspergujące, które polepszają warunki bytowania

organizmów. Long i Holdway [139] zastosowali testy toksyczności ropy naftowej bez- i z dodatkiem dyspergantów na larwach ośmiornicy *Octopus pallidus*. Stwierdzono, że we frakcjach oleju związanego z wodą występują toksyczne komponenty – węglowodory o niższym ciężarze cząsteczkowym a dodatek dyspergantów Corexit 9527 nie zwiększa toksyczności tej frakcji. Sellem i wsp. [140] wykazali, że długołańcuchowe nienasycone kwasy tłuszczowe wytwarzane przez glony z rodzaju *Gymnodinium* toksycznie oddziałują na jaja jeżowców, hamując wylęg lub wywołując efekty teratogenne.

Gómez i wsp. [28] przeprowadzili szerokie badania testowe ścieków surowych i oczyszczonych na terenie Argentyny i porównali uzyskane wyniki badań chemicznych i toksykologicznych na tle wymagań chemicznej jakości wody odbiornika. Jako obiekty testowe użyto *D. magna* i *Ceriodaphnia dubia* oraz *Spirillum volutans* i *Scenedesmus spinosus*. Stwierdzono, że usunięcie składników aromatycznych ze ścieków petrochemicznych po ich oczyszczeniu wynosiło 77 – 93% ale redukcja toksyczności była znacznie niższa; pozostawała w granicach $TU_a > 3$. Podobne rezultaty uzyskano w niniejszej pracy. Inne rodzaje ścieków – tekstylne i papiernicze wykazały skład ścieków odpowiadający wymaganiom prawnym, ale 25% próbek była w zakresie toksyczności od średniej do wysokiej – $TU_a > 1.33$. Autorzy wskazują na konieczność badań toksyczności ścieków odprowadzanych do wód i wprowadzenia odpowiednich rozporządzeń prawnych obok wymagań dotyczących wartości wskaźników fizyczno – chemicznych.

Często uznaje się, że rozpuszczalność związków chemicznych koreluje z ich toksycznością, ale Peng i Roberts [141] udowodnili, że w przypadku kwasów żywicowych o szkodliwości decyduje struktura chemiczna substancji a nie jej rozpuszczalność. Autorzy przeprowadzili badania na skorupiaku *D. magna* i pstrągu *Salmo gairdneri* z użyciem 8 kwasów, charakteryzujących się inną rozpuszczalnością. Testowane kwasy pochodziły ze ścieków papierniczych, a ich obecność wykrywa się w wodach powierzchniowych i osadach dennych nie tylko w pobliżu zrzutu ścieków do odbiorników ale wiele kilometrów poniżej ujścia ścieków. Autorzy stwierdzili, że kwasy żywicowe typu pimarowego słabo rozpuszczalne w wodzie wykazują wyższą toksyczność aniżeli abietyczne – o znacznej rozpuszczalności. Łebkowska i wsp. [142] udowodnili także, że fungicyd stosowany do impregnacji drewna ulega wymywaniu w okresie 1 miesiąca w ilości 10% i wpływa toksycznie na bezkręgowce wodne i ryby.

Szkodliwe oddziaływanie biocydów służących zabezpieczeniu drewna w stężeniach subletalnych stwierdzili także MacKinnon i Farrell [143].

Bezpieczne stężenia ścieków oszacowano jako ChZT metodami van Straalena i Dennemana, Kooijmana i Załęskiej – Radziwiłł. Wyniki uzyskane metodą Kooijmana są niewielkie i nierealistyczne z punktu widzenia ekonomicznego. Dwie pozostałe metody charakteryzowało znaczne podobieństwo uzyskanych rezultatów. Wartości ChZT spełniające C_5 lub HC_5 były rzędu 0.5 – 0.9 mg O_2/l (ścieki rafineryjne), około 20 – 27 mg O_2/l (ścieki petrochemiczne), 4.5 – 17 mg O_2/l (z oddziału butadienu) oraz 27 – 139 mg O_2/l (ogólnozakładowe ścieki oczyszczone z zakładów rafineryjnych). W przypadku ścieków farmaceutycznych wartości ChZT wynosiły około 7 – 22 mg O_2/l , z produkcji erytromycyny 10^{-3} – 10^{-4} mg O_2/l , spożywczych 0.3 – 0.4 mg O_2/l , surowych ścieków miejskich – 0.9 mg O_2/l . Uzyskanie wartości tych stężeń zależy od ilości i wartości ChZT ścieków surowych oraz od stopnia rozcieńczenia wodą odbiornika, co przy przyjęciu $SNQ = 108 \text{ m}^3/s$ nie jest możliwe dla badanych ścieków przemysłowych.

Z obliczeń ładunku bezpiecznego ChZT w ściekach wynika, że aby spełnić kryterium toksyczności ostrej ładunki ChZT w ściekach surowych (kg/s) powinny być obniżone około 36 krotnie w ściekach rafineryjnych, 2.5 krotnie w petrochemicznych, 1.8 krotnie oczyszczonych z zakładów rafineryjnych, 1.13 krotnie - z zakładów farmaceutycznych oraz 1.3 – krotnie surowych miejskich. Szacowane ładunki wg metody US EPA i zgodnie z modelem Załęskiej – Radziwiłł są nieco odmienne: niższe wartości wg tej drugiej metody uzyskano dla ścieków rafineryjnych i oczyszczonych z zakładów rafineryjnych oraz miejskich surowych, a wyższe – dla petrochemicznych i farmaceutycznych. Podkreślić jednak należy, że systemy obliczeniowe stosowane w obu metodach są odmienne, jednak otrzymane wyniki na ogół charakteryzuje podobny rząd wielkości.

W metodzie EPA wartości WLA odzwierciedlają stężenia zanieczyszczeń spełniających wymogi jakości wody, które pod względem toksyczności odpowiadają 0.3 TU_a i 1 TU_c . LTA uzyskiwane są z WLA, współczynnika zmienności i liczby próbek na podstawie zróżnicowania składu ścieków (stężeń składników ścieków lub toksyczności); im wyższa wartość współczynnika zmienności, tym niższe LTA. Na podstawie LTA oblicza się MDL i AML, stosując modele statyczne lub dynamiczne. W niniejszej pracy zastosowano model statyczny, ze względu na niewiele danych toksykologicznych i brak informacji z monitoringu dziennych przepływów wody w

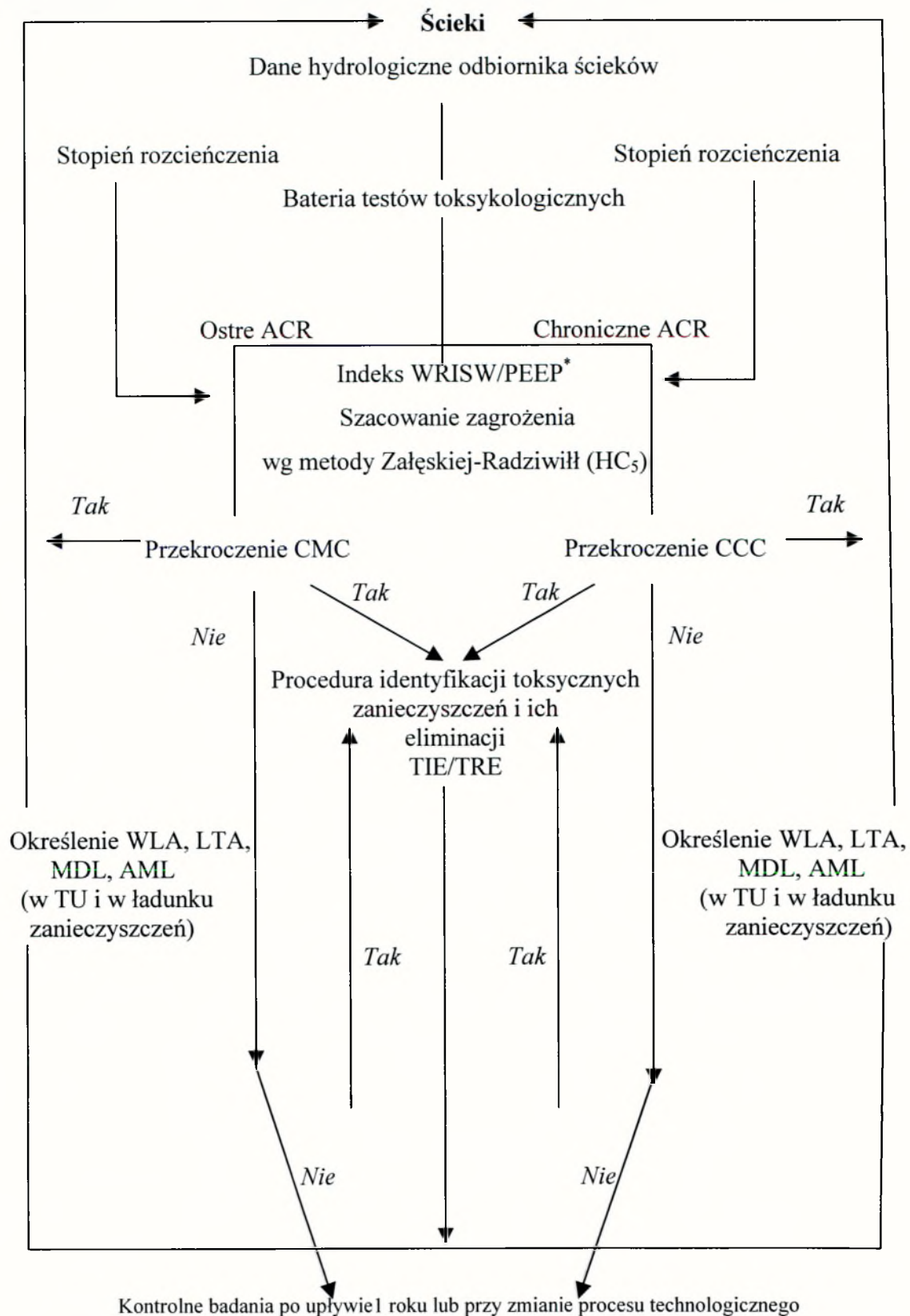
odbiorniku. Wyniki uzyskane z modelu zabezpieczają standardy jakości wody dla warunków krytycznych i wszystkich poniżej krytycznych; stąd kryteria są więc bardziej ostre aniżeli konieczne.

W USA, w ramach aktu prawnego – CWA (Clean Water Act) wymagane są badania toksyczności ścieków odpływających do odbiorników, stanowiąc bazę kryteriów oceny jakości wód powierzchniowych [144]. Baterie mikrobiotestów są niezbędne do formalnego procesu szacowania ryzyka środowiskowego wywołanego zanieczyszczeniami. Wyniki badań toksykologicznych są podstawą do obliczeń TMDL (Total Maximum Daily Load), to jest określenia dopuszczalnych ładunków ścieków ze źródeł punktowych usytuowanych przy danym zbiorniku wodnym jako odbiorniku ścieków. Wartości TMDL wynikają z szacowania MDL dla poszczególnych pojedynczych zakładów.

Unia Europejska wydała dyrektywę Water Framework Directive (2000/60/EC) zawierającą środowiskowe standardy jakości i limity emisji z punktowych źródeł zanieczyszczeń. Metodologia szacowania ryzyka jest opisana w dokumencie UE – TGD (technical guidance document) z roku 1996. Unia Europejska skoordynowała także działania z OECD w ramach strategii badań ekotoksyczności [14].

W warunkach krajowych testy ekotoksyczności nie są wprowadzane do regulacji prawnych (poza testem z rybami) związanych z jakością ścieków. Stąd też w niniejszej pracy zaproponowano system wyznaczania dopuszczalnych ładunków zanieczyszczeń zawartych w ściekach do zbiorników wodnych na podstawie badań ekotoksykologicznych (schemat 11). Uzyskane dane mogą być także wykorzystane w modelowaniu ryzyka środowiska wodnego wywołanego zanieczyszczeniami.

Schemat 11. System wyznaczania dopuszczalnych ładunków zanieczyszczeń zawartych w ściekach do zbiorników wodnych na podstawie badań ekotoksykologicznych.



* jeśli potrzebna informacja o podatności na biodegradację ścieków

WNIOSKI

1. Spośród przebadanych ścieków surowych najbardziej toksyczne okazały się ścieki z produkcji erytromycyny (maksymalne $TU_a = 3704$) i ścieki farmaceutyczne (maksymalnie 769 TU_a) zaklasyfikowane do III – IV klasy toksyczności wg klasyfikacji Unii Europejskiej oraz ścieki petrochemiczne (49 TU_a), rafineryjne (256 TU_a) i z oddziału butadienu (II – III klasa toksyczności). Według indeksu WRISW poziom ryzyka dla środowiska wywołany dopływem tych ścieków do odbiornika jest wysoki. Indeks PEEP, który uwzględnia proces biodegradacji zanieczyszczeń wykazał najwyższe zagrożenie ściekami petrochemicznymi i rafineryjnymi. W ściekach nie wykryto składników genotoksycznych i promutagennych testem SOS – Chromotest, bez zateżenia próbek.
2. Najbardziej wrażliwymi na działanie niemal wszystkich rodzajów ścieków były skorupiaki, bakterie *Vibrio fischeri* a ponadto glony – w przypadku ścieków petrochemicznych, rafineryjnych, z oddziału butadienu i z produkcji erytromycyny.
3. Pięciodniowy proces biodegradacji ścieków na ogół obniżał ich toksyczność, z wyjątkiem ścieków petrochemicznych i rafineryjnych oczyszczonych – bardziej szkodliwych dla *Daphnia magna* aniżeli ścieki surowe. Zjawisko to zostało potwierdzone badaniami mikrobiologicznymi, które wykazały spadek liczby bakterii lub niewielkie zmiany ich ilości w porównaniu z analizą tych ścieków przed biodegradacją oraz wynikami oznaczeń chemicznych.
4. Stwierdzono korelacje pomiędzy wartościami ChZT a wynikami testów toksyczności na ściekach petrochemicznych, rafineryjnych, z produkcji butadienu i spożywczych. W ściekach rafineryjnych oczyszczonych zachodziła korelacja pomiędzy ChZT a danymi testów na skorupiakach, w przypadku farmaceutycznych – pomiędzy BZT₅ a wynikami testów na rybach. Nie zaobserwowano korelacji pomiędzy wynikami ChZT z badaniami toksykologicznymi w ściekach z produkcji erytromycyny, prawdopodobnie z powodu bardzo wysokich wartości ChZT ścieków – do 30 000 mg O₂/l. Stwierdzono natomiast korelacje pomiędzy zawartością związków rozpuszczonych a danymi testów z *Thamnocephalus platyurus*,

przeprowadzonymi na tych ściekach. W ściekach miejskich zachodziła korelacja pomiędzy glonami a zawartością fosforu.

