

SKUTECZNOŚĆ USUWANIA WYBRANYCH SUBSTANCJI AKTYWNYCH BIOLOGICZNIE PODCZAS MECHANICZNO-BIOLOGICZNEGO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW

Gabriela Kamińska¹, Edyta Kudlek¹, Mariusz Dudziak¹, Jolanta Bohdziewicz¹

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: gabriela.kaminska@polsl.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki monitoringu stężeń wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych (antracenu, benzo[a]pirenu, oktylofenolu, nonylofenolu, karbamazepina) w ściekach surowych, wstępnie oczyszczonych na stopniu mechanicznym oraz w odpływie odprowadzanym do środowiska. Obiektem badań były 3 komunalne oczyszczalnie ścieków zlokalizowane w województwie śląskim. Procedura oznaczenia związków obejmowała wydzielenie badanych substancji z próbek ścieków za pomocą ekstrakcji do fazy stałej, a następnie analizę chromatograficzną GC-MS. Przeprowadzone badania pozwoliły również ocenić skuteczność ich usuwania w trakcie konwencjonalnego oczyszczania ścieków. Spośród badanych substancji największe stężenia w ściekach surowych odnotowano dla antracenu i benzo[a]pirenu, natomiast zawartość nonylofenolu i oktylofenolu była około 15 krotnie niższa. Tendencję tą zaobserwowano dla wszystkich trzech badanych oczyszczalni. Stwierdzono również, że w ściekach z oczyszczalni o największej przepustowości zawartość mikrozanieczyszczeń była około 2 razy większa w stosunku do ścieków pobieranych z mniejszych obiektów. Skuteczność usuwania badanych związków podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków kształtowała się w zakresie od ponad 17 do 100%.

Słowa kluczowe: substancje aktywne biologicznie, oczyszczanie ścieków, eliminacja mikrozanieczyszczeń

REMOVAL OF BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES DURING MECHANICAL-BIOLOGICAL WASTEWATER TREATMENT

ABSTRACT

This study presents the results of monitoring some of the priority emerging substances (anthracene, benzo[a]pyrene, octylphenol, nonylphenol) in raw, primary treated and secondary treated wastewater from 3 WWTPs located in Silesia. The assay procedure of the compounds included the separation of substances from sewage samples by solid phase extraction and chromatographic analysis with GC-MS. Based on calculated concentration of given compounds, their total removal degree was determined. Among studied compounds the highest concentration in raw sewage was reported for anthracene and benzo[a]pyrene, while concentration of nonylphenol and octylphenol was 15 times lower. This trend was observed for all three studied WWTPs. It was also found that wastewater from the WWTPs of highest capacity was about 2 times higher in relation to the wastewater collected from smaller plants. The total removal efficiency of the studied compounds during two stage treatment was in the range of 17.5 to 100%.

Keywords: priority emerging micropollutants, wastewater treatment

WPROWADZENIE

W ostatnich latach problematyka występowania mikrozanieczyszczeń oraz substancji aktywnych biologicznie w środowisku wodnym jest tematem wielu dyskusji naukowych i poli-

tycznych. Przedmiotem najczęstszych rozważań są pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), środki powierzchniowo czynne (SPC), farmaceutyki, produkty do pielęgnacji ciała (z ang. *Personal Care Products*), oraz substancje wykazujące aktywność estrogeniczną

(z ang. *EDCs*) [Martí i in. 2011, Gavrilesco i in. 2015]. Szkodliwość tych substancji przejawia się najczęściej działaniem kancerogennym, teratogennym, zaburzeniem zdolności rozrodczych i liczebności populacji, jak również obserwowane są efekty letalne, szczególnie w przypadku organizmów niższych [Włodarczyk-Makuła 2013, Soares i in. 2009]. Dlatego też, bardzo często mikrozanieczyszczenia to substancje aktywne biologicznie, gdyż poprzez różne mechanizmy oddziałują na podstawowe funkcje organizmów żywych. W konsekwencji mikrozanieczyszczenia zostały objęte szeregiem regulacji prawnych. Zgodnie z najnowszymi ustaleniami Unii Europejskiej stężenia tzw. substancji priorytetowych (rozumianych jako szczególnie niebezpieczne) w wodach będą ściśle monitorowane. Kluczowymi dokumentami w tej sprawie są Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE i 2008/105/WE [Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008]. W pierwszej z nich wyodrębniono 33 substancje priorytetowe lub priorytetowo niebezpieczne w dziedzinie polityki wodnej, natomiast w drugiej, dla niektórych tych substancji określono środowiskowe normy jakości. Normy te dotyczą średniego rocznego stężenia danej substancji w śródlądowych wodach powierzchniowych rozumianych jako rzeki, jeziora oraz związane z nimi sztuczne lub silnie zmienione jednolite części wód. Lista tych substancji w najnowszej Dyrektywie 2013/39/UE została poszerzona do 45 związków [Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013].

