

Gdański Uniwersytet Medyczny
Wydział Nauk o Zdrowiu z Oddziałem Pielęgniarstwa i Instytutem Medycyny
Morskiej i Tropikalnej
Zakład Toksykologii Środowiska

Rozprawa doktorska

**ZAGROŻENIA ŚRODOWISKOWE WYNIKAJĄCE
Z ODPROWADZANIA ŚCIEKÓW OCZYSZCZONYCH
DO WÓD MORSKICH**

mgr Wojciech Ratajczyk

Promotor: prof. dr hab. Lidia Wolska

Gdańsk 2017

*"Cóż jest trucizną?
Wszystko jest trucizną i nic nie jest trucizną.
Tylko dawka czyni, że dana substancja nie jest trucizną"*
Paracelsus

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania:

*Promotorowi pracy **Pani prof. dr hab. Lidii Wolskiej**
za ogromne zaufanie, opiekę naukową, przekazaną wiedzę
i nieocenioną pomoc merytoryczną w prowadzonych badaniach
oraz przygotowaniu rozprawy*

*Dziękuję również
Panu **dr hab. Leszkowi Łęczyńskiemu, prof. UG**
za umożliwienie pobrania próbek morskich,
a w rezultacie realizacji badań w tak szerokim zakresie*

*Pani **dr n. med. Małgorzacie Michalskiej**
za pomoc merytoryczną oraz poświęcony czas
podczas realizacji rozprawy*

*Pani **dr n. farm. Monice Cieszyńskiej-Semenowicz**
za przekazaną wiedzę i cenne wskazówki naukowe*

*Pani **mgr inż. Joannie Ratajczyk**
za głos doradczy i nieustanne konsultacje*

*Wszystkim osobom, z którymi miałem przyjemność
współpracować w Zakładzie Toksykologii Środowiska
Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego*

SPIS TREŚCI

SPIS TREŚCI	7
WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW	11
WSTĘP	13
CZEŚĆ TEORETYCZNA	15
1.1. Historyczne ujęcie zarządzania wodą i ściekami.....	15
1.1.1. Rozwój sieci kanalizacyjnych.....	15
1.1.1.1. Starożytność.....	15
1.1.1.2. Średniowiecze.....	18
1.1.1.3. Czasy nowożytne.....	19
1.1.2. Rozwój metod i technologii oczyszczania ścieków.....	22
1.2. Przepisy prawne regulujące gospodarkę wodno-ściekową.....	27
1.2.1. Rys historyczny.....	27
1.2.2. Prawo europejskie.....	29
1.2.3. Ustawodawstwo krajowe.....	30
1.3. Zagrożenia wynikające z odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód morskich.....	31
1.3.1. Rozwój metod wykorzystywanych do oceny jakości ścieków i identyfikacji substancji chemicznych w nich występujących.....	33
1.3.2. Zagrożenia zidentyfikowane w środowisku morskim.....	34
1.3.2.1. Zagrożenia chemiczne.....	34
1.3.2.2. Zagrożenia biologiczne.....	40
1.3.3. Potencjalne efekty środowiskowe wynikające z odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód morskich.....	41
CEL I ZAKRES PRACY	44
CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA	45
2.1. Aparatura i odczynniki.....	45
2.1.1. Oznaczanie zawartości związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków, wody morskiej i osadów dennych oraz identyfikacja związków organicznych w ściekach i osadach dennych.....	45
2.1.1.1. Odczynniki i substancje wzorcowe.....	45
2.1.1.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny.....	46
2.1.2. Oznaczanie toksyczności z zastosowaniem biotestów.....	46
2.1.2.1. Testy toksyczności ostrej i chronicznej oraz test potencjału endokrynnego.....	46
2.1.2.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny.....	48
2.1.3. Mikrobiologia osadów dennych.....	49
2.1.3.1. Odczynniki.....	49
2.1.3.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny.....	49
2.2. Procedury analityczne.....	50
2.2.1. Wyznaczanie parametrów chemicznych i fizykochemicznych w badanych próbkach ścieków surowych i oczyszczonych.....	50
2.2.2. Przygotowanie próbek do analiz chromatograficznych.....	50

2.2.3. Oznaczanie zawartości związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków, wody morskiej i osadów dennych.....	51
2.2.3.1. Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków surowych i osadów dennych	51
2.2.3.2. Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków oczyszczonych i wody morskiej.....	54
2.2.3.3. Analiza jakościowa i ilościowa związków z grupy WWA i PCB próbek ścieków, wody morskiej i osadów dennych.....	54
2.2.4. Identyfikacja związków organicznych w ściekach i osadach dennych.....	57
2.2.4.1. Procedura identyfikacji związków organicznych w ściekach surowych, oczyszczonych i osadach dennych	57
2.2.4.2. Analiza jakościowa związków organicznych w próbkach ścieków i osadów dennych	59
2.2.5. Warunki pracy układu GC-MS podczas oznaczania związków z grupy WWA, PCB oraz identyfikacji związków organicznych.....	59
2.2.6. Oznaczanie zawartości metali (As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg, Gd) w próbkach osadów dennych.....	60
2.2.7. Biotesty w ocenie jakości ścieków, wód morskich i osadów dennych.....	60
2.2.7.1. Procedura przeprowadzenia badań toksyczności ostrej z wykorzystaniem bioluminescencyjnych bakterii <i>Vibrio fischeri</i>	60
2.2.7.2. Procedura oznaczania toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu skorupiaka <i>Daphnia magna</i>	62
2.2.7.3. Procedura oznaczania toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu skorupiaka <i>Thamnocephalus platyurus</i>	63
2.2.7.4. Procedura oznaczania toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu skorupiaka <i>Brachionus calyciflorus</i>	65
2.2.7.5. Procedura oznaczania toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu roślin jednoliściennych (<i>Sorghum saccharatum</i>) i dwuliściennych (<i>Sinapis alba</i>).....	66
2.2.7.6. Procedura oznaczania toksyczności chronicznej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu skorupiaka <i>Heterocypris incongruens</i>	68
2.2.7.7. Procedura oznaczania aktywności hormonalnej z wykorzystaniem testu XenoScreen YES/YAS® opartego na drożdżach <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	71
2.2.7.8. Formuły matematyczne wykorzystane w biotestach.....	76
2.2.8. Badania mikrobiologiczne osadów dennych.....	78
2.2.8.1. Oznaczanie liczby enterokoków jelitowych w 1 g suchego osadu	78
2.2.8.2. Oznaczanie liczby bakterii grupy coli i <i>Escherichia coli</i> w 1g osadu	79
2.2.8.3. Oznaczanie liczby bakterii beztlenowych przetrwalnikujących redukujących siarczyny (<i>Clostridium</i> sp.) w 1 g osadu.....	79
2.2.8.4. Oznaczanie lekooporności bakterii <i>Escherichia coli</i>	79
2.2.8.5. Badanie na obecność pałeczek <i>Salmonella</i> sp. w 100 g osadu	80
2.2.8.6. Oznaczanie liczby grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych w 1 g osadu.....	80
2.2.8.7. Obserwacje mikroskopowe grzybów pleśniowych i komórek drożdży.....	80

2.3. Charakterystyka obszaru badawczego	81
2.3.1. Zatoka Gdańska jako szczególnie wrażliwy ekosystem	81
2.3.2. Charakterystyka poszczególnych oczyszczalni ścieków wytypowanych do badań	83
2.3.2.1. Oczyszczalnia ścieków "Gdańsk-Wschód"	83
2.3.2.1. Oczyszczalnia ścieków "Dębogórze"	84
2.3.2.1. Oczyszczalnia ścieków w Jastarni	86
2.3.2.1. Oczyszczalnia ścieków w Helu	86
2.3.3. Pobieranie próbek	87
2.3.3.1. Pobieranie próbek ścieków	87
2.3.3.2. Schemat pobierania próbek wód morskich i osadów dennych	89
2.3.4. Lokalizacja kolektorów wyprowadzających na tle dominujących kierunków prądów morskich w Zatoce Gdańskiej	95
2.4. Wyniki i ich omówienie	99
2.4.1. Jakość ścieków w obrazie parametrów chemicznych i wskaźników bioanalitycznych	99
2.4.1.1. Ocena skuteczności działania oczyszczalni ścieków w obrazie parametrów fizykochemicznych	99
2.4.1.2. Analiza ilościowa i jakościowa związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków surowych i oczyszczonych	101
2.4.1.3. Ocena jakości ekotoksykologicznej ścieków na kolejnych etapach oczyszczania wobec wybranych organizmów wskaźnikowych	112
2.4.1.3.1. Zastosowanie bakterii <i>Vibrio fischeri</i> do oceny jakości ścieków na kolejnych etapach oczyszczania	113
2.4.1.3.2. Wpływ procesu filtracji na toksyczność ścieków surowych wobec bakterii <i>Vibrio fischeri</i>	115
2.4.1.3.3. Biotesty wykorzystujące skorupiaki i rośliny w ocenie jakości ścieków	116
2.4.1.3.4. Ocena potencjału endokrynnego ścieków oczyszczonych z zastosowaniem testu Xenoscreen YES-YAS®	125
2.4.1.3.5. Identyfikacja zanieczyszczeń organicznych występujących w ściekach surowych i oczyszczonych	127
2.4.2. Ocena parametrów chemicznych i ekotoksykologicznych próbek wód morskich pobranych wokół kolektorów zrzutowych z różnych głębokości	132
2.4.2.1. Analiza ilościowa i jakościowa związków z grupy WWA i PCB w próbkach wód morskich	132
2.4.2.2. Ekotoksyczność próbek wód morskich w obrazie biotestu Microtox®	145
2.4.3. Ocena wpływu odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód powierzchniowych na jakość osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych	147
2.4.3.1. Zawartość wybranych metali w próbkach osadów dennych	147
2.4.3.2. Gadolin jako znacznik rozkładu przestrzennego metali antropogenicznych w osadach dennych	149
2.4.3.3. Analiza ilościowa i jakościowa związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów dennych	150
2.4.3.4. Ocena jakości ekotoksykologicznej osadów dennych wobec wybranych organizmów wskaźnikowych	157

2.4.3.5. Identyfikacja zanieczyszczeń organicznych występujących w osadach dennych	161
2.4.3.6. Analiza mikrobiologiczna osadów dennych	165
DYSKUSJA WYNIKÓW	176
PODSUMOWANIE	225
LITERATURA	229
ZAŁĄCZNIK 1	247
STRESZCZENIE	256
ABSTRACT	258

WYKAZ SKRÓTÓW I AKRONIMÓW

Skrót/Akronim	Termin anglojęzyczny	Termin polskojęzyczny
BST	–	bojowe środki trujące
BZT ₅	–	pięciodobowe biologiczne zapotrzebowanie na tlen
ChZT	–	chemiczne zapotrzebowanie na tlen
DBP	<i>dibutyl phthalate</i>	ftalan dibutyli
DEHP	<i>di(2-ethylhexyl) phthalate</i>	ftalan di(2-etyluheksylu)
DEP	<i>diethyl phthalate</i>	ftalan dietylu
DiNP	<i>di-izo-nonyl phthalate</i>	ftalan diizononyli
EC ₅₀	<i>effective concentration</i>	stężenie efektywne powodującego wystąpienie 50% reakcji testowej
EDCs	<i>endocrine disrupting compounds</i>	substancje zaburzające funkcje układu hormonalnego
GC	<i>gas chromatography</i>	chromatografia gazowa
GC-MS	<i>gas chromatography with mass spectrometry</i>	chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrem mas
GC-MS/MS	<i>gas chromatography with tandem mass spectrometry</i>	chromatografia gazowa sprzężona z tandemowym spektrometrem mas
HELCOM	<i>Baltic Marine Environment Protection Commission</i>	Komisja Ochrony Środowiska Morskiego Bałtyku
ICP-MS	<i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>	spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie
ICP-OES	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>	spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej
ISO	<i>International Standard Organization</i>	międzynarodowa organizacja normalizacyjna
j.t.k.	–	jednostki tworzące kolonie
LOQ	<i>limit of quantification</i>	granica oznaczalności
NIST	<i>National Institute Of Standards And Technology</i>	Narodowy Instytut Wzorców i Technologii (USA)
NPDES	<i>National Pollutant Discharge Elimination System</i>	Narodowy System Likwidowania Zanieczyszczeń Zrzuconych Do Środowiska
OWO	–	ogólny węgiel organiczny
PAHs/WWA	<i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i>	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
PCB	<i>polychlorinated biphenyls</i>	polichlorowane bifenyle
RDW	<i>water framework directive</i>	Ramowa Dyrektywa Wodna
s.m.	<i>dry weight</i>	sucha masa
SPE	<i>solid phase extraction</i>	ekstrakcja do fazy stałej
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>	Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych
WET	<i>Whole Effluent Toxicity</i>	całkowity efekt toksyczny ścieków
WHO	<i>World Health Organisation</i>	Światowa Organizacja Zdrowia
WTP	<i>wastewater treatment plant</i>	oczyszczalnia ścieków

WSTĘP

W miarę rozwoju cywilizacji i zmiany trybu życia z koczowniczego na osadniczy, pojawiła się konieczność lokowania skupisk ludzkich w pobliżu zbiorników wodnych. W efekcie wszelkie nieczystości i odpady związane z działalnością człowieka zaczęto wprowadzać do środowiska wodnego. Współcześnie, pomimo rozwoju technologii, ścieki nadal są odprowadzane do środowiska wodnego, jednakże dopiero po złożonym procesie oczyszczania.

Przez wieki utrzymywał się pogląd, że ze względu na bezmiar, nieustający ruch i ciągły dopływ wód, wszelkie procesy związane z ingerencją człowieka w ekosystem wodny nie powodują trwałych i ujemnych zmian w jego funkcjonowaniu. Na skutek wielowiekowego oddziaływania na środowisko doszło do naruszenia jego integralności i zachwiania naturalnej równowagi przyrodniczej.

Momentem przełomowym w historii było usystematyzowanie i ujednoczenie prawa dotyczącego ochrony wód przed zanieczyszczeniami w XIX w. Kolejnym krokiem milowym było wprowadzenie polityki zrównoważonego rozwoju, ujętej w Europejskiej Polityce Ekologicznej. Obecnie najważniejszym aktem prawnym w Europie jest Ramowa Dyrektywa Wodna wprowadzająca holistyczne podejście do gospodarowania wodami powierzchniowymi i wodami podziemnymi, a także oparta na ochronie tych wód.

Największy udział w zanieczyszczeniu wód morskich ma przemysł i gospodarka komunalna. Szacuje się, że aż 42% wszystkich zanieczyszczeń morskich doprowadzanych jest w wyniku lądowej działalności przemysłowej i gospodarki komunalnej, na skutek bezpośredniego, bądź pośredniego odprowadzania ścieków do wód powierzchniowych. W efekcie wprowadzono kontrolę jakości ścieków odprowadzanych do środowiska wodnego oraz zaczęto rozwijać coraz efektywniejsze technologie oczyszczania. Niemniej jednak, rozwój gospodarczy i postępująca industrializacja doprowadziły do pojawiania się nowych zanieczyszczeń antropogenicznych.

Do oczyszczalni mogą dopływać nie tylko substancje dobrze poznane i regulowane prawnie, ale także związki o nieznanym budowie, nieznanymi właściwościami. W złożonej mieszance ścieków może dochodzić do interakcji między zawartymi w niej substancjami (synergizm, antagonizm). A w szczególnych przypadkach może dochodzić do wzmacniania potencjalnego efektu toksycznego. Niektóre substancje mogą wpływać negatywnie na złożone biologiczne oczyszczalni, obniżając efektywność całego procesu. Technologie stosowane

w oczyszczalniach nie usuwają wszystkich substancji, a tym samym są źródłem zanieczyszczenia ekosystemów wodnych. Część związków po wprowadzeniu do środowiska może wykazywać negatywne efekty w biocie, takie jak: toksyczność, mutagenność, teratogenność bądź zaburzać funkcje układu hormonalnego.

Oczyszczalnie wprowadzają ścieki do odbiorników w dużych objętościach i w sposób ciągły, co może powodować zakłócenia na różnych poziomach troficznych, a także akumulację i biomagnifikację zanieczyszczeń.

Od lat 90. XX wieku obserwuje się trend wprowadzania ścieków oczyszczonych bezpośrednio w głąb wód morskich, w celu ochrony zarówno linii brzegowej, jak i wód rzecznych przed zanieczyszczeniem, zwłaszcza mikrobiologicznym. Obszar Morza Bałtyckiego, a szczególnie jego południowa część (Zatoka Gdańska, Zatoka Pucka), jest wrażliwym ekosystemem, ze względu na bardzo wolną wymianę wód, spowodowaną wąskim przesmykiem łączącym to morze ze słoną wodą oceaniczną (pięć cieśnin duńskich: Skagerrak, Kattegat, Sund, Mały i Wielki Bełt). Akwen Zatoki Gdańskiej i Puckiej jest obszarem szczególnie narażonym na zanieczyszczenia antropogeniczne ze względu na silne zurbanizowanie i uprzemysłowienie tego regionu. Do głównych czynników wpływających na czystość środowiska Zatoki Gdańskiej i Puckiej należą: ładunek zanieczyszczeń dopływający wraz z rzeką Wisłą, cztery oczyszczalnie odprowadzające ścieki oczyszczone kolektorami do tych zatok, obecność portów (szczególnie w Gdańsku i Gdyni) oraz depozycja atmosferyczna.

Przedmiotem niniejszej pracy jest określenie możliwych zagrożeń dla akwenu morskiego spowodowanych wprowadzaniem ścieków oczyszczonych w głąb morza. Kompleksowa ocena ścieków ze wszystkich oczyszczalni, wód morskich i osadów dennych w punktach zrzutowych została przeprowadzona w oparciu o metody chemiczne, ekotoksykologiczne i mikrobiologiczne i ma charakter nowatorski.

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1.1. Historyczne ujęcie zarządzania wodą i ściekami

W miarę rozwoju cywilizacji, połączonego z przechodzeniem ludzkości od łowiectwa, zbieractwa i koczownictwa, do produkcji żywności i zmiany trybu życia z wędrownego na osadniczy, rozpoczęły się pierwsze dywagacje związane z zanieczyszczeniem środowiska naturalnego. Rewolucja neolityczna trwająca w latach 10000-4000 p.n.e wiązała się z powstawaniem coraz bardziej rozbudowanej sieci zabudowy umiejscowionej głównie nad rzekami, do których odprowadzane były powstające odpady [1]. Konieczność lokowania skupisk ludzkich w pobliżu zbiorników wodnych doprowadziła do postępu w zakresie doprowadzania wody oraz zastosowania usprawnień pozwalających na usuwanie powstających ścieków poza mury osad i miast. Wzrost świadomości ekologicznej na przestrzeni wielu wieków doprowadził do powstania rozwiązań hydrologicznych i uzyskania wysokiego poziomu wiedzy z zakresu hydrologii i inżynierii [2]. Każda z jednostek periodyzacji charakteryzowała się innymi osiągnięciami z zakresu osiągnięć technologicznych, co ściśle wiązało się z określonym spojrzeniem dotyczącym pojmowania problemu dotyczącego ścieków.

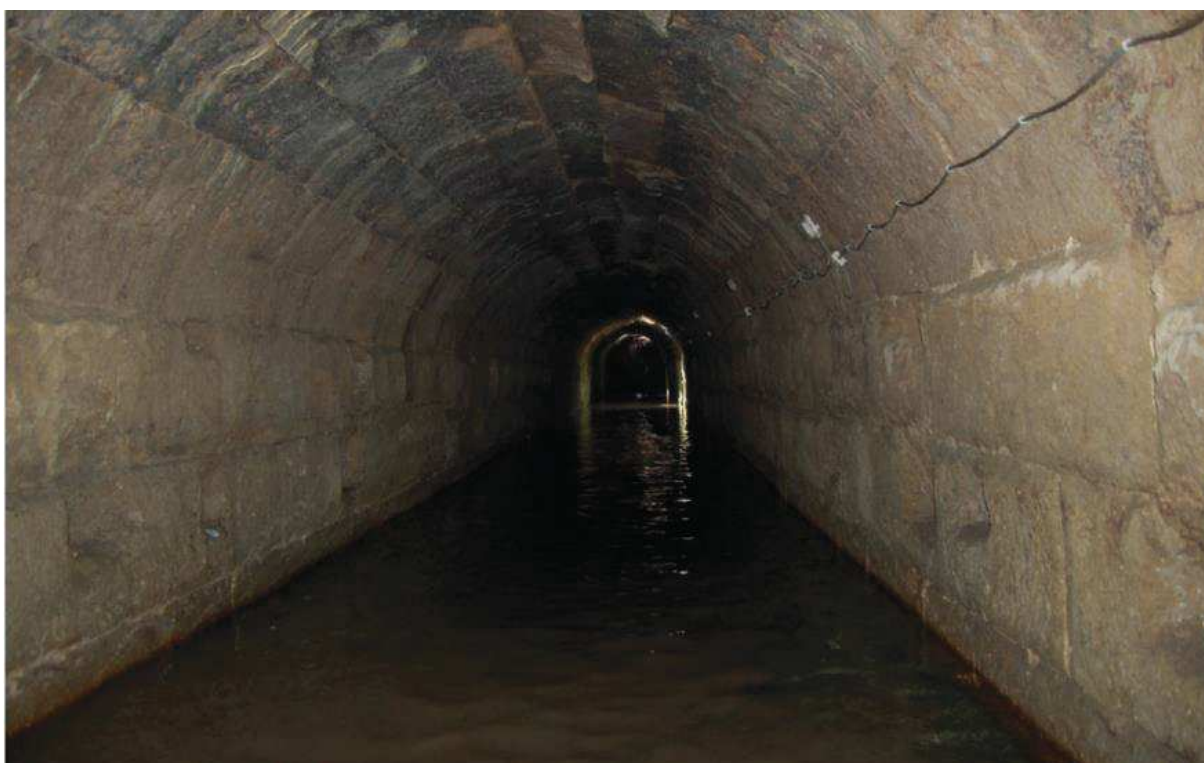
1.1.1. Rozwój sieci kanalizacyjnych

1.1.1.1. Starożytność

Najstarszy system kanalizacyjny został zbudowany w Mohenjo-Daro w pobliżu rzeki Indus, na obszarze dzisiejszego Pakistanu. Pierwsza historyczna cywilizacja na obszarze subkontynentu indyjskiego, zwana cywilizacją doliny Indusu lub cywilizacją Indusu-Saraswati rozwijała się w okresie od 3300 do 1300 p.n.e. Kultura harappańska posiadała dobrze rozwiniętą sieć kanalizacyjną. Każde domostwo dysponowało własnym dostępem do ujęcia wody, która pochodziła z rozbudowanego i zaplanowanego systemu wodno-kanalizacyjnego, w efekcie czego duża część domostw posiadała dostęp do własnej łazienki i toalety. Instalacja odprowadzająca wodę deszczową i ścieki socjalno-bytowe, wykorzystywała różnicę poziomów, dzięki czemu odprowadzana przez specjalne rowki do kanałów, mogła ostatecznie trafiać do rzeki Indus. Do dzisiaj zachowały się pozostałości rowów kanalizacyjnych oraz kolektorów, w których wykorzystano przewody prostokątne w przekroju, zaś mniejsze okrągłe jako przewody boczne [3,4].

W Egipcie ok. 2400 lat p.n.e. powstał system kanalizacyjny, który miał za zadanie odprowadzać wody opadowe, a także ścieki, rurami wykonanymi z blachy miedzianej.

Na terenach Babilonii (2500 - 500 p.n.e.) istniały rozbudowane systemy kanalizacyjne z kanałami ściekowymi, zaopatrywanymi we wpusty deszczowe, które zbudowane były z wypalanych przewodów ceramicznych. Na tym samym terenie w VII w. p.n.e. funkcjonował również układ składający się z kolektora i bocznych kanałów z węzłami [5]. W tym samym czasie w Jerozolimie część sieci kanalizacyjnej wydrążano w litej skale, a ok. 1000 r. p.n.e. wprowadzono toalety. Ówczesny kolektor kanalizacyjny miał wymiary 2 m x 0,6 m x 600 m. W Atenach systemy doprowadzające wodę i odprowadzające ścieki powstawały ok. VI w. p.n.e. Egipcjanie ok. V w. p.n.e. wyposażali domy w indywidualne toalety. W tym celu wykorzystywano cegły ze sklepieniem kolebkowym do wykonywania kanałów ściekowych [2]. W tym samym czasie (ok. 500 r. p.n.e.) w Rzymie powstał pierwszy, główny kolektor wyprowadzający ścieki Cloaca Maxima, którego budowę zainicjował Tarkwiniusz Stary. W miarę intensywnego użytkowania stał się on w krótkim czasie niewystarczający do obsługi dużej ilości przepływających ścieków. W związku z powyższym został on powiększony, rozszerzony i zaduszony w kolejnych stuleciach, dzięki czemu może funkcjonować po dziś dzień. Poniżej (Rysunek 1) przedstawiono zdjęcie obrazujące w jakiej formie Cloaca Mixima funkcjonuje w XXI w.[6].