5. Wyliczone stężenia bezpieczne ścieków metodą Załęskiej – Radziwiłł i wg US EPA wykazały, że aby spełnić kryteria ochrony gatunków organizmów w wodzie odbiornika ładunki ChZT ścieków rafineryjnych, rafineryjnych oczyszczonych, petrochemicznych, farmaceutycznych i miejskich powinny być obniżone. Obliczone bezpieczne wartości ChZT w ściekach są znacznie niższe od wartości 150 mg O₂/l (125 mg O₂/l) przyjętych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r.
6. Stymulujący wpływ ścieków na rozwój glonów należy uznać za przejaw szkodliwego oddziaływania zanieczyszczeń zawartych w ściekach miejskich surowych i oczyszczonych na homeostazę zbiorników wodnych.
7. Strategia wyznaczania bezpiecznych stężeń ścieków dla biocenoz wodnych powinna obejmować:
 - Przeprowadzenie badań toksykologicznych za pomocą „baterii” testów na wybranych bioindykatorach reprezentujących ogniwa łańcucha troficznego – destruentów, producentów i konsumentów w tym na bakteriach (*Vibrio fischeri*), skorupiakach (*Daphnia magna*), rybach i glonach. Wskaźnik toksyczności ścieków na rybach zalecany w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r nie jest miarodajny.
 - Wykonanie testu genotoksyczności.
 - Klasyfikację stopnia toksyczności ścieków oraz wstępną ocenę ryzyka za pomocą indeksu WRISW lub PEEP.
 - Wyznaczenie bezpiecznego stężenia ścieków lub ładunku toksyczności (w przeliczeniu na TU, ChZT, BZT₅ lub substancji specyficznych) dozwolonego do wprowadzenia do odbiornika na podstawie modelu statystycznego na przykład Załęskiej – Radziwiłł i metodą zaproponowaną przez US EPA.
 - W przypadku stwierdzenia przekroczenia kryteriów bezpieczeństwa pod względem toksyczności ścieki powinny być poddane procedurze

TIE/TRE celem identyfikacji i eliminacji szkodliwych składników ścieków.

Zaproponowana w pracy metodologia oceny szkodliwości ścieków może być podstawą do dalszych badań, które pozwolą stworzyć ujednoliconą strategię ochrony wód przed toksycznym wpływem składników ścieków przemysłowych i miejskich oraz wprowadzić ją do uregulowań prawnych w kraju.

Piśmiennictwo

- [1] Prawo wodne z komentarzem J. Rotki. Towarzystwo Naukowe Prawa Ochrony Środowiska, 37, Wrocław, 1999.
- [2] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie warunków jakie należy spełniać przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 212).
- [3] Kosarewicz O., Firlus I., Uniejewska G.: „Badania nad strategią ograniczania ładunków zanieczyszczeń toksycznych”, XV Sympozjum IAWQ ‘Badania toksykologiczne w ochronie wód’, Warszawa, 1995.
- [4] Łebkowska M.: „Testy toksykologiczne w monitoringu jakości wody”, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 18, 1999.
- [5] Persoone G., Jansen C.R.: „Handbook of ecotoxicology”, Ed. Calow P., Blackwell Scientific Publication, 1993.
- [6] PN-89C-04610/03 Woda i ścieki „Badania toksyczności zanieczyszczeń dla organizmów wodnych. Oznaczanie toksyczności ostrej na rozwielitce *Daphnia magna* Straus”.
- [7] PN-90C-04610/04 Woda i ścieki „Badania toksyczności zanieczyszczeń dla organizmów wodnych. Oznaczanie toksyczności ostrej na gupiku *Lebistes reticulatus* Peters”.
- [8] PN-89C-04610/05 Woda i ścieki „Badania toksyczności zanieczyszczeń dla organizmów wodnych. Oznaczanie toksyczności ostrej na glonie *Chlorella*”.
- [9] PN-89C-04610/06 Woda i ścieki „Badania toksyczności zanieczyszczeń dla organizmów wodnych. Oznaczanie toksyczności ostrej na kielżu *Gammarus varsoviensis* Jazdz”.
- [10] ASTM D 6046-96 „Standard classification of hydraulic fluids for environmental impact”, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.03., 1997.
- [11] Wytyczne OECD do badań substancji chemicznych, OECD, Paryż, 1993.

- [12] Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton G.A., Cairns J.: „Handbook of ecotoxicology”, Lewis Publishers, 1995.
- [13] “Aquatic Toxicology – Molecular, biochemical and cellular perspectives”, Ed. Malins D.C., Ostrander G.K., Lewis Publishers, 1994.
- [14] Newman M.C., Unger M.A.: “Fundamentals of ecotoxicology”, Lewis Publishers, 2003.
- [15] “Technical support document of water quality – based toxics control”, US EPA – Office of Water (EN-336) EPA/505/2-90-001 PB 91-127415, 1991.
- [16] Hermens J., Balaz J., Damborsky J., Karcher W., Mueller M., Peijnenburg W., Sabljic A., Sjoestrom M.: “Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for predicting fate and effects of chemicals in the environment”, *Environmental Research*, 3, 223-236, 1995.
- [17] Sabljic A., Piver W.T.: “Quantitative modeling of Environmental fate and impact of commercial chemicals”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, 961-972, 1992.
- [18] Cash G.G.: “Prediction of Chemical Toxicity to Aquatic Organisms: ECOSAR vs. Microtox Assay”, *Journal of Environmental Engineering*, 125, 3, 1999.
- [19] EEC – Technical guidance document in support of the risk assessment directive (93/67/EEC) for substances notified in accordance with the requirements of Council Directive 67/548/EEC, Brussels, 1993.
- [20] EU Directive concerning the placing of biocidal products on the market, 98/8/EC.
- [21] Persoone G.: “Cyst – based toxicity tests I. A promising new tool for rapid and cost effective toxicity screening of chemicals and effluents”, *Zeitschrift für Angewandte Zoologie*, 78, 1991.
- [22] Bitton G., Dutka B.J.: “Toxicity testing using microorganisms”, CRC Press, 1989.
- [23] Łebkowska M., Załęska-Radziwiłł M.: „Testy genotoksyczności wody-możliwości i ograniczenia”, *Konf. ‘Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka’*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 1999.

- [24] Łebkowska M., Waśowski J.: „Genotoksyczność i toksyczność wody uzdatnianej dwutlenkiem chloru”, monografie seria Wodociągi i kanalizacja 7, ‘Dwutlenek chloru w uzdatnianiu wody’, PZLiTS, Warszawa, 2001.
- [25] Łebkowska M., Załęska-Radziwiłł M., Słomczyńska B.: „Toksykologia środowiska – ćwiczenia laboratoryjne”, Oficyna Wydawnicza P.W., 1999.
- [26] Rozporządzenie Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej z dnia 10 września 1997 r. w sprawie substancji chemicznych stwarzających zagrożenie dla zdrowia lub życia (Dz. U. Nr 105, poz. 671).
- [27] Bèrciné Szabó J.: „Test methods to judge ecocompatibility of lubricans”, In ‘Environmental aspects in production and utilization of lubricans’, ed. by Kovács A., Sopron, 1995.
- [28] Gómez C.E., Contento L., Carsen A.E.: “Toxicity Tests to Assess Pollutants Removal During Wastewater treatment and the Quality of Receiving Waters in Argentina”, *Environmental Toxicology*, 16, 217-224, 2001.
- [29] Kahru A., Põllumaa L., Reiman R., Rätsep A.: “Microbiotests for the evaluation of the pollution from the oil shale industry”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 357-365, 2000.
- [30] „Wytyczne WHO dotyczące jakości wody do picia”, PZLiTS, Warszawa, 1995.
- [31] Nabholz J.V.: „Environmental hazard and risk assessment under the United States Toxic Substances Control Act”, *The Science of the Total Environment*, 109/110, 1991.
- [32] Abel P.D., Axiak V.: “Ecotoxicology and marine environment”, Ellis Horwood, 1991.
- [33] Koijman S.A.L.M.: „A safety factor for LC 50 values allowing for differences in sensitivity among species”, *Water Research*, 21, 269-279, 1987.
- [34] Van Leeuwen K.: „Ecotoxicological Effects Assessment in Netherlands: Recent Developments”, *Environmental Management*, 14, 779-792, 1990.
- [35] Aldenberg T., Slob W.: „Confidence Limits for Hazardous Concentrations Based on Logistically Distributed NOEC Toxicity data”, *Ecotoxicological and Environmental safety*, 25, 48-63, 1993.

- [36] Wagner C., Lökke H.: „Estimation of ecotoxicological protection levels from NOEC Toxicity data”, *Water Research*, 25, 1237-1242, 1991.
- [37] Okkerman P.C., Plassche E.J.V.D., Emans H.J.B., Canton J.H.: “Validation of Some Extrapolation Methods with Toxicity Data Derived from Multiple Species Experiments”, *Ecotoxicology and Environmental safety*, 25, 341-359, 1993.
- [38] Załęska-Radziwiłł M.: „System wyznaczania stężeń bezpiecznych zanieczyszczeń dla biocenoz wodnych na podstawie badań toksykologicznych”, rozprawa doktorska, P.W., 1997.
- [39] McCarty L.S., Ozburn G.W., Smith A.D., Dixon D.G.: „Toxicokinetic Modeling of Mixtures of Organic Chemicals”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, 1037-1047, 1992.
- [40] Woods M., Kumar A., Correll R.: “Acute Toxicity of Mixtures of Chlorpyrifos, Profenofos, and Endosulfan to *Ceriodaphnia dubia*”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68, 801-808, 2002.
- [41] Sponza D.T.: „Incorporation of Toxicity Tests to the Discharges of Pulp Paper Industry in Turkey”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 719-726, 2002.
- [42] Lapa N., Barbosa R., Morais J., Mendes B., Santos Oliveira J.F., Méhu J.: “Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes”, *Waste Management*, 22, 583-593, 2002.
- [43] Lapa N., Santos Oliveira J.F., Camacho S.L., Circeo L.J.: “An Ecotoxic risk assessment of residue materials produced by the plasma pyrolysis/vitrification (PP/V) process”, *Waste Management*, 22, 335-342, 2002.
- [44] Ahtiainen J., Nakari T., Ruoppa M., Verta M., Talka E.: „Toxicity screening of novel pulp mill wastewaters in Finnish pulp mills”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 307-317, 2000.
- [45] Michniewicz M., Nalecz-Jawecki G., Stufka-Olczyk J., Sawicki J.: „Comparison of chemical composition and toxicity of wastewaters from pulp industry”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 401-411, 2000.

- [46] Czerniawska-Kusza I., Ebis M.: Toxicity of waste dump leachates and sugar factory effluents and their impact on groundwater and surface water quality in the Opole Province in Poland”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 319-325, 2000.
- [47] Dmitruk U., Dojlido J.: „Application of Toxkit microbiotests for toxicity evaluation of river waters and waste waters in the region of Warsaw in Poland”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 323-325, 2000.
- [48] Costan G., Bermingham N., Blaise C., Ferard J.F.: “Potential Ecotoxic Effects Probe (PEEP): A Novel Index to Assess and Compare the Toxic Potential of Industrial Effluents”, *Environmental Toxicology and Water Quality*, 8, 115-140, 1993.
- [49] Blaise C., Costan G.: “La toxicité létale aiguë des effluents industriels au Québec vis-à-vis de la truite arc-en-ciel”, *Wat. Pollut. Res., J. Can.*, 22, 385-402, 1987.
- [50] Bard S.M.: “A biological index to predict pulp mill pollution levels”, *Water Environment Research*, 70, 1998.
- [51] Nestmann E.R.: “Detection of genetic activity in effluent from pulp and paper mills: mutagenicity in *Saccharomyces cerevisiae*”, *Mutagenicity Testing in Environmental Pollution Control*, 1985.
- [52] OECD “The use of biological tests for water pollution assessment and control”, *OECD Environment Monographs*, 11, 1987.
- [53] Kallqvist T., Carlberg G.E., Kringstad A.: „Ecotoxicological characterization of industrial wastewater-Sulfite pulp mill with bleaching”, *Ecotox. Environ. Safety*, 18, 321-336, 1989.
- [54] Atlas R.M.: “Microbial degradation of organic compounds within complex effluents”, *Environmental Hazard Assessment of Effluents*, 163-171, 1986.
- [55] Di Toro D.M., Hallden J.A., Plafkin J.L.: “Modeling Ceriodaphnia Toxicity in the Naugatuck River II. Copper, Hardness and Effluent Interactions”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 261-274, 1991.