Choć w krajach rozwiniętych stosowanie niektórych z tych substancji zostało zabronione a jakoś i ilość ścieków odprowadzanych do środowiska jest prawnie uregulowana to w odpływach z oczyszczalni ścieków komunalnych mikrozanieczyszczenia występują w zróżnicowanych zakresach stężeń [Kudlek i in. 2016, Clara i in. 2012, Luo i in. 2014, Belgiorno i in. 2007]. Niepełna eliminacja mikrozanieczyszczeń w trakcie konwencjonalnego procesu oczyszczania ścieków może być wynikiem ich biobójczego działania na mikroorganizmy osadu czynnego, niskiej podatności na rozkład w warunkach tlenowych czy też silnych właściwości hydrofobowych sprzyjających sorpcji [Carballa i in. 2008].

Monitoring środowiskowy mikrozanieczyszczeń jest prowadzony głównie dla ścieków surowych, odpływów i wód powierzchniowych. Daje to wprawdzie podgląd na ich ilość w środowisku, ale nie określa ich zachowania w podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków.

Celem tej pracy było określenie poziomów stężeń wybranych substancji aktywnych biologicznie w ściekach komunalnych na poszczególnych etapach mechaniczno-biologicznego oczyszczania. Znaczenie tych badań wynika z możliwości określenia wpływu stosowania poszczególnych urządzeń i technologii na efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w warunkach rzeczywistych, panujących na oczyszczalni ścieków.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiały i odczynniki

Do badań wybrano mikrozanieczyszczenia organiczne należące do grup WWA – antracen (ANT) i benzo[a]piren (BaP), związków fenolowych – oktylofenol (OP) i nonylofenol (NP), farmaceutyków – karbamazepina (CBZ). Wyłączając karbamazepinę substancje te są wymienione na liście substancji priorytetowych lub priorytetowo niebezpiecznych [Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013].

Opis badanych obiektów

Monitoring stężenia wybranych mikrozanieczyszczeń w ściekach prowadzono przez okres 3 miesięcy (kwiecień-czerwiec) dla trzech komunalnych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w miastach aglomeracji śląskiej. W ostatnich latach zostały one poddane modernizacji w celu dostosowania jakości ścieków odprowadzanych do środowiska do zaostrzających się w tej dziedzinie norm prawnych. Obecnie oczyszczalnie pracują w dwustopniowym systemie mechaniczno-biologicznym. Na część mechaniczną składają się rzadkie kraty, gęste kraty, piaskowniki i osadniki wstępne, a na część biologiczną reaktory biologiczne. Pozostałe cechy opisujące poszczególne obiekty zamieszczono w tabeli 1.

Pobór próbek i metody analityczne

Do analizy pobierano próbki chwilowe ścieków surowych, wstępnie oczyszczonych po kratkach i piaskowniku oraz odprowadzanych z oczyszczalni. Następnie były one przechowywane w szklanych ciemnych butelkach w temperaturze 4°C do momentu analizy. Przygotowanie próbki do analizy obejmowało w pierwszym etapie przefiltrowanie ścieków przez sączi szklane

Tabela 1. Charakterystyka oczyszczalni ścieków**Table 1.** Characteristics of WWTPs

Rodzaj oczyszczalni	Oczyszczalnia A	Oczyszczalnia B	Oczyszczalnia C
	Komunalna	Komunalna	Bytowo-gospodarcza
Udział ścieków przemysłowych, %	6,6	b.d.	-
Średni przepływ, m ³ /d	32 922	18 678	3948
Wiek osadu, d	15	20	30
Stężenie osadu, g/dm ³	4,6	4,5	4–6
RLM	170 319	122 000	26 000

b.d. – brak danych

o średnicy 1 μm , a następnie ekstrakcją do fazy stałej (z ang. *solid phase extraction SPE*) w kolumnkach Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm³ (1 g) firmy Supelco (Poznań, Polska). Badane związki wydzielano z próbek o objętości 1 dm³ w przypadku ścieków oczyszczonych oraz 0,4 dm³ w przypadku ścieków surowych i wstępnie oczyszczonych na części mechanicznej. Szczegóły procedury SPE dla poszczególnych związków przedstawiono w tabeli 2.