Rys. 1. Kolektor wyprowadzający ścieki Cloaca Maxima [6]

W epoce hellenistycznej (323-30 r. p.n.e.), a także w czasach funkcjonowania Republiki Rzymskiej (509-30 r. p. n. e.) budowano kilka systemów zaopatrywania ludności w wodę. Jeden z nich, tzw. akwedukt Madradag, został wybudowany z myślą o mieszkańcach Akropolu w 197-159 p. n. e. przez Eumenesa II [7]. W skład wodociągu wchodziły trzy równoległe rurociągi o długości osiągającej ok. 50 km., średnicy wewnętrznej 18 cm i grubości ścian 3,5 cm. Ścieki odprowadzane były trzema rurociągami poprowadzonymi równoległe do zbiornika głównego, wykonanego z prostokątnych płytek kamiennych, składającego się z dwóch komór o wymiarach 3,62 m x 1,21 m. Woda przepływała kolejno z pierwszej do drugiej komory wykorzystując różnice ciśnień, ze względu na usytuowanie ok. 900 m n.p.m. Ze względu na duży spadek ciśnienia (ok. 9 MPa) rury musiały spełniać rygorystyczne wymagania nie tylko pod kątem ułożenia, ale także szczelności. Osiągając objętościową prędkość przepływu cieczy od 45 do 162 m/s (pojedyncza ok. 15 l/s). W związku z powyższym, musiały być wykonywane w niezwykle pieczołowity sposób z wypalanej gliny [8].

Istnieje znacznie więcej przykładów doprowadzania wody i odprowadzania ścieków wprowadzonych w starożytności. W tym okresie stosowano głównie odprowadzanie ścieków kanałami do zbiornika wodnego, stosując instalacje grawitacyjne wykorzystujące swobodny spadek cieczy. Ścieki odprowadzano również do kilku miejsc, aby zapobiec przepelnianiu końcowego kolektora. Zbiornik usytuowany w najniższej części miasta był skonstruowany w sposób umożliwiający zrzut ścieków pozostających w zbiorniku przez kilka godzin. W efekcie czego, ciecz była oddzielana od zawiesiny i odprowadzana do środowiska wodnego. W ten sposób powstał pierwszy stopień oczyszczania ścieków, czyli tzw. mechaniczne oczyszczanie ścieków. W starożytnych Chinach i Egipcie powstały również pierwsze „oczyszczalnie biologiczne”, wykorzystujące do utylizacji zanieczyszczeń roślinność wodolubną [9].

Jako alternatywne rozwiązanie stosowano także mniej technicznie zaawansowane systemy, tzw. doły kloacze-studnie chłonne. Powstawały one w pewnym oddaleniu od źródeł wody pitnej. W dołach gromadzono odchody, które stopniowo fermentowały oraz dochodziło w nich do powolnego procesu odsączania wody. W efekcie powodowało to coraz większe zagęszczenie fermentujących odchodów. W miarę zapełniania dołu, po wielu latach użytkowania, dochodziło do jego zasypania i zastąpienia nowym otworem [10,11].

1.1.1.2. Średniowiecze

Po upadku cesarstwa rzymskiego nie przejęto wszystkich osiągnięć starożytnych w dziedzinie ogólnie pojętego życia, szczególnie w zakresie inżynierii sanitarnej i hydrologii. W średniowiecznej Europie na przełomie IV-VII w., w okresie Wędrówek Ludów nie przywiązywano większej uwagi sprawom higieny i zachowaniem czystości w gospodarstwach domowych. Nie magazynowano, ani nie odprowadzano wód opadowych, które w rezultacie przelewały się ulicami miast. Ten sam problem dotyczył ścieków, które były najczęściej wylewane bezpośrednio przez okno na drogę miejską. Jedynie w klasztorach i w co niektórych większych zamkach kierowano się podstawowymi zasadami sanitarnymi. Najwięcej uwagi poświęcano dostarczaniu czystej wody do celów konsumpcyjnych [4].

W Europie w XII i XIII w. powstawały klasztory zakładane przez Cystersów, Benedyktynów i Premonstrantów, które były pewnego rodzaju przedsięwzięciem biznesowym owych czasów. W czasie największego rozwoju klasztory tych bractw rozsiadły się po całej Europie. Wokół tych ośrodków funkcjonowali nie tylko opaci i mnisi, ale działało również wiele osób świeckich, którzy potrzebowali wiarygodnego źródła wody. Najczęściej klasztory lokalizowano nad rzekami i budowano kanał, o określonym stopniu nachylenia, który mógł zaopatrywać ludność w wodę [7]. W tym celu wykorzystywano rury wykonane z pni drewnianych, materiałów ceramicznych, bądź ołowiu. Czysta woda przepływała przez dwa zbiorniki sedymentacyjne do głównego kanału dystrybucyjnego. Następnie trafiała do poszczególnych konsumentów, w efekcie czego dochodziło do jej zanieczyszczenia na poszczególnych odcinkach. Na końcowym etapie trafiała do kanału ściekowego, który podzielony był na dwa uregulowane odcinki. Mniejszy umożliwiał usuwanie cieczy do stawów rybnych, a większy płynący pod latrynami miał swój koniec w rzece. Umiejscowienie klasztoru miało bardzo dużą rolę w średniowieczu, głównie ze względu na zaopatrywanie w wodę i odprowadzanie ścieków. W budowie systemu kanalizacyjnego istniały pewne różnice, jednakże przyjmuje się, że podstawowe elementy organizacyjne były wspólne. Zaopatrzenie w wodę w zamkach było w tamtych czasach zapewnione poprzez czerpanie wód głębinowych z głębokich studni. Latryny konstruowano w taki sposób, aby ścieki mogły swobodnie opadać na ukośne skały. W przypadku pałaców i zamków, które umiejscowione były w pobliżu rzek, wykorzystywano kanały podziemne lub otwarte rowy do odprowadzania nieczystości [12]. Należy jednak mieć na uwadze fakt, iż w miastach bardzo często nie występował system gospodarki odpadami. Nieczystości były wyrzucane bezpośrednio na ulice i stawały się pożywieniem dla trzody chlewnej i drobiu,

co w konsekwencji prowadziło do powstawania jeszcze większej ilości odpadów i rozprzestrzeniania się bakterii [4].

1.1.1.3. Czasy nowożytne

W Europie momentem przełomowym, w którym zaczęto wprowadzać systemy kanalizacyjne był XVIII w. Było to głównie związane z napływem ludności do miast. Na przestrzeni epoki zdarzały się jednak ośrodki, w których rozpoczęto już budowę sieci kanalizacyjnych oraz dostarczano wodę. Jednym z nich było miasto Bunzlau (Bolesławiec) na Śląsku, gdzie już w 1531 r., wprowadzono sieć kanalizacyjną odprowadzającą ścieki do niżej położonych łąk, pastwisk, czy ogrodów. W efekcie zrezygnowano z odprowadzania nieczystości bezpośrednio do rzek i wprowadzono bardziej zaawansowane rozwiązania inżynierskie i urządzenia, które z powodzeniem wykorzystywano aż do XX w. [4].

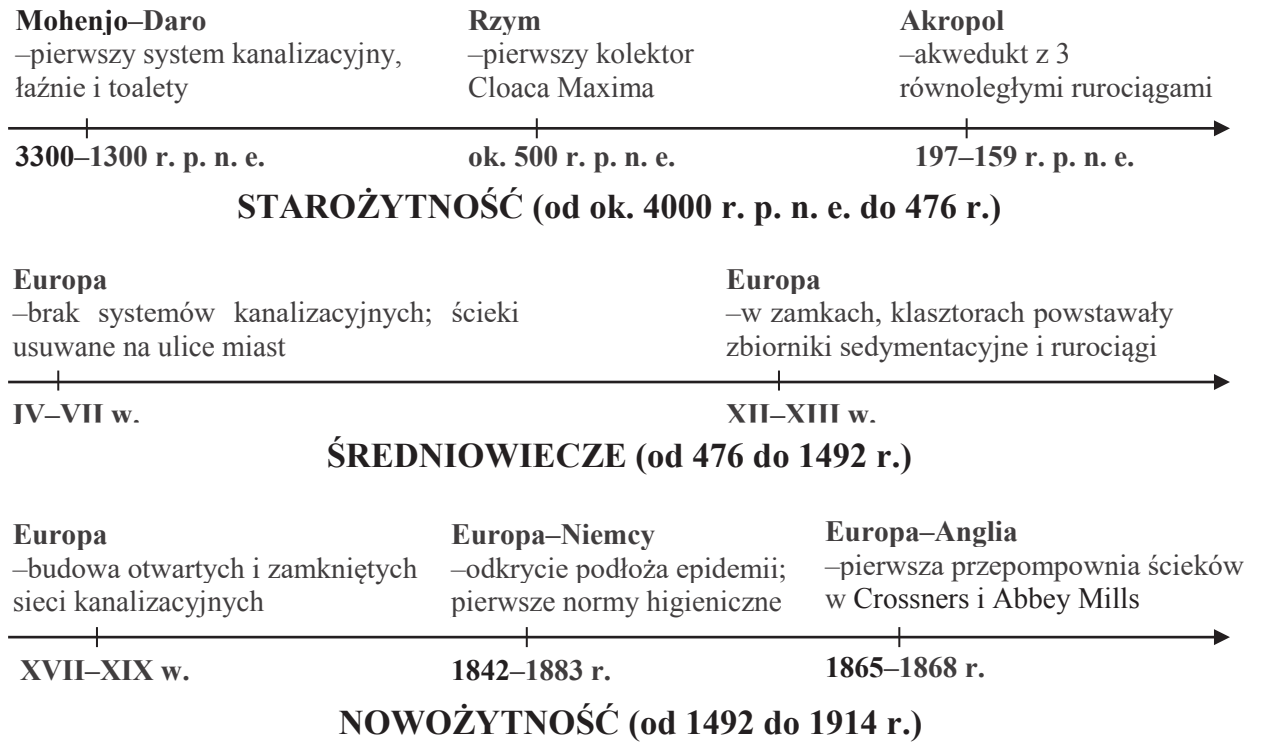
W pozostałych ośrodkach sytuacja związana z warunkami sanitarno-bytowymi uległa znacznej poprawie dopiero w połowie XIX w., po zainstalowaniu zamkniętych i otwartych kanałów ściekowych, zaopatrywaniu w bieżącą wodę oraz wprowadzeniu toalet. W dużych aglomeracjach miejskich, takich jak np. Paryż czy Londyn, występowała wzmożona koncentracja ludności, która produkowała duże ilości ścieków, co przy braku odpowiednich rozwiązań systemowych powodowało poważne zagrożenie epidemiologiczne. W efekcie złego podejścia do potrzeb sanitarnych dochodziło do wielkich epidemii, które dziesiątkowały ludność Europy. Na skutek skażenia wody ludzkimi odchodami dochodziło do zachorowań bakteryjnych. Jedną z najbardziej śmiertelnych w tamtym czasie była Gram-ujemna bakteria powodowana przez szczepy przecinkowca cholery (*Vibrio cholerae*), która produkowała enterotoksynę. Poprzez rozwój nauk medycznych oraz odkryciu przyczyny tej choroby przez Roberta Kocha w 1883, zaczęto odprowadzać nieczystości do środowiska oraz zainteresowano się tematyką oczyszczania ścieków. [13,14]. W efekcie czego rozbudowano sieci kanalizacyjne odprowadzające również wody opadowe oraz przedstawiono podstawowe normy higieniczne. W Anglii w 1842 r. opracowano pierwszy „Raport o warunkach sanitarnych klasy pracującej Wielkiej Brytanii” oraz stworzono podwaliny dla przepisów prawnych. Na skutek wzrostu świadomości, rozwoju nauk medycznych, warunki sanitarne były postrzegane jako sprawa obligatoryjna. W Londynie w latach 1865-1868 zbudowano duży kanał odprowadzający ścieki bezpośrednio do Tamizy, co było rozwiązaniem jedynie przejściowym. Na wschód od Londynu wszystkie odpady w kanale zostały ponownie odprowadzone do Tamizy. Ze względu na różnicę w poziomach wysokości występującą w różnych części miasta zbudowano przepompownie ścieków w Crossners i Abbey Mills.

Pomimo wprowadzenia nowych inwestycji technologicznych polegających na usuwaniu nieczystości w sposób skanalizowany bezpośrednio do odbiornika, doszło do gwałtownego wzrostu zanieczyszczenia wód powierzchniowych. W efekcie brakowało czystej wody pitnej, która była bardzo zanieczyszczona i nadawała się jedynie do celów sanitarnych. Z tego względu wprowadzono w Anglii w 1858 r. szereg przepisów prawnych dotyczących ochrony rzek przed zanieczyszczeniem. Na skutek podjętych kroków zaczęły powstawać nowe inwestycje technologiczne zapewniające dopływ świeżej wody i odpływ ścieków. Nastąpił rozwój infrastruktury technologicznej oraz myśli inżynierskiej, nie tylko w Anglii, ale i na obszarze całej Europy [15,16].

Postęp w wielu dziedzinach, był następstwem intensywnego rozwoju przemysłowego w Europie i Stanach Zjednoczonych. W miarę następującego postępu powstawały nowe odkrycia i wynalazki. W XIX w. Thomas Crapper wynalazł i opatentował muszlę klozetową wraz z mechanizmem spłuczki [17]. Kolejne wynalazki i osiągnięcia takie jak: udoskonalenie obróbki metali, zaworu kulowego, pompy odśrodkowej, czy też wynalezienie żelbetonu, umożliwiały dalszy rozwój systemów kanalizacyjnych, a w dalszym etapie powstawanie pierwszych obiektów do oczyszczania ścieków [7].

Jednym z największych odkryć tej epoki było rozpatrywanie infrastruktury kanalizacyjnej jako sieci globalnej, a nie jedynie ograniczanie się lokalnie do pojedynczych odcinków sieci kanalizacyjnej. W efekcie czego powstały projekty urządzeń do czyszczenia i wentylowania kanałów, a sieć kanalizacyjna obejmowała obszar całego miasta. Takim przykładem podejścia globalnego mogą być miasta nowożytne takie jak: Londyn, Paryż, Boston, czy Nowy Jork [2].

Elementy infrastruktury, które odpowiadały za zaopatrzenie w wodę, a także odprowadzanie ścieków zmieniały się na przestrzeni wieków. Miały one w głównej mierze poprawić standard życia mieszkańców miast, ale również w mniejszym stopniu przyczynić się do ochrony środowiska naturalnego, która na przestrzeni epok nieznacznie ewoluowała, by przyjąć dzisiejszy stan. Poniżej na Rysunku 2 przedstawiono schematycznie na osi czasu największe osiągnięcia w rozwoju sieci kanalizacyjnych na przestrzeni kolejnych epok.



Rys. 2. Oś czasu przedstawiająca najważniejsze wydarzenia związane z rozwojem sieci kanalizacyjnych na przestrzeni epok (opracowanie własne)

Epoką, w której dochodziło do największych przemian w rozumieniu szeroko pojętej higieny sanitarnej, a co za tym idzie rozwoju sieci kanalizacyjnych, była starożytność oraz nowożytność, jednakże dopiero pod koniec XIX w. odkrycia starożytnych cywilizacji zostały niejako utracone wraz z upadkiem cesarstwa zachodniorzymskiego. Początek średniowiecza charakteryzował się dekadencją miast i tworzeniem nowych państw, w których nie dbano o warunki sanitarne. Ścieki były usuwane bezpośrednio na ulice miast, które z czasem ulegały przeludnieniu. Dopiero pod koniec XVII w. zaczęto budowę sieci kanalizacyjnych, które umożliwiały usuwanie nieczystości poza mury miast i możliwe było kontrolowanie rozprzestrzeniania się wielu chorób. Natomiast w XIX w. na skutek rewolucji przemysłowej powstawały nowe systemy kanalizujące i pierwsze obiekty do oczyszczania ścieków. Po raz pierwszy wprowadzono regulacje prawne dotyczące ochrony zbiorników wodnych przed nadmiernym zanieczyszczeniem.

1.1.2. Rozwój metod i technologii oczyszczania ścieków

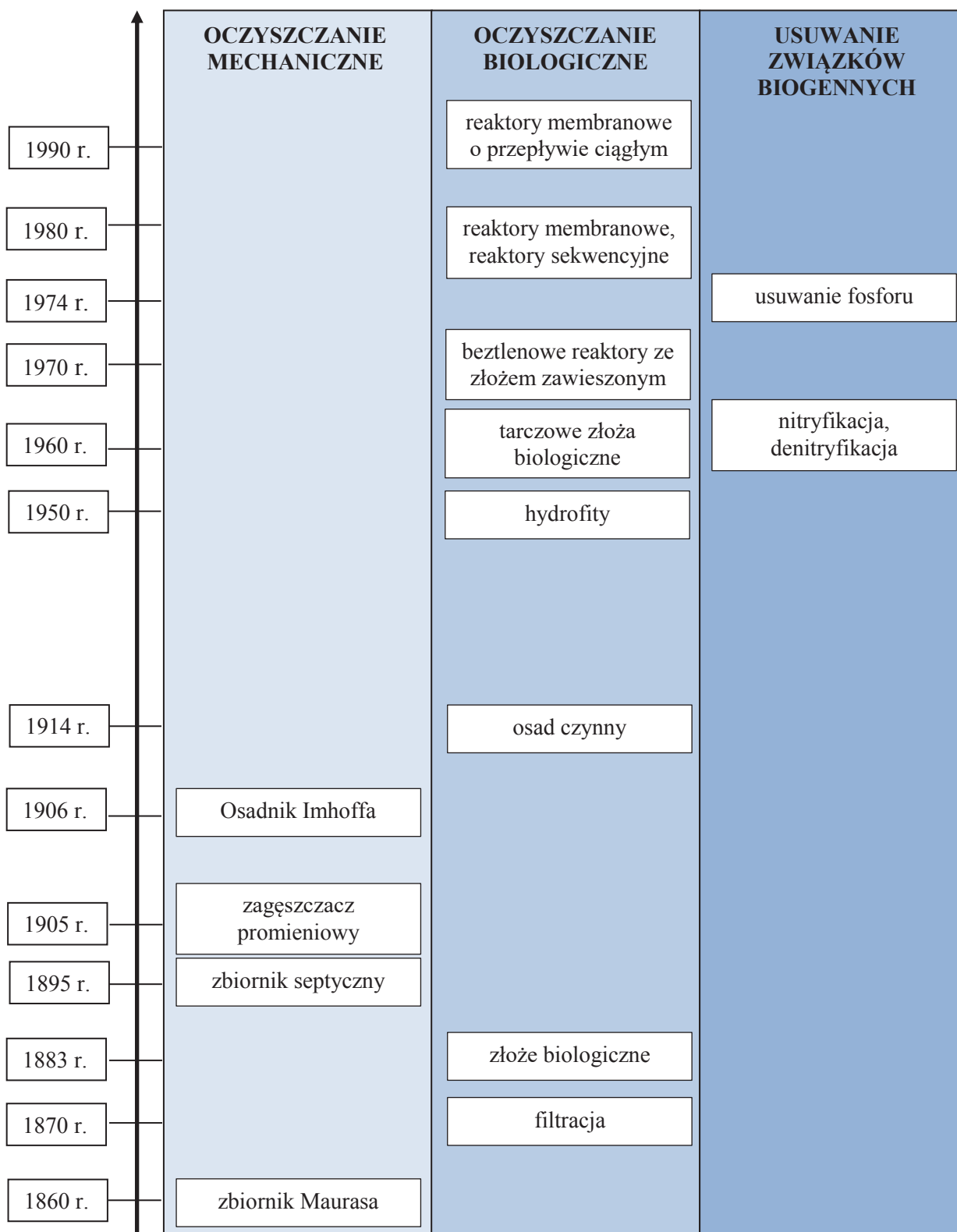
Główny rozwój technologii oczyszczania ścieków nastąpił dopiero pod koniec XIX w. Jednym z najważniejszych wydarzeń lat 60 XIX w. było przedstawienie projektu zbiornika – szamba L. H. Mourasa, które w późniejszym czasie (1895 r.) zostało ulepszone i opatentowane przez Donalda Camerona. Kolejnym krokiem było zaprojektowanie w 1906 r. osadnika służącego do wytrącania zanieczyszczeń, znajdujących się w ściekach, przez Karla Imhoffa [18]. Na Rysunku 3 przedstawiono główne osiągnięcia w zakresie wdrażania nowych technologii oraz wprowadzania rozwiązań technologicznych w zakresie oczyszczania ścieków na przestrzeni XIX i XX w. Na osi czasu przedstawiono określone procesy oczyszczania ścieków lub wybrane urządzenia technologiczne stosowane w tym celu.

W XX w. nastąpiła znaczna zmiana w zarządzaniu ściekami oraz środowiskiem naturalnym. Wprowadzono kontrolę emisji zanieczyszczeń wprowadzanych do środowiska naturalnego. [19]. W Europie kamieniem milowym był Ósmy Raport Królewskiej Komisji ds. Utylizacji Ścieków z 1912 r. wprowadzający koncepcję biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT) oraz ustanawiający standardy i oznaczenia, jakie mają być zastosowane dla ścieków. W efekcie, koncepcję tą przyjęły również inne kraje Europejskie [18]. Kolejne zmiany obejmowały wdrożenie metod biologicznych do procesu oczyszczania ścieków. W 1914 r. dwaj brytyjscy inżynierowie Edward Arden i W.T. Lockett opatentowali metodę osadu czynnego. Okres II wojny światowej spowodował zastój w rozwoju technologii oczyszczania ścieków, aż do ok. 1948 roku. Po zakończeniu wojny nastąpił szybki postęp w zakresie powstawania nowych technologii biologicznego oczyszczania ścieków. W efekcie zainteresowania zagadnieniami eutrofizacji i zapobieganiem temu zjawisku, Lutdzaack i Ettinger w 1962 r. zaproponowali wykorzystanie strefy beztlenowej w osadzie czynnym do redukcji azotanów w procesie denitryfikacji. Kolejnym krokiem w usuwaniu związków biogenych było opatentowanie w 1974 r. przez Jamesa Barnarda biologicznego usuwania azotu i fosforu [20]. Równoległe (od 1960 r.) zaczęły pojawiać się systemy membranowe pozwalające na usunięcie zawiesiny stałej, bakterii i wirusów obecnych w ściekach oczyszczonych mechanicznie. W 1970 r. wprowadzono bioreaktory tlenowe z membraną ultrafiltracyjną, przeznaczoną do separacji biomasy. W efekcie, pod koniec lat 70 XX w. zastosowano biologiczne reaktory membranowe (Membrane Biological Reactors MBR), które szybko ewoluowały do ok. 1994 r. [21,22].

W efekcie silnego rozwoju metod i technologii oczyszczania ścieków na przestrzeni XIX i XX w. zostały opracowane procesy, które są z powodzeniem wykorzystywane w XXI

w. W Tabeli 1 zostały przedstawione i omówione metody wykorzystywane podczas oczyszczania ścieków. Wymagania w tym zakresie ulegały zaostrzaniu na przestrzeni ostatnich lat. Doprowadziły one do opracowywania nowych koncepcji oraz metod i technologii, które zapewnią najwyższą efektywność oczyszczania ścieków. Dla ścieków przemysłowych zalecane jest stosowanie udoskonalonych układów zintegrowanych, które łączą ze sobą zarówno metody klasyczne, jak i bardziej zaawansowane. Takie podejście sprawia, że procesy oczyszczania są efektywniejsze, co umożliwia osiągnięcie i utrzymanie dobrego stanu środowiska naturalnego, a w efekcie i zdrowia człowieka.

Rozwój współpracy pomiędzy naukowcami uczelni wyższych i instytutów naukowych, a także przedstawicielami gospodarki, i sektora komunalnego może być jednym z najważniejszych aspektów, które mogą doprowadzić do rozwoju innowacyjnych technologii oczyszczania ścieków. Takie działania w konsekwencji mogą wpłynąć na powstanie obiektów nie tylko spełniających funkcje technologiczne, ale również wytwarzające energię elektryczną i ciepło [23].



