



Toksyczność osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków

Ecotoxicity of sewage sludge from waste water treatment plant

Helena RACLAWSKA¹⁾, Šárka DOŠKÁŘOVÁ²⁾, Hana ŠKROBÁNKOVÁ³⁾

¹⁾ Prof. Ing., CSc., Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava,; 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: helena.raclavska@vsb.cz; tel.: (+420) 597 324 365

²⁾ Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava,; 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava – Poruba, Czech Republic

³⁾ Institute of Environmental Engineering, Faculty of Mining and Geology, VŠB – Technical University of Ostrava,; 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava – Poruba, Czech Republic; e-mail: hana.skrobankova@vsb.cz; tel.: (+420) 597 325 493

RECENZENCI: Prof. Ing. Peter FEČKO, CSc.; .Dr hab. inž. Barbara TORA, prof. AGH

Streszczenie

Tematem artykułu jest określenie przyczyn toksyczności ścieków. Toksyczność badano na rozwielitkach *Daphnia magna* oraz algach *Desmodesmus subspicatus*. Dla zmniejszenia toksyczności, do wartości określonej przez ustawę nr 294/2005 Coll., do ekstraktu wodnego dodano różne sorbenty (aktywny węgiel i amberlit – XAD – niejonowy absorbent polimerowy). Ustalono, że mętność wody spowodowana dodaniem aktywnego węgla wpływa na zachowanie *Desmodesmus subspicatus*. Koncentracja składników odżywczych uwolnionych ze ścieków oraz przez obecność zanieczyszczeń (PAH, AOX i metale ciężkie) także wpływa na zachowanie alg. Dodatek aktywnego węgla zmniejszył koncentrację PAH poniżej limitu, co jest niebezpieczne dla *Daphnia magna*, ale zmniejszenie zawartości składników szkodliwych w wodzie nie było wystarczające. Nie osiągnięto granicznych wartości EC50 dla Pb, Zn i Cu określonych w literaturze.

Słowa kluczowe: osad ściekowy, WWTP, toksyczność, metale ciężkie, *Daphnia magna* (rozwielitki), *Desmodesmus subspicatus*

Wprowadzenie

Obecnie w Republice Czeskiej produkcja osadów ściekowych ze ścieków wynosi od 170 000 do 207 000 ton suchej masy na rok. Osady ściekowe utylizowane są w rolnictwie, przy rekultywacji terenu, produkcji kompostu, wywożone są też na składowiska. Przepisy prawne wymuszają redukcję ilości wytwarzanych ścieków. Jeżeli ścieki mają być wykorzystane w rolnictwie lub w rekultywacji gruntów muszą spełniać wymagania prawne odnośnie zawartości substancji niebezpiecznych. Obecność zanieczyszczeń organicznych, metali ciężkich oraz toksyczność ścieków wytwarzanych w oczyszczalniach ograniczają ich wykorzystanie. Ważnym problemem, z punktu widzenia toksyczności ścieków, jest obecność farmaceutyków i środków higieny osobistej (PPCP). Jjemba P.K. (2006) stwierdził, że w testach klinicznych stwierdzono toksyczność 81

Summary

Article is oriented on the cause of sludge ecotoxicity. The ecotoxicity was studied on *Daphnia magna* and algae *Desmodesmus subspicatus*. For decreasing of water extract ecotoxicity to the limit value required by Decree No.294/2005 Coll. the addition of different sorbent (active carbon and Amberlite – XAD nonionic polymeric absorbent) were observed. The behaviour of *Desmodesmus subspicatus* is influenced by turbidity of water extract after adding of active carbon, concentration of nutrients releasing from sludge and also by presence of pollutants (PAHs, AOXs and heavy metals). The addition of activated carbon decrease the concentration of PAHs below the limit which is hazardous for *Daphnia magna*, but the decreasing of hazardous elements in water extract was not sufficient. The limit value EC50 published in literature for Pb, Zn and Cu was not reached.

Keywords: sewage sludge, WWTP, ecotoxicity, *Daphnia magna*, *Desmodesmus subspicatus*, heavy metals

Introduction

Nowadays in Czech Republic there is a production of sewage sludges from municipal waste waters from 170.000 to 207.000 t dry matter/year. In Czech Republic are the sewage sludges utilized in agriculture, for land reclamation, compost production or disposal to landfill. The legislative requirements demand the reduction the amount of disposal sludges. The sludges have to match the legislative requirements for content of controlled substances if we want apply the sludges in agriculture or for land reclamation. The presence of organic pollutants and/or heavy metals as well as the ecotoxicity in the sludges produced in wastewater treatment plants restricts their utilization. The important problem from the point of view of ecotoxicity of sludges is formed by presence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs). Jjemba P.K. (2006) reports that

najczęstszych składników PPCP. Dla określenia zachowania PPCP w środowisku bierze się pod uwagę rozpuszczalność, $\log K_{ow}$ i pK_s . Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych Ameryki stwierdziła występowanie 72 składników PPCP w 110 próbkach ścieków z WWTP z koncentracją w zakresie od 0.002 do 48 mg.kg⁻¹ suchej masy. Zawartości *Triclocarbanu* i *triclosanu* były największe w zakresie średnich stężeń – 36 ± 8 i $12,6 \pm 3,8$ mg.kg⁻¹ (McClellan K., Halden R.U., 2010). *Triclosan* i *triclocarban* są antybakteryjnymi środkami chemicznymi zazwyczaj dodawanymi do środków czystości. W testach laboratoryjnych wykazano, że powodowały zakłócenia działania hormonów i mogą pobudzić do wzrostu bakterie odporne na leki lub „superbakterie” (Crofton et al. 2007, Gee R.H. et al. 2008).

W większości przypadków udowodniono, że ścieki nie mają niebezpiecznych własności toksycznych (Fuentes A. et al., 2006, Raclavská H. 2007), ale ekstrakt ściekowy ma znaczący wpływ na indeks kiełkowania, ponieważ może uszkodzić system wzrostu korzeni. Toksyczność ścieków z oczyszczalni opisuje Voutsas I.M. i Samara C. (2005). Udowodnili, że toksyczność stwierdza się nawet w ściekach, które spełniają wymagania UE w sprawie uwalniania ścieków do ziemi uprawnej (PAH, PCB, As, Cd, Cu, Pb, Mn i Zn). Toksyczność ścieków może być wywołana także przez pierwotne właściwości ścieków – organiczne parametry obciążenia (BOD, COD) oraz zawiesiny ogólne (Mendonca E. et al., 2009).