Uzyskane po SPE eluaty suszono w strumieniu azotu, a suchą pozostałość rozpuszczono w 0,1 cm³ metanolu i poddano analizie chromatograficznej. Oznaczenia przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego z detektorem masowym (GC-MS, jonizacja elektronowa EI), model Saturn 2100 T firmy Varian zgodnie z opracowaną przez nas metodyką [Kudlek i in. 2016, Bohdziewicz i in. 2016]. Granice detekcji dla tych związków przedstawiono w tabeli 3.

WYNIKI BADAŃ

Zawartość substancji aktywnych biologicznie w ściekach komunalnych na oczyszczalni ścieków

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki monitoringu stężeń substancji aktywnych biologicznie w ściekach surowych, wstępnie oczyszczonych na kratkach i piaskownikach oraz po oczyszczeniu biologicznym. Pomijając różnice występujące pomiędzy poszczególnymi próbkami badane związki występowały od poziomu poniżej zakresu oznaczalności do 201 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

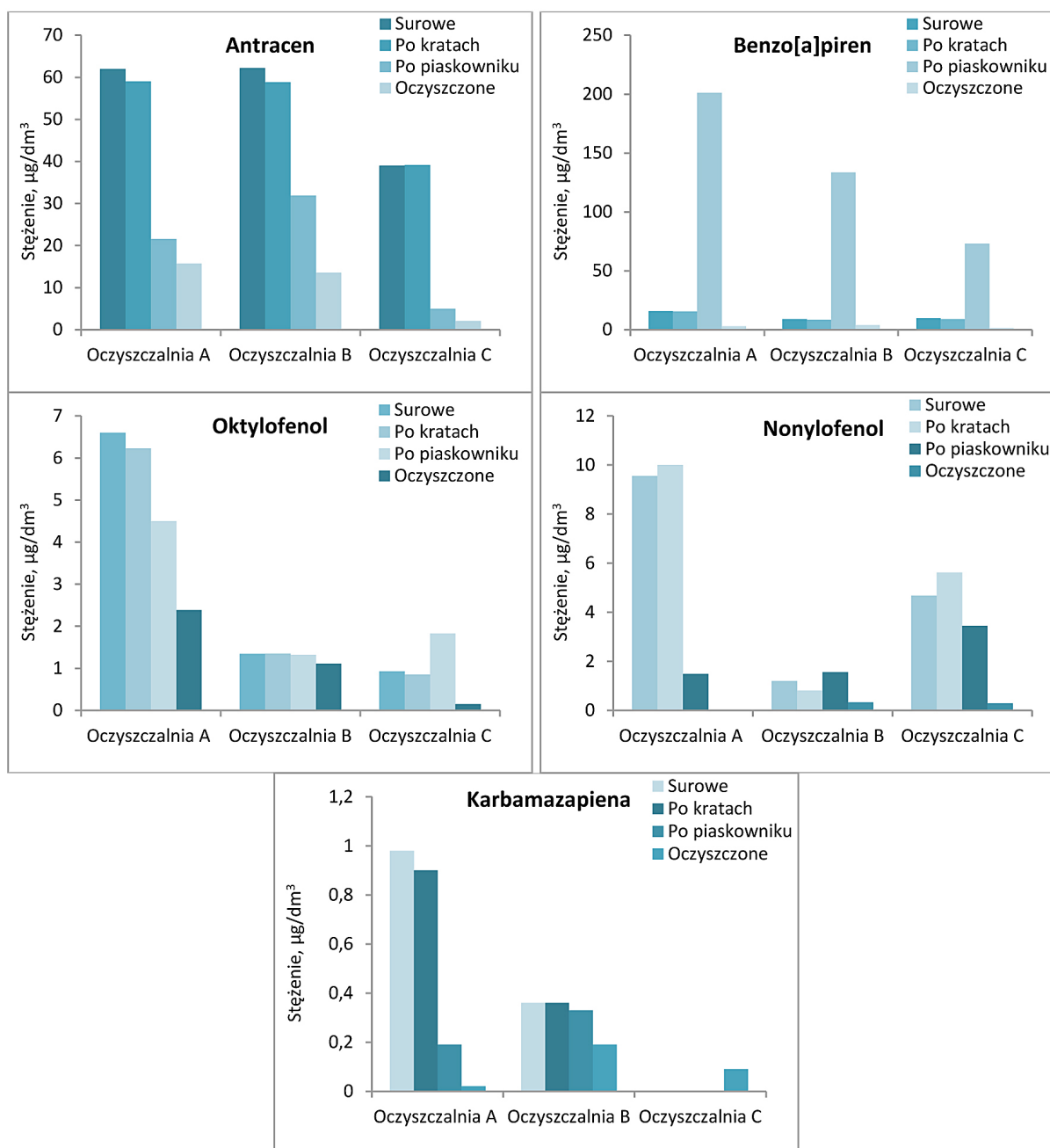
W ściekach surowych pochodzących z oczyszczalni komunalnych o większej przepustowości (oczyszczalnia A i B) stężenia badanych związków były kilkukrotnie wyższe niż w próbkach ścieków z oczyszczalni bytowo-gospodarczej (oczyszczalnia C).