Rys. 3. X. Rys historyczny ewolucji technologii oczyszczania ścieków na przestrzeni XIX i XX w.
- na podstawie publikacji G. Lofrano i in. [18]

Tabela 1. Technologia oczyszczania ścieków z wyodrębnieniem poszczególnych procesów

Proces	Nazwa procesu	Zasada działania	Lit.
mechaniczny eliminuje większe pływające lub/i cząstki ziarniste o średnicy od 0,1mm, zawiesiny łatwo opadające, oleje i tłuszcze	flotacja	proces wynoszenia się zanieczyszczeń (o gęstości mniejszej niż woda) do warstwy powierzchniowej, na skutek różnicy gęstości; powstały osad zostaje mechanicznie odprowadzony poza układ	[24]
	wirowanie	procesy wykorzystujące ruch wirowy (zastosowanie osadników wirowych, odpowiednio skonstruowanych przelewów)	[25]
	sedymentacja	proces opadania ciała stałego (zanieczyszczeń) o małych wymiarach i gęstości większej od cieczy (wody), na skutek działania sił grawitacji i/lub bezwładności; zachodzi w osadnikach lub w urządzeniach do pracy cyklicznej	[26]
	odwirowanie	proces opadania zawiesiny ciała stałego w cieczy, na skutek działania siły grawitacji lub sił bezwładności	[26]
	cedzenie	proces usunięcia substancji pływających i ciał wleczonych o dużych wymiarach, wykorzystując kraty i sita	[26]
	filtracja	polega na rozdziale faz stałej i ciekłej osadu poprzez wykorzystanie różnicy ciśnień po dwóch stronach przegrody filtracyjnej; podczas filtracji próżniowej różnice ciśnień wynoszą ok. 0,1 MPa, a w ciśnieniowej nawet 2,5 MPa	[27]
chemiczny polega głównie na wytrącaniu związków rozpuszczalnych lub neutralizacji (dawane są: koagulanty, substancje wspomagające, regulujące odczyn)	chemiczne utlenianie	procesy utleniania chemicznego, których mechanizm bazuje na reakcji z rodnikami hydroksylowymi [HO•], które reagują z większością związków organicznych i nieorganicznych, w efekcie je rozkładając	[28]
	neutralizacja	proces zobojętniania ścieków o odczynie alkalicznym lub kwaśnym; jest procesem ostatecznym lub wstępnym dla kolejnego procesu, może być prowadzona przez mieszanie ścieków kwaśnych z alkalicznymi, dodawanie odczynników (przepuszczanie ścieków przez złoża sporządzone)	[26]
fizyczno–chemiczny proces, w którym wykorzystywane są zarówno metody (mechanizmy) fizyczne, jak i chemiczne	koagulacja	proces łączenia się cząstek fazy rozproszonej koloidu w większe agregaty o nieregularnej strukturze; w wyniku dodania koagulantu i jego hydrolizy dochodzi do szeregu reakcji chemicznych oraz zachodzi zobojętnienie ładunku cząstek koloidalnych, powstawanie kłaczków, łączących się i opadają pod wpływem siły ciężkości (flokulacja)	[29,30]
	strącanie chemiczne, adsorpcja	zachodzi na powierzchni ciał skondensowanych, umożliwia usunięcie substancji: rozkładalnych biologicznie, humusowych, a także chlorowanych węglowodorów; szybkość procesu zależy głównie od właściwości cząstek adsorbentu (wielkości powierzchni, jej charakteru chemicznego, tekstury); jako adsorbenty stosowane są m.in.: zeolity, węgiel aktywny, popioły, aktywny tlenek glinu, żywice	[26]
	dezynfekcja	w wyniku oddziaływania czynników fizycznych/chemicznych dochodzi do zniszczenia wegetatywnych i przetrwalnikujących form mikroorganizmów: <ul style="list-style-type: none"> •promieniowanie ultrafioletowe (UV) •promieniowanie jonizujące (X i gamma) •ultradźwięki (20–100 kHz) •chlorowanie 	[31,32]
	ekstrakcja	proces stosowany głównie do wydzielania polarnych związków organicznych; polega na wprowadzeniu rozpuszczalników słabo hydrofilowych i ulegających biodegradacji	[33]

Proces	Nazwa procesu	Zasada działania	Lit.
fizyczno–chemiczny proces, w którym wykorzystywane są zarówno metody (mechanizmy) fizyczne, jak i chemiczne	metody jonitowe	proces wykorzystujący zjawisko wymiany jonowej, czyli wymiany ruchliwych jonów na inne jony tego samego znaku, zachodzący między fazą stałą wymienniczą jonowego, a fazą ciekłą (roztworem wodnym nierozpuszczalnych polielektrolitów)	[34]
	metody membranowe: •ultrafiltracja •nanofiltracja •odwrócona osmoza	ścieki przepuszczane są przez półprzepuszczalną membranę, w wyniku czego następuje rozdzielenie jej składników; czynnikiem decydującym o stopniu zatrzymania jest rozmiar porów membrany, a siłą napędową procesu jest zwykle różnica ciśnień lub różnica potencjałów chemicznych po obu stronach membrany; w zależności od wielkości porów membrany wyróżnia się ultrafiltrację lub nanofiltrację, jednak najczęściej spotykaną metodą membranową jest odwrócona osmoza (RO)	[31,32,35]
	metody tlenowe: •metoda osadu •czynnego	osad czynny (głównie bakterie heterotroficzne) utleniają materię organiczną i transformują substancje pokarmowe; produkują polisacharydy i polimery dodatkowo wspomagające flokulację,	[36]
	metody beztlenowe	proces, w którym mikroorganizmy osadu beztlenowego przekształcają substancje organiczne w parę wodną oraz biogaz (zawierający CO ₂ oraz CH ₄)	[31]
	metody tlenowo–beztlenowe •technologia Sharon	technologia wykorzystująca różnice w szybkości wzrostu między nitrobakteriami (utleniającymi azotyny do azotanów), a nitrozobakteriami (utleniającymi jony amonowe do azotynów); stabilność osiągana poprzez podwyższoną temperaturę (35°C) i cygo w ściekach. ystępowania węgla organicznypH > 7; metoda stosowana do usuwania azotu amonowego w ściekach o stężeniu > 500 mg/dm ³ .	[31]
biologiczny organizmy tworzące biomasę (w postaci zawieszanej w komorze osadu czynnego, przyczepionej do podłoża–złoża biologicznego lub piasku w złożu fluidyzacyjnym) rozkładają zanieczyszczenia	nitryfikacja	proces przemiany azotu amonowego do azotanów przez bakterie tlenowe, uzyskujące energię z utleniania amoniaku do azotynów i azotynów do azotanów; źródłem węgla w tych procesach jest dwutlenek węgla	[28,37]
	denitryfikacja	proces prowadzony z udziałem bakterii heterotroficznych; w wyniku procesów metabolizmu wewnątrzkomórkowego i enzymatycznego, dochodzi do redukcji azotanów	[38]
	częściowa nitryfikacja (Anammox)	utlenianie azotu amonowego do azotu gazowego z wykorzystaniem azotynów jako ostatniego akceptora elektronów	[28]
biologiczno–chemiczny proces biologicznego oczyszczania ścieków dodatkowo wspomagany chemicznie	metody hyrofitowe	metoda wykorzystujące rośliny wodne lub bagienne w procesach sorpcji do przeprowadzania reakcji utleniająco–redukujących zanieczyszczenia	[31]

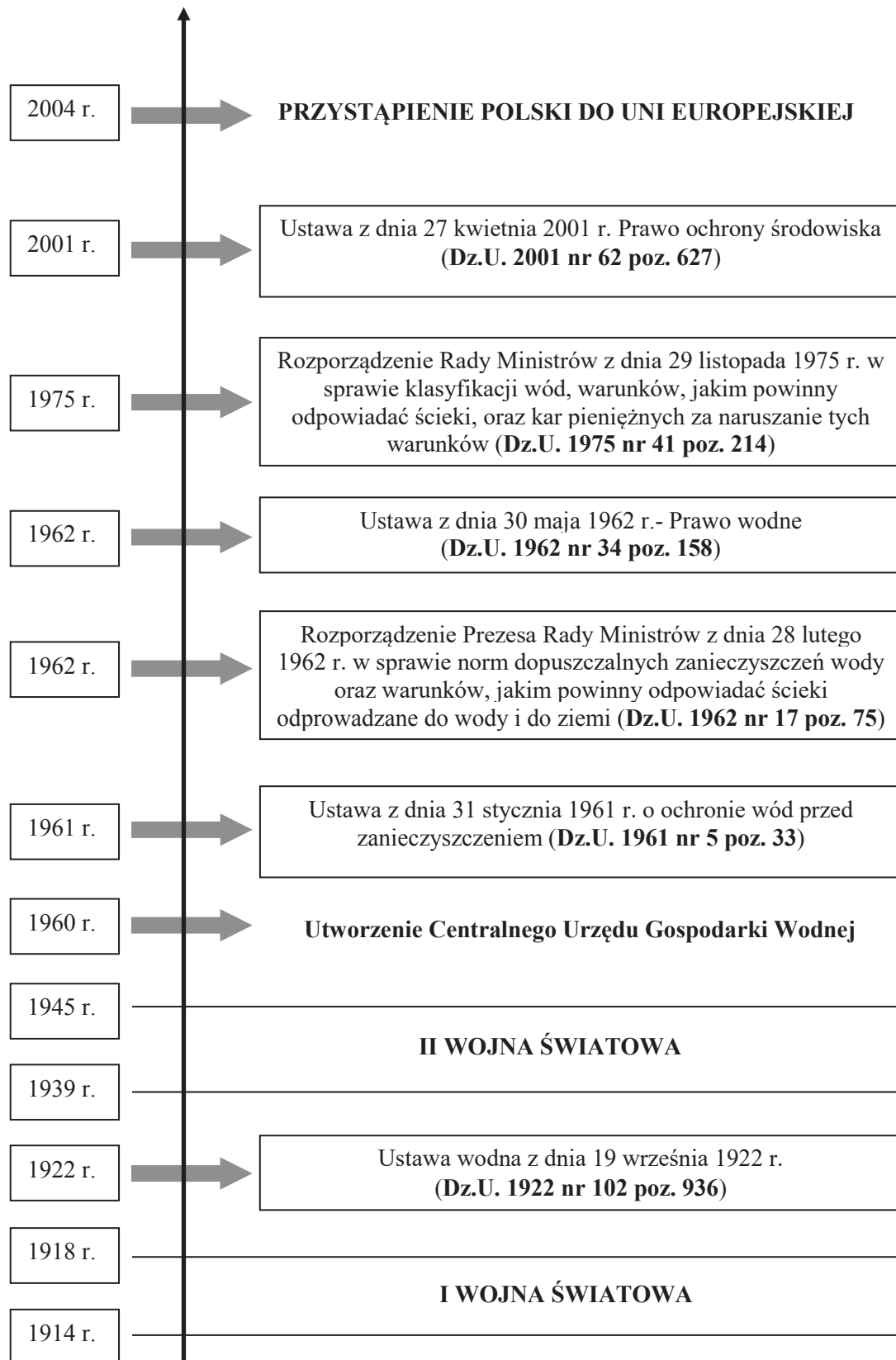
1.2. Przepisy prawne regulujące gospodarkę wodno-ściekową

1.2.1. Rys historyczny

Historia pierwszych przepisów prawnych regulujących gospodarkę ściekową sięga czasów antycznych. Intensywny proces kształtowania się ustawodawstwa krajów europejskich rozpoczął się w pierwszej połowie XIX w. na skutek rewolucji przemysłowej. Przyjęte rozwiązania opierały się głównie na konstrukcjach prawnych zaczerpniętych z prawa rzymskiego. Pierwsze procesy usystematyzowania i ujednoczenia prawa dotyczącego ochrony wód przed zanieczyszczeniami miały miejsce w Austrii, w 1869 r. oraz na terenie Prus (1913 r.), na skutek wprowadzenia ustawy wodnej. Natomiast, w Polsce kodyfikacja w zakresie prawa wodnego miał miejsce w 1922 r. [39]. Poniżej na Rysunku 4 przedstawiono przegląd historyczny prawodawstwa w zakresie gospodarki wodno-ściekowej w okresie od 1914 do 2004 r.

Zgodnie z poniższym schematem, najważniejszą ustawą, dotyczącą ochrony wód w Polsce w okresie II RP, po pierwszej wojnie światowej, była ustawa wodna z 1922 r. Przez kolejne dziesięciolecia opracowywano zarysy oraz kolejne zmiany w ustawodawstwie. Okres socjalizmu i związana z tym okresem intensywna industrializacja doprowadziły do znacznego zanieczyszczenia środowiska. Spowodowało to konieczność podjęcia prac w celu przeciwdziałania negatywnym skutkom środowiskowym. W efekcie, w 1960 r. powołano Centralny Urząd Gospodarki Wodnej. Ponadto przyjęta została nowa ustawa regulująca korzystanie z wód - ustawa z dnia 31 stycznia 1961 r. *o ochronie wód przed zanieczyszczeniem* (Dz.U. 1961 nr 5 poz.33). Kolejnym krokiem na rzecz trwałego i zrównoważonego rozwoju u progu XXI w. było ustanowienie w 2001 r. Prawa ochrony środowiska (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627) [39].

Momentem przełomowym w kształtowaniu się systemu prawnego było przystąpienie Polski do Unii Europejskiej w 2004 r. Na skutek akcesji Polski do wspólnoty europejskiej nastąpiła implementacja prawa Unii Europejskiej do polskiego systemu prawnego. Efektem tego były między innymi zmiany w wielu instytucjach prawnych zajmujących się gospodarką wodno-ściekową.



Rys. 4. Rys historyczny aktów prawnych w zakresie gospodarki wodno-ściekowej od 1914 do 2004 r. (na podstawie Internetowego Systemu Aktów Prawnych)

1.2.2. Prawo europejskie

Najważniejszą dyrektywą w Unii Europejskiej dotyczącą polityki wodnej jest **Ramowa Dyrektywa Wodna** [Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. *ustanawiająca ramy wspólnego działania w dziedzinie polityki wodnej* (Dz.U. UE L. z dnia 22 grudnia 2000 r. z późn. zm.)]. Wprowadza ona holistyczne podejście do gospodarowania wodami powierzchniowymi i wodami podziemnymi, a także oparta jest na ochronie tych wód. Ramową Dyrektywę Wodną uzupełniają porozumienia międzynarodowe oraz przepisy odnoszące się do zanieczyszczenia wód oraz ich jakości i ilości w ustawodawstwie krajowym [40,41].

Ustawodawstwo europejskie obejmuje również dyrektywy przyczyniające się do ochrony wód. Są to przede wszystkim dyrektywy środowiskowe dotyczące:

- rozbudowy infrastruktury wodno-ściekowej:

-Dyrektywa Rady 91/271/EWG z dnia 21 maja 1991 r. *dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych* (Dz.U. L 135 z 30.5.1991 z późn. zm.),

-Dyrektywa Rady 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. *ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej* (Dz.U. L 327 z 22.12.2000 z późn. zm.)

- ochrony wód:

-Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998r. *w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi* (Dz.U. L 330 z 5.12.1998 z późn. zm.) ,

-Dyrektywa Rady 91/676/EWG z dnia 12 grudnia 1991 r. *dotycząca ochrony wód przed zanieczyszczeniami powodowanymi przez azotany pochodzenia rolniczego* (Dz.U. L 375 z 31.12.1991 z późn. zm.),

- gospodarowania osadami ściekowym

-Dyrektywa Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. *w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby w przypadku wykorzystywania osadów ściekowych w rolnictwie* (Dz.U. L 181 z 4.7.1986 z późn. zm.),

-Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. *w sprawie składowania odpadów* (Dz.U. L 182 z 16.7.1999 z późn. zm.),

- dostępności informacji o stanie środowiska

-Dyrektywa Rady 91/692/EWG z dnia 23 grudnia 1991 r. *normalizująca i racjonalizująca sprawozdania w sprawie wykonywania niektórych dyrektyw odnoszących się do środowiska* (Dz.U. L 377 z 31.12.1991 z późn. zm.) [42].

1.2.3. Ustawodawstwo krajowe

W państwach Unii Europejskiej podstawą przepisów prawnych jest polityka zrównoważonego rozwoju, ujęta w Europejskiej Polityce Ekologicznej [43]. W ustawodawstwie polskim praktyka ta jest wprowadzona w myśl zasad obowiązującej **Konstytucji Rzeczypospolitej Polskiej** z dnia 2 kwietnia 1997 r. (Dz.U. 1997 nr 78 poz. 483z póź. zm.). Przepisy prawne mają przyczyniać się do osiągnięcia dobrego stanu ekologicznego wód, tj. zachowania zrównoważonego ekosystemu. Najważniejszymi aktami prawnymi regulującymi gospodarkę wodno-ściekową są:

- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. **Prawo ochrony środowiska** (Dz.U. 2001 Nr 62, poz. 627 z późn. zm.);
- Ustawa z dnia 18 lipca 2001 r. **Prawo wodne** (Dz.U. 2001 Nr 115 poz. 1229 z późn. zm.).

Następujące ustawy i rozporządzenia obejmują całość zagadnień (nie regulowanych w ww. ustawodawstwie) związanych z gospodarką ściekową, racjonalnym kształtowaniem i ochroną zasobów wodnych oraz dostępie do informacji o stanie środowiska:

- Ustawa z dnia 7 czerwca 2001r. *o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków* (Dz.U. 2001 Nr 72, poz. 747 z późn. zm.),
- Ustawa z dn. 3 października 2008 r. *o udostępnianiu informacji o środowisku i jego ochronie, udziale społeczeństwa w ochronie środowiska oraz o ocenach oddziaływania na środowisko* (Dz.U. 2008 Nr 199 poz. 1227 z późn. zm.)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. *w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego* (Dz.U. z 2014 poz. 1800),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 lipca 2010r. *w sprawie sposobu wyznaczania obszaru i granic aglomeracji* (Dz.U. 2010 Nr 137, poz. 922)
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 27 lipca 2004 r. *w sprawie dopuszczalnych mas substancji, które mogą być odprowadzane w ściekach przemysłowych* (Dz.U. 2004 Nr 180 poz. 1867 z późn. zm.);
- Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 21 maja 2003 r. *w sprawie warunków gromadzenia, przechowywania i usuwania odpadów i ścieków ze statków żeglugi śródlądowej* (Dz.U. 2003 Nr 104 poz. 973)

- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego jednolitych części wód powierzchniowych (Dz.U. 2011 Nr 258 poz. 1549)

Wszystkie rozwiązania prawne, organizacyjne oraz ekonomiczne, które zawarto w ustawach i rozporządzeniach, adresowane są do właścicieli wód, ich użytkowników oraz do organów administracji publicznej.

1.3. Zagrożenia wynikające z odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód morskich

Zagrożenie definiowane jest jako wystąpienie sytuacji, bądź stanu, który może doprowadzić do okoliczności, w której rozważany system opuści stan, w którym się obecnie znajduje i przejdzie do stanu mniej zadowalającego, bądź będzie funkcjonować w mniej zadowalający sposób. Sam mechanizm zagrożenia może być skutkiem wystąpienia sytuacji zewnętrznej lub może wynikać również z samego systemu.

Zagrożenia środowiska analizowane są jako całościowy, zintegrowany układ D-P-S-I-R (Driving force–Pressure–State–Impact–Response), w którym należy zidentyfikować presję, siły sprawcze, stan obecny, potencjalne skutki, a także zaproponować działania naprawcze i zaradcze. Działania zapobiegawcze charakteryzują się zwykle znacznie większą skutecznością oraz dużo niższym kosztem, niż w przypadku działań naprawczych. [44]. Zgodnie z zasadą prewencji i przezorności, zawartej w ustawodawstwie (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627), należy przede wszystkim przeciwdziałać zanieczyszczeniom środowiska, tzn. wziąć pod uwagę wszystkie działania, które mogą potencjalnie, negatywnie oddziaływać na środowisko. Wszelkie podjęte kroki w zakresie ochrony środowiska, w tym środowiska morskiego, są ukierunkowane na przyszłość.

Zgodnie z definicją Międzynarodowej Komisji Oceanograficznej (Intergovernmental Oceanographic Commission – IOC), zanieczyszczenie morza rozumiane jest jako wprowadzenie przez człowieka w sposób pośredni lub bezpośredni substancji, bądź energii do środowiska morskiego. Na skutek wprowadzania zanieczyszczeń dochodzi do negatywnych skutków, do których zaliczyć można: szkody dla żywych zasobów morza, obniżenie jakości wody i osadów, zagrożenia zdrowia człowieka, a także utrudnianie prowadzenia działalności związanej z morzem, czy też zmniejszenie walorów rekreacyjnych morza [45].

Substancje zanieczyszczające doprowadzane są do akwenów morskich z wielu różnych źródeł, takich jak: przemysł, gospodarka komunalna, rolnictwo, żegluga, badania i eksploatacja zasobów mineralnych dna morskiego, czynności przeładunkowe w portach,

motoryzacja, eksploatacja rurociągów podmorskich, a także lotnictwo [46]. Jednakże, największy udział w zanieczyszczeniu wód morskich ma gospodarka przemysłowa i komunalna. Szacuje się, że aż 42 % wszystkich zanieczyszczeń morskich doprowadzanych jest w wyniku lądowej działalności przemysłowej i gospodarki komunalnej, na skutek bezpośredniego, bądź pośredniego odprowadzania ścieków do wód [47]. Fakt przedostawania się substancji chemicznych wraz ze ściekami oczyszczonymi do środowiska morskiego jest szeroko opisywany w literaturze. Poniżej, w Tabeli 2 przedstawiono stopień redukcji poszczególnych grup związków, w wyniku ich oczyszczania. Większość z przedstawionych grup substancji nie jest eliminowana w procesie oczyszczania ścieków w 100 %, a co za tym idzie, przedostają się one wraz z ładunkiem pozostałych zanieczyszczeń do środowiska.

Tabela 2. Stopień redukcji poszczególnych związków z poszczególnych grup, w wyniku ich oczyszczania

Nazwa substancji	Liczba uwzględnionych związków z poszczególnych grup	Stopień redukcji %	Lit.
WWA	n=16	37-89	[48]
PCB	n=13	67%	[49]
Antybiotyki	n=13	1,5-95	[50]
Leki antyepileptyczne	n=5	<0-55 *	[50]
Leki przeciwbólowe/przeciwzapalne	n=5	31-82	[50]
Regulatory gospodarki lipidowej	n=4	<0-61 *	[50]
β -blokery	n=4	36-56	[50]
Diuretyki	n=5	<-60 *	[50]
Środki kontrastowe	n=4	17-78	[50]
Środki kosmetyczne (galaksolid, tonalid)	n=2	76	[50]
Stymulany (kofeina)	n=2	96	[50]
Środki dezynfekcyjne (triklosan)	n=1	77	[50]
Antydepresanty	n=1	98	[50]
Plastyfikatory (ftalany, bisfenol A)	n=7	12-97	[50]
Środki powierzchniowo czynne	n=2	<0-99	[51]
Hormony	n=4	44-100	[51]
Pestycydy (fungicydy, herbicydy)	n=6	<0-94	[51]
Bromowane związki zmniejszające palność	n=2	<0	[51]

1.3.1. Rozwój metod wykorzystywanych do oceny jakości ścieków i identyfikacji substancji chemicznych w nich występujących

W analityce środowiskowej występują liczne, określone tendencje w zakresie stosowania poszczególnych procedur i technik analitycznych. W zależności od dostępności danej techniki na rynku, odnotowuje się jej możliwości aplikacyjne dla różnego rodzaju próbek, w tym również ścieków oczyszczonych. Wyniki analiz chemicznych są źródłem informacji odnośnie składu jakościowego i ilościowe próbki. Natomiast biotesty określają bezpośredni wpływ próbki, uwzględniając toksyczne współoddziaływanie na dany organizm [52].

Na przestrzeni XX i XXI w. nastąpił znaczny rozwój metod przygotowania próbek do analizy i ich końcowego oznaczania. Na Rysunku 5 uwzględniono postęp technik instrumentalnych, biotestów oraz ich potencjalne zastosowania w poszczególnych dekadach XX w. W efekcie intensywnego rozwoju nauki dochodziło do wielu odkryć i udoskonaleń technik analitycznych w XX w., które z perspektywy czasu są z powodzeniem wykorzystywane współcześnie, również do identyfikacji substancji występujących w ściekach, czy oceny ich pod kątem ekotoksyczności. Momentem przełomowym było powołanie w 1970 r. agencji ochrony środowiska (EPA). W efekcie tego ustalono podstawowe wytyczne i regulacje dotyczące odprowadzania ścieków, a także wprowadzono parametr ekotoksyczności do oceny jakości środowiska wodnego. Inicjatywa ta stanowiła ważny czynnik, który znacząco przyczynił się do rozwoju nowych biotestów i technik analitycznych.

Obecnie wykorzystywane są bardziej skomplikowane testy, wykorzystujące nie tylko organizmy jednokomórkowe, bądź wielokomórkowe, ale obejmujące również testy enzymatyczne, immunologiczne, a nawet biosensory [53]. W zakresie technik analitycznych nastąpił także gwałtowny wzrost w zakresie stosowania metod chromatograficznych połączonych ze spektrometrią mas [54,55]. W najnowszych doniesieniach literaturowych dużą uwagę koncentruje się na wykorzystaniu technik tandemowych, takich jak LC-MS/MS, bądź GC-MS/MS, które umożliwiają rozdzielanie i oznaczanie substancji na poziomie śladowym [56,57,58]. Krokiem milowym w analityce było oznaczenie w latach 90 XX w. dioksyn na poziomie ppq [19].