Toksyczność została zdefiniowana dla substancji lub odpadów stanowiących, w przypadku uwolnienia, natychmiastowe lub opóźnione niebezpieczeństwo dla systemów biotycznych będące wynikiem wpływu na środowisko przez biologiczną akumulację lub efekt toksyczny (Dekret Ministerstwa Środowiska Republiki Czeskiej nr 381/2001 Coll., Katalog Odpadów będący załącznikiem). Toksyczność jest głównym czynnikiem ograniczającym wykorzystanie ścieków w rekultywacji terenu (Czeski Dekret No.294/2005 Coll.).

Celem artykułu jest określenie przyczyn toksyczności ścieków na podstawie badania zanieczyszczeń pojawiających się w odciekach wody oraz weryfikacja możliwości ich redukcji. Działania takie stanowią istotny krok w zmniejszeniu toksyczności.

Miejska oczyszczalnia ścieków

Miejska Oczyszczalnia Ścieków (WWTP) w mieście Ostrava-Přívóz oparta jest na technologii mechanicznego i biologicznego oczyszczania ścieków na zasadzie aktywacji, nityfikacji i denityfikacji. Do WWTP kieruje się ścieki z większości gospodarstw domowych w Ostrawie (320 000 mieszkańców),

ecotoxicity of 81 usual components of PPCPs was found by clinical tests. Solubility, $\log K_{ow}$ and pK_s work well for predicting the behaviour of PPCPs in environment. US EPA determined occurrence of 72 components of PPCPs in 110 samples of sludges from WWTP with concentrations ranging from 0.002 to 48 mg.kg⁻¹ dry weight. Triclocarban and triclosan were the most abundant analytes with mean concentration 36 ± 8 and 12.6 ± 3.8 mg.kg⁻¹ (McClellan K., and Halden R.U., 2010). Triclosan and triclocarban are antibacterial chemicals commonly added to consumer products. In laboratory studies, they have been shown to disrupt hormones and can encourage the growth of drug-resistant bacteria or “superbugs”. (Crofton et al. 2007, Gee R.H. et al. 2008).

It was proved in the most cases that sludges had not the dangerous property – ecotoxicity (Fuentes A. et al., 2006, Raclavská H. 2007), but the sludge extract had significant effect to the germination index, root growth system can be affected. Ecotoxicity of sludges from municipal waste water treatment plant describe Voutsas I.M. and Samara C. (2005). They proved that ecotoxicity exists even in sludges which meet requirements of EU for sludges applications on agricultural soils (PAHs, PCB, As, Cd, Cu, Pb, Mn and Zn). Ecotoxicity of sludges can be influenced also by primary properties of sludges – organic load parameters (BOD, COD) and total suspended solids (Mendonca E. et al., 2009).

The ecotoxicity is defined for substances or wastes which if released, constitute an immediate or delayed danger as a result of adverse environmental impact by biological accumulation or toxic effects on biotic systems (Decree of the Ministry of Environment of the Czech Republic No. 381/2001 Coll., Catalogue of Waste, as amended). Ecotoxicity is main limiting factor which restricts the use of sludge for land reclamation (Czech Decree No.294/2005 Coll.).

The aim of this article is the determination of the cause of sludge ecotoxicity on the basis of pollutant occurrence in the water leachate and verification of possibility of utilization of additives minimizing their leaching which represents the essential step toward the decreasing of ecotoxicity.

Municipal waste water treatment plant

The Municipal Waste Water Treatment Plant (WWTP) in Ostrava-Přívóz is based on a mechanical and biological treatment of waste water on the principle of low-loaded activation together with nitrification and front-end denitrification. The WWTP treats the sewage and wastewater from most of the

z przemysłu metalurgicznego, koksowni i składowiska odpadów. Problemem WWTP jest spełnienie wymagań prawnych dotyczących jakości ścieków używanych do rekultywacji terenu. Obecnie ścieki wykorzystywane są do przygotowania substratu do rekultywacji terenu. Średnia koncentracja pierwiastków niebezpiecznych w ściekach (określono 12 pierwiastków) jest przedstawiona w tabeli 1. Wymagania zawarte w ustawie (dekret nr 394/2005 Coll.) dotyczące właściwości odpadów wykorzystanych do kształtowania terenu nie są spełnione w zakresie koncentracji Hg i Cd (wartość przekracza 20-krotnie maksymalne dopuszczalne stężenie). Z drugiej strony ścieki spełniają wymagania ustawy (Dekret nr 382/2001 Coll.) dotyczące stosowania na glebach rolniczych.

W Tabeli 2 przedstawiono koncentrację pierwiastków szkodliwych w odciekach, które zostały uzyskane ze ścieków wapnowanych oraz ścieków bez wapnowania. Dodatkowo dla porównania przedstawiono zawartości pierwiastków niebezpiecznych w odciekach ze ścieków bez wapnowania z WWTP Olomouc.

residents of the City of Ostrava (320 000 inhabitants) and also from industry (metallurgical industry, coking plant and other sources – leachate from landfills). The problem of WWTP is to meet legislative requirements for the quality of sludges from the point of view of their utilization for land reclamation process. Currently, they are used for preparation of substrate for land reclamation. The average concentrations of risk elements in sludge (12 determinations) are listed in Table 1. The requirements of the Decree No. 394/2005 Coll. on the utilization of wastes for land shaping do not meet concentrations of Hg and Cd which are twontimes higher than required maximum concentrations. On the other side, sludges meet requirements of the Decree No. 382/2001 Coll. for application on agricultural soil.

Table 2 contains the concentrations of risk elements in water leachates which were prepared from limed sludge and sludge without liming. In addition, concentrations of risk elements in water leachate of sludge without liming from WWTP Olomouc are included for comparison.

Tabela 1
Średnia koncentracja pierwiastków niebezpiecznych w ściekach (mg/kg s.m.) w roku 2010 (n.d. – nie zdefiniowane)

Zn	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	As	Hg	Mo	Co	Sn	V	
1064	48	1,9	40	57	156	10	1,9	7,50	7,30	55,3	n.d.	
n.d.	100	1	80	100	n.d.	10	0,8	n.d.	n.d.	n.d.	180	Limit 294/2005 Coll..
2500	200	5	100	200	500	30	4,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Limit 382/2001 Coll.

Table 1
Average concentration of risk elements in sewage sludge (mg/kg d.m.) in the year 2010 (n.d. – not defined)

Tabela 2
Porównanie koncentracji pierwiastków niebezpiecznych w odciekach wodnych (Dekret nr 294/2005 Coll.)