Tabela 2. Warunki ekstrakcji poszczególnych związków z badanych ścieków komunalnych**Table 2.** SPE conditions for given chemicals

Związek	Kondycjonowanie	Ekstrakcja	Elucja
Antracen	5 cm ³ MeOH	1 dm ³ ścieki oczyszczone 0,4 dm ³ ścieki surowe, po kratkach, po piaskowniku	3 cm ³ dichlorometanu
Benzo[a]piren	5 cm ³ H ₂ O _{dej.}		
Oktylofenol	5 cm ³ MeOH		3 cm ³ ACN/MeOH 60:40 v/v
Nonylofenol	5 cm ³ ACN		
Karbamazepina	5 cm ³ H ₂ O _{dej.}		

Tabela 3. Granice wykrywalności związków dla zastosowanej metody analitycznej [Dudziak 2013, Kudlek i in. 2016, Bohdziewicz i in. 2016]**Table 3.** Limit of detection of studied compounds for given analytical procedure [Dudziak 2013, Kudlek i in. 2016, Bohdziewicz i in. 2016]

Związek	Granica wykrywalności, ng/mm ³
Antracen	0,3
Benzo[a]piren	0,6
Oktylofenol	0,3
Nonylofenol	5,0
Karbamazepina	2,0



Rys. 1. Stężenie wybranych substancji aktywnych biologicznie w ściekach po poszczególnych etapach oczyszczania

Fig. 1. Concentration of selected biologically active substances after primary and secondary treatment

Analizując zawartość poszczególnych związków w próbkach ścieków surowych stwierdzono, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występowały w nich w stężeniu kilkanaście razy większym niż pozostałe związki. W szczególności dotyczyło to antracenu, którego zawartość kształtowała się w zakresie od 39 do 62,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Źródłem WWA w ściekach są strumienie odpadowe pochodzące z przeróbki paliw, a także spływy z powierzchni dróg dostające się do kanalizacji ogólnospławnej. Stwierdzono także,

że w ściekach dopływających do obiektów A, B, C związkiem występującym w najniższym stężeniu była karbamazepina. Śladowe jej ilości są związane z tym, że do ścieków prawdopodobnie trafiają metabolity tego leku w skutek jego wykorzystywania w medycynie.

Na poszczególnych etapach oczyszczania ścieków zanieczyszczenia w nich zawarte ulegają zróżnicowanym przemianom i procesom, prowadzącym do zmian ich stężenia. Zaobserwowano, że różnice w zawartości badanych związków

w ściekach surowych i wstępnie oczyszczonych na kratkach nie przekraczało 10%. Tak niewielkie wahania stężeń wynikały prawdopodobnie z chwilowego rozcieńczenia ścieków lub dyspersji mikrozanieczyszczeń, do którego mogło dochodzić podczas pompowania ścieków z głównych kolektorów do budynku krat. Rola krat na oczyszczalni ścieków polega na wydzieleniu ze ścieków części stałych o rozmiarach powyżej 6 mm [Dymaczewski 2011]. Mikrozanieczyszczenia organiczne jak i inne substancje organiczne i nieorganiczne nie ulegają na tym etapie przemianom biochemicznym. Kolejnym etapem wstępnego oczyszczania ścieków były piaskowniki, w których zachodziła separacja piasku, żwiru i tłuszczy. W ściekach wstępnie oczyszczonych na piaskowniku odnotowano znaczne zmiany stężenia badanych substancji aktywnych biologicznie. W tym przypadku nie zaobserwowano jednak jednoznacznej tendencji, w zależności od typu oczyszczalni. Stężenia niektórych substancji wzrosły, a niektórych zmalały. Stężenie antracenu uległo obniżeniu, co mogło być związane z wysokimi współczynnikami podziału pomiędzy fazą n-oktanol a wodą. Oznacza to że związek ten ma charakter lipofilowy i większa ilość jego cząsteczek oddziałuje dyspersyjnie z innymi hydrofobowymi zanieczyszczeniami (np. tłuszcze, lipidy), które są usuwane w piaskowniku. Natomiast stężenie benzo[a]pirenu wrosło w przypadku wszystkich badanych oczyszczalni, nonylofenolu w przypadku oczyszczalni B oraz oktylofenolu w przypadku oczyszczalni C. Wzrost stężenia tych związków można wytłumaczyć tym, że w piaskownikach napowietrzanych związki pierwotnie zaadsorbowane na cząstkach piasku są uwalniane z powodu ruchów powietrza i przedmuchiwania.