1990	oznaczanie dioksyn na poziomie ppq zastosowanie biotestów do oceny toksyczności ścieków
1980	komercjalizacja testu Microtox® rozwój GC, detektory FI (płomieniowo jonizacyjny) i EC (wychwytu elektronów) NMR (spektroskopia magnetyczna rezonansu jądrowego) ICP-AES (atomowa spektrometria emisyjna z wzbudzeniem plazmowym)
1970	rozwój wielopoziomowych biotestów identyfikacja PCB i DDT metodą GC komercyjny AAS spektroskopia fluorescencyjna zastosowanie ryb jako bioindykatorów
1960	chromatografia kolumnowa AAS (Atomowa Spektrometria Absorpcyjna)
1950	MS (Spektrometria Mas) spektroskopia w podczerwieni (IR)
1940	metody spektrofotometryczne
1930	oznaczanie ChZT
1910	oznaczanie BZT
1900	podstawowe analizy fizyczno-chemiczne

Rys. 5. Postęp technik instrumentalnych, biotestów oraz ich zastosowania w poszczególnych dekadach XX w. [18]

1.3.2. Zagrożenia zidentyfikowane w środowisku morskim

1.3.2.1. Zagrożenia chemiczne

Liczba substancji antropogenicznych obecnych w wodach morskich wrasta, ze względu na nowo wprowadzane produkty i związki chemiczne. W bazie Chemical Abstract Service zarejestrowano ponad 132 miliony związków chemicznych [59]. Wraz z rozwojem technik analitycznych, których granice wykrywalności i oznaczalności ulegają znacznemu obniżeniu, możliwe jest oznaczanie mikrozanieczyszczeń, które występują w zakresie stężeń ppb (liczba części na miliard), czy nawet ppt (liczba części na bilion) [60]. W efekcie dochodzi do wzrostu wiedzy o obecności określonych grup związków w akwenach morskich.

Na Rysunku 6 zestawiono związki chemiczne występujące w środowisku morskim, które potencjalnie mogą być odprowadzane wraz z ściekami oczyszczonymi (wyjątek stanowią bojowe środki trujące). W efekcie do akwenów morskich mogą przedostawać się liczne grupy związków o określonym, negatywnym wpływie na środowisko wodne i zdrowie człowieka.

Farmaceutyki i ich metabolity

Najszerzej opisaną grupą związków wprowadzanych do akwenów morskich są farmaceutyki. Głównym ich źródłem w środowisku są ścieki komunalne [61]. W postaci niezmienionej, bądź jako metabolity są usuwane wraz z moczem i kałem poprzez system kanalizacyjny do oczyszczalni ścieków [62]. Część leków może być także niewłaściwie utylizowana poprzez wprowadzanie do kanalizacji. Ulegają one oczyszczeniu tylko w niewielkim stopniu, ze względu na niską biodegradowalność i stosowanie mało efektywnych procesów oczyszczania.

Powszechne stosowanie farmaceutyków w medycynie oraz weterynarii, na całym świecie oraz ich wysoka trwałość w środowisku przyczyniły się do ich akumulowania w środowisku wodnym, tworząc poważne zagrożenie dla ekosystemu morskiego, a tym samym dla zdrowia człowieka [61,63].

Obecność farmaceutyków w ściekach jest bardzo szeroko omawiana w literaturze. Istnieje wiele doniesień naukowych na temat występowania w ściekach oczyszczonych tych substancji oraz ich metabolitów. W Tabeli 3 przedstawiono przykładowe, zidentyfikowane związki, z podziałem na poszczególne grupy.

Tabela 3. Doniesienia literaturowe na temat zidentyfikowanych farmaceutyki, wraz z podziałem na ich poszczególne grupy

farmaceutyki oznaczone w ściekach oczyszczonych			
przyporządkowana grupa	nazwa	najwyższe zidentyfikowane stężenie [µg/l]	literatura
środki przeciwbólowe,/ przeciwzapalne	acetaminofen	62	[64,65,66,67,68,69,70,71]
	kwas mefenamowy	2,3	[64,66,67,69,72,73,74,75]
antybiotyki	linkomycyna	0,065	[64,65,73]
	sulfametazyna	0,408	64,65,76]
leki przeciwcukrzycowe	metformina	0,01632	[66,73]
	pioglitazon	0,02	[66]
leki przeciwpadaczkowe/przeciwdrgawkowe	gabapentyna	79,86	[66,71,72,77]
	4-aminoantypiryna	2,253	50,75,78]
leki przeciwhistaminowe	cetyryzyna	1,238	[79]]
	difenhydramina	0,43	[66]
b-blokery	acebutolol	0,255	[50,66,78,80,81]
	sotalol	1,12	[50,66,69,78,81]
antagonisty kanały wapniowego	diltiazem	1,156	[66,71,72]
	norwerapamil	0,071	[66,82]
leki kardiologiczne	digoksyna	0,268	[72]
	digoksygenina	0,268	[72]
środki dezynfekujące / antyseptyczne	mikonazol	0,027	[65,66]
	chlorofen	0,2	[72,83]
leki moczopędne	furosemid	9,965	[50,66,71,72,73,75,78,79]
	hydrochlorotiazyd	3,42	[50,66,73,75,78]
antagonisty receptora h2	cymetydyna	9,395	[66,71,72,73,79]

farmaceutyki oznaczone w ściekach oczyszczonych			
przyporządkowana grupa	nazwa	najwyższe zidentyfikowane stężenie [$\mu\text{g/l}$]	literatura
	ranitydyna	1,377	[66,69,71,72,73,75]
regulatory metabolizmu lipidów	simwastatyna	1,738	[71,72,73,79]
	bezafibrat	4,6	[50,67,69,72,74,75,78,80]
psychoanaleptyki	wenlafaksyna	0,55	[66,71,79]
	fluoksetyna	0,13	[66,70,71]
leki psychotropowe	diazepam	0,66	[66,71,74]
	oksazepam	0,058	[66,71]
hormony steroidowe	estron	0,1967	[64,67,70,71]
	17 β -estradiol	0,0426	[67,70,71]
leki przeciwgrzybicze	klotrimazol	0,14	[74]
leki cytostaticzne	ifosfamid	0,043	[74]
	tamoksyfen	0,369	[71,74]
leki rozszerzające oskrzela	salbutamol	0,234	[72]
inhibitory fosfodiesterazy typu v	sildenafil	0,517	[66,71,79]
leki obkurczające śluzówkę nosa	efedryna / pseudoefedryna	0,3	[66,71]
leki przeciwzakrzepowe	klopidogrel karboksylowy	0,87	[66]
	warfaryna	0,08	[66]

Najszerzej opisaną grupą farmaceutyków w literaturze są antybiotyki oraz środki przeciwbólowe i przeciwzapalne, oznaczane w zakresie stężeń od 0,52 (propranolol) do 95 $\mu\text{g/l}$ (ibuprofen). Natomiast najczęściej oznaczanymi substancjami, występującymi w ściekach wprowadzanych pośrednio, jak i bezpośrednio do akwenów morskich są:

- ibuprofen [50,58,64,65,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,78,80,83,84,85,86,**87***,88],
- naproksen [50,58,64,65,66,67,69,70,71,72,73,74,75,78,80,83,84,85,86,**87***,88],
- triklosan [50,64,65,66,68,70,71,72,75,78,83,84,85,**86***,88,89],
- trimetoprim [64,65,**67***,66,69,70,71,72,73,75,77,79,80,84],
- sulfametoksazol [50,64,65,**66***,67,69,70,71,72,73,75,78,79,80,84,85],
- diklofenak [50,58,64,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,78,79,80,83,84,85,86,**87***,88,90],
- ketoprofen [50,58,64,**66***,67,69,71,72,73,74,75,78,80,83,84,85,87],
- karbamazepina [50,64,66,67,68,69,70,71,72,73,74,75,78,79,**80***,81,84,86,88],
- atenolol [50,64,66,67,69,**72***,73,75,78,79,81,84],
- metoprolol [50,64,**66***,71,72,73,75,78,79,80,81,84],
- gemfibrozyl [50,58,64,66,**67***,69,70,73,74,75,78,80,83,84,86],
- kofeina [50,58,64,66,**68***,70,71,73,75,78,79,84,86],
- kwas klofibrowy [50,64,67,69,71,72,73,**74***,75,78,82,80,88],
- propranolol [50,66,67,69,71,72*,73,74,75,78,79,80,84],

*(pogrubioną czcionką zaznaczono publikacje, w których dana substancja występowała na najwyższym poziomie stężeń)

Oznaczane są również metabolity identyfikowanych związków (farmaceutyków), takie jak: klofibrat [80], karboksy-ibuprofen [77,82,84], hydroksy-ibuprofen [77,82,84], kokatylen [71,82], norfluoksetyna [71,82], norcokaina [71,82], nortramadol [71], norpropoksyfen [71], norefedryna [71], norkodeina [71], norketamina [71], nordiazepam [71], 6-acetylmorfina [71].

Metale ciężkie

Metale ciężkie są to pierwiastki metaliczne, których gęstość przekracza 4500 kg/m^3 . Do tej grupy zaliczane są: rtęć (Hg), ołów (Pb), kadm (Cd), cynk (Zn), nikiel (Ni), kobalt (Co), antymon (Sb), chrom (Cr), mangan (Mn) i żelazo (Fe). Głównym ich źródłem w środowisku morskim jest dopływ rzeczny. Jednakże występują również inne źródła ich emisji do środowiska wodnego takie jak: ścieki przemysłowe, bytowe, spływy powierzchniowe, czy wypłukiwanie z przewodów kanalizacyjnych ulegających korozji [91].

Metale ciężkie występują również w środowisku w sposób naturalny. Jest to grupa substancji, która uznawana jest za substancje szkodliwe, jednakże spełniają one określone funkcje. Gdy występują w odpowiednim stężeniu są niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin, a także zwierząt [92]. W badaniach efektu toksycznego, najistotniejsza jest forma występowania metali ciężkich, a nie całkowita ich zawartość, gdyż pierwiastki te po procesie metylacji zwiększają swoją toksyczność [93].

Stężenie metali ciężkich w poszczególnych akwenach morskich może różnić się znacząco, co związane jest z wieloma czynnikami. Można do nich zaliczyć m.in. zasolenie, temperaturę, dostęp do światła, współwystępowanie innych substancji, czy też pH. Z danych przedstawionych przez Komisję Ochrony Środowiska Morskiego Bałtyku (HELCOM) wynika, iż roczny dopływ zanieczyszczeń w t/rok do wód Morza Bałtyckiego w 2000 r. dla poszczególnych pierwiastków wynosił: 3,49 (Hg); 15,12 (Cd); 133,70 (Cu); 593,08 (Zn); 70,94 (Pb) [94,95].

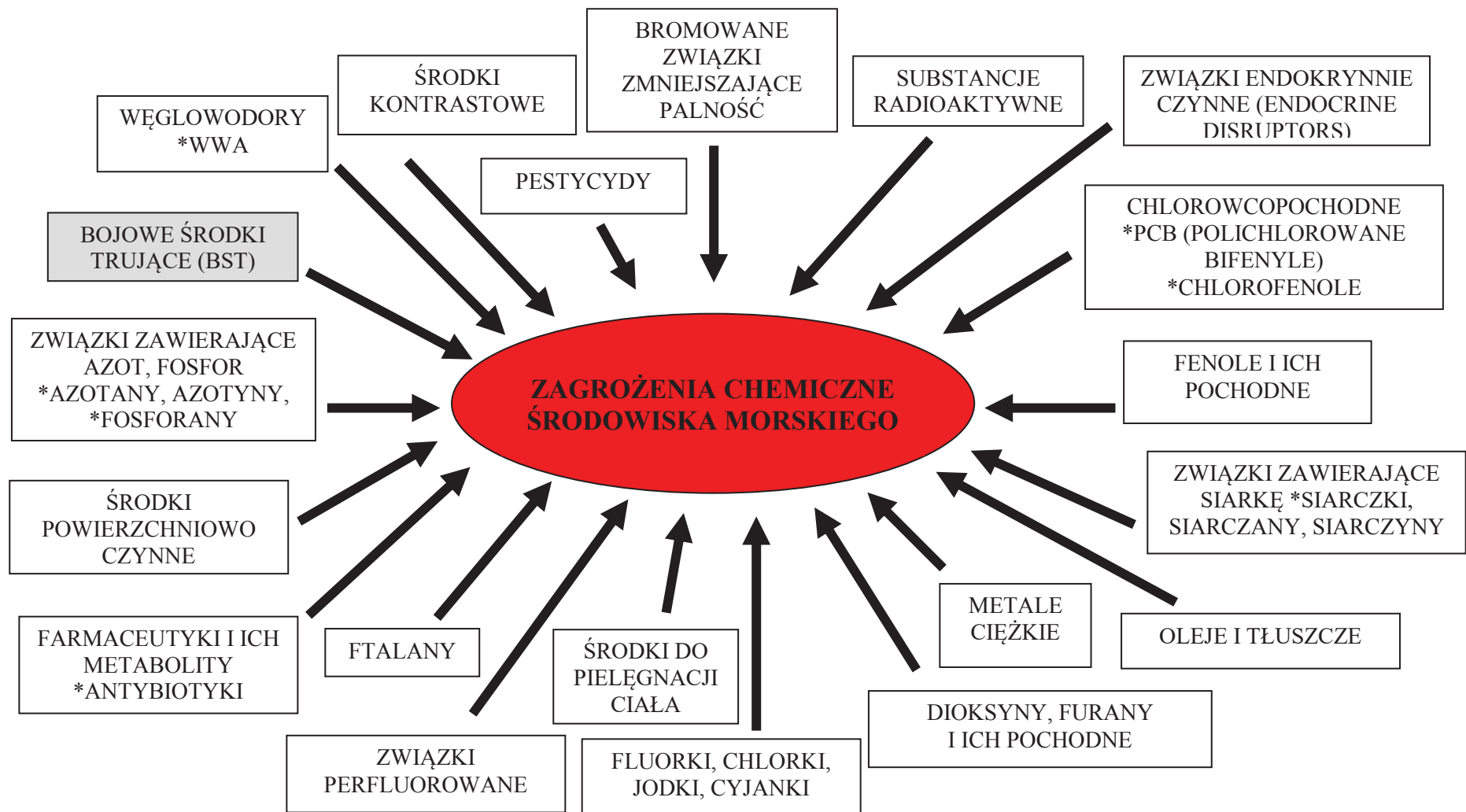
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)

WWA są to policykliczne węglowodory zawierające skondensowane pierścienie aromatyczne. Zaliczane są do tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) [96]. Związane jest to z ich bardzo dużym rozpowszechnieniem, a także kancerogennym, mutagennym oraz teratogennym oddziaływaniem na organizmy żywe, co potwierdzają liczne doniesienia literaturowe [97,98]. Głównym antropogenicznym źródłem WWA w akwenach morskich są ścieki odprowadzane do wód. Duży ładunek tych związków występuje w ściekach z przeróbki paliw, jak również w ściekach komunalnych, które mimo bardzo wysokiego stopnia oczyszczania wnoszą znaczny ładunek do wód powierzchniowych

[99,100]. Stopień oczyszczania poszczególnych WWA w ściekach komunalnych wynosi średnio 90% i dla poszczególnych związków waha od 48 do 100%. Stopień ten ściśle związany jest z właściwościami fizyczno-chemicznymi WWA oraz stopniem zmineralizowania substratu organicznego. Zwykle największą efektywność oczyszczania uzyskuje się dla naftalenu, głównie ze względu na jego niską prężność par [101]. Pomimo tego faktu w literaturze odnotowuje się podwyższone poziomy naftalenu i fenantrenu w wodach Zatoki Gdańskiej [102]. Natomiast WWA o dużych masach cząsteczkowych są usuwane w dużo mniejszym stopniu w procesach oczyszczania ścieków, ze względu na ich oporność na proces utleniania, i redukcji. Hydrofilowość związków maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej poszczególnych WWA. Związki hydrofobowe ulegają silniejszej adsorpcji w osadzie czynnym, jednakże nie ulegają przemianom prowadzącym do rozkładu biologicznego i chemicznego [103]. W związku z powyższym związki z grupy WWA, ze względu na właściwości fizyczno-chemiczne, swobodnie przedostają się do środowiska morskiego w sposób ciągły, poprzez odprowadzanie ścieków, które nie są całkowicie oczyszczone.

Polichlorowane bifenyle (PCB)

PCB jest to grupa organicznych związków chemicznych, pochodnych bifenyli. Należą one również do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) pochodzenia antropogenicznego [104,105]. Ścieki oczyszczone są jednym ze znaczących źródeł związków z grupy PCB w środowisku morskim [106,107,108]. Stopień redukcji PCB jest znacznie niższy niż dla WWA i wynosi ok. 67% w trakcie konwencjonalnego oczyszczania ścieków [49]. Tendencja do adsorbowania się PCB na cząstkach materii stałej, związana z ich właściwościami fizyczno-chemicznymi, w efekcie zjawisko to prowadzi do deponowania ich w osadach morskich. Ze względu na ich stabilność, trwałość i charakter lipofilowy PCB akumulują się w znacznym stopniu w biocie. [109] i bardzo wolno ulegają degradacji w środowisku [110]. Pomimo tego, maleje ilość związków z grupy PCB, odprowadzanych ze ściekami oczyszczonymi do środowiska. Z danych opublikowanych przez HELCOM wynika, iż ilość PCB przedostających się do Morza Bałtyckiego na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat znacząco spadła. Zawartość doprowadzanych związków z odpływu rzecznoego wynosiła w 1980 r. od 9 do 55 mg/m³, w 1990 od 6 do 42 mg/m³, a w 2000 r. spadła od 4 do 40 mg/m³.



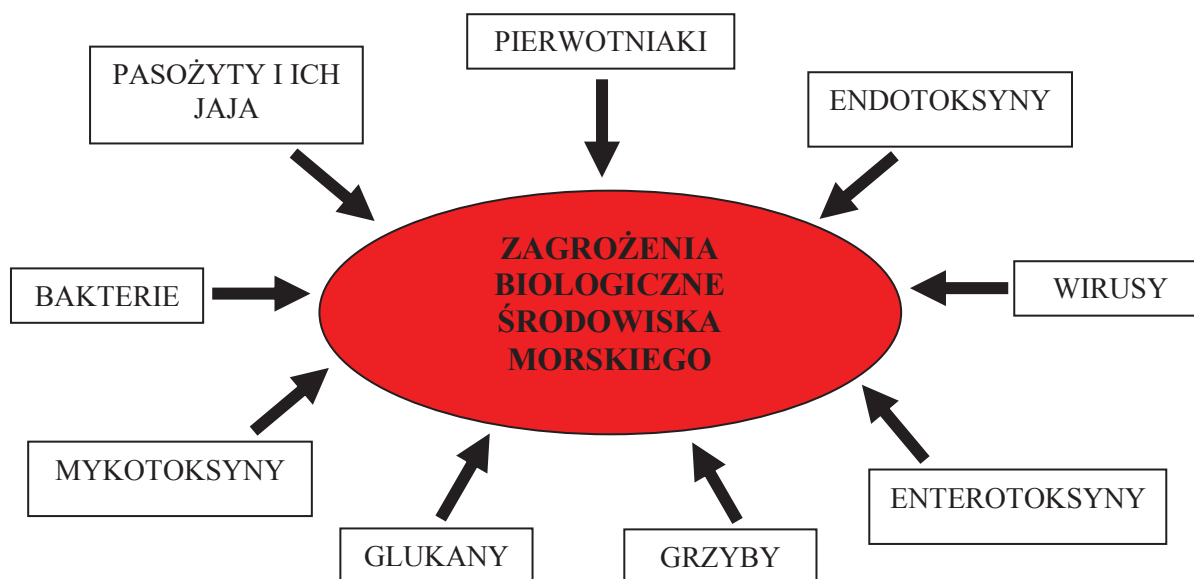
Rys. 6. Zestawienie zagrożeń chemicznych występujących w środowisku morskim, które potencjalnie mogą być odprowadzane wraz z ściekami (kolorem szarym zaznaczono substancje, które pochodzą z innych źródeł niż ścieki)

1.3.2.2. Zagrożenia biologiczne

Poza zagrożeniami chemicznymi w akwenach morskich, głównie w przybrzeżnych strefach występują także zagrożenia biologiczne, w dużej mierze związane z obecnością bakterii patogennych. Stopień redukcji zanieczyszczeń bakteryjnych ścieków w wyniku ich biologicznego oczyszczania określono jako bardzo wysoki, ale nie wynosi 100%. Wraz ze wzrostem zasiedlania miast nadmorskich dochodzi również do zwiększonego odpływu zanieczyszczeń fekalnych. W efekcie odprowadzania ścieków oczyszczonych do akwenów morskich może dojść do ich potencjalnego zanieczyszczenia [45,111]. Emisja szkodliwych czynników biologicznych zależy od wielkości danej oczyszczalni ścieków, czyli od ilości i charakteru doprowadzanych ścieków, ich składu biologicznego, efektywności, jak i samego procesu oczyszczania, a także warunków meteorologicznych i przyrodniczych w miejscu ich odprowadzania. W ściekach surowych i osadzie ściekowym mogą występować: bakterie, grzyby, glony, wirusy, pierwotniaki oraz jaja helmintów (robaków pasożytniczych) [111,112,113]. Większość drobnoustrojów występujących w ściekach surowych to organizmy, które zasiedlają przewód pokarmowy zwierząt i ludzi, czyli tzw. bakterie flory heterotroficznej. Jednakże, mogą także pojawiać się produkty ich przemian i rozpadu. Występowanie tych drobnoustrojów w procesie oczyszczania jest wskazana, ponieważ biorą one udział w procesach biologicznego oczyszczania ścieków, zwiększając ich efektywność. Redukcja tego typu zanieczyszczeń jest wysoka, mimo to niewielka ich część może przedostawać się ze ściekami oczyszczonymi do wód odbiornika [111,113].

W związku z powyższym w przybrzeżnych wodach morskich identyfikowane są: bakterie grupy coli (głównie *Escherichia coli*), *Salmonella*, *Cryptosporidium*, *Giardia*, *Vibrio*, *Candida albicans*, *Pseudomonas*, *Clostridium perfringens*, czy enterokoki jelitowe [45]. Potencjalne zagrożenia biologiczne wynikające z wprowadzania ścieków oczyszczonych do wód morskich przedstawiono na Rysunku 7.

Problematyka zagrożeń biologicznych jest bardzo rzadko podejmowana w badaniach naukowych. Głównym źródłem informacji są wyniki badań monitoringowych służb sanitarnych, które są zobowiązane przez ustawodawstwo krajowe do wykonywania badania w danym akwencie [45]. Najwięcej doniesień literaturowych odnośnie występowania drobnoustrojów w akwenach morskich dotyczy występowania bakterii *Escherichia coli* i *Clostridium perfringens*.



Rys. 7. Zestawienie zagrożeń biologicznych występujących w środowisku morskim, które potencjalnie mogą być odprowadzane wraz z ściekami [113]

1.3.3. Potencjalne efekty środowiskowe wynikające z odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód morskich

Wszystkie omówione zagrożenia chemiczne, jak i biologiczne, powstałe na skutek odprowadzania ścieków oczyszczonych, potencjalnie negatywnie wpływają na cały ekosystem morski. W efekcie, każde z nich powoduje istotny, a zarazem charakterystyczny wpływ na jego funkcjonowanie. Zanieczyszczenia poddawane są oddziaływaniu dynamicznych cech akwenu, czyli ich rozprzestrzenianie zależy również od warunków anemobarycznych, a także meteorologicznych i przyrodniczych. Dużą rolę odgrywa również rozwój określonych gałęzi przemysłu i urbanizacji leżących w bezpośrednim sąsiedztwie akwenów morskich. Należy również mieć na uwadze fakt przedostawania się różnego rodzaju związków zanieczyszczających z przemysłu i gospodarki komunalnej odprowadzanych w ściekach, bezpośrednio do rzek [45,47,113,114].

Skutki zagrożeń chemicznych

Ścieki komunalne niosą ze sobą znaczny ładunek substancji biogennych, które powodują wzrost stopnia żyzności wód, co doprowadza w efekcie do uruchomienia procesów eutrofizacyjnych, które są również jednym z elementów wyzwalających toksyczne zakwity sinic.

Metale ciężkie odprowadzane do wód morskich mogą potencjalnie powodować obumieranie organizmów, zaburzać funkcje układu rozrodczego, a także wpływać na spadek produkcji pierwotnej [45].

Związki chloroorganiczne mogą wywoływać efekty mutagenne, zwalniać proces fotosyntezy, obniżać naturalną odporność ssaków i zaburzać funkcjonowanie układu endokrynnego [45].