	Wsad do oczyszczalni Input of WWTP	Ścieki Sludge	Ścieki wapnowane Limed sludge	Olomouc	Współczynnik wzbogacania Enrichment factor	
	µg/l				Bez wapnowania Without liming	Z wapnowaniem Limed
As	3,33	22	49	6	6,61	14,71
Cd	0,24	0,4	1,1	0,3	1,67	4,58
Cr	11,61	19,4	42,3	4,5	1,67	3,64
Cu	34,16	14,5	75	8,4	0,42	2,20
Hg	0,33	<1	<1	<1		
Mn	189,43	395	723		2,09	3,82
Ni	39,5	74,9	118	61,5	1,90	2,99
Pb	69,87	<4	15	11	0,21	0,16
V	5,16	8	20		1,55	3,88
Zn	220	525	1040		2,39	4,73

Table 2
Comparison of concentrations of risk elements in water leachate (Decree No.294/2005 Coll.)

Tabela zawiera także dane (wykorzystane do skalkulowania wskaźników wzbogacenia) o stężeniu pierwiastków niebezpiecznych w ściekach kierowanych do WWTP Ostrawa. Indeks wzbogacenia został wyrażony jako stosunek stężenia pierwiastka w odsączonej wodzie oraz wodzie na wejściu do WWTP. Ze wskaźników wynika, że koncentracja Cd, Cr, Mn, Ni i Zn w wodzie z wapnowanego ścieku jest od 1.67 do 2.40 razy wyższa niż koncentracja w odcieku bez wapnowania. Większe stopień wzbogacenia pojawia się w wodzie z wapnowanych ścieków, gdzie uformowały się związki rozpuszczalne w środowisku zasadowym.

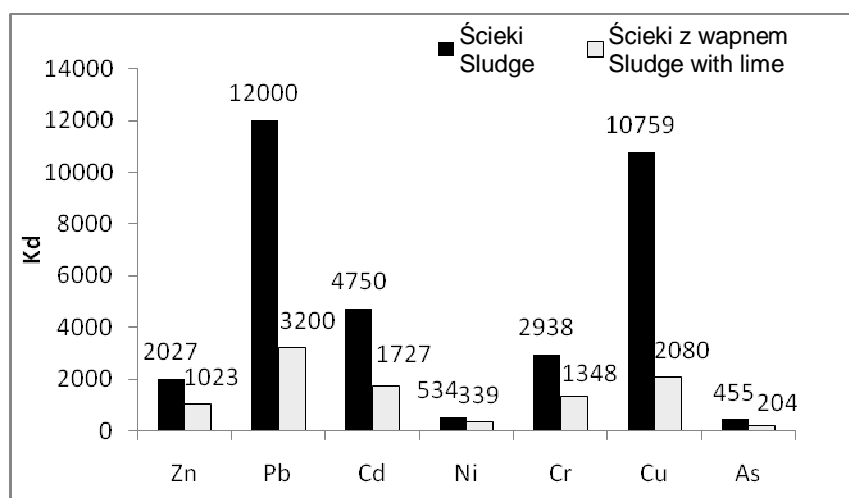
Współczynnik rozdziału lub kontrybucji (K_d) został użyty do porównania zachowania zanieczyszczeń w różnych glebach. K_d jest stosunkiem wielkości stężenia metali zaadsorbowanych w matrycy i koncentracji metali w odciekach $K_d = (M_{\text{Soil}}/M_{\text{Leachate}})$.

W fazie stałej, metale mogą być związane głównie z materią organiczną oraz powierzchnią tlenku żelaza i manganu (Impellitteri et al., 2001), ale te składniki mają selektywność inną niż metale. Właściwości powierzchniowe sorbentu i charakterystyka metalu wywarły zauważalny wpływ na współczynnik rozdziału. W tym przypadku, K_d może być użyty aby wskazać oddziaływanie fazy stałej poszczególnych metali. W eksperymencie dotyczącym sorpcji Silveira et al. (2003) zaobserwował, że oddziaływanie metali określone przez ich wartości K_d przedstawiają się według szeregu: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ lub Cd . Obecność organicznych ligand wpływa na adsorpcję i desorpcję metali.

The table contains also information on concentrations of risk elements in waste waters at the input to the WWTP Ostrava which were used for calculation of enrichment indices. Enrichment index is expressed as the ration of concentration of element in water leachate and in water at the input to the WWTP. It is apparent from enrichment indices that concentrations of Cd, Cr, Mn, Ni and Zn in water leachate from limed sludge are from 1.67 to 2.40 times higher than concentrations in leachate from sludge without liming. The more pronounced enrichment occurs in water leachate from limed sludge where soluble humates are formed in alkaline environment.

The partitioning coefficient or distribution coefficient (K_d) is used to compare the behavior of contaminants in different soils. The K_d provides a measure of the ratio of the amount of a metal concentration adsorbed in matrix and concentration of metal in leachate: $K_d = (M_{\text{Soil}}/M_{\text{Leachate}})$.

In the solid phase, metals can be bound mainly to organic matter and onto iron and manganese oxide surfaces (Impellitteri et al., 2001), but these components have different selectivity for metals. The attributes of the surface adsorbent and the characteristics of the metal noticeably affect the distribution coefficient. In this case, the K_d can be used to indicate the affinity of the solid phase for specific metals. In a competitive sorption experiment, Silveira et al. (2003) observed that the affinity of metals, based on their K_d values, was $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ or Cd . The presence of organic ligands influences adsorption/desorption of metals. The solubility of Zn, Cu, Cd and



Rys. 1
Średnia wartość K_d dla osadów wapnowanych i bez wapnowania

Fig.1
The average value of K_d for sludge with lime and without lime

Rozpuszczalność Zn, Cu, Cd i Pb w warunkach redukcyjnych jest wyższa w środowisku zasadowym niż w kwaśnym, co spowodowane jest przez tworzenie się kompleksów metaloorganicznych. Porównując z rezultatami opisanymi przez McBride et al. (2000) w przypadku osadów wapiennych w glebach o największej zawartości materii organicznej przechodzenie Cu do osadów ściekowych bez wapnowania jest 100 razy wyższe, Zn 20 razy wyższe, a Cd 45 razy wyższe. Wysoka wartość K_d wskazuje silne zachowanie metalu, które może wynikać z wiązania z materią organiczną.

Najwyższa wartość współczynnika rozdziału wystąpiła w przypadku Pb i Cu i została określona w ściekach bez wapnowania. Następnie w kolejności Cd, Cr, Zn, Ni a As. Wartości K_d w wapnowanych ściekach mają podobny charakter, spadek wartości występuje w seriach: Pb, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni oraz As. Rezultaty udowadniają zmniejszenie przyciągania do wapnowanego ścieku w następującej kolejności: Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, Cd oraz As.