- [56] Chiu-Yang Chen, Jau-Bin Huang, Shing-Der Chen: „Assessment of the Microbial Toxicity Test and its Application for Industrial Wastewaters”, *Water Science Technology*, 36, 375-382, 1997.
- [57] Gilli G., Meineri V.: „Assessment of the toxicity and genotoxicity of wastewaters treated in a municipal plant“, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 2000.
- [58] Blaise M., Pardos M.: “Assessment of Toxicity and Genotoxicity of Hydrophobic Organic Compounds in Wastewater”, *Environmental Toxicology*, 14, 241-247, 1999.
- [59] Norberg-King T.J., Durhan E.J., Ankley G.T.: “Application of Toxicity Identification Evaluation Procedures to the Ambient Waters of the Colusa Basin Drain, California”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 891-900, 1991.
- [60] Chiu-Yang Chen, Jau-Bin Huang, Shing-Der Chen: „Toxicity Assessment of Industrial Wastewater by Microbial Testing Method”, *Water Science Technology*, 39, 139-143, 1999.
- [61] Mount D.R., Hockett J.R.: “Use of Toxicity Identification Evaluation Methods to Characterize, Identify and Confirm Hexavalent Chromium Toxicity in an Industrial Effluent”, *Water Research*, 34, 1379-1385, 2000.
- [62] Jop M.K., Kendall T.Z., Askew A.M., Foster R.B.: “Use of Fractionation Procedures and Extensive Chemical Analysis for Toxicity Identification of a Chemical Plant Effluent”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 981-990, 1991.
- [63] Ince N.H., Erdoğan G.: “Toxicity screening, assessment and reduction in an industrial wastewater treatment plant”, *Water Environmental Research*, 70, 1170-1177, 1998.
- [64] Sethunathan N., Megharaj M., Chen Z., Singh N., Kookana R.S., Naidu R.: “Persistence of Endosulfan and Endosulfan Sulfate in Soil a Affected by Moisture Regime and Organic Matter Addition”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68, 725-731, 2002.

- [65] Fisher D.J., Knott M.H., Turley B.S., Yonkos L.T., Ziegler G.P.: "Acute and chronic toxicity of industrial and municipal effluents in Maryland, U.S.", *Water Environmental Research*, 70, 101-107, 1998.
- [66] Ronco A., Gagnon P., Diaz-Baez M.C., Arkhipchuk V., Castillo G., Castillo L.E., Dutka B.J., Pica-Granados Y., Ridal J., Srivastava R.C., Sánchez A.: "Overview of Results from the WaterTox Intercalibration and Environmental Testing Phase II program: part 1, Statistical Analysis of Blind Sample Testing", *Environmental Toxicology*, 17, 232-240, 2002.
- [67] Fordham C.L., Reagan D.P.: "Pathways Analysis Method for Estimating Water and Sediment Criteria at Hazardous Waste Sites", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 949-960, 1991.
- [68] Lu G.H., Zhao Y.H., Yang S.G., Cheng X.J.: "Quantitative Structure-Biodegradability Relationships of Substituted Benzenes and Their Biodegradability in River Water", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 111-116, 2002.
- [69] Russel S.: „Antybiotyki”, PWN, Warszawa, 1977.
- [70] Gałan A.: „Badania nad biodegradacją bulionów ubogich z produkcji erytromycyny”, praca dyplomowa, I.S.I.Ś., P.W., Warszawa, 1995.
- [71] Ribo J.H., Rogers F.: "Toxicity of mixtures of aquatic contaminants using the luminescent bacteria bioassay", *Toxic. Assess.*, 3, 195-237, 1991.
- [72] Bulich A.A., Tung K.K., Sheibner G.: „The Luminescent bacteria toxicity test: ist potential as an in vitro alternative”, *J. Bioluminescence Chemiluminescence*, 5, 71-77, 1990.
- [73] Kaiser K.L., Palabrica V.S.: "Photobacterium phosphoreum Toxicity Data Index", *Water Poll. Res. J. Canada*, 26, 361-431, 1991.
- [74] Kańska Z., Łebkowska M., Grabińska-Łoniewska A., Rzechowska E.: „Ćwiczenia laboratoryjne z biologii sanitarnej – część I”, oficyna Wydawnicza P.W., 1998.
- [75] ISO 8692 „Water quality-Algal inhibition test”, 1994.
- [76] Bitton G., Dutka B.J.: "Toxicity Testing Using Microorganisms", CRC Press Inc., 1989.

- [77] Jansen C.R., Persoone G.: "Rapid toxicity screening tests for aquatic biota. Methodology and experiments with *Daphnia magna*", Environmental Toxicology and Chemistry, 12, 711-717, 1993.
- [78] Espritu E.Q., Jansen C.R., Persoone G.: "Evaluation of the New 'Enzymatic Inhibition' Criterion for Rapid Toxicity Testing with *Daphnia magna*", Progress in Standardization of Aquatic Toxicity Test, Eds. Soares A.M.V.M. and Calow P., Lewis Publishers, 1993.
- [79] ISO 6341 "Determination of the mobility of *Daphnia magna* Straus" (*Cladocera, Crustacea*).
- [80] Persoone G., Blaise C., Snell T., Jansen C., van Steertegem M.: "Cyst-based toxicity tests", Raport on an international intercalibration exercise with three cost-effective Toxkits, Zeitschrift für Angewandte Zoologie, 79,1, 17-36, 1992/1993.
- [81] ISO 7346 "Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish [*Brachydanio rerio* Hamilton-Buchanan (*Teleostei, Cyprynidae*)].
- [82] PN-75C-04615/03 Woda i ścieki „Badania mikrobiologiczne. Oznaczenie liczby bakterii metodą płytkową”.
- [83] Strzelczyk A.: „Metody badania grzybów glebowych”, Roczn. Gleboznawcze 19, 405-424, 1968.
- [84] Grabińska-Łoniewska A.: „Ćwiczenia laboratoryjne z mikrobiologii ogólnej”, Oficyna Wydawnicza P.W., Warszawa 1996.
- [85] Lumistox – Bedienungsanleitung manual, Dr Lange, 1994.
- [86] The SOS – Chromotest Kit, version 6.0, Environmental BioDetection Inc. (EBPI), Canada.
- [87] Standard Operational Procedure "Thamnotoxkit F", Freshwater Toxicity Screening Test, Microbiotest Inc., Belgium.
- [88] Standard Operational Procedure "Daphtoxkit F", Freshwater Toxicity Screening Test, Microbiotest Inc., Belgium.
- [89] PN-74C-04578/03. Woda i ścieki „badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego. Oznaczenie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) met. dwuchromianową”.

- [90] WTW Application Report 997 230: „BOD measurment in household wastewater”.
- [91] WTW Application Report 997 231: „BOD measurment in organically heavily contaminated wastewater”.
- [92] PN-73C-04576/02 Woda i ścieki „Badania zawartości zw. azotu. Oznaczenie azotu amonowego met. miareczkową”.
- [93] PN-73C-04576/06 Woda i ścieki „Badania zawartości zw. azotu. Oznaczenie azotu azotanowego met. kolorymetryczną z kw. sulfanilowym i 1-naftyloaminą”.
- [94] PN-73C-04576/08 Woda i ścieki „Badania zawartości zw. azotu. Oznaczenie azotu azotanowego met. kolorymetryczną z kw. fenolodwusulfonowym”.
- [95] PN-73C-04537/09 Woda i ścieki „Badania zawartości zw. fosforu. Oznaczenie fosforanów ogólnych met. kolorymetryczną lub ekstrakcyjno – kolorymetryczną”.
- [96] PN-78C-04541 Woda i ścieki „Oznaczenie suchej pozostałości, pozostałości po prażeniu, straty przy prażeniu oraz subst. rozpuszczonych, subst. rozpuszczonych mineralnych i subst. rozpuszczonych lotnych”.
- [97] Hermanowicz W., Dojlido J., Dożańska W., Koziorowski B., Zerbe J.: „Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków”, Wyd. Arkady, Warszawa, 1999.
- [98] PN-77/A-86031 Mleko i przetwory mleczarskie. Badania mikrobiologiczne.
- [99] Łebkowska M., Załęska-Radziwiłł M.: „Systemy oceny zagrożenia środowiska wodnego”, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t.6, 1, 7-15, 2003.
- [100] Fal B., Bogdanowicz E., Czernuszenko W., Dobrzyńska I., Koczyńska A.: „Przepływy charakterystyczne głównych rzek polskich w latach 1951-1990”, Materiały Badawcze: Hydrologia i Oceanologia, 21, I.M.I.G.W., 1997.
- [101] Pascoe D., Wenzel A., et al: „The Development of Toxicity Tests for Freshwater Pollutants and Their Validation in Stream and Pond Mesocosms”, Water Research, 34, 2323-2329, 2000.
- [102] Nyström B., Becker-van Slooten K., Bérard A., Grandjean D., Druart J.C., Leboulanger C.: “Toxic effects of Irgarol 1051 on phytoplankton and macrophytes in Lake Geneva”, Water Research, 36, 2020-2028, 2002.

- [103] Okamura H., Aoyama I., Liu D., Maguire R.J., Pacepavicius G.J., Lau Y.L.: „Fate and Ecotoxicity of the New Antifouling Compound Irgarol 1051 in the Aquatic Environment”, *Water Research*, 34, 3523-3530, 2000.
- [104] Giddings J.M., Salvito D., Putt A.E.: “Acute Toxicity of 4-Amino Musk Xylene to *Daphnia magna* in Laboratory Water and Natural Water”, *Water Research*, 34, 3686-3689, 2000.
- [105] Latif M., Ach A.: “Toxicity studies of treated residual wastes in Austria using different types of conventional assays and cost-effective microbiotests”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 367-381, 2000.
- [106] Vaajasaari K., Ahtiainen J., Nakari T., Dahlbo H.: „Hazard assessment of industrial waste leachability: chemical characterization and biotesting by routine effluent tests“, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 413-423, 2000.
- [107] Isidori M.: “Toxicity monitoring of waste waters from tanneries with microbiotests”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 339-345, 2000.
- [108] Malá J., Maršáľková E., Rovnaniková P.: “Toxicity testing of solidified waste leachates with microbiotests”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 385-392, 2000.
- [109] Joutti A., Schultz E., Tuukkanen E., Vaajasaari K.: „Industrial waste leachates: toxicity detection with microbiotests and biochemical tests“, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 347-355, 2000.
- [110] Liu M.C., Chen C.M., Cheng H.Y., Chen H.Y., Su Y.C., Hung T.Y.: “Toxicity of Different Industrial Effluents in Taiwan: A Comparison of the Sensitivity of *Daphnia similis* and Microtox”, *Environmental Toxicology*, 17, 93-97, 2002.
- [111] Ward M.L., Bitton G., Townsend T., Booth M.: “Determining Toxicity of Leachates from Florida Municipal Solid Waste Landfills Using a Battery-of-tests Approach”, *Environmental Toxicology*, 17, 258-266, 2002.

- [112] Kahru A., Põlluma L., Reiman R., Rätsep A., Liiders M., Maloveryan A.: “The Toxicity and Biodegradability of Eight Main Phenolic Compounds Characteristic to the Oil-Shale Industry Wastewaters: A Test Battery Approach”, *Environmental Toxicology*, 15, 431-442, 2000.
- [113] Choi K., Meier P.G.: “Toxicity Evaluation of Metal Plating wastewater Employing the Microtox Assay: A Comparison with *Cladocerans* and Fish”, *Environmental Toxicology*, 16, 136-141, 2001.
- [114] Scheers E.M., Van der Wielen C., Dierickx P.J.: „Toxicological Evaluation of Waste-Water Samples to Appropriately Sensitized Cultured Fathead Minor Cells Compared with the Microtox Assay”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68, 253-260, 2002.
- [115] Danilov R.A., Ekelund N.G.A.: “Applicability of Growth Rate, Cell Shape and Motility of *Euglena gracilis* as Physiological Parameters for Bioassessment at Lower Concentrations of toxic Substances: An Experimental Approach”, *Environmental Toxicology*, 16, 78-83, 2001.
- [116] Lewis M.A., Weber D.E., Stanley R.S.: “Comparative animal and plant toxicities of 10 treated effluents discharged to near-coastal areas of the Gulf of Mexico”, *Water Environmental Research*, 70, 1108-1117, 1998.
- [117] Hall T.J., Haley R.K., LaFleur L.E.: “Effects of Biologically Treated Bleached Kraft Mill Effluent on Cold Water Stream Productivity in Experimental Stream Channels”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 10, 1051-1060, 1991.
- [118] Wui S.U., Cho K., Inamori Y., Lee J.S., Han M.S., Lee J.B.: “Perturbations of Population Growth in a Microcosm by Industrial Metal Plating and Ice Cream Mills Wastewater and Landfill Leachate”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 401-407, 2002.
- [119] Ono Y., Somiya I., Kawaguchi T.: „Evaluation of Genotoxic Potency on Substances Contained in Night Soil and its Reduction Performance by Ozonation”, *Ozone Science and Engineering*, 17, 195-203, 1995.
- [120] Maagd P.G.-J., Tonkes M.: “Selection of Genotoxicity Tests for Risk Assessment of Effluents”, *Environmental Toxicology*, 15, 81-90, 2000.