Związki organiczne, w tym węglowodory o wysokim biochemicznym zapotrzebowaniu na tlen (BZT) doprowadzają do deformacji reżimu tlenowego, a tym samym powodują zmiany w biocenozach. Głównie ze względu na rozkład tych związków w strefie dennej, w której występuje wysokie zapotrzebowanie na tlen. W efekcie fauna i flora denna jest narażona na ubytki tlenu, co pośrednio negatywnie wpływa również na ryby bentosożerne. Dochodzi również do zmniejszenia biomasy, eliminacji gatunków, a także zmian fenotypowych. Związki te mają również negatywny wpływ na fitoplankton, który jest podstawowym ogniwem łańcucha troficznego [91,115,116].

Związki endokrynnie czynne zaburzają prawidłowe działanie układu hormonalnego organizmów wodnych. Mogą w efekcie powodować różnego rodzaju niekorzystne zjawiska, takie jak np. feminizację ryb [117,118].

W efekcie występowania różnego rodzaju związków zdolnych do bioakumulacji może dochodzić do zjawiska biomagnifikacji, u organizmów zajmujących wyższy poziom troficzny (np. u ryb). Skutkiem może być narażenie zdrowia człowieka w wyniku ich spożycia [119].

Wszystkie opisane zagrożenia wpływają również w sposób bezpośredni i pośredni na zmiany w ukształtowaniu dna, co skutkuje w zmianach jakościowych i ilościowych bentosu. Negatywne wpływy środowiskowe obejmują także takie gałęzie gospodarki, jak rybołówstwo i rekreacja, co wiąże się z ponoszeniem negatywnych skutków ekonomicznych w tych sektorach. Niektóre substancje występujące w wodzie morskiej mogą powodować nieprzyjemny zapach mięsa rybiego, co w konsekwencji eliminuje je z handlu [45,46]. Niemożliwe jest jednoznaczne określenie wpływu danych substancji występujących w ściekach oczyszczonych na cały ekosystem morski, gdyż ścieki dopływające do wód morskich stanowią złożoną mieszaninę różnych związków, które współoddziałują ze sobą w złożony sposób. Trudno jest także określić ich wpływ na poszczególne organizmy, gdyż ostatecznie o poziomie toksyczności decydują ich wzajemne interakcje [120,121]. Niewiele jest publikacji dotyczących bezpośredniego wpływu substancji zawartych w ściekach oczyszczonych na poszczególne organizmy żywe i na cały ekosystem. Należy jednak

pamiętać, iż poszczególne jednostki taksonomiczne mają zdecydowanie inną odporność na poszczególne związki.

Skutki zagrożeń biologicznych

Pomimo faktu, iż większość mikroorganizmów odprowadzanych ze ściekami oczyszczonymi do środowiska morskiego ginie z chwilą wymieszania ich z zasoloną wodą o niskiej temperaturze, niekorzystne zjawiska związane z ich przedostawaniem się do akwenów morskich niejednokrotnie może mieć negatywny wpływ na środowisko, a pośrednio na człowieka. Głównym niekorzystnym efektem jest występowanie skutków epidemiologicznych wywoływanych przez występujące bakterie patogenne. Mało jest natomiast danych dotyczących skażenia środowiska morskiego wirusami i ich ewentualnym wystąpieniem u ludzi, czy zwierząt. Zdarzały się nieliczne przypadki wystąpienia wirusowego zapalenia wątroby po spożyciu surowych małży morskich, będących ich nosicielem.

Najczęściej doświadczalnym skutkiem jest spadek walorów rekreacyjnych danych akwenów, spowodowanych wystąpieniem zbyt dużej liczby kolonii bakterii chorobotwórczych (*E. coli* i enterokoków jelitowych) w wodach kąpieliskowych, co niesie za sobą negatywne skutki ekonomiczne dla danej strefy [45]. W efekcie występowania bakterii w zbiornikach wodnych, przy odpowiednich warunkach, takich jak duża ilość substancji biogennych, towarzyszyć może intensywny zakwit glonów i sinic. Organizmy te mogą negatywnie wpływać na cały ekosystem i bezpośrednio na ludzi korzystających z danego akwenu. Zakwity sinic prowadzą do pogorszenia jakości wody, zmiany jej zapachu, a także mogą być źródłem toksyn i zagrażać innym hydrobiontom, a w dalszym efekcie konsumentom. Na skutek produkcji substancji alopacyjnych pobudzają lub hamują rozwój własny i osobników tego samego gatunku, a nawet działają toksycznie na innych konsumentów, czy też człowieka. Na skutek wytwarzania substancji toksycznych (hepatotoksycznych, neurotoksycznych) może dochodzić do efektów drażniących i alergogennych u ludzi korzystających z kąpielisk. W zbiornikach wodnych zostaje również upośledzony rozwój zooplanktonu, zaburzenie stosunków gazowych wód, a także silna alkalizacja [122].

CEL I ZAKRES PRACY

Ścieki odprowadzane z oczyszczalni do wód powierzchniowych (śródlądowych i morskich) mogą stanowić poważne zagrożenie dla środowiska wodnego, a pośrednio dla zdrowia człowieka. Jakość ścieków docierających do oczyszczalni charakteryzuje się dużą zmiennością składu i znacznym zróżnicowaniem poziomów stężeń poszczególnych zanieczyszczeń. Zgodnie z ustawodawstwem krajowym, kontrola jakości ścieków opiera się na ocenie parametrów fizykochemicznych. Wiele związków obecnych w ściekach nie jest wykrywanych i oznaczanych w ramach obowiązującego monitoringu. Stąd, wynika potrzeba wprowadzania i rozwijania skutecznych wskaźników pozwalających na oszacowanie całkowitego obciążenia próbki substancjami toksycznymi.

Celem pracy była ocena wpływu bezpośrednich zrzutów ścieków oczyszczonych z czterech oczyszczalni w rejonie Zatoki Gdańskiej i Puckiej na jakość wód morskich i osadów dennych w tym obszarze oraz wskazanie ewentualnych zagrożeń dla środowiska i zdrowia człowieka.

Realizacja celu obejmowała następujące zadania:

- ocenę skuteczności procesów oczyszczania ścieków w obrazie parametrów fizykochemicznych wymaganych przez ustawodawstwo krajowe
- oznaczanie Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych (WWA i PCB) w ściekach, wodach morskich i osadach dennych
- identyfikację związków organicznych w ściekach i osadach dennych
- ocenę jakości ekotoksykologicznej ścieków, wód morskich i osadów dennych wobec wybranych mikroorganizmów (bakterii, skorupiaków i roślin)
- ocenę potencjału endokrynnego ścieków oczyszczonych
- ocenę zawartości wybranych metali w osadzie dennym
- analizę mikrobiologiczną osadów dennych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Aparatura i odczynniki

2.1.1. Oznaczanie zawartości związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków, wody morskiej i osadów dennych oraz identyfikacja związków organicznych w ściekach i osadach dennych

2.1.1.1. Odczynniki i substancje wzorcowe

- dichlorometan (czystość >99,8%) firmy *Merck* (Niemcy);
- aceton (czystość >99,8%) firmy *Merck* (Niemcy);
- metanol (czystość 99,9%) firmy *Merck* (Niemcy);
- n-pentan (czystość 99,9%) firmy *Merck* (Niemcy);
- heksan (czystość 98%) firmy *Merck* (Niemcy);
- miedź sproszkowana; rozmiar cząsteczek <63µm firmy *Merck* (Niemcy);
- żel krzemionkowy firmy *Sigma-Aldrich* (Niemcy);
- silanizowana wata szklana firmy *Supelco* (USA),
- substance wzorcowe:

WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne):

- certyfikowana substancja wzorcowa: natalen-d8 w dichlorometanie o stężeniu 2000 µg/ml firmy *Supelco* (USA);
- certyfikowana substancja wzorcowa: benzo(a)antracen-d12 w dichlorometanie o stężeniu 2000 µg/ml firmy *Supelco* (USA);
- mieszanina 16 związków z grupy WWA w dichlorometanie, o stężeniu każdego ze związków 2000 µg/ml firmy *Restek Corporation* (USA): naftalen, acenaftylen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(123-cd)piren, dibenzo(ah)antracen, benzo(ghi)perylene.

PCB (polichlorowane bifenyly):

- mieszanina 6 związków z grupy PCB znakowanych izotopowo: ¹³C₁₂ w nonanie o stężeniu każdego ze związków 5 µg/ml firmy *Resteck Corporation* (USA): PCB 28 (2,4,4' trichlorobifenyl), PCB 52 (2,2',5,5' tetrachlorobifenyl), PCB 101 (2,2', 4,5,5' pentachlorobifenyl), PCB 138 (2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl), PCB 153 (2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl), PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl);
- mieszanina 7 związków z grupy PCB w izooktanie o stężeniu każdego ze związków 10 µg/ml firmy *Resteck Corporation* (USA): PCB 28 (2,4,4' trichlorobifenyl), PCB 52 (2,2',5,5' tetrachlorobifenyl), PCB 101 (2,2', 4,5,5' pentachlorobifenyl), PCB 118 (2,3',4,4',5, pentachlorobifenyl), PCB 138 (2,2',3,4,4',5' heksachlorobifenyl), PCB 153 (2,2',4,4',5,5' heksachlorobifenyl), PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl).

2.1.1.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- chromatograf gazowy GC-2010+ firmy Shimadzu (Japonia) sprzężony ze spektrometrem mas GCMS-QP2010 Ultra pracujący w trybie SIM (monitorowanie wybranych jonów) i SCAN;
- liofilizator ScanVac CoolSafe firmy Labogene (Dania);
- waga analityczna Adventurer Pro Analytica AV 264CM firmy Ohaus (USA);
- zestaw do przeprowadzenia ekstrakcji do fazy stałej – SPE firmy J.T. Baker (USA);
- generator (wytwornica) azotu do odparowywania ekstraktów rozpuszczalnikowych w strumieniu gazu obojętnego Genius NM32LA firmy Peak Scientific (UK);
- wytrząsarka laboratoryjna Orbital Incubator SI500 firmy Stuart (UK);
- łaźnia ultradźwiękowa IS-5,5 firmy Intersonic (Polska);
- szklane butelki o objętości 1l;
- rozdzielacze gruszkowe szklane o objętość 250-500 ml firmy Lenz Boro 3.3 (Niemcy);
- kolby stożkowe 25 i 50 ml;
- fiołki szklane 10 ml;
- fiołki szklane o objętości 1,5 ml firmy Agilent Technologies (USA);
- kolumnienki ekstrakcyjne do SPE o objętości 6 ml Bakerbond™ Octadecyl (C18) firmy J.T. Baker (USA);
- demineralizator R5 UV firmy Hydrolab (Polska);
- strzykawki szklane o obj. 10 ul, 100 ul, 500 ul firmy Hamilton (USA);
- pipety Pasteura firmy Brand (Niemcy);
- pipety automatyczne Transferpette® firmy Brand 200 µl, 1000 µl i 5000 µl (Niemcy);
- folia uszczelniająca Parafilm® M firmy Merck (Niemcy);
- taśmy do metkownicy tzw. „cenówki”.

2.1.2. Oznaczanie toksyczności z zastosowaniem biotestów

2.1.2.1. Testy toksyczności ostrej i chronicznej oraz test potencjału endokrynnego

- Testy bakteryjne do pomiaru toksyczności ostrej (*Microtox*® *Acute Toxicity Test*) firmy *Strategic Diagnostics Inc.* (USA), składające się z:
 - *Microtox*® *Acute Reagent* – liofilizowanych szczepów bakterii bioluminescencyjnych *Vibrio fischeri*;
 - *Microtox*® *Reconstitution Solution* – roztworu regeneracyjnego do rehydratacji bakterii;
 - *Microtox*® *Diluent* – roztworu 2% NaCl do sporządzania rozcieńczeń;
 - *Microtox*® *Osmotic Adjusting Solution (OAS)* – roztworu 22% NaCl do nastawiania optymalnego stężenia soli dla komórek bakteryjnych.
- Mikrobiotesty *Daphtoxkit F*™ *magna* – testy do pomiaru toksyczności ostrej i chronicznej, firmy *Microbiotests Inc.* (Belgia), składające się z:
 - fiołek z jajami zimowymi (łac. *Ephippium*) skorupiaka *Daphnia magna*.
- Mikrobiotesty *Thamnotoxkit F*™ – testy do pomiaru toksyczności ostrej i chronicznej, firmy *Microbiotests Inc.* (Belgia), składające się z:
 - fiołek z cystami skorupiaka *Thamnocephalus platyurus*.

- Mikrobiotest *Rotokit FTM* – test do pomiaru toksyczności ostrej i chronicznej, firmy *Microbiotests Inc.* (Belgia), składający się z:
 - fiolek z jajeczkami przetrwalnymi wrotkach *Brachionus calyciflorus*.
- Mikrobiotesty *Phytokit FTM* – testy do pomiaru toksyczności ostrej, firmy *Microbiotests Inc.* (Belgia), składające się z:
 - fiolek z nasionami roślin *Sinapis alba*, *Lepidium sativum* i *Sorghum saccharatum*;
 - standaryzowany osad używany w teście jako osad kontrolny (referencyjny).
- Mikrobiotesty *Ostracodtoxit FTM chronic* – testy „pierwszego kontaktu” do pomiaru toksyczności chronicznej firmy *Microbiotests Inc.* (Belgia), składające się z:
 - fiolek zawierających cysty skorupaika *Heterocypris incongruens*;
 - fiolek zawierających małe, immobilizowane złoża glonów z gatunku *Scenedesmus spec.*, unieruchomione w postaci kulek (stosowane, jako pożywka);
 - *Matrix Dissolving Medium* – roztworu do uwalniania unieruchomionych glonów;
 - standaryzowanego piasku używanego w teście jako osad kontrolny (referencyjny).

Uniwersalne odczynniki do mikrobiotestów, stosowane w badaniach toksyczności ostrej i chronicznej:

- fiołki zawierających Spirulinę – pokarm do wstępnego karmienia wylęgniętych, młodych organizmów testowych (*Daphtokit FTM magna*, *Thamnotokit FTM*, *Rotokit FTM*, *Ostracodtoxit FTM chronic*);
- fiołki ze stężonymi roztworami soli: NaHCO₃, CaCl₂, MgSO₄, KCl (*Daphtokit FTM magna*, *Thamnotokit FTM*, *Rotokit FTM*, *Ostracodtoxit FTM chronic*);
- fiołki ze stężonym roztworem NaCl (*Phytokit FTM*, *Ostracodtoxit FTM chronic*), do przygotowywania roztworu kontrolnego o zasoleniu 6,5‰ dla próbek pobranych z Zatoki Gdańskiej;
- płyn Lugola, służący do unieruchamiania organizmów (*Rotokit FTM*, *Ostracodtoxit FTM*);
- roztwory wodorotlenku sodu i kwasu solnego o stężeniu 0,5 N (stosowane do regulacji pH);
- siedmiowodny siarczan cynku (stosowany do kontroli jakości bakterii *Vibrio fischeri*);
- napowietrzana woda demineralizowana;
- woda niegazowana „Żywiec” (w Tabeli 4 przedstawiono parametry charakterystyczne dla chemizmu tej wody)

Tabela 4. Chemiczna charakterystyka naturalnej wody źródlanej „Żywiec”

SUMA SKŁADNIKÓW MINERALNYCH	230 [mg/l]
anion wodorowęglanowy	131,06 [mg/l]
anion fluorkowy	0,07 [mg/l]
kation magnezowy	5,62 [mg/l]
kation wapniowy	41,69 [mg/l]
kation sodowy	9,65 [mg/l]

- Test XenoScreen YES/YAS – test do oznaczania związków o agonistycznych i antagonistycznych właściwościach estrogennych i androgennych (potencjał endokryny związków chemicznych w próbce), składający się z:
 - fiołka zawierająca komórki drożdży hER α (do oznaczania YES) na bibule filtracyjnej;
 - fiołka zawierająca komórki drożdży hAR (do oznaczania YAS) na bibule filtracyjnej;

- podłoże podstawowe;
- roztwór witaminowy;
- roztwór kwasu L-aspartowego;
- roztwór L-treoniny;
- roztwór siarczynu miedzi;
- roztwór substratu CPRG;
- fiołka z kontrolą pozytywną, 17 β -estradiolem („E2”, czerwona zakrętka; YES);
- fiołka z kontrolą pozytywną 5 α -dihydrotestosteronem („DHT”, niebieska zakrętka; YAS);
- fiołka z kontrolnym antagonistą 4-hydroksytamoksyfenem („HT”, żółta zakrętka; YES);
- fiołka z kontrolnym antagonistą flutamidem („FL”, zielona zakrętka, YAS);
- fiołka z rozpuszczalnikiem DMSO;
- płytki 96-dołkowe;
- membrany uszczelniające płytki, przepuszczalne dla gazów;
- butelki hodowlane T25 z zatyczkami z filtrem przepuszczalnym dla gazów.

2.1.2.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- analizator *Microtox*[®] *Model 500* firmy *Strategic Diagnostics Inc.*, (USA);
- mikroskop Nikon Eclipse TS 100 (Japonia) z funkcją kamery i aparatu fotograficznego w systemie DeltaPix (Dania);
- liofilizator ScanVac CoolSafe Freeze Dryer firmy *Labogene* (Dania);
- pH-metr HI 208-02 z elektrodą pH HI 1291D firmy *Hanna Instruments* (Rumunia);
- *Disposable Glass Cuvettes* – szklane kuwety do analizatora *Microtox*[®] firmy *Strategic Diagnostics Inc.* (USA);
- pipety automatyczne *Transferpette*[®] firmy *Brand* 200 μ l, 1000 μ l i 5000 μ l (Niemcy);
- tipsy – sterylne końcówki do pipet;
- polistyrenowe i szklane szalki Petriego przeznaczone do wylęgu organizmów testowych;
- polistyrenowe i polipropylenowe wielodołkowe płytki testowe;
- filtry papierowe do testów roślinnych;
- płaskodenny ubijak do osadu/gleby dla testu *Phytotoxkit F*TM;
- szklane i polietylenowe mikropipety do przenoszenia organizmów;
- plastikowe szpatułki;
- fiołki szklane o objętości 10 ml;
- mikrositko o średnicy oczek 100 μ m do eliminacji najmniejszych cząstek osadów;
- cylindry miarowe o pojemności 10, 50 i 100 ml;
- pojemniki plastikowe, tzw. „moczówki” o pojemności 100 ml;
- kolby stożkowe ze szlifem oraz miarowe ze szklanym korkiem (10 - 1000 ml);
- pompka do napowietrzania wody Oxyboost AP-100 firmy *Aquael* (Polska);
- wytrząsarka laboratoryjna *Orbital Incubator SI500* firmy *Stuart* (UK);
- łaźnia ultradźwiękowa IS-5,5 firmy *Intersonic* (Polska);
- folia uszczelniająca *Parafilm*[®] firmy *Merck* (Niemcy), wykorzystywana do uszczelniania płytek testowych i minimalizowania parowania w trakcie inkubacji organizmów testowych;
- stolik plastikowy z podświetleniem służący do łowienia, przenoszenia i liczenia żywych organizmów;
- waga analityczna *Adventurer Pro Analytica AV 264CM* firmy *Ohaus* (USA);
- wytrząsarka laboratoryjna *Orbital Incubator SI500* firmy *Stuart* (UK);

- wirówka laboratoryjna Centrifuge 5804 firmy *Eppendorf* (Niemcy);
- cieplarka laboratoryjna (inkubator) UF30 firmy *Memmert* (Niemcy);
- demineralizator R5 UV firmy *Hydrolab* (Polska);
- zestaw inkubacyjny do wylęgu organizmów testowych (3000 - 6000 lux.);
- monokular PZO x8 (Polska);
- wata bawełniana (100%) firmy *Bella* (Polska);
- taśmy do metkownicy tzw. „cenówki”.

2.1.3. Mikrobiologia osadów dennych

2.1.3.1. Odczynniki

- płyn Ringera firmy *Merck* (Niemcy);
- podłoże Chromocult Enterococci Agar firmy *Merck* (Niemcy);
- podłoże Chromocult Coliform Agar firmy *Merck* (Niemcy);
- podłoże Mullera – Hinton firmy *Biocorp* (Polska);
- bulion odżywczy firmy *Merck* (Niemcy);
- podłoże Differential Reinforced Clostridial Broth (DRCM) firmy *Merck* (Niemcy);
- podłoże SF z kwaśnym seleninem sodu do wybiórczego namnażania pałeczek *Salmonella-Shigella* firmy *Merck* (Niemcy);
- podłoże SS do izolacji pałeczek *Salmonella-Shigella* firmy *Merck* (Niemcy);
- podłoże Sabourauda firmy *Merck* (Niemcy);
- krążki do antybiogramów firmy *Emapol* (Polska);
- test API 20 E do oznaczania bakterii rodzaju *Enterobacteriaceae* firmy *bioMérieux* (Francja);
- poliwalentna surowica HM firmy *Immunolab* (Polska);
- roztwór do barwienia bakterii i grzybów – skład: błękit metylenowy 0,3 g, alkohol etylowy 30 ml, H₂O destylowana 100ml, KOH 0,01 g.

2.1.3.2. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

- cieplarka CLN 240 ECO z półkami firmy *Pol-Eko-Aparatura* (Polska);
- mikroskop badawczy NIKON ECLIPSE E-200F z zestawem wizualizacyjnym (Japonia);
- aparat cyfrowy NIKON D80 (Japonia);
- licznik kolonii bakterii LKB 2002 firmy *Pol-Eko-Aparatura* (Polska);
- wytrząsarka laboratoryjna ELPIN typ 3585 firmy *Elpan* (Polska);
- waga analityczna CPA225D-0CE firmy *Sartorius* (Niemcy);
- zestaw filtracyjny: butla filtracyjna, wężyk do kolby, pompa próżniowa;
- szalki Petriego;
- ezy;
- filtry sterylne EZ-PAK 0,45 μm; 47 mm firmy *Millipore* (Niemcy);
- głaszczki;
- ph-metr HI 221 firmy *Hanna Instruments* (Rumunia);
- probówki laboratoryjne;
- parafina;
- szkiełka podstawowe i nakrywkowe;
- olejek immersyjny firmy *Merck* (Niemcy).

2.2. PROCEDURY ANALITYCZNE

2.2.1. Wyznaczanie parametrów chemicznych i fizykochemicznych w badanych próbkach ścieków surowych i oczyszczonych

Wyniki oznaczania parametrów fizykochemicznych (tj. ChZT, BZT₅, N_{og.}, P_{og.}, zawiesiny ogólne) zostały udostępnione przez laboratoria oczyszczalni ścieków. Ścieki surowe i oczyszczone, w których oznaczone zostały powyższe wskaźniki stanowiły jednocześnie materiał użyty w badaniach ekotoksykologicznych. Procedury oznaczania powyższych parametrów fizykochemicznych zostały przedstawione w Tabeli 5.