Metoda i materiały

Próbki ścieku zostały pobrane przed higienizacją na przenośniku spiralnym (poza wirówką oraz 24 godziny po dodaniu wapna).

Określenie toksyczności

Toksyczność została określona w Katalogu Odpadów dla substancji lub odpadów, które uwolnione, powodują natychmiastowe lub opóźnione niebezpieczeństwo będące rezultatem negatywnego wpływu na środowisko. Zgodnie z czeską ustawą (dekret nr 294/2005 Coll.) toksyczność określana jest za pomocą 4 organizmów (*Daphnia magna*, *Desmodesmus subspicatus*, nasiona *Sinapis alba* i *Poecillia reticulata*). W tych badaniach został użyty jedynie tekst toksyczności ostrej dla skorupiaków *Daphnia magna*, 24 lub 48-godzinny test unieruchomienia (ISO 6341-1996) oraz semichroniczny test toksyczności na algach *Desmodesmus subspicatus* (ISO 8692-2004). Wartość EC_{50} została określona dla *Daphnia magna* i zielonych alg żyjących w otwartej wodzie (*Desmodesmus subspicatus*). Mediana efektywnego stężenia (EC_{50}) została określona jako koncentracja substancji w ekstrakcie wodnym, dla którego wykazano 50% unieruchomieniem organizmów. Testy toksyczności były przeprowadzone zgodnie z następującymi procedurami:

1. przygotowanie roztworów, pożywki, zawiesiny glonów i Daphnides,
2. test wstępny,
3. test podstawowy,
4. podsumowanie i interpretacja rezultatów,
5. powtórzenie testów (tylko z *Daphnia magna*),

Pb is under reduction conditions higher in alkaline than in acid environment which is caused by formation of organometallic complexes. In comparison with results described by McBride et al. (2000) for sludge-treated calcareous soils with the highest organic matter content is the affinity of Cu to solids of sludge without liming 100 times higher, for Zn 20 times higher and for Cd 45 times higher. High K_d is indicating strong metal retention that may be attributed to binding by organic matter.

The highest value of distribution coefficient was determined for Pb and Cu in sludge without liming, followed by Cd, Cr, Zn, Ni a As. The values of K_d in limed sludge have similar character, they decrease in the series: Pb, Cu, Cd, Cr, Zn, Ni a As. These results prove the diminishing of affinity to limed sludges in following sequence: Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, Cd, a As.

Methods and material

The sludge sampling was carried out on the spiral conveyer before hygienization, behind the centrifuge and also 24 hours after lime addition from the storage area.

Ecotoxicity determination

Ecotoxicity is defined by the Catalog of Waste for substances or wastes which, if released, constitute an immediate or delayed danger as a result of adverse environmental impact. According to Czech Decree No. 294/2005 Coll. the ecotoxicity is determined to 4 organisms (*Daphnia magna*, *Desmodesmus subspicatus*, seeds of *Sinapis alba* and *Poecillia reticulata*). For this research was used only: Test of acute toxicity to crustacean *Daphnia magna*, 24 or 48-hour immobilization test (ISO 6341-1996) and test semichronic toxicity on algae *Desmodesmus subspicatus* (ISO 8692-2004). The value of EC_{50} on *Daphnia magna* and the freshwater green algae (*Desmodesmus subspicatus*) was determined. Median effective concentration (EC_{50}) is defined as the concentration of test substance or the aqueous extract, which has resulted in 50% immobilization of the organisms. The ecotoxicity test was carried according to following procedures:

1. Preparation of stock solutions, culture medium, algal suspensions and Daphnides.
2. Preliminary test.
3. Basic test.
4. Evaluation and interpretation of results.
5. Repeat tests (only with *Daphnia magna*).

6. ocena odcieków wody (PAH, AOX, ftalany, związki nieorganiczne).

Analizując próbki konieczne jest zrozumienie, że różne grupy substancji występujące w próbkach mogą wchodzić w reakcje ze sobą i wpływać na wyniki toksyczności. Interakcja może być pozytywna (efekt synergii) lub negatywna (działanie antagonistyczne). Toksyczność próbki, jako całości nie jest równa sumie indywidualnych toksyczności każdego związku.

Przygotowanie ekstraktu wodnego

Właściwości środowiskowe ścieków zostały określone zgodnie z dyrektywą 2003/33/EC na temat składowania odpadów. Badania wymywania wodą zostały przeprowadzone zgodnie z normą (EN-12457-4). EN 12457 to norma ustanawiająca kryteria dotyczące toksyczności odpadów zdeponowanych na wysypiskach. Analiza odcieków została przeprowadzona zgodnie z EN 12506 analiza eluatów – oznaczanie pH, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn, $(NO_2)^-$ i $(SO_4)^{2-}$. Aby określić wpływ dodatków na zmianę toksyczności ekstraktu wodnego zostały przygotowane: wodny ekstrakt (V1), wodny ekstrakt z dodatkiem 10% aktywnego węgla do ścieków przed odciekaniem (V2), wodny ekstrakt przefiltrowany przez XAD (V3), wodny ekstrakt + XAD + 5% aktywnego węgla (V4). Amberlite XAD 7 jest niejonowym absorbentem polimerowym.

Wyniki testów toksyczności

Daphnia magna

Pierwszy test składał się z testu wstępnego i podstawowego. Podczas testu wstępnego określono interwał wartości EC_{50} (dla każdego stężenia wyznaczono 4 równoważne determinanty dla zapewnienia dokładności i obiektywności rezultatów). W drugiej procedurze testowej ekstrakty ze ścieków zostały powtórnie przygotowane: V1 (ekstrakt wodny), V2 (ekstrakt wodny + dodatek 10% aktywnego węgla do ścieków przed rozpoczęciem odsączania), V3 (ekstrakt wodny + dodatek 5% aktywnego węgla do ścieków przed rozpoczęciem odsączania) oraz V4 (ekstrakt wodny, który został przefiltrowany przez XAD). Jak można zaobserwować w tabeli 3 i na rysunku 2 ekstrakt wodny jest najbardziej toksyczny, trochę lepsze wyniki zaobserwowano w ekstrakcie wody, która została przepuszczona przez XAD. Najlepsze wyniki uzyskano dla ekstraktu z dodatkiem węgla aktywnego do ścieków przed przesączaniem, wyższa wartość EC_{50} oznacza lepsze (mniej toksyczne) środowisko dla badanych organizmów. Testy pokazały, że dodanie więcej niż 5% aktywnego węgla nie ma żadnego efektu na toksyczność. W celu po-

6. Evaluation of water leachate (PAHs, AOXs, phthalates, inorganic compounds).

During testing the samples is necessary to recognize that different groups of substances contained in the sample can interact and affected the results of ecotoxicity. The interaction can be positive (synergistic effect) or negative (antagonistic effect). The toxicity of the sample as a whole is not equal to the sum of individual toxicities of each chemical.