- [121] Fochtman P., Raszka A., Nierzedzka E.: „The Use of Conventional Bioassays, Microbiotests and Some ‘Rapid’ Methods in the Selection of an Optimal Test Battery for the Assessment of Pesticides Toxicity”, *Environmental Toxicology*, 15, 376-384, 2000.
- [122] Manusadzianas L., Balkelyte L., Sadauskas K., Stoškus L.: „Microbiotests for the Toxicity Assessment of Various Types of Water Samples”, *New Microbiotests for Routine Toxicity Screening and Biomonitoring*, 391-399, 2000.
- [123] Fernández-Alba A.R., Hernando D., Agüera A., Cáceres J., Malato S.: „Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency“, *Water Research*, 36, 4255-4262, 2002.
- [124] Kuo W.S.: “Effects of Photolytic Ozonation on Biodegradability and Toxicity of Industrial Wastewater”, *Environ. Sci. Health*, A34(4), 919-933, 1999.
- [125] Thomsen A.B., Kilen H.H.: “Wet Oxidation of Quinoline: Intermediates and By-Product Toxicity”, *Water Research*, 32, 3353-3361, 1998.
- [126] Ren S.: “Determining the Mechanisms of Toxic Action of Phenols to *Tetrahymena pyriformis*”, *Environmental Toxicology*, 17, 119-127, 2002.
- [127] Wong P.T.S., Chau Y.K., Ali N., Whittle D.M.: “Biochemical and Genotoxic Effects in the Vicinity of a Pulp Mill Discharge”, *Environmental Toxicology and Water Quality*, 9, 59-70, 1994.
- [128] Samecka-Cymerman A., Kempers A.J.: „Aquatic Macrophytes as Biomonitoring of Pollution by Textile Industry”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 69, 82-96, 2002.
- [129] Gagné F., Blaise C., Aoyama I., Luo R., Gagnon C., Couillard Y., Campbell P., Salazar M.: “Biomarker Study of a Municipal Effluent Dispersion Plume in Two Species of Freshwater Mussels”, *Environmental Toxicology*, 17, 149-159, 2002.
- [130] Łebkowska M., Karwowska E.: „Usuwanie metali ciężkich ze ścieków przemysłowych i z osadów ściekowych”, monografie, seria 10 wodociągi i kanalizacja, PZiITS, 2003.
- [131] Enserink E.L., Maas-Diepeveen J.L., Van Leeuwen C.J.: „Combined Effects of Metals; an Ecotoxicological Evaluation”, *Water Research*, 25, 679-687, 1991.

- [132] Antychowicz J.: "Choroby i zatrucia ryb", Wyd. SGGW, Warszawa, 1996.
- [133] Ho K.T., Kuhn A., Pelletier M.C., Hendricks T.L., Helmstetter A.: „pH Dependent Toxicity of Five Metals to Three marine Organisms“, *Environmental Toxicology*, 14, 235-240, 1999.
- [134] Kszos L.A., Stewart A.J., Taylor P.A.: "An Evaluation of Nickel Toxicity to *Ceriodaphnia dubia* and *Daphnia magna* in a Contaminated Stream and in laboratory Tests", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, 1001-1012, 1992.
- [135] Campolo M., Andreussi P., Soldati A.: "Water quality control in the river Arno", *Water Research*, 36, 2673-2680, 2002.
- [136] Mittal S.K., Ratra R.K.: "Toxic Effect of Metals ions on Biochemical Oxygen Demand", *Water Research*, 34, 147-152, 2000.
- [137] Gagné F., Marcogliese D.J., Blaise C., Gendron A.D.: "Occurrence of Compounds Estrogenic to Freshwater Mussels in Surface Waters in an Urban Area", *Environmental Toxicology*, 16, 260-268, 2001.
- [138] Blaise C., Gagné F., Pellerin J., Hansen P.D., Trottier S.: „Molluscan Shellfish Biomarker Study of the Quebec, Canada, Saguenay Fjord with the Soft-Shell Clam, *Mya arenaria*“, *Environmental Toxicology*, 17, 170-186, 2002.
- [139] Long S.M., Holdway D.A.: "Acute toxicity of crude and dispersed oil to *Octopus pallidus* (Hoyle, 1885) hatchlings", *Water Research*, 36, 2769-2776, 2002.
- [140] Sellem F., Pesanado D., Bodennec G., el Abed A., Girard J.-P.: "Toxic Effects of *Gymnodinium* Cf. *Mikimotoi* Unsaturated Fatty Acids to Gametes and Embryos of the Sea Urchin *Paracentrotus Lividus*", *Water Research*, 34, 550-556, 2000.
- [141] Peng G., Roberts J.C.: "Solubility and Toxicity of Resin Acids", *Water Research*, 34, 2779-2785, 2000.
- [142] Łebkowska M., Załęska-Radziwiłł M., Rutkowska-Narożniak A., Kobiela S.: „Toxicity assessment of wood preservatives“, *Environmental International*, 28, 2003.

- [143] MacKinnon D.L., Farrell A.P.: "The effect of 2-(thiocyanomethylthio) benzothiazole on juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*): sublethal toxicity testing", *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11, 1992.
- [144] Gruber D.: "The U.S. Clean Water Act and the Application of Microbiotests to Demonstrate Compliance", *Environmental Toxicology*, 15, 417-420, 2000.

ZAŁĄCZNIK 1

Zestawienie gatunków mikroorganizmów, roślin oraz zwierząt, najczęściej stosowanych w badaniach ekotoksykologicznych.

BAKTERIE

<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Spirillum volutans</i>
<i>Pseudomonas</i> sp.	<i>Salmonella typhimurium</i>
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Photobacterium phosphoreum</i>
<i>Pseudomonas putida</i>	<i>Aeromonas hydrophila</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Citobacter freundii</i>
<i>Escherichia coli</i>	<i>Micrococcus</i> sp.
<i>Lactobacillus casei</i>	<i>Acinetobacter anitrtus</i>
<i>Lactobacillus brevis</i>	
Mieszane populacje bakterii ściekowych i wodnych	

GRZYBY

<i>Penicillium digitatum</i>	<i>Candida albicans</i>
<i>Botrytis cinerca</i>	<i>Paecilomces viridis</i>
<i>Pyrenophora avenae</i>	<i>Aureobasidium pullulans</i>
<i>Pythium ultimum</i>	<i>Cladosporium cucumerinum</i>
<i>Candida pseudotropicalis</i>	<i>Aspergillus niger</i>
<i>Candida boidini</i>	<i>Fusarium culmorum</i>

GLONY

<i>Anabaena flos-aquae</i>	<i>Dunaliella tertiolecta</i>
<i>Anabaena</i> sp.	<i>Navicula pelliculosa</i>
<i>Anabaena variabilis</i>	<i>Phaeodactylum tricornutum</i>
<i>Ankistrodesmus falcatus</i>	<i>Poterioochromonas malhamensis</i>
<i>Chlorella</i> sp.	<i>Scenedesmus acutus</i>
<i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Selenastrum capricornutum</i>
<i>Cyclotella cryptica</i>	<i>Skeletonema costatum</i>
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	

PIERWOTNIAKI

<i>Tetrahymena pyriformis</i>	<i>Spirostomum ambiguum</i>
<i>Vorticella microstoma</i>	<i>Colpidium campyllum</i>

PIERŚCIENICE

<i>Lumbicullus variegatus</i>	<i>Tubifex tubifex</i>
-------------------------------	------------------------

ROBAKI

<i>Dugeria tigrina</i>	<i>Limnodrilus hoffmeisteri</i>
<i>Branchiura sowerbyi</i>	<i>Stylodrilus heringianus</i>

SKORUPIAKI

<i>Daphnia magna</i>	<i>Hyallega sp.</i>
<i>Daphnia pulex</i>	<i>Mysis relicta</i>
<i>Daphnia pulicaria</i>	<i>Palaemonetes cummingi</i>
<i>Daphnia sp.</i>	<i>Palaemonetes kadakiensis</i>
<i>Gammarus lacustris</i>	<i>Gammarus sp.</i>
<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	<i>Orconectes sp.</i>
<i>Gammarus fasciatus</i>	<i>Orconectes rusticus</i>
<i>Hyallega azteca</i>	<i>Procambarus sp.</i>
<i>Pontoporeia affinis</i>	<i>Pacifastacus lenisculus</i>
<i>Ceriodaphnia sp.</i>	<i>Asellus aquaticus</i>

LARWY OWADÓW

<i>Pteronarcys dorsata</i>	<i>Emphemerella sp.</i>
<i>Pteronarcys californica</i>	<i>Stenonema ithaca</i>
<i>Pteronarcys sp.</i>	<i>Stenonema sp.</i>
<i>Hesperoperla lycorias</i>	<i>Baetis sp.</i>
<i>Hesperoperla pacifica</i>	<i>Brachycentrus americanus</i>
<i>Isogenus sp.</i>	<i>Brachycentrus occidentalis</i>
<i>Isogenus frontalis</i>	<i>Brachycentrus sp.</i>
<i>Perlesta placida</i>	<i>Clistornia magnifica</i>
<i>Paragnetina media</i>	<i>Hydropsyche bettini</i>
<i>Paragnetina sp.</i>	<i>Hydropsyche bifida</i>
<i>Phasganophora capitata</i>	<i>Hydropsyche sp.</i>
<i>Phasganophora sp.</i>	<i>Macronemum zebratum</i>

Acroneuria sp.
Acroneuria californica
Hexagenia limbata
Hexagenia bilineata
Hexagenia rigida
Hexagenia sp.
Ephemerella subvaria
Ephemerella cornuta
Ephemerella grandis
Ephemerella doddsi
Ephemerella needhanii
Ephemerella tuberculata

Macronemum sp.
Chironomus plumosus
Chironomus attenuatus
Chironomus tentans
Chironomus californicus
Chironomus sp.
Glyptochironomus labiferus
Goeldichironomus holoprasinus
Tanypus grodhausi
Tanypus sp.
Tanytarsus dissilimis
Tanytarsus sp.

MIĘCZAKI

Physa acuta
Physa integra

Physa heterostropha
Amnicola limnosa

ZAŁĄCZNIK 2.

Tablice statystyczne.

TABLICA 2.1. Wartości liczb d_m odpowiadających wybranym m , δ_2 (d_m – kwantyl rzędu $1 - \delta_2$ rozkładu zmiennej losowej S_m).

$m \backslash \delta_2$	0.01	0.025	0.05	0.01	0.5
2	5.09	4.15	3.72	2.91	1.12
3	4.58	3.87	3.40	2.77	1.41
4	4.25	3.60	3.22	2.70	1.56
5	3.99	3.42	3.06	2.64	1.65
6	3.74	3.25	2.93	2.59	1.68
7	3.52	3.11	2.82	2.53	1.68
8	3.34	2.99	2.72	2.49	1.69
9	3.20	2.90	2.65	2.45	1.69
10	3.09	2.83	2.59	2.42	1.70
11	3.01	2.77	2.56	2.39	1.70
12	2.95	2.73	2.53	2.36	1.71
13	2.91	2.70	2.51	2.34	1.71
14	2.88	2.67	2.50	2.32	1.72
15	2.86	2.65	2.49	2.30	1.72
20	2.76	2.56	2.44	2.24	1.76
30	2.62	2.42	2.30	2.19	1.77
∞	1.814	1.814	1.814	1.814	1.814

TABLICA 2.2. Mnożniki: 99% poziom ufności, 95% prawdopodobieństwo.

Liczba próbek	Wskaźnik zmienności																			
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
1	1.4	1.9	2.6	3.6	4.7	6.2	8.0	10.1	12.6	15.5	18.7	22.3	26.4	30.8	35.6	40.7	46.2	52.1	58.4	64.9
2	1.3	1.6	2.0	2.5	3.1	3.8	4.6	5.4	6.4	7.4	8.5	9.7	10.9	12.2	13.6	15.0	16.4	17.9	19.5	21.1
3	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	4.6	5.2	5.8	6.5	7.2	7.9	8.6	9.3	10.0	10.8	11.5	12.3
4	1.2	1.4	1.7	1.9	2.2	2.6	2.9	3.3	3.7	4.2	4.6	5.0	5.5	6.0	6.4	6.9	7.4	7.8	8.3	8.8
5	1.2	1.4	1.6	1.8	2.1	2.3	2.6	2.9	3.2	3.6	3.9	4.2	4.5	4.9	5.2	5.6	5.9	6.2	6.6	6.9
6	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.1	2.4	2.6	2.9	3.1	3.4	3.7	3.9	4.2	4.5	4.7	5.0	5.2	5.5	5.7
7	1.1	1.3	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	2.6	2.8	3.1	3.3	3.5	3.7	3.9	4.1	4.3	4.5	4.7	4.9
8	1.1	1.3	1.4	1.6	1.7	1.9	2.1	2.3	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2	3.3	3.5	3.7	3.9	4.0	4.2	4.3
9	1.1	1.2	1.4	1.5	1.7	1.8	2.0	2.1	2.3	2.4	2.6	2.8	2.9	3.1	3.2	3.4	3.5	3.6	3.8	3.9
10	1.1	1.2	1.3	1.5	1.6	1.7	1.9	2.0	2.2	2.3	2.4	2.6	2.7	2.8	3.0	3.1	3.2	3.3	3.4	3.6
11	1.1	1.2	1.3	1.4	1.6	1.7	1.8	1.9	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.7	2.8	2.9	3.0	3.1	3.2	3.3
12	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	3.0	3.0
13	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.7	2.8	2.9
14	1.1	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.3	2.4	2.5	2.6	2.6	2.7
15	1.1	1.2	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.2	2.3	2.4	2.4	2.5	2.5
16	1.1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	1.8	1.9	1.9	2.0	2.1	2.1	2.2	2.3	2.3	2.4	2.4
17	1.1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8	1.9	1.9	2.0	2.0	2.1	2.2	2.2	2.3	2.3
18	1.1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	1.7	1.8	1.9	1.9	2.0	2.0	2.1	2.1	2.2	2.2
19	1.1	1.1	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	1.6	1.7	1.8	1.8	1.9	1.9	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1
20	1.1	1.1	1.2	1.2	1.4	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0

TABLICA 2.3. Mnożniki: 99% poziom ufności, 99% prawdopodobieństwo.