Tabela 5. Procedury oznaczania parametrów fizykochemicznych stosowane w poszczególnych oczyszczalniach

Badany parametr składu ścieków	Oczyszczalnia "Wschód"		Oczyszczalnia "Dębogórze"		Oczyszczalnia w Jastarni		Oczyszczalnia w Helu	
	Metoda pomiarowa	Jednostka miary	Metoda pomiarowa	Jednostka miary	Metoda pomiarowa	Jednostka miary	Metoda pomiarowa	Jednostka miary
ChZT	PN-ISO 15705:2005	mg O ₂ /dm ³	PN-ISO 15705:2005	mg O ₂ /dm ³	PN-ISO 15705:2005	mg O ₂ /dm ³	PN-ISO 15705:2005	mg O ₂ /dm ³
BZT ₅	PN-EN 1899-1:2002 PN-EN 1899-2:2002	mg O ₂ /dm ³	PN-EN 1899-1:2002 PN-EN 1899-2:2002	mg O ₂ /dm ³	PN-EN 1899-1:2002 PN-EN 1899-2:2002	mg O ₂ /dm ³	PN-EN 1899-1:2002 PN-EN 1899-2:2002	mg O ₂ /dm ³
Zawiesina ogólna	PN-EN 872:2007+Ap1:2007	mg/dm ³	PN-EN 872:2007+Ap1:2007	mg/dm ³	PN-EN 872:2007+Ap1:2007	mg/dm ³	PN-EN 872:2007+Ap1:2007	mg/dm ³
Azot ogólny	metodyka HACH nr 10071 PN-C-04576.14:1973 (met. obliczeniowa)	mg N/dm ³	TL-IB-S-05 wyd.3, TL-IB-S-06 wyd.2;	mg N/dm ³	PB-04 wyd. 2 z dnia 08.12.2008.	mg N/dm ³	PB-04 wyd. 2 z dnia 2008-12-08	mg N/dm ³
Fosfor ogólny	metodyka HACH nr 8190 PN-EN ISO 6878:2006 + Ap1:2010 p. 7,8	mg P/dm ³	PN-EN ISO 6878:2006+ Ap1, Ap2:2010, TL-IB-S46, wyd. 1	mg P/dm ³	PB-03 wyd. 2 z dnia 08.12.2008	mg P/dm ³	PB-03 wyd.2 z dnia 2008-12-08	mg P/dm ³

2.2.2. Przygotowanie próbek do analiz chromatograficznych

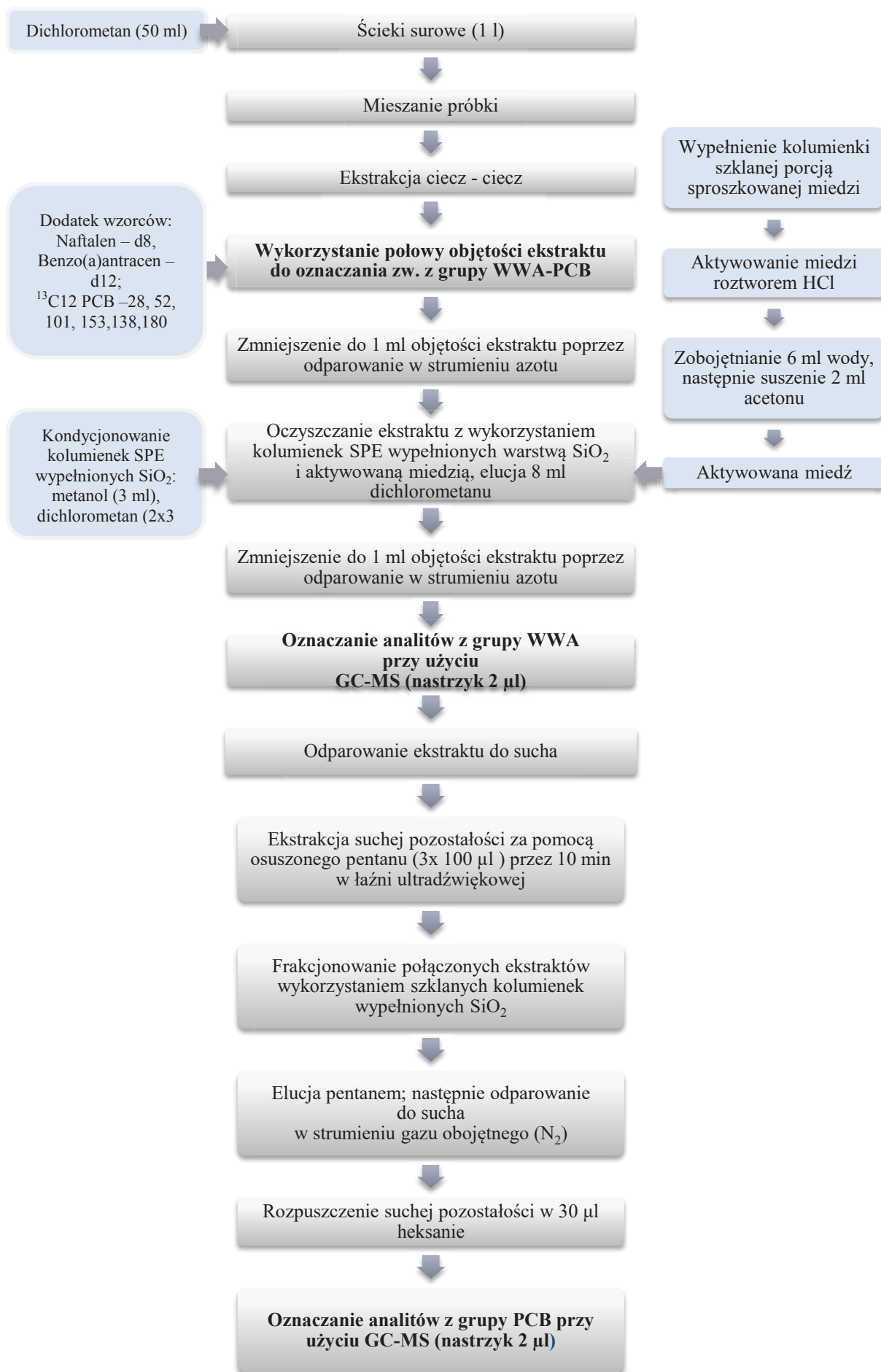
Podstawowym etapem przygotowania próbek do analizy chromatograficznej jest izolacja analitów z badanej matrycy. W badaniach związków z grupy WWA, PCB oraz w badaniach identyfikacji związków organicznych w próbkach ścieków oraz wód morskich, techniką izolacji związków była ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz, a w osadach dennych ciało stałe-ciecz. Ścieki surowe i osady dennie stanowią złożoną matrycę, w związku z czym ekstrakty tych próbek przechodziły dodatkowo etap oczyszczania z wykorzystaniem sproszkowanej miedzi i ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Celem oczyszczania ekstraktów było przede wszystkim usunięcie siarki elementarnej (S₈), której masa cząsteczkowa wynosi 256 Da, a jej czas retencji zbliżony jest do czasu retencji związków z grupy WWA i PCB [123]. Oznaczanie ilościowe związków z grupy WWA i PCB oraz identyfikację związków organicznych przeprowadzono z zastosowaniem techniki GC-MS.

Ze względu na niemożliwość wykonania jednocześnie oznaczeń związków z grupy WWA, PCB oraz identyfikację związków organicznych w tej samej próbce, konieczne było podzielenie ekstraktu na dwie części: pierwszą – wykorzystywano do oznaczeń związków z grupy WWA i PCB, drugą – do identyfikacji związków organicznych.

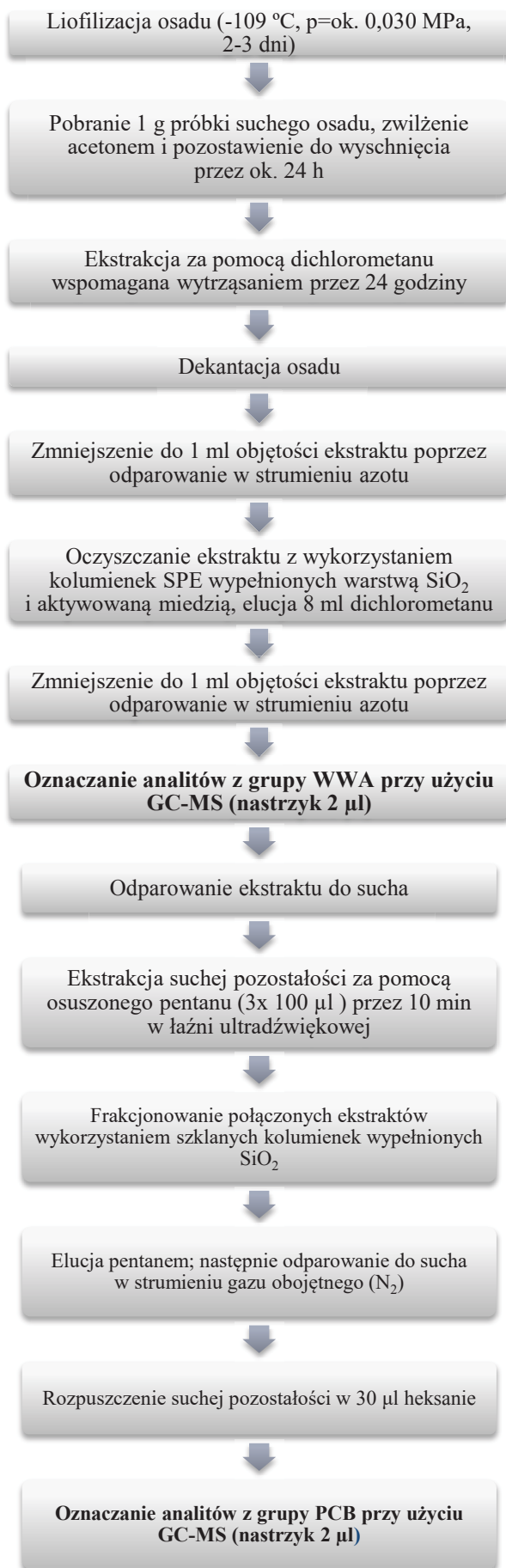
2.2.3. Oznaczanie zawartości związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków, wody morskiej i osadów dennych

2.2.3.1. Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków surowych i osadów dennych

W badaniach ścieków surowych i osadów dennych wykorzystano zmodyfikowaną procedurę opracowaną przez prof. Lidę Wolską [124]. Na Rysunkach 8 i 9 przedstawiono schemat procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w ściekach surowych i osadach dennych za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas.



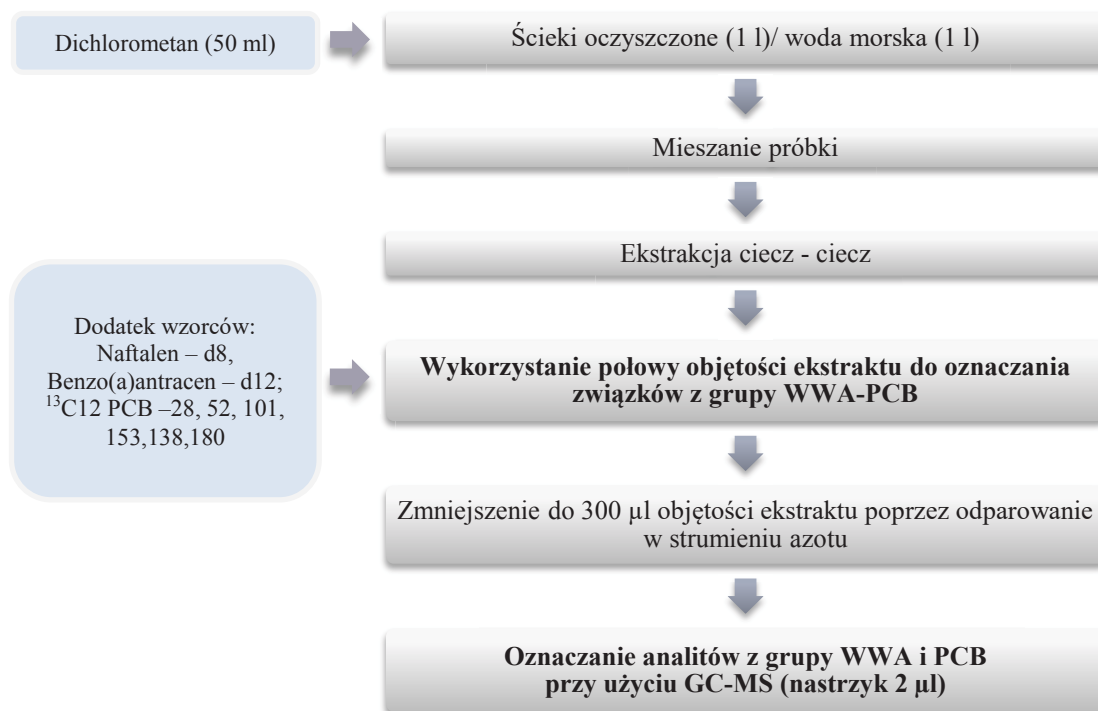
Rys. 8. Procedura analityczna oznaczania związków z grupy WWA i PCB w ściekach surowych



Rys. 9. Procedura analityczna oznaczania związków z grupy WWA i PCB w osadach dennych

2.2.3.2. Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków oczyszczonych i wody morskiej

Na Rysunku 10 przedstawiono schemat procedury oznaczania związków z grupy WWA i PCB w ściekach oczyszczonych i wodzie morskiej.



Rys. 10. Procedura analityczna oznaczania związków z grupy WWA i PCB w ściekach oczyszczonych i wodzie morskiej

2.2.3.3. Analiza jakościowa i ilościowa związków z grupy WWA i PCB próbek ścieków, wody morskiej i osadów dennych

Identyfikację związków z grupy WWA i PCB przeprowadzono na podstawie porównania czasów retencji jonów fragmentacyjnych charakterystycznych dla danego analitu w próbkach rzeczywistych i roztworach wzorcowych. W Tabeli 6 przedstawiono wybrane masy jonów fragmentacyjnych powstających w trakcie jonizacji analitów z grupy WWA i PCB oraz czasy ich retencji w kolumnie chromatograficznej.

Tabela 6. Masy i czasy retencji monitorowanych jonów fragmentacyjnych z grupy WWA i PCB

Analityt	Masy monitorowanych jonów	Czas retencji [min]
Naftalen	128, 127	7,91
Acenaftylen	152, 151	12,58
Acenaften	154, 153	13,30
Fluoren	166, 165	15,39
Fenantren	178, 176	19,63
Antracen	178, 176	19,84
Fluoranten	202, 203	25,34
Piren	202, 203	26,38
Benzo(a)antracen	228, 226	32,38
Chryzen	228, 226	32,57
Benzo(b)fluoranten	252, 250	37,53
Benzo(k) fluoranten	252, 250	37,65
Benzo(a)piren	252, 250	39,20
Indeno(123-cd)piren	277, 276	47,00
Dibenzo(ah)antracen	279, 278	47,37
Benzo(ghi)perylene	277, 276	49,20
PCB28 – 2,4,4'-trichlorobifenyl	256, 258	21,55
PCB52 – 2,2',5,5'-tetrachlorobifenyl	290, 292	22,96
PCB101 – 2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl	326, 328	26,42
PCB118 – 2,3',4,4',5'-pentachlorobifenyl	326, 328	28,84
PCB138 – 2,2',3,4,4',5'-heksachlorobifenyl	360, 362	29,70
PCB153 – 2,2',4,4',5,5'-heksachlorobifenyl	360, 362	30,76
PCB180 – 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobifenyl	396, 394	33,28

Do analizy ilościowej związków z grupy WWA i PCB w badanych próbkach zastosowano metodę wzorca wewnętrznego, która polega na dozowaniu do próbki wzorca nie występującego w próbce. W badaniach zastosowano następujące wzorce wewnętrzne:

- 2 związki z grupy WWA znaczone deuterem (benzo(a)antracen-d12 i natalen-d8)
- 6 związków z grupy PCB znaczone izotopami węgla $^{13}\text{C}_{12}$ (PCB – 28, 52, 101, 153, 138, 180).

W Tabeli 7 przedstawiono masy monitorowanych jonów fragmentacyjnych substancji wzorcowych z grupy WWA i PCB oraz czasy ich retencji w spektrometrze mas.

Tabela 7. Masy i czasy retencji charakterystycznych jonów fragmentacyjnych substancji wzorcowych

Substancja wzorcowa	Charakterystyczne jony masowe	Czas retencji [min]
Naftalen – d8	136	7,87
Benzo(a)antracen – d12	240	32,28
¹³ C ₁₂ -PCB28 – 2,4,4' trichlorobifenyl	268, 270	21,54
¹³ C ₁₂ -PCB52 – 2,2',5,5' tetrachlorobifenyl	302, 304	22,93
¹³ C ₁₂ -PCB101 – 2,2',4,5,5' pentachlorobifenyl	336, 338	26,41
¹³ C ₁₂ -PCB153 – 2,2,4,4',5,5' heksachlorobifenyl	370, 372	29,69
¹³ C ₁₂ -PCB138 – 2,2',3,4,4',5,5' heksachlorobifenyl	370, 372	30,74
¹³ C ₁₂ -PCB180 – 2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobifenyl	408, 406	33,27

Obliczenia poziomów zawartości WWA i PCB w próbkach przeprowadzono na podstawie porównania wielkości sygnału odpowiadającemu analitowi w próbkach z wzorcami wewnętrznymi w znanej ilości oraz wielkości sygnału odpowiadającemu analitowi w roztworze wzorcowym zawierającym wzorce wewnętrzne w znanej ilości. Na podstawie poniższego wzoru obliczano stężenia poszczególnych analitów w badanych próbkach:

$$mC^a = mD_w^a \times \frac{aC^a}{aD_w^a} \times \frac{aD_w^{wz}}{aC^{wz}} \times \frac{mC^{wz}}{mD_w^{wz}} \quad /1/$$

gdzie:

mC^a – masa analitu w próbce,

mC^{wz} – masa analitu w roztworze wzorcowym,

aC^a – powierzchnia piku chromatograficznego analitu w próbce,

aC^{wz} – powierzchnia piku chromatograficznego analitu w roztworze wzorcowym,

mD_w^a – masa substancji wzorcowej w próbce,

mD_w^{wz} – masa substancji wzorcowej w roztworze wzorcowym,

aD_w^a – powierzchnia piku chromatograficznego substancji wzorcowej w próbce,

aD_w^{wz} – powierzchnia piku chromatograficznego substancji wzorcowej w roztworze wzorcowym.

Dane dotyczące ilości substancji wzorcowych dodanych do próbek ścieków, wody, osadu dennego oraz zawartych w roztworze wzorcowym przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Masa substancji wzorcowej i analitu w próbce ścieków surowych i oczyszczonych, wody morskiej, osadu dennego i w roztworze wzorcowym

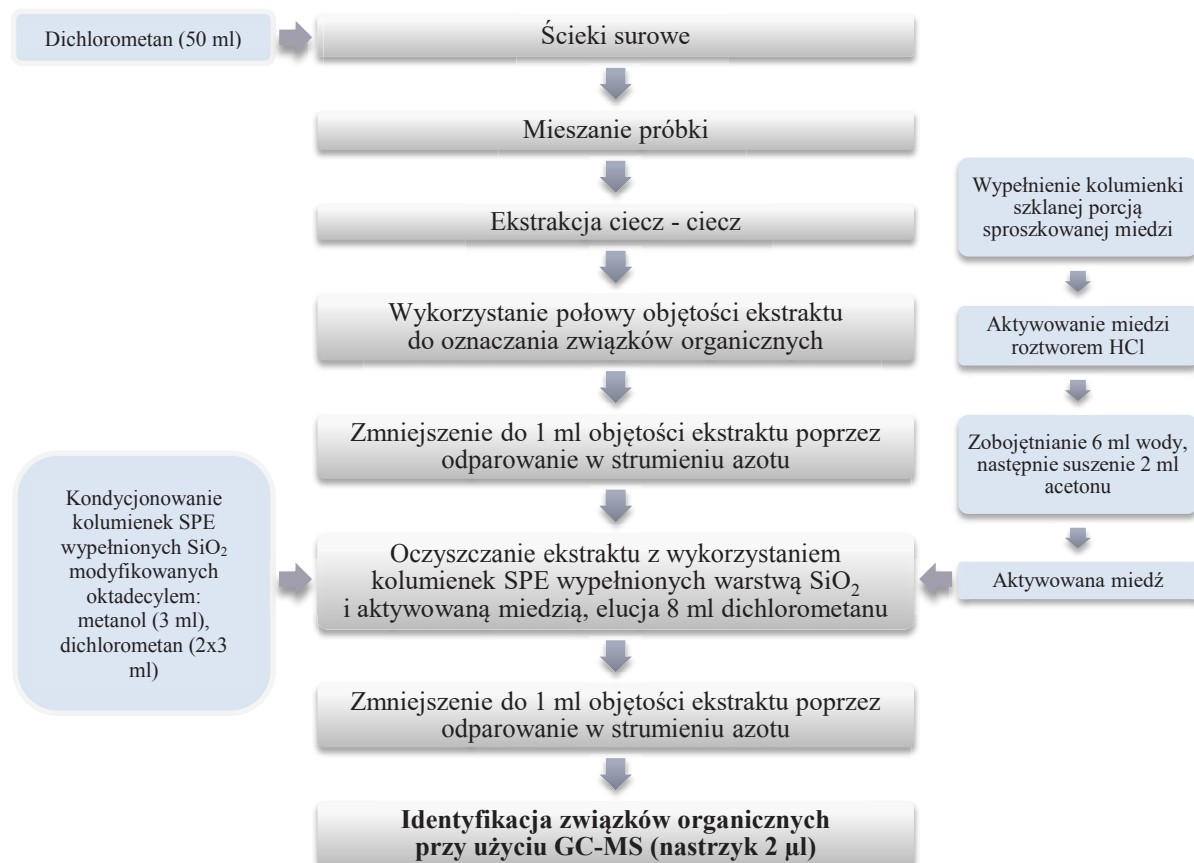
Rodzaj próbki	Masa /objętość próbki	WWA _d [ng]	¹³ C ₁₂ PCB [ng]	WWA _{mix} [ng]	PCB _{st} [ng]
ścieki surowe,	500 ml				
ścieki oczyszczone,	500 ml	335	65	-	-
woda morska	500 ml				
osad denny	1 g	100	85	-	-
roztwór wzorcowy	0,6 ml	80	160	130	80

* Parametry walidacyjne (m. in LOD i LOQ) dla przyjętej metody oznaczania próbek zostały uprzednio wyznaczone przez zespół Zakładu Toksykologii Środowiska. Granica oznaczalności metody: dla poszczególnych WWA (woda 1,2-6,3 ng/l; osad 4,2-21 ng/g), dla poszczególnych PCB (woda 0,36-1,7 ng/l; osad 0,036-0,17 ng/g)

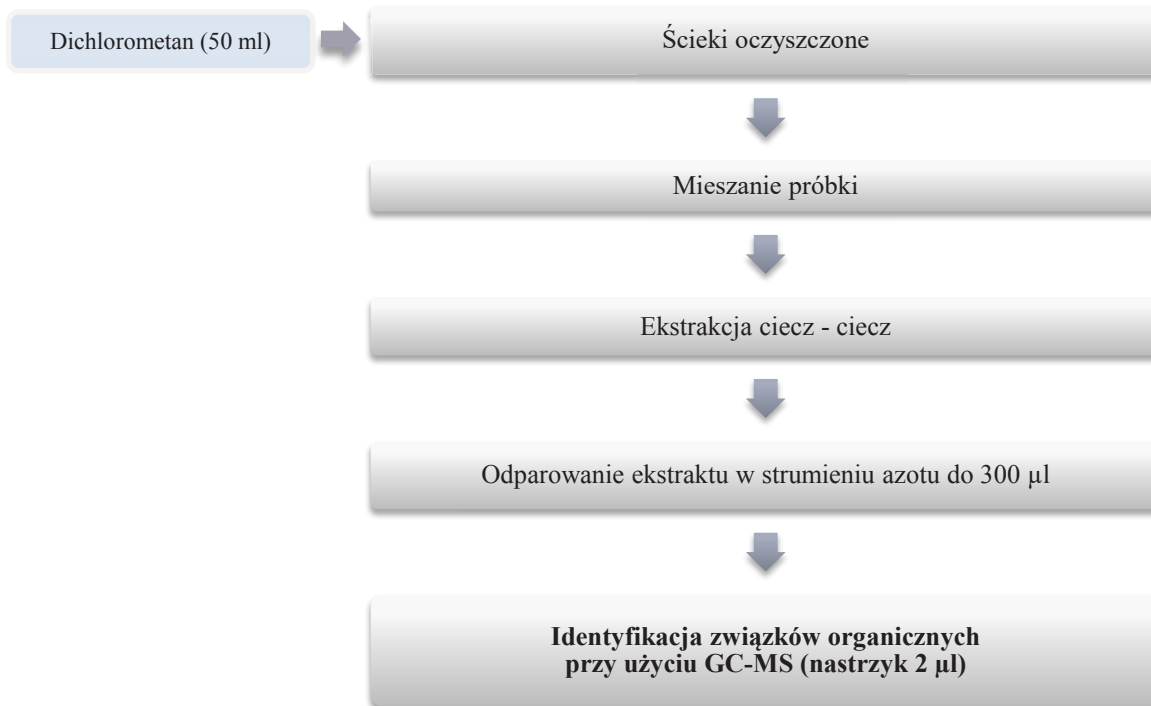
2.2.4. Identyfikacja związków organicznych w ściekach i osadach dennych

2.2.4.1. Procedura identyfikacji związków organicznych w ściekach surowych, oczyszczonych i osadach dennych

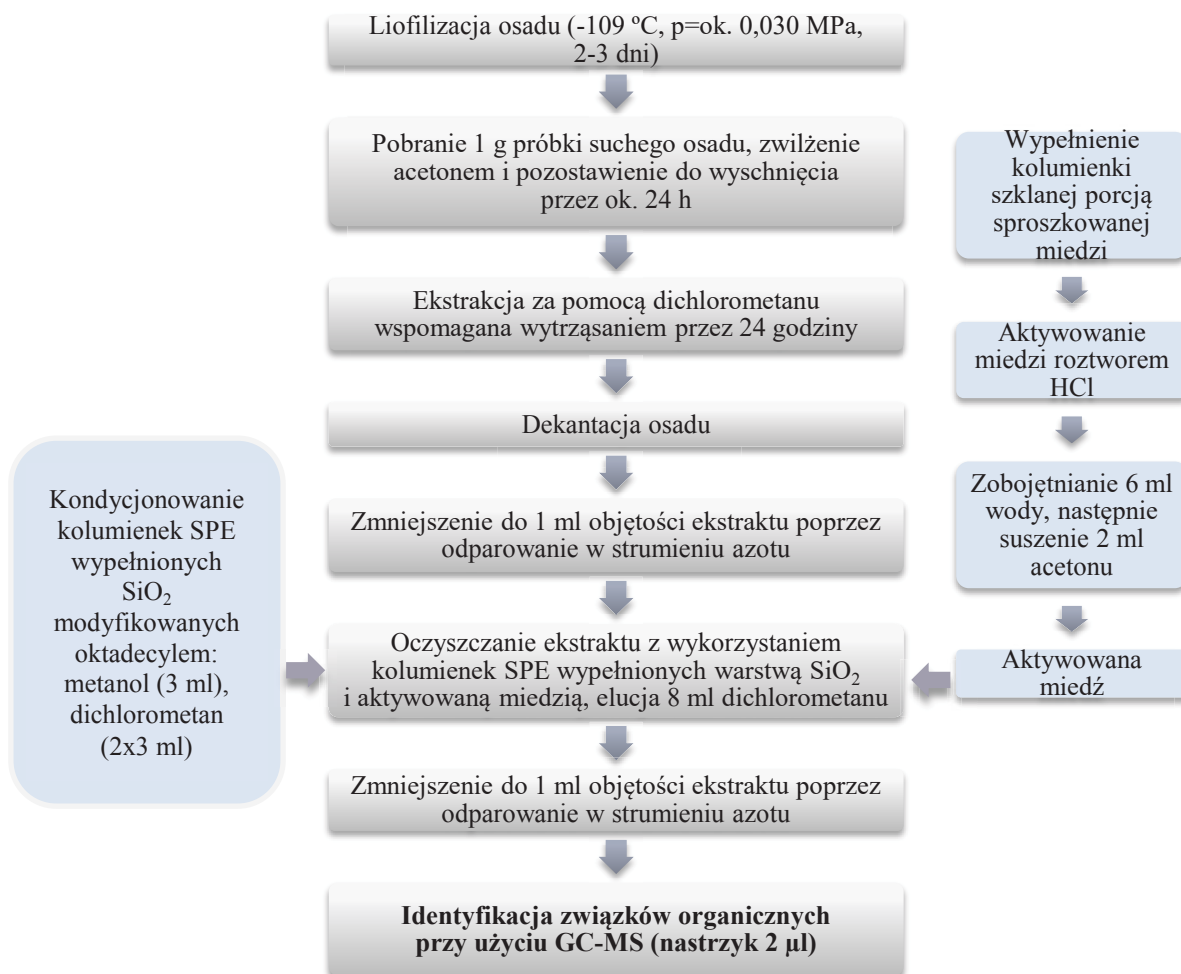
Próbki poddano analizie chromatograficznej z wykorzystaniem techniki GC-MS. Na Rysunkach 11-13 przedstawiono schematy procedur oznaczania związków organicznych w ściekach surowych, ściekach oczyszczonych i w osadach dennych.