Water extract preparation

The environmental properties of sludge were determined according to the Council Decision 2003/33/EC on waste disposal. Water leaching tests (EN-12457-4) were performed. EN 12457 is the standard adopted for establishing criteria relating the toxicity of waste material deposited in landfills. The analysis of the leachate was carried out according to EN 12506 Analysis of eluates – Determination of pH, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn, $(NO_2)^-$ and $(SO_4)^{2-}$. To monitor the impact of additives to change ecotoxicity of aqueous extract were prepared: aqueous extract (V1), aqueous extract with the addition of 10% activated carbon in to sludge before leaching (V2), aqueous extract which passed through the XAD (V3), aqueous extract + XAD + 5% activated carbon (V4). Amberlite XAD 7 is non-ionic polymeric absorbent.

The results of exotoxicity tests

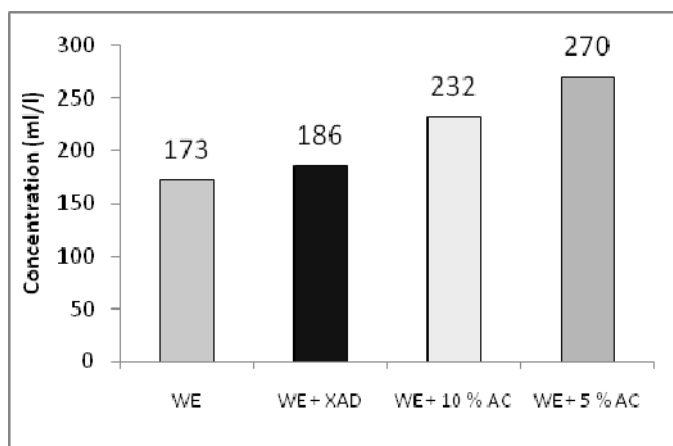
Daphnia magna

The first testing procedure consists of the preliminary test and the basic test. Due to the preliminary test, the closer interval in which the EC_{50} value is located was determined (for each concentration 4 parallel determinations to ensure the accuracy and objectivity of the results was done). For the second testing procedure the extracts from sludge was prepared again: V1 (water extract), V2 (water extract with the addition of 10% activated carbon in to sludge before start up the water leaching), V3 (water extract with the addition of 5% activated carbon in to sludge before start up the water leaching) and V4 (water extract which passed through the XAD). As can be seen from the Table 3 and Fig.2 the water extract is most toxic, slightly better results were found in water extract, which passed through the XAD and best results were found in extract with the addition of activated carbon into sludge before leaching. The higher EC_{50} value means better environment for the test organisms (less toxic environment). This testing should verify that the addition of activated carbon more than 5% has no effect on the reduction of ecotoxicity. The ecotoxicity of sludges from WWTP

Tabela 3
Wyniki testów podstawowych

Table 3
Results of the basic test

Próba Sample	Stężenie Concentration (ml/l)	Liczba unieruchomionych <i>Daphnia</i> po 48 godz. The number of immobilized <i>Daphnia</i> after 48 hours	Hamowanie Inhibition (%)
Ekstrakt wodny Water extract	400	5/5/5/5	100
	286	5/5/5/5	100
	204	3/4/4/4	75
	146	1/2/1/1	25
	104	0/0/0/0	0
Ekstrakt wodny + 10% węgla aktywowanego (AC) dodanego do ścieków Water extract +10% activated carbon (AC) added in sludge	500	5/5/5/5	100
	400	5/5/5/5	100
	320	5/4/5/4	90
	256	3/2/3/3	55
	205	0/1/0/1	10
Ekstrakt wodny + XAD Water extract +XAD	500	5/5/5/5	100
	333	5/5/5/5	100
	222	4/4/2/4	70
	148	1/1/2/1	25
	99	0/0/0/0	0



Rys. 2
wartości EC₅₀ – *Daphnia magna*. WE – ekstrakt wodny,
AC – aktywny węgiel

Fig. 2
EC₅₀ values – *Daphnia magna*. WE – Water extract, AC –
activated carbon

równania pokazano toksyczność ścieków z WWTP Olomouc (102 000 mieszkańców). Wartość EC₅₀ wyniosła 240 mL/L, co w przypadku ścieków z WWTP Ostrava odpowiadało wartości odcieków po dodaniu 5% aktywnego węgla.

Desmodesmus subspicatus

Celem jest sprawdzenie tempa hamowania wzrostu glonów słodkowodnych *Desmodesmus subspicatus* w różnych koncentracjach substancji po 72 godzinnej

Olomouc (102 000 equivalent inhabitants) was determined for the purpose of comparison. The value of EC₅₀ was 240 mL/L, which in case of sludge from WWTP Ostrava corresponds to the value of leachate only after addition of 5% of active carbon.

Desmodesmus subspicatus

The principle is to test the inhibition of growth rate culture of freshwater algae *Desmodesmus subspicatus* at various concentrations of substance after

ekspozycji (Rys. 3). Hamowanie wzrostu jest wyznaczone jako spadek prędkości wzrostu w stosunku do wzrostu hodowli kontrolnych uprawianych w tych samych warunkach. Badanie zostało przeprowadzone na 4 próbkach ekstraktów (V1, V2, V3 i V4).

V1 (ekstrakt wody, WE): stwierdzono wysoką ilość substancji odżywczych (np. koncentracja 500 ml/l, co świadczy o stymulacji wzrostu). Kiedy wzrasta koncentracja, rozpoczyna się wzrost adsorpcji negatywnych substancji na algach. W koncentracji 500–1000 ml/l stymulacja nie jest znacząca, ale nadal znajduje się wystarczająca ilość substancji odżywczych aby zminimalizować efekt substancji toksycznych.

V2 (ekstrakt wody + 5% aktywnego węgla dodanego do ścieków przed osączeniem): jest oczywiste, że substancje odżywcze są zaadsorbowane przez węgiel aktywny. Zawartość azotu amonowego nie spadła znacząco, ale $(\text{NO}_3)^-$ spadła czterokrotnie a zawartość $(\text{PO}_4)^{3-}$ prawie dwukrotnie. Ujawnia niższą stymulację niż bez dodania aktywnego węgla (tabela 4). Toksyczne substancje prawdopodobnie pozostały (najwyraźniej aktywny węgiel nie wchłonił wszystkich toksycznych substancji lub zrobił to w nieznacznych ilościach). Aktywny węgiel ma także główny wpływ na szybkość redukcji rozpuszczonego węgla (do około połowy wartości).