W ściekach odprowadzanych z oczyszczalni A, B, C wybrane substancje aktywne biologicznie

występowały w ilościach śladowych tj. od poziomu poniżej granicy detekcji (NP) do 15 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (ANT). Natomiast analizując uzyskane wyniki pod względem zawartości w ściekach oczyszczonych poszczególnych związków zaobserwowano praktycznie taką samą tendencję co dla ścieków surowych. Zatem odpływy charakteryzowały się najwyższą zawartością WWA, a najniższą karbamazepiny. Stwierdzono także, że w przypadku oczyszczalni C karbamazepina była obecna tylko w ściekach oczyszczonych, natomiast nie została wykryta w pozostałych próbkach z tego obiektu. Jak podaje Carballa i inni jest to związane z występowaniem w ściekach nieoczyszczonych metabolitów leku, które w skutek przemian biochemicznych mogą utworzyć formę pierwotną farmaceutyku [Carballa i in. 2004].

Na podstawie danych zestawionych w tabeli 4 w której dokonano porównania poziomów stężeń mikrozanieczyszczeń z pracy z danymi literaturowymi można stwierdzić, że wyniki uzyskane w trakcie monitoringu dopływu, za wyjątkiem WWA, odzwierciedlały ogólnoswiatowy trend występowania mikrozanieczyszczeń w surowych ściekach komunalnych. Przykładowo stężenie oktylofenolu i nonylofenolu mieściło się w dolnej granicy stężeń uzyskanych na oczyszczalniach w Niemczech, Kanadzie i Chinach [Höhne i in. 2008, Lee i in. 2002, Ge i in. 2010]. Natomiast zawartość antracenu i benzo[a]pirenu była zdecydowanie wyższa w odniesieniu do danych literaturowych. Prawdopodobnie ma to związek z wysoce uprzemysłowionym charakterem aglomeracji śląskiej, a także znacznym ruchem samochodowym z tym rejonie. To wszystko powoduje, że oprócz typowych źródeł emisji WWA jakimi są ścieki przemysłowe do kanalizacji ogólnospławnej wraz z deszczówką dostają się zanieczyszczenia pochodzące z atmosfery

Tabela 4. Porównanie wartości stężeń substancji aktywnych biologicznie w ściekach surowych z badanych oczyszczalni z danymi literaturowymi

Table 4. Concentration of biologically active substances in influents of given WWTPs in comparison to worldwide literature data

Związek	Stężenie w dopływie z oczyszczalni A, B, C, min. – max. $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Stężenie w dopływie wg. danych literaturowych, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Literatura
ANT	39 – 62,2	0,47 – 1,00	[Sánchez-Avila i in. 2009]
BaP	9,10 – 15,87	0,04 – 0,01	[Sánchez-Avila i in. 2009]
OP	0,93 – 6,6	0,0015 – 195	[Höhne i in. 2008, Lee i in. 2002]
NP	1,19 – 9,56	n.w. – 253	[Höhne i in. 2008, Ge i in. 2010]
CBZ	n.w. – 0,98	0,0475 – 0,284	[Teijon i in. 2010]

n.w. – nie wykryto/ poniżej LOD

(w formie suchego i mokrego opadu) oraz dróg. Koncepcje to potwierdzają przeprowadzone na terenie Polski i Europy badania. W pracy [Kaleta 2007] wykazano, że zawartość WWA w ściekach miejskich przy braku opadów atmosferycznych wynosiła około $0,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast podczas pogody deszczowej wartość ta dochodziła do $87 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Z kolei w próbkach ścieków dopływających do oczyszczalni w Paryżu stężenie benzo[a]pirenu podczas pogody deszczowej było 5-krotnie wyższe niż w ściekach pozbawionych deszczówki [Gasperi i in. 2008].