Liczba próbek	Wskaźnik zmienności																			
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
1	1.6	2.5	3.9	6.0	9.0	13.2	18.9	26.5	36.2	48.3	67.3	81.4	102.8	128.0	157.1	90.3	227.8	269.9	316.7	368.3
2	1.4	2.0	2.9	4.0	5.5	7.4	9.8	12.7	16.1	20.2	24.9	30.3	36.3	43.0	50.4	58.4	67.2	76.0	86.7	97.5
3	1.4	1.9	2.5	3.3	4.4	5.6	7.2	8.9	11.0	13.4	16.0	19.0	22.2	25.7	29.4	33.5	37.7	42.3	47.0	52.0
4	1.3	1.7	2.3	2.9	3.8	4.7	5.9	7.2	8.7	10.3	12.2	14.2	16.3	18.6	21.0	23.6	26.3	29.1	32.1	35.1
5	1.3	1.7	2.1	2.7	3.4	4.2	5.1	6.2	7.3	8.6	10.0	11.5	13.1	14.8	16.6	18.4	20.4	22.4	24.5	26.6
6	1.3	1.6	2.0	2.5	3.1	3.8	4.6	5.5	6.4	7.5	8.6	9.8	11.1	12.4	13.8	15.3	16.8	18.3	19.9	21.5
7	1.3	1.6	2.0	2.4	2.9	3.6	4.2	5.0	5.8	6.7	7.7	8.7	9.7	10.8	12.0	13.1	14.4	15.6	16.9	18.2
8	1.2	1.5	1.9	2.3	2.8	3.3	3.9	4.6	5.3	6.1	6.9	7.8	8.7	9.6	10.6	11.0	12.6	13.6	14.7	15.8
9	1.2	1.5	1.8	2.2	2.7	3.2	3.7	4.3	5.0	5.7	6.4	7.1	7.9	8.7	9.6	10.4	11.3	12.2	13.1	14.0
10	1.2	1.5	1.8	2.2	2.6	3.0	3.5	4.1	4.7	5.3	5.9	6.6	7.3	8.0	8.8	9.5	10.3	11.0	11.8	12.6
11	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	2.9	3.4	3.9	4.4	5.0	5.6	6.2	6.8	7.4	8.1	8.8	9.4	10.1	10.8	11.5
12	1.2	1.4	1.7	2.0	2.4	2.8	3.2	3.7	4.2	4.7	5.2	5.8	6.4	7.0	7.5	8.1	8.8	9.4	10.0	10.6
13	1.2	1.4	1.7	2.0	2.3	2.7	3.1	3.6	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.1	7.6	8.2	8.7	9.3	9.9
14	1.2	1.4	1.7	2.0	2.3	2.6	3.0	3.4	3.9	4.3	4.8	5.2	5.7	6.2	6.7	7.2	7.7	8.2	8.7	9.2
15	1.2	1.4	1.6	1.9	2.2	2.6	2.9	3.3	3.7	4.1	4.6	5.0	5.4	5.9	6.4	6.8	7.3	7.7	8.2	8.7
16	1.2	1.4	1.6	1.9	2.2	2.5	2.9	3.2	3.6	4.0	4.4	4.8	5.2	5.6	6.1	6.5	6.9	7.3	7.8	8.2
17	1.2	1.4	1.6	1.9	2.1	2.5	2.8	3.1	3.5	3.8	4.2	4.6	5.0	5.4	5.8	6.2	6.6	7.0	7.4	7.8
18	1.2	1.4	1.6	1.8	2.1	2.4	2.7	3.0	3.4	3.7	4.1	4.4	4.8	5.2	5.6	5.9	6.3	6.7	7.0	7.4
19	1.2	1.4	1.6	1.8	2.1	2.4	2.7	3.0	3.3	3.6	4.0	4.3	4.6	5.0	5.3	5.7	6.0	6.4	6.7	7.1
20	1.2	1.3	1.6	1.8	2.0	2.3	2.6	2.9	3.2	3.5	3.8	4.2	4.5	4.8	5.2	5.5	5.8	6.1	6.5	6.8

TABLICA 2.4. Obliczenie limitów pozwoleń (MDL, AML).

CV	LTA mnożnik		MAKSYMALNY DZIENNY LIMIT
	$e^{[z\sigma - 0.5\sigma^2]}$		
	95%	99%	
0.1	1.17	1.25	$MDL = LTA \cdot e^{[z\sigma - 0.5\sigma^2]}$ gdzie $\sigma^2 = n[CV^2 + 1]$, $z = 1.645$ dla 95 % prawdopodobieństwa $z = 2.326$ dla 99 % prawdopodobieństwa
0.2	1.36	1.55	
0.3	1.55	1.90	
0.4	1.75	2.27	
0.5	1.95	2.68	
0.6	2.13	3.11	
0.7	2.31	3.56	
0.8	2.48	4.01	
0.9	2.64	4.46	
1.0	2.78	4.90	
1.1	2.91	5.34	
1.2	3.03	5.76	
1.3	3.13	6.17	
1.4	3.23	6.56	
1.5	3.31	6.93	
1.6	3.38	7.29	
1.7	3.45	7.63	
1.8	3.51	7.95	
1.9	3.56	8.26	
2.0	3.60	8.55	

Średni limit miesięczny	CV	LTA Mnożnik									
		$e^{[z\sigma_n - 0.5\sigma_n^2]}$									
		95 %					99 %				
		n=1	n=2	n=4	n=10	n=30	n=1	n=2	n=4	n=10	n=30
$AML = LTA \cdot e^{[z\sigma_n - 0.5\sigma_n^2]}$ gdzie $\sigma_n^2 = n[CV^2 / n + 1]$, $z = 1.645$ dla 95% $z = 2.326$ dla 99% $n =$ liczba próbek/miesiąc	0.1	1.17	1.12	1.06	1.06	1.03	1.25	1.18	1.12	1.06	1.04
	0.2	1.36	1.25	1.17	1.12	1.06	1.55	1.37	1.25	1.16	1.09
	0.3	1.55	1.38	1.26	1.18	1.09	1.90	1.59	1.40	1.24	1.13
	0.4	1.75	1.52	1.36	1.25	1.12	2.27	1.83	1.55	1.33	1.18
	0.5	1.95	1.66	1.45	1.31	1.16	2.68	2.09	1.72	1.42	1.23
	0.6	2.13	1.80	1.55	1.38	1.19	3.11	2.37	1.90	1.52	1.28
	0.7	2.31	1.94	1.65	1.45	1.22	3.56	2.66	2.08	1.62	1.33
	0.8	2.48	2.07	1.75	1.52	1.26	4.01	2.96	2.27	1.73	1.39
	0.9	2.64	2.20	1.85	1.59	1.29	4.46	3.28	2.46	1.84	1.44
	1.0	2.78	2.33	1.95	1.66	1.33	4.90	3.59	2.68	1.96	1.50
	1.1	2.91	2.45	2.04	1.73	1.36	5.34	3.91	2.90	2.07	1.56
	1.2	3.03	2.56	2.13	1.80	1.39	5.76	4.23	3.11	2.19	1.62
	1.3	3.13	2.67	2.23	1.87	1.43	6.17	4.55	3.34	2.32	1.68
	1.4	3.23	2.77	2.31	1.94	1.47	6.56	4.86	3.56	2.45	1.74
	1.5	3.31	2.86	2.40	2.00	1.50	6.93	5.17	3.78	2.58	1.80
	1.6	3.38	2.95	2.48	2.07	1.54	7.29	5.47	4.01	2.71	1.87
	1.7	3.45	3.03	2.56	2.14	1.57	7.63	5.77	4.23	2.84	1.93
	1.8	3.51	3.10	2.64	2.20	1.61	7.95	6.06	4.46	2.96	2.00
	1.9	3.56	3.17	2.71	2.27	1.64	8.26	6.34	4.68	3.12	2.07
	2.0	3.60	3.23	2.78	2.33	1.68	8.55	6.61	4.90	3.26	2.14

TABLICA 2.5. Obliczenie wartości długoterminowych (LTA).

CV	WLA Mnożnik		OSTRE
	$e^{[0.5 \sigma^2 - z \sigma]}$		
	95%	99%	
0.1	0.853	0.797	$LTA_{a,c} = WLA_{a,c} \cdot e^{[0.5 \sigma^2 - z \sigma]}$ <p>gdzie $\sigma^2 = \ln[CV^2 + 1]$, $z = 1.645$ dla 95 % prawdopodobieństwa $z = 2.326$ dla 99 % prawdopodobieństwa</p>
0.2	0.736	0.643	
0.3	0.644	0.527	
0.4	0.571	0.440	
0.5	0.514	0.373	
0.6	0.468	0.321	
0.7	0.432	0.281	
0.8	0.403	0.249	
0.9	0.379	0.224	
1.0	0.360	0.204	
1.1	0.344	0.187	
1.2	0.330	0.174	
1.3	0.319	0.162	
1.4	0.310	0.153	
1.5	0.302	0.144	
1.6	0.296	0.137	
1.7	0.290	0.131	
1.8	0.285	0.126	
1.9	0.281	0.121	
2.0	0.277	0.117	

CHRONICZNE ŚREDNIA 4-DNIOWA	CV	WLA Mnożnik	
		$e^{[0.5 \sigma_4^2 - z \sigma_4]}$	
		95%	99%
$LTA_c = WLA_c \cdot e^{[0.5 \sigma_4^2 - z \sigma_4]}$ <p>gdzie $\sigma_4^2 = \ln[CV^2 / 4 + 1]$, $z = 1.645$ dla 95 % prawdopodobieństwa $z = 2.326$ dla 99 % prawdopodobieństwa</p>	0.1	0.922	0.891
	0.2	0.853	0.797
	0.3	0.791	0.715
	0.4	0.736	0.643
	0.5	0.687	0.581
	0.6	0.644	0.527
	0.7	0.606	0.481
	0.8	0.571	0.440
	0.9	0.541	0.404
	1.0	0.514	0.373
	1.1	0.490	0.345
	1.2	0.468	0.321
	1.3	0.449	0.300
	1.4	0.432	0.281
	1.5	0.417	0.264
	1.6	0.403	0.249
	1.7	0.390	0.236
	1.8	0.379	0.224
	1.9	0.369	0.214
	2.0	0.360	0.204

ZAŁĄCZNIK 3

Zestawienie wartości współczynników korelacji, testu istotności współczynników korelacji, odchylenia standardowego, przedziałów ufności, wariancji oraz współczynników zmienności dla badanych ścieków.

ŚCIEKI PETROCHEMICZNE

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-0,95	-0,5	-0,1
Daphtoxkit	-0,99	-0,8	0,26
Thamnotoxkit	0,5	0,96	-0,87
Glony	-0,97	-0,8	0,4
Lumistox	0,79	0,98	-0,7

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	0,9	0,7	-0,1
Daphtoxkit	0,9	0,9	-0,5
Thamnotoxkit	-0,04	-0,7	0,9
Glony	0,9	0,8	-0,4
Lumistox	-0,8	-0,9	0,7

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-4,19	-0,81	-0,14
Daphtoxkit	-9,97	-1,88	0,38
Thamnotoxkit	0,81	4,83	-2,50
Glony	-5,70	-1,88	0,61
Lumistox	1,80	34,5	-1,39

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,93	-0,3	0,85	-0,6
Daphtoxkit	-	-0,6	0,97	-0,86
Thamnotoxkit	-	-	-0,66	0,9
Glony	-	-	-	-0,9

TESTY [TU]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,9	-0,09	0,8	-0,7
Daphtoxkit	-	-0,5	0,9	-0,9
Thamnotoxkit	-	-	-0,3	0,5
Glony	-	-	-	-0,96

TESTY [L(E)C 50]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	4,5	{0,05;4,5;4}=4,4	20
Daphtoxkit	4,6	{0,05;4,6;4}=4,5	21
Thamnotoxkit	11,1	{0,05;11,1;4}=10,9	124
Glony	3,6	{0,05;3,6;4}=3,5	13
Lumistox	2,3	{0,05;2,3;4}=2,2	5,5

ChZT- odchylenie standardowe $S=142$, $cv=0,14$

BZT₅ - odchylenie standardowe $S=94,4$

NH₄ - odchylenie standardowe $S=9,1$

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,7

ChZT:NH₄=-0,2

BZT:NH₄=-0,7

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-0,8	-0,03	-0,6
Daphtoxkit	-0,25	-0,6	-0,1
Thamnotoxkit	-0,7	0,4	-0,9
Glony	-0,5	0,9	-0,9
Lumistox	0,9	-0,36	0,4

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	0,97	-0,2	0,6
Daphtoxkit	-0,1	0,8	-0,3
Thamnotoxkit	0,6	-0,4	0,9
Glony	0,4	-0,7	0,9
Lumistox	0,9	-0,4	0,4

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-1,88	-0,04	-1,06
Daphtoxkit	-0,35	-1,06	-0,14
Thamnotoxkit	-1,39	0,61	-2,88
Glony	-0,81	2,88	-2,88
Lumistox	2,88	-0,54	0,61

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,7	0,8	0,2	-0,6
Daphtoxkit		0,5	-0,3	-0,003
Thamnotoxkit			0,7	-0,36
Glony				-0,3

TESTY [TU]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,1	0,6	0,3	0,8
Daphtoxkit		0,1	-0,2	-0,2
Thamnotoxkit			0,9	0,2
Glony				0,1

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	4,7	{0,05;4,7;4}=4,6	22
Daphtoxkit	4,35	{0,05;4,35;4}=4,3	19
Thamnotoxkit	9,5	{0,05;9,5;4}=9,3	90
Glony	30,4	{0,05;30,4;4}=29,8	922
Lumistox	4,6	{0,05;4,6;4}=4,5	21,2

ChZT- odchylenie standardowe S=139, cv=0,24

BZT₅ - odchylenie standardowe S=68

NH₄ - odchylenie standardowe S=7,4

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=-0,4

ChZT:NH₄=0,7

BZT:NH₄=-0,7

Współczynniki korelacji testów toksykologicznych wykonanych przed i po

biodegradacji

- jako L(E)C 50-t
ryby=0,7

Daphtoxkit=0,9
 Thamnotoxkit=0,7
 Glony=-0,7
 Lumistox=-0,2
 • jako TU
 ryby=0,1
 Daphtoxkit=0,9
 Thamnotoxkit=0,9
 Glony=-0,4
 Lumistox=0,03

ŚCIEKI RAFINERYJNE

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	-0,998	-0,996	0,98
Thamnotoxkit	-0,8	-0,8	0,83
Glony	-0,8	-0,8	0,81
Lumistox	-0,9	-0,9	0,9