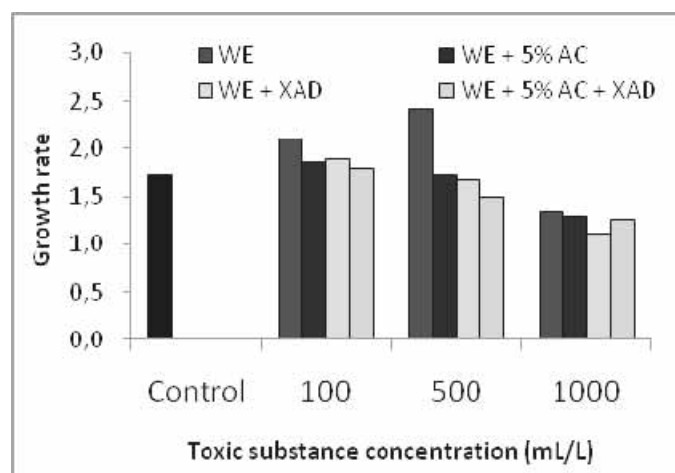
V3 (ekstrakt wody + XAD): zawartość środków odżywczych w żaden sposób nie spada znacząco i pozostaje także więcej metali ciężkich w porównaniu z próbką V2. Większe adsorpcja niż w próbkach V1 i V2 zostało przedstawione w tabeli 3).

72-hour exposure (Fig. 3). Inhibition is measured as a reduction in growth rate in relation to the growth of control cultures cultivated under the same conditions. Testing was carried out on 4 samples of the extracts (V1, V2, V3 and V4).

V1 (water extract, WE): There are large quantities of nutrients (for example the fact that the concentration of 500 ml/L, which is a significant stimulation of growth). When increasing the concentrations, then are beginning to growth the negative effects of toxic substances on algae. At concentrations of 500–1000 ml/L is stimulating not so significant, but still there is a sufficient amount of nutrients shows that to minimize the effects of toxic substances.

V2 (water extract + 5% activated carbon added in to sludge before leaching): It is evident that the nutrients are adsorbed on activated carbon. The content of ammoniacal nitrogen is not significantly declined, but the content of $(\text{NO}_3)^-$ decrease nearly 4x and content of $(\text{PO}_4)^{3-}$ nearly 2x. It appears the lower stimulation than without the addition of activated carbon (Table 4). Toxic substances are probably remained (apparently the activated carbon did not take all toxic substances, or at least not in sufficient quantities). Activated carbon also had a major impact on dissolved carbon reduction (to about half the value).

V3 (water extract + XAD): The nutrient content in any way does not drop significantly and remained also more heavy metals in comparison with the sample V2. The higher inhibition than for samples V1 and V2 was determined (Table 3).



Rys. 3
Wskaźnik wzrostu *Desmodesmus subspicatus*

Fig. 3
The growth rate of *Desmodesmus subspicatus*

Tabela 4
Koncentracja składników odżywczych i TOC/DOC
w ekstrakcie wodnym

Table 4
Concentration of nutrients and TOC/DOC
in water extract

Sample	pH	Przewodność Conductivity (mS/cm)	NH ₄ ⁺ (mg/l)	(NO ₃) ⁻ (mg/l)	(PO ₄) ³⁻ (mg/l)	TOC (ppm)	N _{total} (ppm)	DOC (ppm)
Ekstrakt wodny ze ścieków Water extract from sludge	7,54	2,96	154	30,72	64,7	1589	453	1302
Ekstrakt wodny + XAD Water extract + XAD	7,50	2,73	160	25,70	60,5	1526	430	1454
Ekstrakt wodny + 10% AC Water extract + 10% AC	7,67	2,46	153	7,05	35,6	1006	355	649
Ekstrakt wodny _ 5% AC Water extract + 5% AC	7,54	2,52	158	10,14	40,1	1254	376	864

V4 (ekstrakt wody + XAD + 5% aktywny węgiel): aktywny węgiel razem z XAD wchłonił większość składników odżywczych, wspomagając wzrost alg. Z powodu tego efektu pozostały w ekstrakcie większe ilości substancji toksycznych dla alg. Zachowanie alg w próbkach V2 i V4 uległo także wpływowi zmętnienia spowodowanego dodatkiem węgla aktywnego.

Grupy substancji niebezpiecznych

Pomiędzy grupami substancji niebezpiecznych mogą znajdować się PAH, AOX, metale ciężkie i ftalany. Wszystkie te składniki zostały stwierdzone w odciekach ze ścieków (po wcześniejszym zadaniu ścieku przez AC, a ekstraktów wody przez XAD). Dodanie aktywnego węgla do ścieku lub filtracja wodnego ekstraktu przez XAD zmniejszyła zawartość PAH w ekstrakcie z 368 µg/l do 4.28 µg/l. Dodanie 10% aktywnego węgla zredukowało ΣPAU poniżej limitu zadeklarowanej toksyczności (< 10 µg/l).

W przesączonym ścieku przeciętna wartość AOX waha się od 248 do 287 mg/kg s.m. Do ekstraktu wodnego przeszła jedynie niewielka część AOX (1,6 mg/L oznacza mniej niż 0,7% z s.m.). W niewielkich ilościach AOX przeszedł do wodnego ekstraktu z dodatkiem aktywnego węgla a także do ekstraktu wodnego, który przeszedł przez XAD (0,6 mg/l). AOX nie jest główną przyczyną toksyczności wodnego odcieku.

W tabeli 5 przedstawiono koncentrację wybranych pierwiastków w wodzie oraz wartości toksycznych dawek – wartości na podstawie danych literaturowych. Zauważono także, że dodatek aktywnego węgla spowodował wzrost koncentracji boru 3-krotnie (został uwolniony z aktywnego węgla), a także niewielki wzrost koncentracji arsenu (około 0,003 mg/l) i berylu (około 0.0002 mg/l). dodanie

V4 (water extract + XAD + 5% activated carbon): The activated carbon together with XAD adsorbed the majority of nutrients, promoting algal growth. Due to this effect remained in the extract the majority amount of substances toxic to algae. Behaviour of algae in samples V2 and V4 is influenced also by turbidity caused by the addition of activated carbon.