W tabeli 5 przedstawiono porównanie wyników monitoringu odpływu oczyszczalni A, B, C z danymi literaturowymi. Uwagę ponownie zwraca wyższe stężenie WWA antracenu i benzopirenu w badanych przez nas próbkach w stosunku do wyników uzyskanych przez innych autorów. Natomiast zawartość oktylofenolu, nonylofenolu była nieco mniejsza w stosunku do wartości uzyskanych na oczyszczalniach w Niemczech, Kanadzie i Chinach. Zarówno wyniki ogólnoswiatowego monitoringu mikrozanieczyszczeń jak i informacje uzyskane w ramach tej pracy pokazują, że mikrozanieczyszczenia organiczne nie ulegają całkowitej eliminacji podczas mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków i śladowe ich ilości wraz z odpływami migrują do środowiska wodnego.

Skuteczność usuwania badanych substancji aktywnych biologicznie

Na rysunku 2 przedstawiono efektywność usuwania substancji aktywnych biologicznie jaką uzyskano na oczyszczalniach A, B, C, po mechaniczno – biologicznym oczyszczaniu ścieków. Uzyskane wartości stopni usunięcia były w zakresie od ponad 17 do 100%. Najwyższe stopnie eliminacji zaobserwowano dla antracenu i nony-

lofenolu, kształtujące się odpowiednio w zakresie od 75 do 95% i 73 do 100%. Nieco gorsze efekty zostały odnotowane dla benzo[a]pirenu i oktylofenolu, z maksymalną wartością stopnia usunięcia na poziomie równym odpowiednio 86% i 84%. Występujące różnice w stopniu eliminacji poszczególnych związków wynikały z ich odmiennych właściwości fizykochemicznych. Najprawdopodobniej determinowały one ich losy podczas procesów i przemian zachodzących w trakcie oczyszczania ścieków. Biodegradacja, transformacja i sorpcja są uznane za dominujące mechanizmy końcowego efektu eliminacji mikrozanieczyszczeń [Verlicchi i in. 2012]. Intensywność i skuteczność tych procesów jest uzależniona od właściwości mikrozanieczyszczeń takich jak: współczynnik podziału oktanol-woda, określający powinowactwo związku do fazy lipidowej i potencjał do bioakumulacji, równowagowy współczynnik adsorpcji, stopień rozpuszczenia, biodostępność, właściwości toksykologiczne. Przykładowo silna adsorpcja mikrozanieczyszczeń w fazie stałej stanowi barierę ograniczającą ich dostępność dla organizmów żywych, a także chroniącą je przed promieniowaniem UV. Wobec tego związki charakteryzujące się dużym powinowactwem do adsorpcji np. do osadu czynnego nie ulegają ani biodegradacji ani rozkładowi pod wpływem promieniowania słonecznego.

Dokonując oceny skuteczności pracy oczyszczalni A, B, C pod względem eliminacji mikrozanieczyszczeń można je uszeregować w następującej kolejności: C>A>B. Jak już wspomniano oczyszczalnia C odbiera ścieki bytowo-gospodarcze, w których zawartość substancji aktywnych biologicznie była najniższa. Co więcej dopływające tam ścieki charakteryzował najwyższy stopień biodegradowalności wyrażony poprzez stosunek BZT₅/ChZT (obliczony na podstawie danych udostępnionych przez oczyszczalnię). Dla

Tabela 5. Porównanie wartości stężeń substancji aktywnych biologicznie w ściekach surowych z badanych oczyszczalni z danymi literaturowymi

Table 5. Concentration of biologically active substances in influents of given WWTPs in comparison to worldwide literature data

Związek	Stężenie w odpływie z oczyszczalni A, B, C, min. – max. $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Stężenie w odpływie wg. danych literaturowych, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	Literatura
ANT	2,13 – 15,72	0,002	[Gardner i in.]
BaP	1,40 – 3,97	0,0011–0,0093	[Gardner i in.]
OP	0,15 – 2,38	n.w. – 89,74	[Höhne i in. 2008, Barco-Bonilla 2013]
NP	n.w. – 1,55	n.w. – 9,55	[Höhne i in. 2008, Fernandez i in. 2007]
CBZ	0,09 – 0,19	0,15 – 0,34	[Tejjon i in. 2010, Kudlek i in. 2016]

n.w. – nie wykryto/ poniżej LOD

oczyszczalni A, B, C średni stosunek BZT₅/ChZT wynosił odpowiednio 0,54, 0,65 i 0,68. Można zatem wysunąć wniosek, że na skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń na badanych obiektach miał wpływ rodzaj dopływających ścieków i zawartość w nich domieszek ścieków przemysłowych. Występujące w ściekach przemysłowych trwałe bądź toksyczne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne czynią je bardziej agresywnymi dla biocenozy osadu i tym samym mniej podatnymi na rozkład biologiczny.