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	0,98	0,97	-0,9
Thamnotoxkit	0,6	0,69	-0,7
Glony	0,6	0,65	-0,6
Lumistox	0,3	0,3	-0,4

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	-23,4	-15,78	34,5
Thamnotoxkit	-1,88	-1,88	2,09
Glony	-1,88	-1,88	1,97
Lumistox	-2,88	-2,88	2,88

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Daphtoxkit	0,8	0,8	0,85
Thamnotoxkit		0,98	0,98
Glony			0,97

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	uśrednienie	wariancja
Daphtoxkit	0,5	{0,05;0,5;4}=0,5	0,28
Thamnotoxkit	11	{0,05;11;4}=10,8	121
Glony	0,7	{0,05;0,7;4}=0,7	0,5
Lumistox	2,4	{0,05;2,4;4}=2,35	5,6

ChZT- odchylenie standardowe S=302, cv=0,09

BZT₅ - odchylenie standardowe S=46

NH₄ - odchylenie standardowe S=1,5

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,999

ChZT:NH₄=-0,988

BZT:NH₄=-0,99

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	0,02	0,4	0,7
Glony	-0,1	0,25	0,8
Lumistox	-0,004	-0,4	-0,7

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	-0,02	-0,4	-0,7
Glony	0,2	-0,2	-0,8
Lumistox	-0,004	0,4	0,7

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	0,03	0,61	1,39
Glony	-0,14	0,36	1,88
Lumistox	-5,6*10 ⁻³	-0,61	-1,39

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Glony	Lumistox
Daphtoxkit	0,98	-0,99
Glony		-0,99

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Daphtoxkit	1,5	{0,05;1,5;4}=1,5	2,2
Glony	4,5	{0,05;4,5;4}=4,4	20,4
Lumistox	16,4	{0,05;16,4;4}=16,1	269

ChZT- odchylenie standardowe $S=21,8$, $cv=0,09$

BZT₅ - odchylenie standardowe $S=67$

NH₄ - odchylenie standardowe $S=0,2$

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,9

ChZT:NH₄=-0,6

BZT:NH₄=-0,3

Współczynniki korelacji testów toksykologicznych wykonanych przed i po

biodegradacji

- jako L(E)C 50-t

Daphtoxkit=-0,1

Glony=-0,6

Lumistox=0,6

- jako TU

Daphtoxkit=0,009

Glony=-0,7

Lumistox=0,988

ŚCIEKI OCZYSZCZONE RAFINERYJNE

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	-0,9	-0,9	0,4
Thamnotoxkit	-0,7	-0,6	0,2

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	0,99	0,98	-0,6
Thamnotoxkit	0,7	0,7	-0,4

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	-2,88	-2,88	0,61
Thamnotoxkit	-1,39	1,06	0,29

Współczynniki korelacji między testami

Daphtoxkit:Thamnotoxkit (jako LC 50-t)=0,94

Daphtoxkit:Thamnotoxkit (jako TU)=0,8

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Daphtoxkit	22,2	{0,05;22,2;4}=21,8	491
Thamnotoxkit	19,8	{0,05;19,8;4}=19,4	393

ChZT- odchylenie standardowe S=320, cv=1,1

BZT₅ - odchylenie standardowe S=72,5

NH₄ - odchylenie standardowe S=1,1

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,999

ChZT:NH₄=-0,7

BZT:NH₄=-0,68

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [LC 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	-0,6	-0,5	-0,3

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	0,6	0,5	0,2

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [LC 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	1,06	-0,81	-0,44

TESTY [LC 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Daphtoxkit	4,6	{0,05;4,64}=4,5	21,4

ChZT- odchylenie standardowe $S=325$, $cv=1,2$

BZT₅ - odchylenie standardowe $S=48$

NH₄ - odchylenie standardowe $S=0,7$

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,999

ChZT:NH₄=-0,6

BZT:NH₄=-0,6

SUROWE ŚCIEKI MIEJSKIE

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

Oznaczenie	Glony [TU]	Glony [EC 50-t]
ChZT	-0,7	0,76
BZT ₅	-0,3	0,97
N _{og}	-0,4	0,84
N _{NH4}	-0,3	-0,74
N _{NO2}	-0,3	0,53
N _{NO3}	-0,3	-0,2
P _{PO4}	-0,9	-0,08

TESTY	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Glony [EC 50-t]	42,7	{0,05;42,7;4}=41,8	1821
Glony [TU]	6,6	{0,05;6,6;4}=6,5	44

ChZT- odchylenie standardowe $S=74,1$; $cv=0,13$

BZT₅ - odchylenie standardowe $S=65,2$

NH₄ - odchylenie standardowe $S=8,6$

N_{og} - odchylenie standardowe $S=14,5$

N_{NO2} - odchylenie standardowe $S=0,05$

N_{NO3} - odchylenie standardowe $S=0,12$

P_{PO4} - odchylenie standardowe $S=1,25$

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

Oznaczenie	BZT ₅	N _{og}	N _{NH4}	N _{NO3}	N _{NO2}	P _{PO4}
ChZT	0,8	0,5	-0,4	0,4		0,5
BZT		0,7	-0,8	0,02		-0,05
N _{NH4}				-0,02	0,03	
N _{og}				-0,6	0,9	

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

Oznaczenie	Głony [TU]	Głony [EC 50-t]
ChZT	0,6	-0,35
BZT ₅	0,7	-0,37
N _{og}	-0,1	-0,22
N _{NH4}	0,3	-0,74
N _{NO2}	0,3	-0,36
N _{NO3}	0,1	-0,32
P _{PO4}	0,6	-0,38

TESTY	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Głony [EC 50-t]	26,3	{0,05;26,3;4}=5,4	694
Głony [TU]	5,5	{0,05;5,5;4}=5,4	30

ChZT- odchylenie standardowe S=41,9; cv=0,19

BZT₅ - odchylenie standardowe S=56,9

NH₄ - odchylenie standardowe S=0,2

N_{og} - odchylenie standardowe S=2,5

N_{NO2} - odchylenie standardowe S=5,05

N_{NO3} - odchylenie standardowe S=4,26

P_{PO4} - odchylenie standardowe S=0,53

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

Oznaczenie	BZT ₅	N _{og}	N _{NH4}	N _{NO3}	N _{NO2}	P _{PO4}
ChZT	0,99	-0,08	-0,2	0,5		0,97
BZT ₅		-0,1	-0,2	0,4		0,97
N _{NH4}				0,3	0,3	
N _{og}				0,8	-0,5	

Współczynnik korelacji dla testu z glonami przed i po biodegradacji

- jako EC 50-t = 0,24
- jako TU = 0,7

ŚCIEKI OCZYSZCZONE MIEJSKIE

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

Oznaczenie	Glony [TU]	Glony [EC 50-]
ChZT	0,03	-0,27
BZT ₅	-0,79	0,96
N _{og}	-0,2	0,32
N _{NH4}	-0,1	-0,007
N _{NO2}	0,5	-0,47
N _{NO3}	0,05	-0,16
P _{PO4}	0,2	-0,3

TESTY	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Glony [EC 50-t]	20,3	{0,05;20,3;4}=19,9	410
Glony [TU]	1,7	{0,05;1,7;4}=1,7	2,9

ChZT- odchylenie standardowe S=30,3; cv=0,4

BZT₅ - odchylenie standardowe S=1

NH₄ - odchylenie standardowe S=2,13

N_{og} - odchylenie standardowe S=1,36

N_{NO2} - odchylenie standardowe S=0,04

N_{NO3} - odchylenie standardowe S=2,48

P_{PO4} - odchylenie standardowe S=0,77

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

Oznaczenie	BZT ₅	N _{og}	N _{NH4}	N _{NO3}	P _{PO4}
ChZT	-0,4	-0,9	-0,5	0,9	0,9
BZT ₅		0,4	-0,06	-0,2	-0,4

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

Oznaczenie	Glony [TU]	Glony [EC 50-t]
ChZT	-0,4	0,51
BZT ₅	-0,9	0,72
N _{og}	-0,5	0,3
N _{NH4}	-0,7	0,39
N _{NO2}	-0,3	-0,09
N _{NO3}	0,8	-0,54
P _{PO4}	0,7	-0,49

TESTY	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Glony [EC 50-t]	31,2	{0,05;31,2;4}=30,6	973
Glony [TU]	3,1	{0,05;3,1;4}=3,03	9,8

ChZT- odchylenie standardowe $S=4,8$; $cv=0,06$

BZT₅ - odchylenie standardowe $S=0,6$

NH₄ - odchylenie standardowe $S=0,08$

N_{og} - odchylenie standardowe $S=0,9$

N_{NO2} - odchylenie standardowe $S=1,12$

N_{NO3} - odchylenie standardowe $S=3,3$

P_{PO4} - odchylenie standardowe $S=1,9$

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

Oznaczenie	BZT ₅	N _{og}	N _{NH4}	N _{NO3}	P _{PO4}
ChZT	0,3	-0,6	0,4	-0,5	-0,7
BZT		0,6	0,9	-0,9	-0,8

Współczynnik korelacji dla testu z glonami przed i po biodegradacji

- jako EC 50-t = 0,96
- jako TU = 0,8

ŚCIEKI Z PRODUKCJI ERYTROMYCYN

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	subst. rozp.	NH ₄
Ryby	-0,57	-0,48	-0,8	-0,1
Daphtoxkit	0,09	0,23	0,06	0,3
Thamnotoxkit	-0,14	-0,17	-0,9	0,5
Glony	0,6	0,76	0,15	0,66
Lumistox	-0,78	-0,78	-0,06	-0,6

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	subst. rozp.	NH ₄
Ryby	0,6	0,5	0,8	0,2
Daphtoxkit	0,02	-0,1	-0,09	-0,2
Thamnotoxkit	0,1	0,1	0,9	-0,5
Glony	-0,8	-0,9	-0,2	-0,6
Lumistox	0,6	0,7	0,02	0,8

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	subst. rozpuszczone	NH ₄
Ryby	-1,20	-0,94	-2,31	-0,17
Daphtoxkit	0,16	0,41	0,10	0,55
Thamnotoxkit	-0,24	-0,3	-3,62	0,99
Glony	1,30	2,68	0,26	1,52
Lumistox	-2,18	-2,18	-0,10	-1,30

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,001	0,7	-0,03	0,01
Daphtoxkit		-0,12	0,7	0,2
Thamnotoxkit			0,04	-0,3
Glony				-0,5

TESTY [TU]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,1	0,7	-0,1	-0,06
Daphtoxkit		0,06	-0,05	-0,6
Thamnotoxkit			0,2	-0,4
Glony				-0,7

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	0,6	{0,05;0,6;5}=4,4	0,4
Daphtoxkit	0,01	{0,05;0,01;5}=4,5	0,0001
Thamnotoxkit	0,03	{0,05;0,03;5}=10,9	0,001
Glony	1,65	{0,05;1,65;5}=3,5	2,7
Lumistox	16,8	{0,05;16,8;5}=2,2	284

ChZT- odchylenie standardowe S=6188, cv=0,2

BZT₅ - odchylenie standardowe S=5143

NH₄ - odchylenie standardowe S=41

substancje rozpuszczone- odchylenie standardowe S=1297

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,97

ChZT:NH₄=0,7

BZT:NH₄=0,6

ChZT:subst. rozpuszcz.=0,5

BZT:subst. rozpuszczone=0,5

NH₄:subst. rozpuszczone=-0,2

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	subst. rozp.	NH ₄
Ryby	-0,4	-0,12	0,4	0,2
Daphtoxkit	0,24	0,4	0,8	0,2
Thamnotoxkit	-0,3	0,23	-0,2	-0,5
Glony	0,07	-0,4	-0,6	0,6
Lumistox	-0,5	-0,27	0,5	0,04

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	subst. rozp.	NH ₄
Ryby	0,3	-0,03	-0,6	-0,07
Daphtoxkit	-0,1	-0,3	-0,8	-0,09
Thamnotoxkit	0,2	-0,2	0,5	0,2
Glony	-0,1	0,4	0,3	-0,7
Lumistox	0,4	0,7	0,8	-0,2

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY[L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	subst. rozpuszczone	NH ₄
Ryby	-0,75	-0,21	0,75	-0,35
Daphtoxkit	0,43	0,75	2,31	-0,35
Thamnotoxkit	-0,55	0,41	-0,35	0,99
Glony	0,12	-0,75	-1,30	1,30
Lumistox	-0,99	-0,49	0,99	0,07

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,8	0,3	-0,7	0,9
Daphtoxkit		-0,04	-0,6	0,7
Thamnotoxkit			-0,6	0,2
Glony				-0,7

TESTY [TU]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,9	0,08	-0,5	-0,7
Daphtoxkit		-0,1	-0,4	-0,9
Thamnotoxkit			-0,6	-0,4
Glony				0,6

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	1,6	{0,05;1,6;5}=1,4	2,6
Daphtoxkit	1,8	{0,05;1,8;5}=1,6	3,4
Thamnotoxkit	2,2	{0,05;2,2;5}=1,9	4,9
Glony	1,6	{0,05;1,6;5}=1,4	2,6
Lumistox	6,0	{0,05;6,0;5}=5,26	35,9

ChZT- odchylenie standardowe $S=2274$, $cv=0,1$

BZT₅ - odchylenie standardowe $S=2628$

NH₄ - odchylenie standardowe $S=59$

substancje rozpuszczone- odchylenie standardowe $S=2106$

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,8

ChZT:NH₄=-0,1

BZT₅:NH₄=-0,4

ChZT:subst. rozpuszcz.=0,4

BZT:subst. rozpuszczone=0,5

NH₄:subst. rozpuszczone=-0,3

Współczynniki korelacji testów toksykologicznych wykonanych przed i po

biodegradacji

- jako L(E)C 50-t

ryby=-0,5

Daphtoxkit=0,45

Thamnotoxkit=-0,3

Glony=0,3

Lumistox=0,5

- jako TU

ryby=-0,4

Daphtoxkit=0,4

Thamnotoxkit=-0,1

Glony=0,6

Lumistox=0,05

ŚCIEKI FARMACEUTYCZNE

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	subst. rozp.	NH ₄
Ryby	0,8	0,96	0,9	-0,3
Daphtoxkit	-0,7	-0,7	-0,8	0,7
Thamnotoxkit	0,7	0,8	0,7	-0,5
Glony	-0,2	-0,5	-0,3	-0,2
Lumistox	0,4	0,2	0,4	-0,4