Problematic groups of substances

Among the problem groups of substances can be involved PAHs, AOX, heavy metals and phthalates. All these compounds were analyzed in water extracts from sludge and after pretreatment sludge with AC and water extract with XAD. Addition of activated carbon into sludge or filtration of water extract through XAD decrease the content of PAHs in extracts from 368 µg/l to 4.28 µg/l. The addition of 10% of activated carbon reduced ΣPAU under the limit declared for toxicity (< 10 µg/l).

In digested sludge the average value of AOX ranged from 248 to 287 mg/kg d.m.. Into the aqueous extract passed only a small part of AOX (1.6 mg/L it means less than 0.7% from d.m.). A negligible amount of AOX went into the water extract with the addition of activated carbon and also into water extract which passed through the XAD (0.6 mg/l). AOX is not the main cause of water leachate ecotoxicity.

In the Table 5 are listed concentrations of selected elements in water extract together with the value of toxic doses of the organisms published in literature. It is also seen that the addition of activated carbon has caused the increase of boron concentration 3times (it was the release from activated carbon). Also slightly increase the concentration of arsenic (about 0,003 mg/l) and beryllium (about

Tabela 5
Stężenie pierwiastków w ekstrakcie wodnym (WE)
i jego porównanie z wartościami w ustawie
No.294/2005 Sb oraz limity toksyczności
dla *Daphnia magna* z danych literaturowych

Table 5
Concentrations of elements in water extract (WE)
and its comparison with Decree
No.294/2005 Sb. and toxicity limits
for *Daphnia magna* from references

Pierwiastek Element	WE + AC 10%	WE + XAD	WE – ścieki WE – sludge	Wymywalność (Ustawa No.294/2005) Leachability (Decree No.294/2005)	Ekotoksyczność Ecotoxicity	
					TRV EPA	UNEP
	(mg/l)				(µg/l)	
Hg	<0,001	0.001	0.002	0.001	0,012 ⁽¹⁾	0.1–2.0 (DM, F)
Ag	<0,001	<0.001	<0.001	-	0,012 ⁽¹⁾	
Al	5.78	9.15	8.78	-	87 ⁽¹⁾	
As	0.017	0.018	0.014	0.05	190 ⁽¹⁾	
B	3.81	0.678	1.15	-	750 ⁽¹⁾	
Ba	0.362	0.442	0.424	2	4 ⁽³⁾	
Be	0.0030	0.0023	0.0028	-	0,53 ⁽²⁾	
Ca	78.9	84.6	96.3	-	116 000 ⁽⁴⁾	
Cd	0.0021	0.0035	0.0047	0.004		0.8–9.9 (DM)
Co	0.0160	0.0230	0.0360	-	23 ⁽³⁾	
Cr	0.0443	0.0783	0.0955	0.05	117,32 ⁽¹⁾	
Cu	0.137	0.192	0.203	0.2	6,54 ⁽¹⁾	1–10 (DM)
Fe	29.3	40.2	92.1	-	1000 ⁽¹⁾	
Mn	0.343	0.388	0.842	-	120 ⁽³⁾	
Mo	0.031	0.031	0.0740	0.05	370 ⁽⁴⁾	
Na	34.4	21.8	37.2	-	680 000 ⁽⁴⁾	
Ni	0.0340	0.090	0.117	0.04	87,71 ⁽¹⁾	
Pb	0.106	0.125	0.148	0.05	1,32 ⁽¹⁾	1.0 (DM)
Sb	<0.050	<0.050	<0.050	0.006	160 ⁽²⁾	
Se	0.015	0.050	0.050	0.01	5 ⁽¹⁾	
V	0.060	0.077	0.093	-	20 ⁽³⁾	
Zn	1.41	2.02	2.23	0.4	120 ⁽¹⁾	5–19 (DM, F)

Wyjaśnienia:

TRV (wartość odniesienia toksyczności, EPA 1999),

UNEP „Wytyczne dla globalnego programu monitorowania trwałych zanieczyszczeń organicznych”. UNEP Chemical, Geneva.

¹ EPA 1992,

² Ecotox Threshold values (EPA 1996),

³ Suter and Tsao (1996),

⁴ Lowest Chronic Value for Daphids (Suter and Tsao 1996),

⁵ EPA- Chronic Screening Values, 1995,

DM – *Daphnia magna*,

F – ryba

Explanations:

TRV (toxicity reference value, EPA 1999),

UNEP “Guidance for a global monitoring programme for persistent organic pollutants”. UNEP Chemical, Geneva.

¹ EPA 1992,

² Ecotox Threshold values (EPA 1996),

³ Suter and Tsao (1996),

⁴ Lowest Chronic Value for Daphids (Suter and Tsao 1996),

⁵ EPA- Chronic Screening Values, 1995,

DM – *Daphnia magna*,

F – fish

aktywnego węgla do ścieków zmniejszyło koncentrację Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn oraz Ni w porównaniu z odciekami ze ścieków bez wapnowania o około 50%. Filtrowanie wody odsączonej przez XAD zmniejszyło koncentrację Cd, Co oraz Cr o około 30% i koncentrację Fe i Mn o około 50%. Z tych danych wynika, że metale są prawie regularnie

0.0002 mg/l). The addition of activated carbon to sludge decreased concentrations of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn and Ni in comparison with water leachate from sludge without liming by approximately 50%. The filtration of water leachate through XAD decreased concentrations of Cd, Co and Cr by approximately 30% and concentration of Fe and Mn by

rozmieszczone pomiędzy hydrofilowymi i hydrofobowymi składnikami ścieku. Pomimo faktu, że po dodaniu aktywnego węgla zdolność do wymywania zmniejszyła się, ten spadek nie jest na tyle wyraźny, aby stężenie substancji mogło być odpowiednie dla organizmów. Z punktu widzenia toksyczności określonej dla *Daphnia magna* i *Desmodesmus subspicatus*, stężenie Al, Ba, Be, Cu, Fe, Mn, Se, V oraz Zn w odciekach nie spełnia założonych wymagań. Równie ważnym jak stężenie elementem jest specjacja. Wolne jony miedzi są bardziej toksyczne w porównaniu z innymi formami chemicznymi, jak organicznie związki miedzi (Nor Y.M., 1987). Substancje regulujące w ekstrakcie wodnym rozpuściły materię humusową. Ołów jest pierwiastkiem najsilniej związanym, a najsłabszym Ni. Razem z Zn, Cu oraz Cd wykazują przeciętną aktywność sorpcyjną (Smith S.R., 2009).