Większa efektywność usuwania substancji aktywnych biologicznie na oczyszczalni C mogła być również związana z najdłuższym wiekiem osadu. Im jest on dłuższy tym mikrozanieczyszczenia mają dłuższy kontakt z mikroorganizmami odpowiedzialnymi za ich rozkład, co zwiększa szansę na ich biodegradację.

PODSUMOWANIE

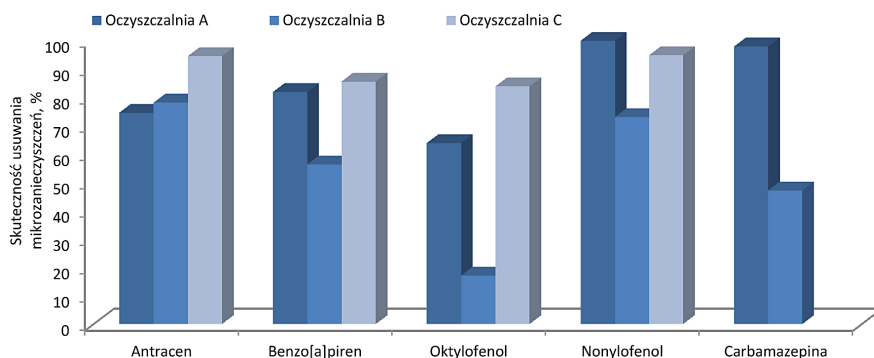
Przeprowadzony monitoring stężeń wybranych substancji aktywnych biologicznie w ściekach po poszczególnych etapach oczyszczania pokazał, że występowały one w większości analizowanych próbek. Spośród badanych związków w ściekach surowych i oczyszczonych pochodzących z wszystkich trzech obiektów w największej ilości oznaczono antracen i benzo[a]piren, a w najmniejszej karbamazepinę. Pomędzy poszczególnymi etapami oczyszczania zauważono wahania stężeń, co miało związek z zachodzącymi procesami takimi jak rozcieńczenie, sorpcja, rozdział, biodegradacja, utlenianie chemiczne i fotoutlenianie. Uwzględniając wzrost stężenia niektórych związków po oczyszczeniu w piaskownikach, stwierdzono, że zastosowanie przedmuchiwanie w piaskownikach powoduje naj-

prawdopodobniej wyodrębnienie się zanieczyszczeń pierwotnie związanych z ziarnami piasku. Występowanie badanych substancji w ściekach surowych było również związane z charakterem zlewni i parametrami oczyszczalni. W próbkach pochodzących z obiektu A, o największej przepustowości, wartości RLM i największym procentowym udziale ścieków komunalnych stężenia substancji aktywnych biologicznie były wyższe niż w mniejszych oczyszczalniach. Końcowy efekt eliminacji kształtował się w przedziale od ponad 17% do 100% z tym, że dla większości związków przekraczał 70%. Najwyższą skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń zaobserwowano na oczyszczalni przyjmującej ścieki bytowo-gospodarcze. Mogło to wynikać z największej biodegradowalności tych ścieków i najmniejszej zawartości substancji toksycznych, niekorzystnie wpływających na organizmy osadu czynnego jak również z najdłuższego wieku osadu.

Zarówno uzyskane wyniki jak dane literaturowe potwierdziły, że konwencjonalne metody oczyszczania ścieków oparte głównie o procesy biologiczne zachodzące z udziałem osadu czynnego nie pozwalają na kompletną eliminację mikrozanieczyszczeń ze ścieków.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach projektu własnego UMO-2013/11/B/ST8/04391 „Mechanizm i skuteczność usuwania substancji aktywnych biologicznie z odpływu z oczyszczalni komunalnych w wybranych procesach fizykochemicznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Autorzy pragną podziękować pracownikom oczyszczalni za współpracę i udostępnienie informacji o obiektach.