Rys. 11. Procedura analityczna identyfikacji związków organicznych w ściekach surowych



Rys. 12. Procedura analityczna identyfikacji związków organicznych w ściekach oczyszczonych



Rys. 13. Procedura analityczna identyfikacji związków organicznych w osadach dennych

2.2.4.2. Analiza jakościowa organicznych w próbkach ścieków i osadów dennych

Ekstrakty próbek poddano analizie chromatograficznej z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas. Związki organiczne identyfikowano poprzez porównanie ich widm masowych z widmami substancji wzorcowych zawartymi w cyfrowej bibliotece widm przygotowanej przez NIST 11 (ang. *National Institute of Standard and Technology*) oraz czasy retencji odpowiadające poszczególnym związkom. W analizie wyników istotne było również doświadczenie analityczne członków zespołu Zakładu Toksykologii Środowiska GUMed. Oznaczenia ilościowe zostały wykonane w oparciu o powierzchnię pików uzyskanych w trybie SCAN.

2.2.5. Warunki pracy układu GC-MS podczas oznaczania związków z grupy WWA, PCB oraz identyfikacji związków organicznych

Ekstrakty próbek ścieków, wód morskich i osadów dennych poddawano analizie chromatograficznej z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas. Parametry pracy układu GC-MS zestawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Warunki pracy układu GC-MS podczas analizy związków z grupy WWA, PCB oraz identyfikacji związków organicznych

Badana matryca	Ścieki oczyszczone / woda morska	Ścieki surowe / osad denny	Ścieki surowe ścieki oczyszczone / osad denny
Oznaczone związki	WWA, PCB	WWA PCB	Identyfikacja związków organicznych
Chromatograf gazowy	Shimadzu QP2010 Ultra		
Detektor	MS z jonizacją EI w trybie SIM		MS z jonizacją EI w trybie SCAN
System dozowania próbki	Splitless		
Objętość dozowanej próbki [μ l]	2		
Gaz nośny	Hel		
Przepływ gazu nośnego [ml/min]	1,05		1,01
Kolumna	ZB-5MS (30m; 0,25mm; 0,25 μ m; temp. max. 325/350 °C)		połączone dwie ZB-5MS (60m; 0,25mm; 0,25 μ m; temp. max. 325/350 °C)
Program temperaturowy	40 °C do 120 °C (40 °C/min) 120 °C do 280 °C (5 °C/min) 280 °C przez 17 min	40 °C do 120 °C (40 °C/min) 120 °C do 280 °C (5 °C/min) 280 °C przez 5 min	40 °C przez 1 min 40 °C do 290 °C (7 °C/min) 290 °C przez 15 min
Temperatura dozownika [°C]	280		
Temperatura interfejsu [°C]	290		300
Temperatura źródła jonów [°C]	200		200
System integrujący	GC MS Postrun Analysis		
Biblioteka	-		NIST 11
Zakres analizowanych mas [m/z]	-		35-550

2.2.6. Oznaczanie zawartości metali (As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg, Gd) w próbkach osadów dennych

Zliofilizowane próbki osadu poddano oznaczeniu na zawartość arsenu, chromu, cynku, kadmu, miedzi, niklu, ołowiu, rtęci i gadolinu. Oznaczenia metali w próbkach osadów dennych zostały wykonane przez akredytowane laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku. Procedury oznaczania metali zostały przedstawione w Tabeli 10.

Tabela 10. Procedury oznaczania metali w próbkach osadów dennych

Rodzaj badania	Metoda badań
Arsen, chrom, cynk, kadm, miedź, nikiel i ołów	Metoda atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES) na spektrometrze po rozтворzeniu rozdrobnionych próbek osadu roztworem kwasu solnego (1÷4). Procedura PB-10 wydanie 5 z dnia 27.02.2014 r.
Rtęć	Metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej z aglomeracją par rtęci rozтворzonych rozdrobnionych próbek osadu roztworem kwasu solnego (1÷4). Procedura PB-21 wydanie 2 z dnia 14.06.2010 r. Oznaczenie wykonano na analizatorze rtęci.
Gadolin	Oznaczono z zastosowaniem ICP-MS po rozтворzeniu rozdrobnionych próbek osadu roztworem kwasu solnego (1÷4).

2.2.7. Biotesty w ocenie jakości ścieków, wód morskich i osadów dennych

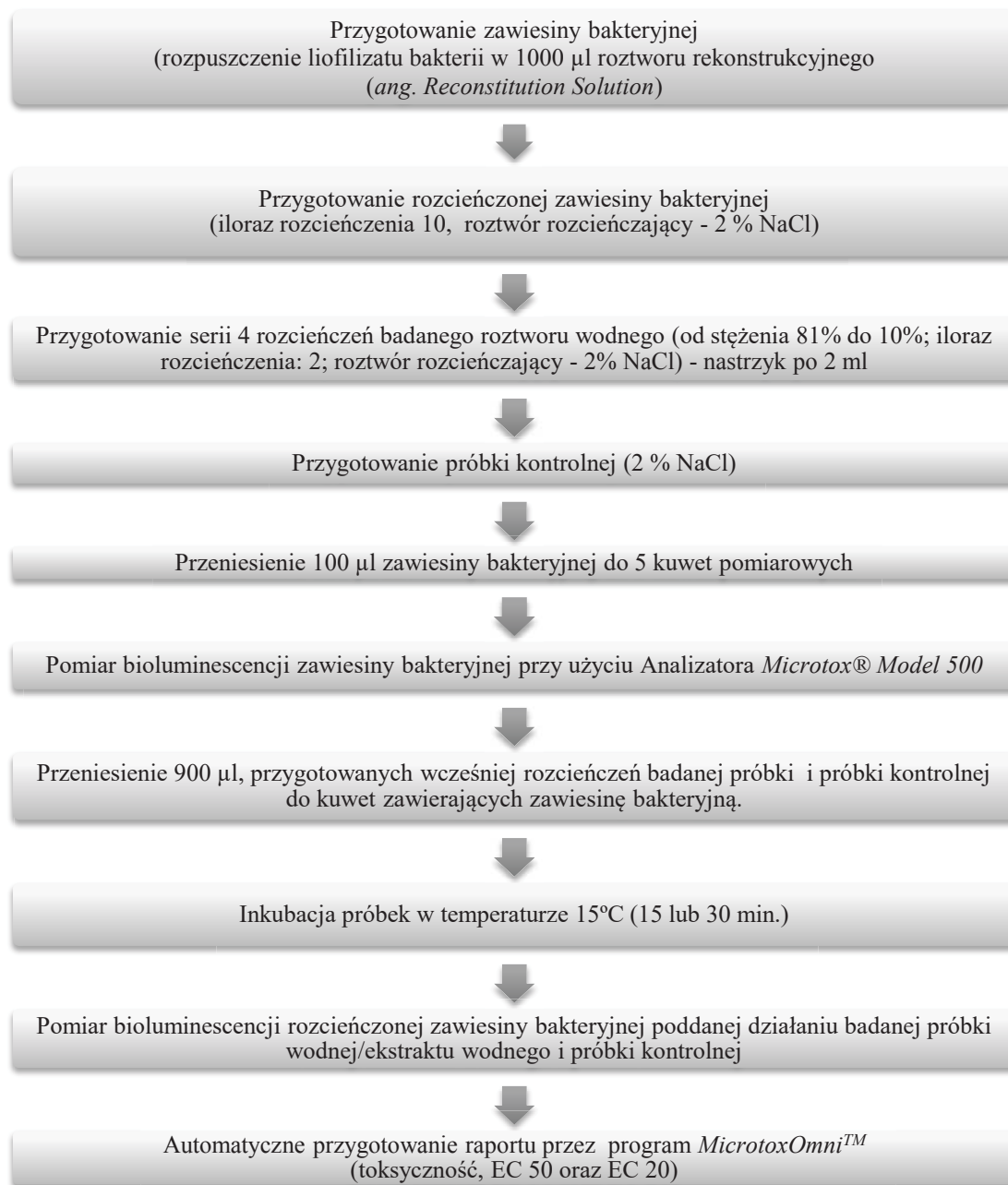
2.2.7.1. Procedura przeprowadzenia badań toksyczności ostrej z wykorzystaniem bioluminescencyjnych bakterii *Vibrio fischeri*

W systemie *Microtox*® wykorzystywane są bioluminescencyjne, gram-ujemne bakterie *Vibrio fischeri*. Poziom bioluminescencji (emisji światła) jest ściśle uzależniony od warunków, w jakich żyje kolonia. W warunkach normalnych komórki bakterii wykorzystują 10% energii pochodzącej z metabolizmu na świecenie, a w obecności wysoce szkodliwych dla mikroorganizmów, z uwagi na zaburzenia procesów fizjologicznych ich luminescencja zanika. Im wyższy jest stopień toksyczności, tym mniejsza ilość światła emitowanego przez bakterie [125]. Ta właściwość *Vibrio fischeri* stanowi podstawę testu toksyczności ostrej.

Przed wykonaniem testu podstawowego *Microtox*® należy ustabilizować pH próbek w zakresie 6,0-8,5, zgodnie z wytycznymi metody (norma ISO/DIS 11346-3). W zależności, czy próbka jest zbyt kwasowa, czy zbyt zasadowa, należy ją odpowiednio skorygować za pomocą roztworu NaOH bądź HCl.

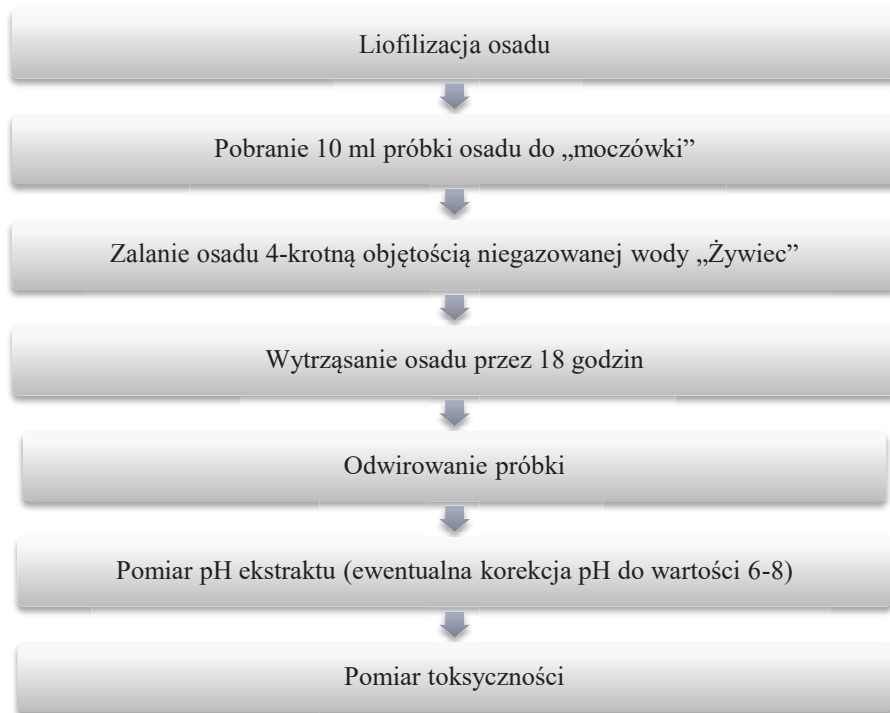
Badania inhibicji bioluminescencji bakterii *Vibrio fischerii* zostały przeprowadzone w oparciu o procedurę „81,9 % Basic Test” w oprogramowaniu *MicrotoxOmni*TM przeznaczonego dla analizatora *Microtox*® Model 500 firmy *Strategic Diagnostics Inc.*, (USA). Oznaczenia próbek potencjalnie toksycznych zostały przeprowadzone bez powtórzeń,

z 1 próbką kontrolną oraz rzędem 4 rozcieńczeń, rozpoczynając od stężenia 81,9%, 40%, 20%, a kończąc na stężeniu 10 %. Program *MicrotoxOmni*TM generuje automatycznie raport z wynikami toksyczności po zakończeniu inkubacji. W celu potwierdzenia jakości bakterii *Vibrio fischeri*, przed wykonaniem danej serii próbek, okresowo przeprowadzano test na roztworze kontrolnym z siedmiowodnym siarczanem cynku ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Zn^{++}). Zgodnie z zaleceniami producenta, EC50 roztworu kontrolnego po 15-minutowej powinno mieścić się w zakresie 0,6 - 2,2 mg/l. Wyniki powtórzeń testu kontrolnego były zgodne z powyższymi wytycznymi. Procedura przeprowadzenia badań toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu *Microtox*[®] została przedstawiona schematycznie na Rysunku 14.



Rys. 14. Schemat procedury testu toksyczności ostrej próbek wodnych z wykorzystaniem bakterii *Vibrio fischeri*

Ponieważ system Microtox® służy do badania próbek wodnych, próbki osadów należało odpowiednio przygotować do oznaczeń. Na Rysunku 15 przedstawiono kolejne etapy procedury przygotowania próbek ekstraktów wodnych z osadów dennych do pomiarów toksyczności ostrej z wykorzystaniem bakterii *Vibrio fischeri*.



Rys.15. Schemat przygotowania próbek ekstraktów z osadów dennych do pomiarów toksyczności ostrej wobec bakterii *Vibrio fischeri*

2.2.7.2. Procedura oznaczania toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu skorupiaka *Daphnia magna*



Rys. 16. Wygląd skorupiaka *Daphnia magna* w powiększeniu 40x (fot. W. Ratajczyk)

W bioteście *Daphtoxkit FTM magna* wykorzystano dorosłe osobniki skorupiaka *Daphnia magna* (Rysunek 16) rozwinięte z jaj zimowych *ephippium*. Na trzy dni przed rozpoczęciem testu, jaja przetrwalne organizmów testowych wylewano na mikrositko i przepłukiwano wodą, w celu usunięcia medium, w którym były przechowywane. Następnie *ephippia* umieszczano na płytkach Petriego i zalewano napowietrzoną wodą niegazowaną „Żywiec”. Jaja inkubowano przez 72 godziny w temperaturze 20-22°C, przy stałym oświetleniu ok. 6000 luksów. Na 2 godziny przed upływem czasu inkubacji, wylęgnięte organizmy testowe karmiono proszkiem z alg morskich – Spiruliną. Następnie przenoszono je za pomocą mikropipety do wielokomorowych płytek testowych wypełnionych badanymi próbkami. Płytki przykryte paskiem Parafilmu,

umieszczano w temperaturze 20°C w ciemności i inkubowano przez 48 godzin. Po upływie odpowiednio 24 i 48 godzin zliczano martwe/nieruchome skorupiaki i obliczano stopień śmiertelności/unieruchomienia (w %). Test uważany jest za wiarygodny, gdy śmiertelność organizmów testowych w dołkach kontrolnych nie jest większa niż 10 %. W celu sprawdzenia czułości skorupiaków *Daphnia magna*, okresowo wykonywano test referencyjny roztworu kontrolnego z dwuchromianem potasu (K_2CrO_7). Na Rysunku 18, przedstawiono schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej, badanych próbek z zastosowaniem skorupiaków *Daphnia magna* w teście *Daphtoxkit FTM magna*.

2.2.7.3. Procedura oznaczania toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu skorupiaka *Thamnocephalus platyurus*

W teście *Thamnotoxkit FTM* wykorzystano skorupiaka *Thamnocephalus platyurus*. 1 ml napowietrzonej wody niegazowanej „Żywiec” wlewano do fiołki z cystami. Po 30 minutach mieszania nawodnionych cyst, przenoszono je na płytki Petriego wypełnioną napowietrzoną wodą niegazowaną „Żywiec”. Jaja inkubowano przez 22 godziny w temperaturze 25°C, przy stałym oświetleniu ok. 3000 - 4000 luksów. Wylęgnięte organizmy (Rysunek 17) przenoszono mikropipetą do wielokomorowych płytek testowych wypełnionych badanymi próbkami. Płytki testowe przykryte paskiem Parafilmu inkubowano w temperaturze 25°C w ciemności. Po upływie 24 godzin zliczano martwe/nieruchome skorupiaki i obliczano stopień śmiertelności/unieruchomienia (w %). Test uważany jest za wiarygodny, gdy śmiertelność organizmów testowych w dołkach kontrolnych nie jest większa niż 10 %.

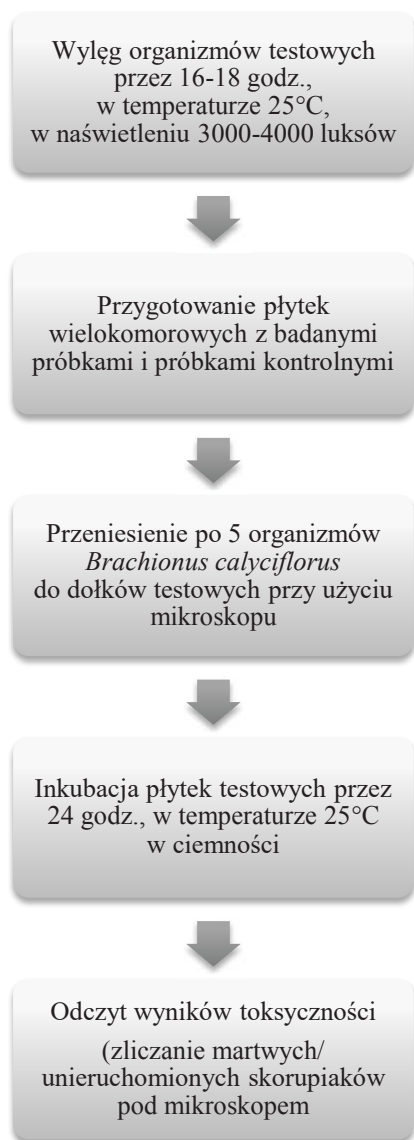


Rys. 17. Wygląd skorupiaka *Thamnocephalus platyurus* w powiększeniu 40x (fot. W. Ratajczyk)

W celu sprawdzenia czułości skorupiaków *Thamnocephalus platyurus*, okresowo wykonywano test referencyjny roztworu kontrolnego z dwuchromianem potasu (K_2CrO_7). Na Rysunku 18, przedstawiono schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej, badanych próbek z zastosowaniem skorupiaków *Thamnocephalus platyurus* w teście *Thamnotoxkit FTM*.



Rys. 18. Schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej z wykorzystaniem skorupiaków *Daphnia magna* (po lewej) oraz *Thamnocephalus platyurus* (po prawej)



Rys. 19. Schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej z wykorzystaniem skorupiaków *Brachionus calyciflorus*

2.2.7.4. Procedura oznaczania toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu skorupiaką *Brachionus calyciflorus*

W bioteście *Rotokit FTM* wykorzystano słodkowodne wrotki - *Brachionus calyciflorus* (*Rotifera*). Wrotki przenoszono z fiolki na płytki Petriego wypełnioną napowietrzoną wodą niegazowaną „Żywiec”. Cysty inkubowano przez 16-18 godzin w temperaturze 25°C, przy stałym oświetleniu ok. 3000 - 4000 luksów. Używając mikroskopu, wylęgnięte organizmy przenoszono mikropipetą do wielokomorowych płytek testowych wypełnionych badanymi próbkami. Płytki przykryte paskiem Parafilmu, umieszczano w temperaturze 25°C w ciemności i inkubowano przez 24 godziny. Po upływie 24 godzin zliczano martwe/nieruchome skorupiakie z użyciem mikroskopu i obliczano stopień śmiertelności/unieruchomienia (w %). Test uważany jest za wiarygodny, gdy śmiertelność organizmów testowych w dołkach kontrolnych nie jest większa niż 10 %. W celu sprawdzenia czułości skorupiaków *Brachionus calyciflorus*, wykonano test referencyjny roztworu kontrolnego

z dwuchromianem potasu (K_2CrO_7). Na Rysunku 19, przedstawiono schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej, badanych próbek z zastosowaniem skorupiaków *Brachionus calyciflorus* w teście *Rotokit FTM*.

2.2.7.5. Procedura oznaczania toksyczności ostrej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu roślin jednoliściennych (*Sorghum saccharatum*) i dwuliściennych (*Sinapis alba*)

W bioteście *Phytotoxkit FTM* wykorzystano nasiona roślin jednoliściennych *Sorghum saccharatum* (sorgo) i dwuliściennych *Sinapis alba* (gorczyca). Zasada wykonywania biotestu opiera się na pomiarze długości kiełkujących korzeni narażonych na działanie badanej próbki, w odniesieniu do długości korzeni próby kontrolnej. Biotest *Phytotoxkit FTM* został wykonany zgodnie ze standardową procedurą testu oraz w wersji zmodyfikowanej.

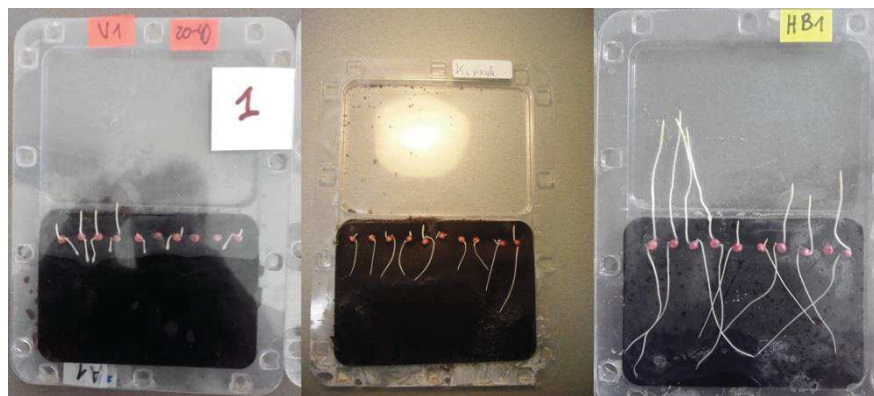
Procedura standardowa testu – badania próbek osadów dennych:

Płytki testowe wypełniono 90 ml zliofilizowanego osadu. W zależności od pojemności sorpcyjnej badanego osadu dozowano na płytkę 30-50 ml napowietrzonej wody niegazowanej „Żywiec”. Na tak przygotowanym podłożu umieszczono papierowy filtr, na którym ułożono równomiernie 10 nasion rośliny testowej. Równolegle do każdej serii pomiarowej przygotowywano płytki kontrolne dla osadu referencyjnego dostarczanego przez producenta wraz z biotestem, na które dozowano rozcieńczony standardowy roztwór NaCl, o zasoleniu 6,5‰.