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	subst. rozp.	NH ₄
Ryby	-0,7	-0,9	-0,7	0,2
Daphtoxkit	0,7	0,7	0,7	-0,4
Thamnotoxkit	0,2	0,3	0,3	-0,3
Glony	0,6	0,8	0,7	-0,2
Lumistox	-0,5	-0,3	-0,5	0,9

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	subst. rozpuszczone	NH ₄
Ryby	2,67	6,86	4,09	-0,63
Daphtoxkit	-1,97	-1,97	-2,67	1,97
Thamnotoxkit	1,97	2,67	1,97	-1,15
Glony	-0,41	-1,15	-0,63	-0,41
Lumistox	0,87	-0,41	0,87	-0,87

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	-0,6	0,7	-0,7	0,09
Daphtoxkit		-0,9	0,5	0,06
Thamnotoxkit			0,7	-0,2
Glony				0,6

TESTY [TU]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	-0,8	-0,5	-0,8	0,1
Daphtoxkit		0,4	0,4	-0,4
Thamnotoxkit			0,5	-0,5
Glony				-0,1

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	14,3	{0,05;14,3;6}=4,4	205
Daphtoxkit	0,8	{0,05;0,8;6}=4,5	0,6
Thamnotoxkit	0,3	{0,05;0,3;6}=10,9	0,1
Glony	14,3	{0,05;14,3;6}=3,5	204
Lumistox	2	{0,05;2;6}=2,2	4,2

ChZT- odchylenie standardowe S=292, cv=0,2

BZT₅ - odchylenie standardowe S=368

NH₄ - odchylenie standardowe S=19

substancje rozpuszczone- odchylenie standardowe S=179

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,9

ChZT:NH₄=-0,7

BZT₅:NH₄=-0,5

ChZT:subst. rozpuszcz.=0,99

BZT:subst. rozpuszczone=0,9

NH₄:subst. rozpuszczone=-0,7

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	subst. rozp.	NH ₄
Ryby	-0,6	-0,6	-0,5	0,4
Daphtoxkit	0,7	0,03	0,6	-0,3
Thamnotoxkit	0,1	0,2	0,2	0,2
Glony	-0,3	0,2	0,3	0,9

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	subst. rozp.	NH ₄
Ryby	-0,4	-0,4	-0,6	0,08
Daphtoxkit	0,7	0,1	0,2	-0,7
Thamnotoxkit	0,5	0,03	0,7	0,4
Glony	0,09	-0,3	-0,1	-0,5

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	subst. rozpuszczone	NH ₄
Ryby	-1,15	-1,5	-1,15	0,87
Daphtoxkit	1,97	0,06	-1,50	-0,63
Thamnotoxkit	0,2	0,41	0,41	0,41
Glony	-0,63	0,41	0,63	4,09

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony
Ryby	-0,04	0,5	0,06
Daphtoxkit		0,95	-0,4
Thamnotoxkit			-0,2

TESTY [TU]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony
Ryby	-0,003	-0,1	-0,06
Daphtoxkit		-0,08	-0,08
Thamnotoxkit			0,03

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	26,7	{0,05;26,7;6}=1,4	715
Daphtoxkit	21,9	{0,05;21,9;6}=1,6	481
Thamnotoxkit	11,8	{0,05;11,8;6}=1,9	139
Glony	15,7	{0,05;15,7;6}=1,4	245

ChZT- odchylenie standardowe S=188, cv=0,2

BZT₅ - odchylenie standardowe S=125

NH₄ - odchylenie standardowe S=20

substancje rozpuszczone- odchylenie standardowe S=157

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,5

ChZT:NH₄=-0,4

BZT:NH₄=-0,8

ChZT:subst. rozpuszcz.=0,04

BZT₅:subst. rozpuszczone=0,6

NH₄:subst. rozpuszczone=0,2

Współczynniki korelacji testów toksykologicznych wykonanych przed i po

biodegradacji

- jako L(E)C 50-t

ryby=-0,5

Daphtoxkit=-0,8

Thamnotoxkit=-0,9

Glony=-0,4

- jako TU

ryby=0,8

Daphtoxkit=0,2

Thamnotoxkit=0,5

Glony=0,2

ŚCIEKI Z ZAKŁADÓW SPOŻYWCZYCH

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-0,92	-0,9	0,76
Daphtoxkit	0,9	0,55	-0,3
Thamnotoxkit	0,4	0,66	-0,71
Glony	0,73	0,92	-0,89

Po neutralizacji

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-0,88	-0,26	0,15
Daphtoxkit	-0,75	-0,46	0,35
Thamnotoxkit	-0,99	0,1	-0,25
Glony	-0,91	-0,25	0,08

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-3,33	-2,88	1,65
Daphtoxkit	2,88	0,92	-0,44
Thamnotoxkit	0,61	1,24	-1,41
Glony	1,51	3,33	-2,73

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych po neutralizacji

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-2,58	-0,38	0,21
Daphtoxkit	-1,60	-0,73	0,52
Thamnotoxkit	-9,97	0,14	-0,36
Glony	-3,13	-0,36	0,11

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony
Ryby	-0,67	-0,31	-0,7
Daphtoxkit		0,38	0,59
Thamnotoxkit			0,9

Współczynniki korelacji między testami po neutralizacji

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony
Ryby	0,97	0,91	0,997
Daphtoxkit		0,79	0,96
Thamnotoxkit			0,93

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	1,41	{0,05;1,41;4}=1,38	1,99
Daphtoxkit	0,5	{0,05;0,5;4}=0,49	0,25
Thamnotoxkit	0,2	{0,05;0,2;4}=0,19	0,04
Glony	0,91	{0,05;0,91;4}=0,89	0,83

Po neutralizacji

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	1,6	{0,05;1,6;4}=1,57	2,5
Daphtoxkit	0,58	{0,05;0,58;4}=0,57	0,33
Thamnotoxkit	1,16	{0,05;1,16;4}=1,14	1,34
Glony	0,55	{0,05;0,55;4}=0,54	0,3

ChZT- odchylenie standardowe S=342; cv=0,09

BZT₅- odchylenie standardowe S=104

NH₄ - odchylenie standardowe S=3,46

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,77

ChZT:NH₄=-0,62

BZT₅:NH₄=-0,90

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	0,34	0,04	-0,09
Daphtoxkit	0,97	-0,72	-0,18
Thamnotoxkit	0,95	-0,69	-0,22
Glony	0,72	-0,32	-0,08

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	0,51	0,06	-0,13
Daphtoxkit	5,70	-1,47	-0,26
Thamnotoxkit	4,19	-1,35	-0,32
Glony	1,47	-0,47	-0,11

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony
Ryby	0,42	0,55	0,87
Daphtoxkit		0,98	0,80
Thamnotoxkit			0,88

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	5,32	{0,05;5,32;5}=4,66	28,3
Daphtoxkit	3,68	{0,05;3,68;5}=3,22	13,6
Thamnotoxkit	2,28	{0,05;2,28;5}=2,0	5,2
Glony	1,39	{0,05;1,39;5}=1,22	1,9

ChZT- odchylenie standardowe S=312, cv=0,11

BZT₅ - odchylenie standardowe S=326,7

NH₄ - odchylenie standardowe S=0,49

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=-0,82

ChZT:NH₄=-0,38

BZT₅:NH₄=0,66

Współczynniki korelacji testów toksykologicznych wykonanych przed i po biodegradacji

• jako L(E)C 50-t

ryby=0,5

Daphtoxkit=0,66

Thamnotoxkit=0,96

Glony=0,73

Po neutralizacji:

ryby_{pH}:ryby=0,9

Daphtoxkit_{pH}:Daphtoxkit=0,97

Thamnotoxkit_{pH}:Thamnotoxkit=0,91

Glony_{pH}:Glony=0,92

ŚCIEKI Z ODDZIAŁU BUTADIENU

PRZED BIODEGRADACJĄ

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-0,98	-0,93	-0,97
Daphtoxkit	-0,89	-0,93	-0,94
Thamnotoxkit	-0,23	-0,03	0,05
Glony	-0,94	-0,91	-0,77
Lumistox	-0,51	-0,61	-0,2

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	0,99	0,91	0,98
Daphtoxkit	0,93	0,94	0,95
Thamnotoxkit	0,11	-0,07	-0,18
Glony	0,95	0,91	0,79
Lumistox	0,55	0,6	0,23

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Ryby	-6,9	-3,54	-5,70
Daphtoxkit	-2,73	-3,54	-3,79
Thamnotoxkit	-0,33	-0,04	0,07
Lumistox	-0,84	-1,09	-0,29
Glony	-3,79	-3,13	-1,70

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,96	0,03	0,88	0,4
Daphtoxkit		-0,22	0,77	0,29
Thamnotoxkit			0,42	0,66
Glony				0,78

TESTY [TU]	Daphtoxkit	Thamnotoxkit	Glony	Lumistox
Ryby	0,97	-0,04	0,9	0,43
Daphtoxkit		-0,25	0,83	0,36
Thamnotoxkit			0,32	0,64
Glony				0,78

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Ryby	1,17	{0,05;1,17;4}=1,15	1,37
Daphtoxkit	1,43	{0,05;1,43;4}=1,4	2,05
Thamnotoxkit	1,78	{0,05;1,78;4}=1,74	3,16
Glony	0,48	{0,05;0,48;4}=0,47	0,23
Lumistox	0,34	{0,05;0,34;4}=0,33	0,11

ChZT- odchylenie standardowe $S=56,6$; $cv=0,03$

BZT₅ - odchylenie standardowe $S=17,6$

NH₄ - odchylenie standardowe $S=2,04$

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,91

ChZT:NH₄=0,83

BZT:NH₄=0,94

PO BIODEGRADACJI

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych a wynikami testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	-0,91	-0,87	-0,34
Thamnotoxkit	-0,77	-0,88	-0,51
Glony	-0,76	-0,82	-0,37

TESTY [TU]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	0,89	0,88	0,37
Thamnotoxkit	0,9	0,96	0,58
Glony	0,8	0,87	0,42

Test istotności współczynników korelacji wyników analiz chemicznych i wyników testów toksykologicznych

TESTY [L(E)C 50-t]	ChZT	BZT ₅	NH ₄
Daphtoxkit	-3,13	-2,50	-0,51
Thamnotoxkit	-1,70	-2,58	-0,84
Glony	-1,65	-2,03	-0,56

Współczynniki korelacji między testami

TESTY [L(E)C 50-t]	Thamnotoxkit	Glony
Daphtoxkit	0,93	0,95
Thamnotoxkit		0,99

TESTY [TU]	Thamnotoxkit	Glony
Daphtoxkit	0,97	0,98
Thamnotoxkit		0,97

TESTY [L(E)C 50-t]	odchylenie standardowe	ufność	wariancja
Daphtoxkit	2,06	{0,05;2,06;4}=2,02	4,26
Thamnotoxkit	4,6	{0,05;4,6;4}=4,51	21,15
Glony	2,59	{0,05;2,59;4}=2,54	6,71

ChZT- odchylenie standardowe $S=19,7$; $cv=0,04$

BZT₅ - odchylenie standardowe $S=2,99$

NH₄ - odchylenie standardowe $S=0,58$

Współczynniki korelacji między wynikami analiz chemicznych

ChZT:BZT₅=0,92

ChZT:NH₄=0,49

BZT₅:NH₄=0,75

Współczynniki korelacji testów toksykologicznych wykonanych przed i po

biodegradacji

- jako L(E)C 50-t

Daphtoxkit=0,76

Thamnotoxkit=0,5

Glony=0,98

- jako TU

Daphtoxkit=0,8

Thamnotoxkit=0,17

Glony=0,99

ZAŁĄCZNIK 4

Zestawienie wartości stężeń bezpiecznych dla badanych ścieków wg metody Załęskiej-Radziwiłł, Kooijmana oraz van Straalena i Dennemana.

METODA ZAŁĘSKIEJ – RADZIWIŁŁ

TABELA 4.1. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków petrochemicznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	C ₅ liczone z LC(EC)50-t	C ₅ liczone z TU
10.10.2001	B	0,153	0,135
	A	0,033	0,010
17.10.2001	B	0,085	0,063
	A	1,708	0,279
24.10.2001	B	0,040	0,089
	A	0,633	0,541
14.11.2001	B	0,066	0,102
	A	0,394	0,270

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.2. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	C ₅ liczone z LC(EC)50-t	C ₅ liczone z TU
17.10.2001	B	0,0005	0,010
	A	0,529	0,347
24.10.2001	B	0,011	0,021
	A	0,053	0,026
31.10.2001	B	0,003	0,021
	A	0,040	0,021
10.11.2001	B	0,002	0,019
	A	0,070	0,034

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.3. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków z oddziału butadienu.

Data poboru	Rodzaj ścieków	C ₅ liczone z LC(EC)50-t	C ₅ liczone z TU
21.11.2001	B	1,335	0,891
	A	3,777	0,225
26.11.2001	B	1,091	0,801
	A	3,008	0,201
02.12.2001	B	1,093	0,927
	A	3,061	0,242
09.12.2001	B	1,266	0,823
	A	3,950	0,218

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.4. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków oczyszczonych z zakładów rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	C ₅ liczone z LC(EC)50-t	C ₅ liczone z TU
10.10.2001	B	1,549	0,257
	A	-	-
17.10.2001	B	33,1	1,951
	A	-	-
24.10.2001	B	31,9	0,879
	A	-	-
31.10.2001	B	43,5	0,797
	A	-	-

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.5. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków surowych miejskich.