Wnioski

Przez określenie toksyczności ekstraktów wodnych ze ścieków z WWTP Ostrava określono wartość EC_{50} dla *Daphnia magna* w każdej próbce (ekstrakt wody, ekstrakt wody ze ścieku z dodatkiem 10% aktywnego węgla oraz ekstrakt, który przeszedł przez XAD). Różnica zachowania alg w różnych ekstraktach została zaobserwowana z uwagi na dodatek węgla aktywnego, który może mieć wpływ na pojawienie się zmętnienia. Po dodaniu aktywnego węgla, koncentracja PAH i AOX w ekstraktach wodnych została zredukowana do minimalnej wartości. Te substancje nie będą zwiększać toksyczności. Uzyskane dane pokazują najbardziej prawdopodobną przyczynę toksyczności (koncentracja w ekstrakcie wody dla Pb – 100 razy, Cu i Zn 10 razy wyższa niż opublikowane limity toksyczności). Nawet po dodaniu sorbentów (XAD, aktywny węgiel) nie osiągnięto obniżenia zawartości pierwiastków poniżej limitu toksyczności dla organizmów.

Podziękowanie

Ta praca powstała w ramach projektu badawczego INTERVIRON 2B06068 – Ministerstwo Edukacji, Młodzieży i Sportu Republiki Czeskiej.

Źródło: Anna Wilkosz

approximately 50 %. From these results it is apparent that metals are almost regularly distributed between hydrophilic and hydrophobic components of sludge. In spite of the fact that after addition of activated carbon the leachability of elements decreased, this decreasing is not so pronounced that concentrations of elements can be suitable for aquatic organisms. From the point of view of ecotoxicity determined on *Daphnia magna* and *Desmodesmus subspicatus*, the concentrations of Al, Ba, Be, Cu, Fe, Mn, Se, V and Zn in leachate do not meet the requirements. Except the concentration also element speciation is very important. Free cupric ions are more toxic if compared with other chemical forms such as organically complexed copper (Nor Y.M., 1987). The regulatory functions in water extract have dissolved humic matter through complexation. Lead is the most strongly bound element and Ni the weakest, with Zn, Cu and Cd showing intermediate sorption characteristics (Smith S.R., 2009).

Conclusion

By determination of ecotoxicity of water extracts of sludge from WWTP Ostrava was determined the EC_{50} value for *Daphnia magna* in each sample (water extract, water extract from sludge with the addition of 10% activated carbon and water extract which passed through the XAD). The different behavior of algae in various extracts was determined due to addition of activated carbon which may have affected the outcome of turbidity. After addition of active carbon, the concentration of PAHs and AOX in water extract was reduced to a minimum value. These substances would not be dangerous in terms of ecotoxicity. Due to the obtained data are the most likely cause of ecotoxicity heavy metals (the concentrations in water extract is for Pb – 100x, Cu and Zn 10x higher than published toxicity limits). Even after the addition of sorbents (XAD, activated carbon) we didn't reach the reduction of the concentration of elements below the toxicity limit for the organisms.

Acknowledgement

This paper was supported by research project INTERVIRON 2B06068 – The Ministry of Education, Youth and Sport, the Czech Republic.

Literatura – References

1. *Aquatic Toxicity Reference Values (TRVs) (1999): U.S.EPA Region 6, Office of Solid Wastes e1-e100. ERD-AG-003.*
2. *Crofton K.M; Paul K.B. DeVito M.J. Hedge J.M. (2007): Short-term in vivo exposure to the water contaminant triclosan: Evidence for disruption of thyroxine. Environmental Toxicology and Pharmacology, V.24, 194–197.*
3. *Fuentes A., Lioréns M., Sáez J., Aguilar M.I., Pérez-Martin A.B., Ortuno J.F., Meseguer V.F. (2006): Ecotoxicity phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilised sewage sludges. Environmental Pollution, V.143, No.2, 355–360.*
4. *EPA (1992): National recommended water quality criteria. Federal Register 57-60848.*
5. *EPA (1995): Supplemental guidance to RAGS: Region 4 Bulletins Ecological Risk Assessment.*
6. *EPA (1996): “Ecotox Threshold”. ECO Update, Office of solid waste and emergency response, Intermittent Bulletin, v.3. no.2 EPA 540/F-95-038 PB95-963324.*
7. *Gee R.H., Charles A., Taylor N, Darbre P.D. (2008): Oestrogenic and androgenic activity of triclosan in breast cancer cells. J. Appl. Toxicol. V.28, 78–91.*
8. *Guidance for a global monitoring programme for persistent organic pollutants. UNEP Chemical, Geneva (www.chem.unep.ch)*
9. *Impellitteri C.A., Allen H.E., Yin Y., You S.J., Saxe J.K. (2001): Soil properties controlling metal partitioning. In: Selim H.M., Sparks D.L. (Ed.): Heavy metals release in soils. New York: Lewis Publishers, 149–165.*
10. *ISO 6341:1996 Water quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test.*
11. *ISO 8692:2004 Water quality – Freshwater algal growth inhibition test with unicellular green algae.*
12. *Jjemba P.K. (2006): Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. Ecotoxicology and Environmental Safety, V.63, No.1, 113–130.*
13. *McBride M.B., Martinez C.E., Topp E., Evans L. (2000): Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years after no-till sludge application. Soil Science, V.165, 646–656.*
14. *Nor Y.M. (1987): Ecotoxicity of copper to aquatic biota: A review. Environmental Research, V.43, No.1, 274–282.*
15. *Raclavská H. (2007): Technologie zpracování a využití kalů z ČOV. VŠB-TU Ostrava, ISBN 978-80-248-1600*
16. *Raclavská H., Raclavský K. (2007): Ecotoxicity of sludge from Waste Water Treatment Plant., 26th European Conference Health implications of environmental contamination“. 31st March – 2nd April 2008, Athens, Hellas.*
17. *Silveira M.L.A., Alleoni L.R.F., Guilherme L.R.G. (2003): Biosolids and heavy metals in soils. Scientia Agricola., V.60, 793-806.*
18. *Smith S.R. (2009): A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. Environment International, V.35, No.1, 142-156.*
19. *Suter G.W. (1996): Toxicological benchmarks for screening contaminants of potential concern for effects on freshwater biota. Environmental Toxicology and Chemistry 15:1232-1241.*
20. *Suter G.W., Tsao C.L.(1996): Toxicological benchmarks for screening potential contaminants of concern for effects on aquatic biota. ES/ER/TM-96/R2 Environmental Division, Oak Ridge National Laboratory.*
21. *Suter G.W., Froymsen R.A., Sample B.E., Jones D.S. (2000): Ecological Risk Assessment for Contaminated Sites. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA.*