Rys. 2. Efektywność usuwania substancji aktywnych biologicznie po kratkach, po piaskowniku, po reaktorach biologicznych

Fig. 2. Removal degree of biologically active substances along the WWTPs

LITERATURA

- Barco-Bonilla N., Romero-González R., Plaza-Bolaños P. 2013. Systematic study of the contamination of wastewater treatment plant effluents by organic priority compounds in Almeria province. *Science of the Total Environment*, 447, 381–389.
- Belgiorno V., Rio L., Fatta D., Rocca C., Lofrano G., Nikolaou A., Naddeo V., Meric S. 2007. Review on endocrine disrupting –emerging compounds in urban wastewater: occurrence and removal by photocatalysis and ultrasonic irradiation for wastewater reuse. *Desalination*, 215, 166–176.
- Bohdziewicz J., Dudziak M., Kamińska G., Kudlek E. 2016. Chromatographic determination and toxicological potential evaluation of selected micropollutants in aquatic environment – analytical problems. *Desalination and Water Treatment*, 57 (3), 1361–1369.
- Carballa M., Fink G., Omil F., Lema J., Ternes T. 2008. Determination of the solid –water distribution coefficient (Kd) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water research*, 42, 287–295.
- Clara M., Windhofer G., Weilgony P., Gans O., Denner M., Chovanec A., Zessner M. 2012. Identification of relevant micropollutants in Austrian municipal wastewater and their behaviour during wastewater treatment. *Chemosphere*, 87, 1265–1272.
- Dudziak M. 2013. Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Dymaczewski Z.: 2011. Poradnik eksploatatora oczyszczalni ścieków, Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych, Poznań.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
- Fernandez M., Ikononou M., Buchanan I. 2007. An assessment of estrogenic organic contaminants in Canadian wastewaters. *Science of The Total Environment*, 373(1), 250–269.
- Gardner M., Comber S., Scrimshaw MD., Cartmell E., Lester J., Ellor B. 2012. The significance of hazardous chemicals in wastewater treatment works effluents. *Science of The Total Environment*, 437, 363–372.
- Gasperi J., Garnaud S., Rocher V., Moilleron R. 2008. Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow. *Science of The Total Environment*, 407(1), 263–272.
- Gavrilescu M., Demnerová K., Aamand J., Agathos S., Fava F. 2015. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147–156.
- Ge J., Cong J., Sun Y., Li G., Zhou Z., Qian C., Liu F. 2010. Determination of endocrine disrupting chemicals in surface water and industrial wastewater from Beijing, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 84, 401–405.
- Höhne C., Püttmann W. 2008. Occurrence and temporal variations of xenoestrogens bisphenol A, 4-tert-octylphenol and tech. 4-nonylphenol in two German wastewater treatment plant. *Environmental Science and Pollution Research* 15, 405–416.
- Kaleta J.: 2007, Niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne w środowisku wodnym, Zeszyty Naukowe, Południowo – Wschodni Oddział Polskiego Towarzystwa Inżynierii Ekologicznej w Rzeszowie, Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Oddział w Rzeszowie, Zeszyt no.9, 31–41.
- Kudlek E., Bohdziewicz J., Dudziak M. 2016. Monitoring wybranych związków farmaceutycznych w odpływie z komunalnej oczyszczalni ścieków, Chromatografia jonowa i techniki pokrewne, Red. Rajmund Michalski. Zabrze: Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, 215–224.
- Lee H., Peart T., Cris G., Chan J. 2002. Endocrine-disrupting chemicals in industrial wastewater samples in Toronto, Ontario. *Water Quality Research Journal of Canada*, 37 (2), 459–472.
- Luo Y., Guo W., Ngo H., Nghiem L., Hai F. 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment plan. *Science of the Total Environment*, 473–474, 619–641.
- Martí N., Aguado D., Segovia-Martinez L., Bouzas A., Seco A. 2011. Occurrence of priority pollutants in WWTP effluents and Mediterranean coastal waters of Spain. *Marine Pollution Bulletin*, 62, 615–625.
- Sánchez-Avila J., Bonet J., Velasco G., Lacorte S. 2009. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment* 407 (13), 4157–4167.
- Soares A., Guicysse B. Jefferson B. Cartmell E. Lester J.N. 2009. Nonylophenol in the environ-

- ment: A critical review on occurrence, fate, toxicity, and treatment in wastewaters. *Environmental International* 34, 1033–1049.
23. Teijon G., Candela L., Tamoh K., Molina-Díaz A., Fernández-Alba A.R. 2010. Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain). *Science of the Total Environment* 408 (17), 3584–3595.
24. Verlicchi P., Al Aukidy M., Zambello E. 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment--a review. *Science of The Total Environment* 429, 123–155.
25. Włodarczyk-Makuła M. 2013. Wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne w wodach i glebach, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk vol. 104, Częstochowa.