Data poboru	Rodzaj ścieków	C ₅ liczone z LC(EC)50-t	C ₅ liczone z TU
20.03.2000	B	-	-
	A	-	-
27.03.2000	B	2,515	0,088
	A	-	-
06.04.2000	B	-	-
	A	-	-
13.04.2000	B	0,005	0,0009
	A	-	-

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.6. Wartości stężeń bezpiecznych dla ogólnozakładowych ścieków farmaceutycznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	C ₅ liczone z LC(EC)50-t	C ₅ liczone z TU
13.10.2000	B	0,008	0,011
	A	9,150	0,752
20.10.2000	B	0,009	0,029
	A	25,9	1,086
03.11.2000	B	0,0002	0,002
	A	3,224	0,585
10.11.2000	B	0,0002	0,003
	A	3,880	0,384
17.11.2000	B	0,0002	0,002
	A	1,4998	0,143
24.11.2000	B	0,0003	0,004
	A	0,462	0,052

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.7. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków z produkcji erytromycyny.

Data poboru	Rodzaj ścieków	C ₅ liczone z LC(EC)50-t	C ₅ liczone z TU
03.11.2000	B	$5,49 \cdot 10^{-5}$	0,050
	A	0,148	11,9
10.11.2000	B	$2,28 \cdot 10^{-5}$	0,026
	A	0,081	0,414
17.11.2000	B	$1,36 \cdot 10^{-5}$	0,013
	A	0,275	0,815
24.11.2000	B	$3,22 \cdot 10^{-5}$	0,052
	A	0,054	0,282
01.12.2000	B	$1,51 \cdot 10^{-6}$	0,0004
	A	0,030	0,115

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.8. Wartości stężeń bezpiecznych dla ogólnozakładowych ścieków z zakładów spożywczych miejskich.

Data poboru	Rodzaj ścieków	C ₅ liczone z LC(EC)50-t	C ₅ liczone z TU
07.05.2002	B	0,045	0,261
	A	0,699	0,180
18.05.2002	B	0,018	0,140
	B'	0,750	0,800
	A	0,499	0,158
21.05.2002	B	0,016	0,149
	B'	0,688	0,870
	A	0,398	0,147
26.05.2002	B	0,010	0,102
	B'	0,467	0,807
	A	0,297	0,154
04.05.2002	B'	0,570	0,842
	A	0,270	0,145

B – ścieki przed biodegradacją

B' – ścieki przed biodegradacją po wstępnej neutralizacji

A – ścieki po procesie biodegradacji

METODA KOOLJMANA

Wyznaczono wartości HCS w wariantach dla wszystkich wyników oraz po odrzuceniu najwyższej wartości LC(EC)50-t przy uwzględnieniu liczby gatunków zamieszkujących środowisko n=100 oraz n=1000.

TABELA 4.9. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków petrochemicznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HCS dla wszystkich wartości LC(EC)50-t		HCS bez najwyższej wartości LC(EC)50-t	
		n=100	n=1000	n=100	n=1000
10.10.2001	B	0,0132	0,002	0,018	0,003
	A	0,0005	$2,17 \cdot 10^{-5}$	0,001	$7,63 \cdot 10^{-5}$
17.10.2001	B	0,005	0,0005	0,006	0,0007
	A	0,293	0,076	0,196	0,048
24.10.2001	B	0,002	0,0002	0,025	0,005
	A	0,097	0,023	0,095	0,024
14.11.2001	B	0,004	0,0004	0,022	0,004
	A	0,055	0,011	0,055	0,011

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.10. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HCS dla wszystkich wartości LC(EC)50-t		HCS bez najwyższej wartości LC(EC)50-t	
		n=100	n=1000	n=100	n=1000
17.10.2001	B	$2,18 \cdot 10^{-6}$	$3,23 \cdot 10^{-8}$	0,002	0,0004
	A	0,049	0,009	0,426	0,172
24.10.2001	B	0,0001	$5,51 \cdot 10^{-6}$	0,094	0,031
	A	0,0008	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,0005	$2,56 \cdot 10^{-5}$
31.10.2001	B	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$8,82 \cdot 10^{-7}$	0,351	0,213
	A	0,0005	$2,20 \cdot 10^{-5}$	0,0004	$2,29 \cdot 10^{-5}$
10.11.2001	B	$2,03 \cdot 10^{-5}$	$5,16 \cdot 10^{-7}$	0,456	0,313
	A	0,001	$7,39 \cdot 10^{-5}$	0,001	$7,16 \cdot 10^{-5}$

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.11. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków z oddziału butadienu.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HCS dla wszystkich wartości LC(EC)50-t		HCS bez najwyższej wartości LC(EC)50-t	
		n=100	n=1000	n=100	n=1000
21.11.2001	B	0,372	0,129	0,476	0,186
	A	0,612	0,171	1,40	0,546
26.11.2001	B	0,278	0,089	0,660	0,292
	A	0,441	0,113	0,844	0,288
02.12.2001	B	0,291	0,097	0,719	0,334
	A	0,483	0,131	0,922	0,330
09.12.2001	B	0,339	0,113	0,834	0,389
	A	0,663	0,187	1,395	0,536

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.12. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków oczyszczonych z zakładów rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HCS dla wszystkich wartości LC(EC)50-t	
		n=100	n=1000
10.10.2001	B	0,123	0,025
17.10.2001	B	27,2	24,0
24.10.2001	B	17,9	12,4
31.10.2001	B	26,9	19,8

B – ścieki przed biodegradacją

TABELA 4.13. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków surowych miejskich.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HCS dla wszystkich wartości LC(EC)50-t	
		n=100	n=1000
27.03.2000	B	0,144	0,023
13.04.2000	B	$2,13 \cdot 10^{-6}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$

B – ścieki przed biodegradacją

TABELA 4.14. Wartości stężeń bezpiecznych dla ogólnozakładowych ścieków farmaceutycznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HCS dla wszystkich wartości LC(EC)50-t		HCS bez najwyższej wartości LC(EC)50-t	
		n=100	n=1000	n=100	n=1000
		13.10.2000	B	$8,89 \cdot 10^{-5}$	$2,71 \cdot 10^{-6}$
	A	3,349	1,644	8,017	5,388
20.10.2000	B	0,0001	$5,54 \cdot 10^{-6}$	0,0003	$1,56 \cdot 10^{-5}$
	A	14,5	10	-	-
03.11.2000	B	$4,40 \cdot 10^{-7}$	$3,64 \cdot 10^{-9}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$4,20 \cdot 10^{-8}$
	A	0,524	0,165	-	-
10.11.2000	B	$1,18 \cdot 10^{-6}$	$1,38 \cdot 10^{-8}$	$8,98 \cdot 10^{-5}$	$4,97 \cdot 10^{-6}$
	A	0,799	0,261	0,420	0,119
17.11.2000	B	$5,63 \cdot 10^{-7}$	$5,08 \cdot 10^{-9}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$
	A	0,198	0,042	0,100	0,018
24.11.2000	B	$7,22 \cdot 10^{-7}$	$7,29 \cdot 10^{-9}$	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-7}$
	A	0,030	0,004	0,013	0,001

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.15. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków z produkcji erytromycyny.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HCS dla wszystkich wartości LC(EC)50-t		HCS bez najwyższej wartości LC(EC)50-t	
		n=100	n=1000	n=100	n=1000
		03.11.2000	B	$3,61 \cdot 10^{-7}$	$5,56 \cdot 10^{-9}$
	A	0,963	0,639	1,047	0,727
10.11.2000	B	$9,60 \cdot 10^{-8}$	$1,02 \cdot 10^{-9}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-9}$
	A	0,008	0,001	0,010	0,002
17.11.2000	B	$4,04 \cdot 10^{-8}$	$3,21 \cdot 10^{-10}$	$9,74 \cdot 10^{-8}$	$1,24 \cdot 10^{-9}$
	A	0,047	0,011	0,057	0,015
24.11.2000	B	$1,83 \cdot 10^{-7}$	$2,50 \cdot 10^{-9}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$
	A	0,004	0,0005	0,001	0,0001
01.12.2000	B	$8,53 \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-12}$	$4,85 \cdot 10^{-8}$	$4,51 \cdot 10^{-10}$
	A	0,001	0,0001	0,0009	$6,79 \cdot 10^{-5}$

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.16. Wartości stężeń bezpiecznych dla ogólnozakładowych ścieków z zakładów spożywczych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HCS dla wszystkich wartości LC(EC)50-t		HCS bez najwyższej wartości LC(EC)50-t	
		n=100	n=1000	n=100	n=1000
07.05.2002	B	0,002	0,0002	0,006	0,0009
	A	0,077	0,014	0,050	0,010
18.05.2002	B	0,0005	$3,67 \cdot 10^{-5}$	0,008	0,001
	B'	0,138	0,038	1,27	0,74
	A	0,047	0,008	0,083	0,018
21.05.2002	B	0,0005	$3,37 \cdot 10^{-5}$	0,006	0,001
	B'	0,127	0,035	1,075	0,613
	A	0,034	0,005	0,057	0,011
26.05.2002	B	0,0002	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,001	0,0001
	B'	0,074	0,018	0,657	0,341
	A	0,024	0,003	0,022	0,003
04.06.2002	B'	0,098	0,025	0,906	0,505
	A	0,020	0,003	0,017	0,002

B – ścieki przed biodegradacją

B' - ścieki przed biodegradacją po wstępnej neutralizacji

A – ścieki po procesie biodegradacji

METODA van STRAALENA I DENNEMANA

Wyznaczono wartości HC₅ w wariantach dla wszystkich wyników oraz po odrzuceniu najwyższej wartości NOEC.

TABELA 4.17. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków petrochemicznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HC ₅ dla wszystkich wartości NOEC	HC ₅ bez najwyższej wartości NOEC
10.10.2001	B	0,079	0,076
	A	0,031	0,031
17.10.2001	B	0,057	0,052
	A	0,441	0,339
24.10.2001	B	0,029	0,059
	A	0,173	0,151
14.11.2001	B	0,043	0,065
	A	0,148	0,131

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.18. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HC ₅ dla wszystkich wartości NOEC	HC ₅ bez najwyższej wartości NOEC
17.10.2001	B	0,001	0,009
	A	0,144	0,264
24.10.2001	B	0,011	0,086
	A	0,032	0,019
31.10.2001	B	0,004	0,097
	A	0,025	0,017
10.11.2001	B	0,003	0,097
	A	0,038	0,026

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.19. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków z oddziału butadienu.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HC ₅ dla wszystkich wartości NOEC	HC ₅ bez najwyższej wartości NOEC
21.11.2001	B	0,314	0,315
	A	0,796	0,930
26.11.2001	B	0,273	0,340
	A	0,678	0,734
02.12.2001	B	0,266	0,337
	A	0,669	0,728
09.12.2001	B	0,306	0,388
	A	0,841	0,954

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.20. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków oczyszczonych z zakładów rafineryjnych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HC ₅ dla wszystkich wartości NOEC
10.10.2001	B	0,31
17.10.2001	B	3,50
24.10.2001	B	3,74
31.10.2001	B	4,97

B – ścieki przed biodegradacją

TABELA 4.21. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków surowych miejskich.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HC ₅ dla wszystkich wartości NOEC
27.03.2000	B	0,556
13.04.2000	B	0,004

B – ścieki przed biodegradacją

TABELA 4.22. Wartości stężeń bezpiecznych dla ogólnozakładowych ścieków farmaceutycznych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HC ₅ dla wszystkich wartości NOEC	HC ₅ bez najwyższej wartości NOEC
13.10.2000	B	0,010	0,007
	A	1,401	1,782
20.10.2000	B	0,009	0,009
	A	3,05	-
03.11.2000	B	0,0007	0,0008
	A	0,53	-
10.11.2000	B	0,0009	0,003
	A	0,758	0,527
17.11.2000	B	0,0007	0,0007
	A	0,446	0,306
24.11.2000	B	0,0007	0,001
	A	0,203	0,125

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.23. Wartości stężeń bezpiecznych dla ścieków z produkcji erytromycyny.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HC ₅ dla wszystkich wartości NOEC	HC ₅ bez najwyższej wartości NOEC
03.11.2000	B	0,0002	0,0002
	A	0,220	0,218
10.11.2000	B	$8,93 \cdot 10^{-5}$	$6,69 \cdot 10^{-5}$
	A	0,038	0,035
17.11.2000	B	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$6,28 \cdot 10^{-5}$
	A	0,090	0,085
24.11.2000	B	0,0001	$6,51 \cdot 10^{-5}$
	A	0,029	0,018
01.12.2000	B	$2,28 \cdot 10^{-5}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$
	A	0,022	0,015

B – ścieki przed biodegradacją

A – ścieki po procesie biodegradacji

TABELA 4.24. Wartości stężeń bezpiecznych dla ogólnozakładowych ścieków z zakładów spożywczych.

Data poboru	Rodzaj ścieków	HC ₅ dla wszystkich wartości NOEC	HC ₅ bez najwyższej wartości NOEC
07.05.2002	B	0,022	0,026
	A	0,229	0,175
18.05.2002	B	0,012	0,024
	B'	0,186	0,373
	A	0,178	0,184
21.05.2002	B	0,011	0,021
	B'	0,171	0,332
	A	0,149	0,150
26.05.2002	B	0,007	0,011
	B'	0,126	0,246
	A	0,116	0,095
04.05.2002	B'	0,147	0,294
	A	0,108	0,085

B – ścieki przed biodegradacją

B' - ścieki przed biodegradacją po wstępnej neutralizacji

A – ścieki po procesie biodegradacji

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej

C. 123167



400000000104907

**BG Magazyn
Podstawowy**