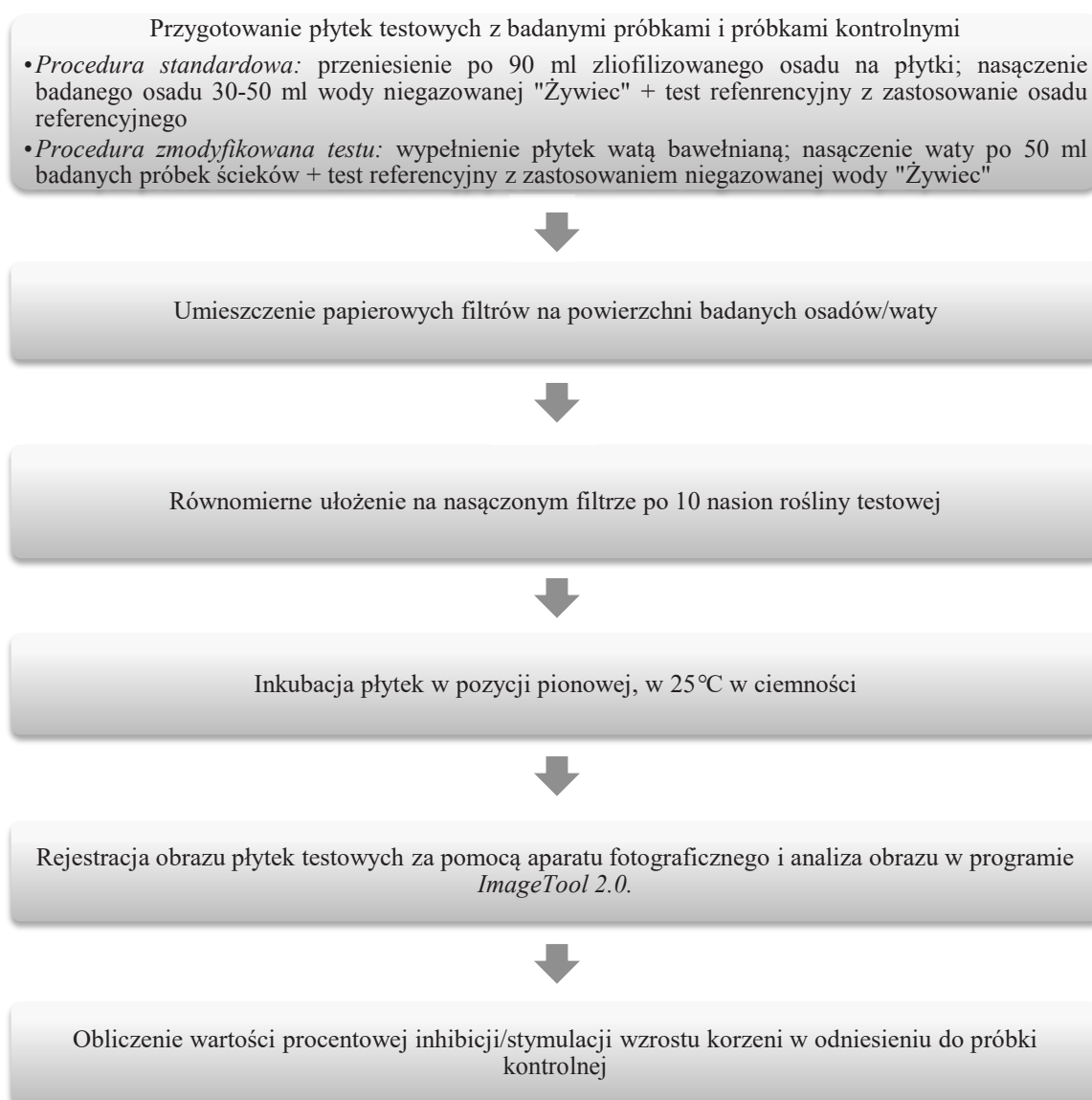
Procedura zmodyfikowana testu – badania próbek ścieków surowych i oczyszczonych:

Płytki testowe wypełniono watą bawełnianą. Następnie dozowano na płytkę 50 ml badanej próbki ścieków. Na tak przygotowanym podłożu umieszczono papierowy filtr, na którym ułożono równomiernie 10 nasion rośliny testowej. Równolegle do każdej serii pomiarowej przygotowywano płytki kontrolne, które wypełniono watą bawełnianą i dozowano 50 ml wody niegazowanej „Żywiec”.

Po szczelnym zamknięciu płytek testowych inkubowano je pionowo w temperaturze 25°C w ciemności. Po upływie 3 dni dokonywano rejestracji obrazu płytek testowych za pomocą aparatu fotograficznego (Rysunek 20). Do analizy obrazu zastosowano program *ImageTool 2.0*. Uzyskane wyniki stanowią podstawę do obliczeń wartości procentowej inhibicji/stymulacji wzrostu korzeni w odniesieniu do próbki kontrolnej. Na Rysunku 21, przedstawiono schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej, badanych próbek z zastosowaniem roślin *Sorghum saccharatum* i *Sinapis alba* w teście *Phytotoxkit FTM*.



Rys. 20. Nasiona rośliny *Sorghum saccharatum* po 3-dniowej inkubacji: po lewej - inhibicja wzrostu korzeni pod wpływem badanego czynnika, w środku – próbka kontrolna, po prawej – stymulacja wzrostu korzeni pod wpływem badanego medium



Rys. 21. Schemat procedury pomiaru toksyczności ostrej z wykorzystaniem roślin *Sorghum saccharatum* i *Sinapis alba*

2.2.7.6. Procedura oznaczania toksyczności chronicznej z wykorzystaniem testu opartego na zastosowaniu skorupiaka *Heterocypris incongruens*

W bioteście *Ostracodtoxit FTM chronic* wykorzystano skorupiaka *Heterocypris incongruens* (małżoraczek). Biotesty zostały wykonane zgodnie ze standardową procedurą testu oraz w wersji zmodyfikowanej.

Zgodnie z procedurą cysty małżoraczków umieszczano na płytkach Petriego i zalewano napowietrzoną wodą niegazowaną „Żywiec”. Jaja inkubowano przez 52 godziny w temperaturze 25°C, przy stałym oświetleniu ok. 3000-4000 luksów. Po 48 godzinach od rozpoczęcia inkubacji cyst, wstępnie karmiono młode organizmy proszkiem z alg morskich – Spiruliną. Po tym etapie odławiano na szkiełko mikroskopowe 10 organizmów testowych i przy użyciu mikroskopu mierzono ich długość [μm]. Po 52 godzinach inkubacji organizmy były gotowe do rozpoczęcia biotestu.

W celu uniknięcia przekłamań wyników spowodowanych głodem organizmów, podczas 6-dniowej inkubacji małżoraczków w bioteście chronicznym *Ostracodtoxit FTM chronic*, należy dodatkowo do każdego dołka testowego wprowadzić zawiesinę glonów z gatunku *Scenedesmus spec.* W celu przygotowania pokarmu z glonów należało z fiołki ze złożami glonów wylać medium przechowujące i dodać 7 ml roztworu uwalniającego (ang. *Matrix Dissolving Medium*). Rozpuszczono zawiesinę poprzez wytrząsanie, wirowano dwukrotnie przez 10 minut przy 3000 obrotów na minutę. Po wylaniu roztworu nad glonami, dodawano 25 ml wody niegazowanej „Żywiec” i wytrząsano, w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny glonów.

Procedura standardowa testu – badania próbek osadów dennych:

Do płytek wielodołkowych dodawano po 1000 μl badanego osadu, 2000 μl wody niegazowanej „Żywiec” i 2000 μl przygotowanej zgodnie z procedurą zawiesiny glonów z gatunku *Scenedesmus spec.* Równoległe do każdej serii pomiarowej przygotowywano płytkę kontrolną (3-6 powtórzeń) dla osadu referencyjnego dostarczanego przez producenta wraz z biotestem, na które dozowano rozcieńczony standardowy roztwór NaCl, o zasoleniu 6,5‰.

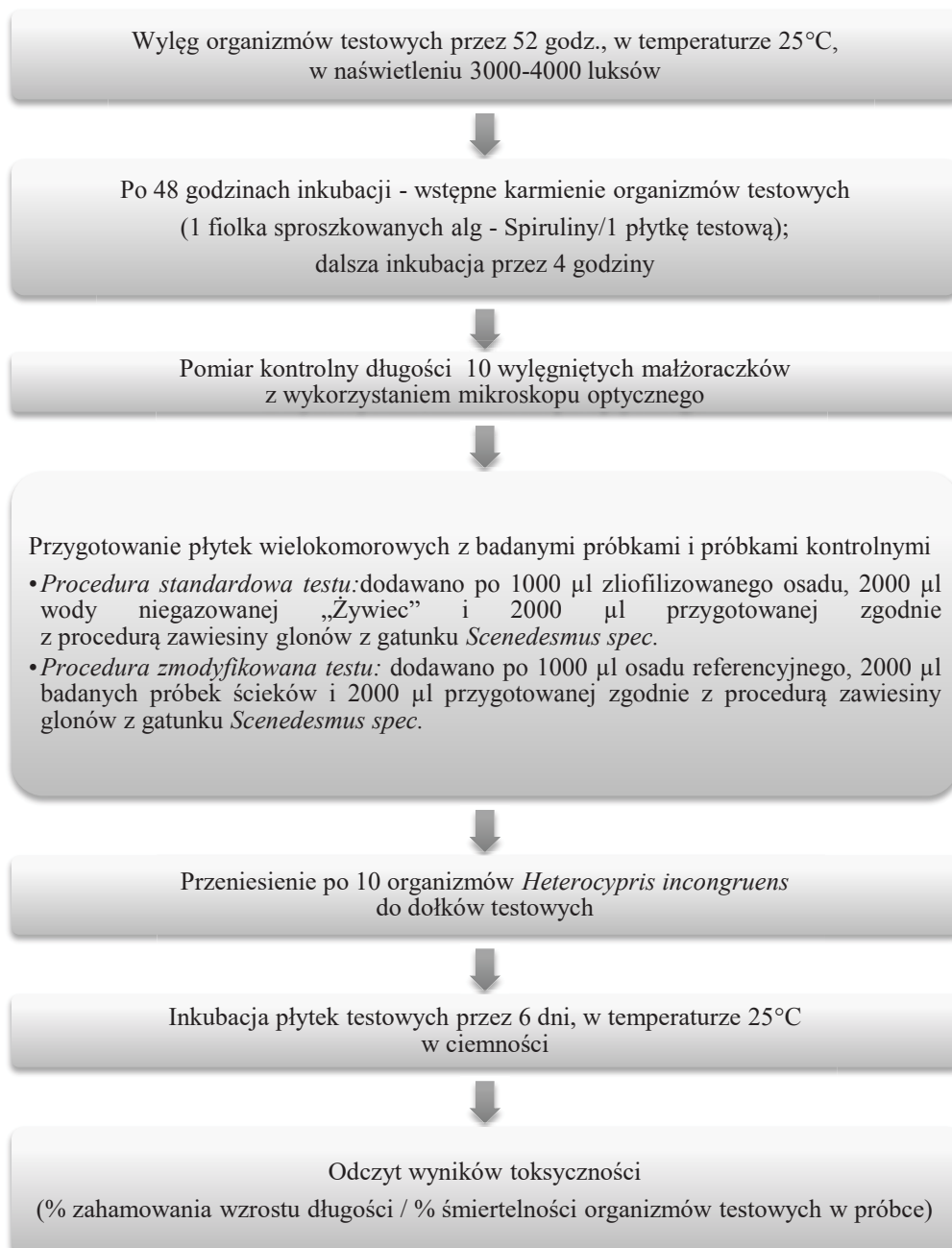
Procedura zmodyfikowana testu – badania próbek ścieków surowych i oczyszczonych:

Do wszystkich płytek wielodołkowych dodawano po 1000 μl osadu referencyjnego, 2000 μl badanych próbek ścieków i 2000 μl przygotowanej zgodnie z procedurą zawiesiny glonów z gatunku *Scenedesmus spec.* Równoległe do każdej serii pomiarowej przygotowywano płytkę kontrolną (3-6 powtórzeń) dla osadu referencyjnego dostarczanego przez producenta wraz z biotestem, na którą dozowano wodę niegazowaną „Żywiec”.

Następnie do tak przygotowanych płytek testowych przenoszono za pomocą szklanej mikropipety po 10 małżoraczków. Płytki przykryte paskiem Parafilmu, umieszczano w temperaturze 25°C w ciemności i inkubowano przez 6 dni. Po 6-dniowej ekspozycji organizmów testowych na badane próbki, wyławiano je i pod mikroskopem mierzono ich długość (Rysunek 22). Długości żywych skorupiaków *Heterocypris incongruens* odnoszone były do wartości uzyskanych 6 dni wcześniej dla tych organizmów, po 48-godzinnej inkubacji. Na tej podstawie obliczano procent zahamowania wzrostu długości organizmów oraz w przypadku martwych małżoraczków obliczano procent śmiertelności organizmów testowych w próbce. Test uważany jest za wiarygodny, gdy śmiertelność organizmów testowych w dołkach kontrolnych nie jest większa niż 20 %. Średnia długość małżoraczków w próbce kontrolnej powinna być większa o wartość 1,5 w stosunku do średniej długości organizmów testowych po 48 godzinach inkubacji. W celu sprawdzenia czułości skorupiaków *Heterocypris incongruens*, okresowo wykonywano test kontrolny osadu referencyjnego z siarczanem miedzi ($\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Na Rysunku 23, przedstawiono schemat procedury pomiaru toksyczności chronicznej badanych próbek, z zastosowaniem skorupiaków *Heterocypris incongruens* w teście *Ostracodtoxit FTM chronic*.



Rys. 22. Wygląd skorupiaką *Heterocypris incongruens* w powiększeniu 40x (po lewej) i 100x (po prawej) (fot. W. Ratajczyk)



Rys. 23. Schemat procedury pomiaru toksyczności chronicznej z wykorzystaniem skorupiaków *Heterocypris incongruens*

2.2.7.7. Procedura oznaczania aktywności hormonalnej z wykorzystaniem testu XenoScreen YES/YAS opartego na drożdżach *Saccharomyces cerevisiae*

XenoScreen YES/YAS® zastosowano do oznaczania substancji aktywnych hormonalnie. W teście zostały wykorzystane zmodyfikowane genetycznie drożdże *Saccharomyces cerevisiae*, w których główny chromosom komórek drożdży stabilnie zintegrowano z ludzkimi receptorami estrogenowymi (hER α) oraz androgenowymi (hAR). Zarówno estrogeny i androgeny, jak również substancje o działaniu zbliżonym do tych hormonów mogą tworzyć związki kompleksowe z receptorami zmodyfikowanych drożdży. *Saccharomyces cerevisiae* wystawione na działanie substancji wykazujących potencjał endokryny wytwarzają β -galaktozydazę, która utlenia żółty barwnik CPRG (czerwień chlorofenolu- β -D-galaktopiranozyd) w produkt o zabarwieniu czerwonym. Natężenie barwy CPRG związane jest bezpośrednio z intensywnością działania hormonalnego badanej substancji. Na podstawie testu XenoScreen YES/YAS® możliwe jest określenie potencjału próbki – agonistyczne i antagonistyczne właściwości estrogenne i androgenne, natomiast nie jest możliwe określenie ilości oraz stężenia substancji odpowiedzialnych za ten efekt. Produkty reakcji oznaczono ilościowo za pomocą spektrofotometru.

Drożdże *Saccharomyces cerevisiae* namnażano z bibuł filtracyjnych zawierających hER α (do oznaczania YES) i hAR (do oznaczania YAS) na podłożu wzrostowym składającym się z: podłoża podstawowego, roztworu witamin, roztworu kwasu L-aspartowego, L-treoniny oraz siarczanu miedzi(II) w butelkach T25 z filtrem wentylacyjnym (Rysunek 24). Następnie butelki z roztworem inkubowano na wytrząsarce orbitalnej SI500 firmy *Stuart* przez 48 godzin w temperaturze 31°C, do czasu wyraźnego zmętnienia. Przy użyciu mikroskopu i spektrofotometru oceniono hodowlę drożdży zgodnie z zaleceniami producenta.

Następnie zmodyfikowane genetycznie *Saccharomyces cerevisiae* zostały narażone na seryjne rozcieńczenia badanych próbek i kontrole pozytywne:

- E2 (17 β -estradiol – kontrola agonisty YES)
- DHT (5 α -dihydrotestosteron – kontrola agonisty YAS)
- HT (4-hydroksytamoksyfen – kontrola antagonisty YES)
- FL (flutamid – kontrola antagonisty YAS)

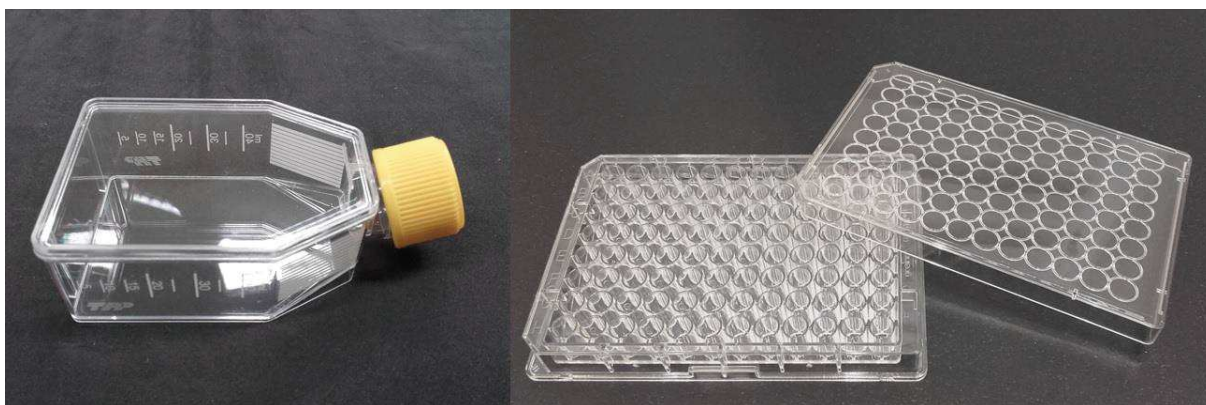
w obecności roztworu substratu CPRG.

Wprowadzenie E2 i DHT w tym samym stężeniu ma na celu potwierdzenie (reakcja barwna), bądź wykluczenie (brak reakcji barwnej) antagonistycznej aktywności estrogennej i androgennej. Substancje HT i FL o właściwościach antagonistycznych, działają

przeciwstawnie z E2 i DHT obecnymi na płytkach, wiążąc się z receptorami hER α i hAR bez wywoływania barwnej ekspresji β -galaktozydazy. Przygotowane płytki testowe (Rysunek 24) przykrywano membraną uszczelniającą przepuszczalną dla gazów i inkubowano przez 48 godzin w temperaturze 31 °C na wytrząsarce eliptycznej przy 100 obrotach na minutę.

Odczyt dokonano przez pomiar wzrostu drożdży oraz nasycenia utlenionego barwnika przy długości fali światła 570 i 690 nm. Następnie, na podstawie wyników uzyskanych z zastosowaniem spektrofotometru, za pomocą arkusza kalkulacyjnego firmy Xenometrix YES/YAS dokonano oceny agonistycznych i antagonistycznych właściwości estrogennych i androgennych badanych próbek. W teście jednocześnie oceniono efekt cytostatyczny badanych substancji poprzez badanie gęstości optycznej komórek drożdży w każdym dołku przy długości fali 690 nm.

Zgodnie z procedurą, za pomocą XenoScreen YES/YAS[®] oznaczono potencjał endokryny 3 próbek ścieków oczyszczonych, na 8 poziomach rozcieńczeń. Każde oznaczenie powtórzono 2-krotnie, w dwóch seriach badań. Na Rysunku 25, przedstawiono schemat procedury oznaczania agonistycznych i antagonistycznych właściwości estrogennych i androgennych, z zastosowaniem drożdży *Saccharomyces cerevisiae* w teście XenoScreen YES/YAS[®].



Rys. 24. Butelka T25 wykorzystana do namnażania drożdży *Saccharomyces cerevisiae* (po lewej), płytka 96-dolkowa użyta w teście XenoScreen YES/YAS[®] (fot. W. Ratajczyk)

Przygotowanie hodowli drożdży:

- Przygotowanie podłoża wzrostowego: podłoża podstawowego, roztworu witamin, roztworu kwasu L-aspartowego, L-treoniny oraz siarczynu miedzi(II) w butelkach T25 z filtrem wentylacyjnym
 - Wprowadzenie podłoża wzrostowego i bibuły filtracyjnych YES i YAS do butelek T25
- Inkubacja hodowli drożdży 48 godz., w temperaturze 31°C, na wyrzășarce orbitalnej (100 rpm)



- Określenie wartości OD₆₀₀ dla hodowli drożdży po 48 godz.: OD₆₀₀ ≥ 0,2

Przygotowanie kontroli i próbek:

- Przygotowanie kontroli w 100μl DMSO: agonistycznych E2 i DHT oraz antagonistycznych HT i FL
- Przeniesienie na płytki 96-dołkowe dla agonistów podłoża wzrostowego z roztworem substratu CPRG
- Przeniesienie na płytki 96-dołkowe dla antagonistów podłoża wzrostowego z roztworem substratu CPRG + roztwory podstawowe E2 i DHT

**Przygotowanie płytki do rozcieńczeń:**

Schemat rozcieńczeń na 96-dołkowej mikroplątce znajduje się na Rysunku 26.

- Dodano 50 μl DMSO do dołków w rzędach A1 do G4 i A6 do G10
- Dodano 73 μl E2, HT, DHT, i FL do odpowiednich dołków H1-H4
- Dodano 73 μl roztworów badanych próbek do dołków od H6 do H10.
- Rozcieńczeń dokonano, przenosząc 23 μl kontroli z rzędów od H1-H4 do G1-G4, kontynuując do B1-B4
- Rozcieńczeń badanych próbek dokonano, przenosząc z rzędów od H6-H10 do G1-G4, kontynuując do rzędu A1-A4

**Przygotowanie płytek do badań :**

Schemat rozmieszczenia próbek na 96-dołkowej mikroplątce znajduje się na Rysunkach 27-30.

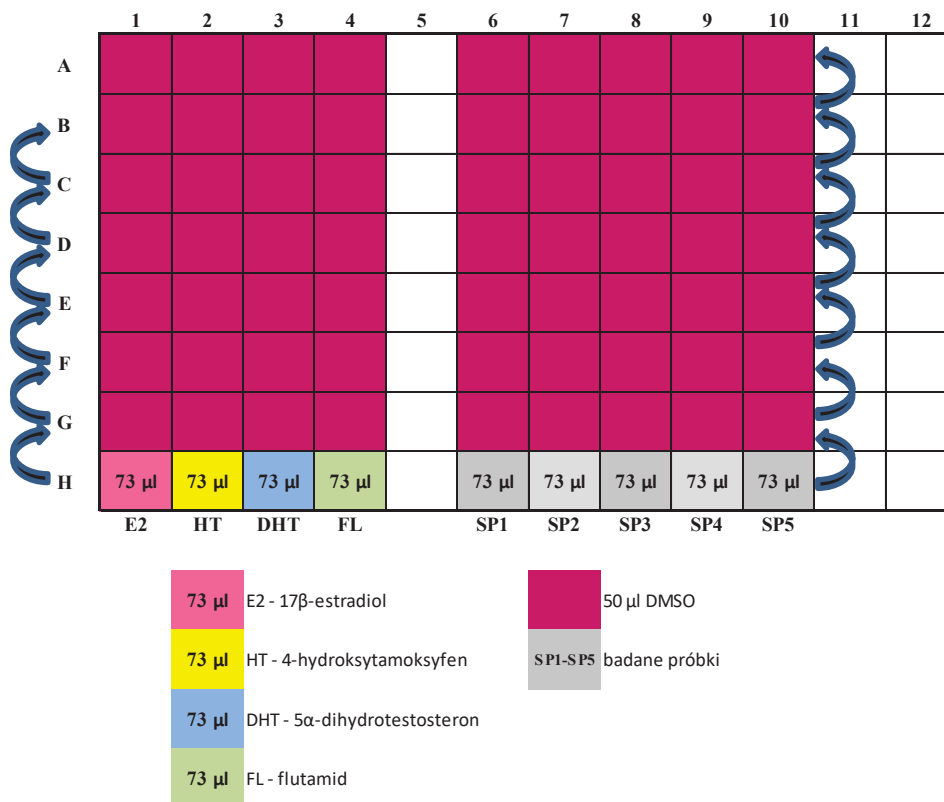
- Przeniesienie kontroli i próbek na cztery płytki w 2 powtórzeniach
- Próbki ścieków oczyszczonych badano w kolumnach 9-10 i 11-12**
- Na podstawie OD₆₀₀ dodano odpowiednią ilość drożdży YES i YAS do 20 ml dwóch podłoży wzrostowych
 - Dodano po 100 μl do wszystkich dołków w odpowiednich płytkach
- Inkubacja płytek przez 48 godzin w temperaturze 31°C na wyrzășarce orbitalnej (100 rpm)



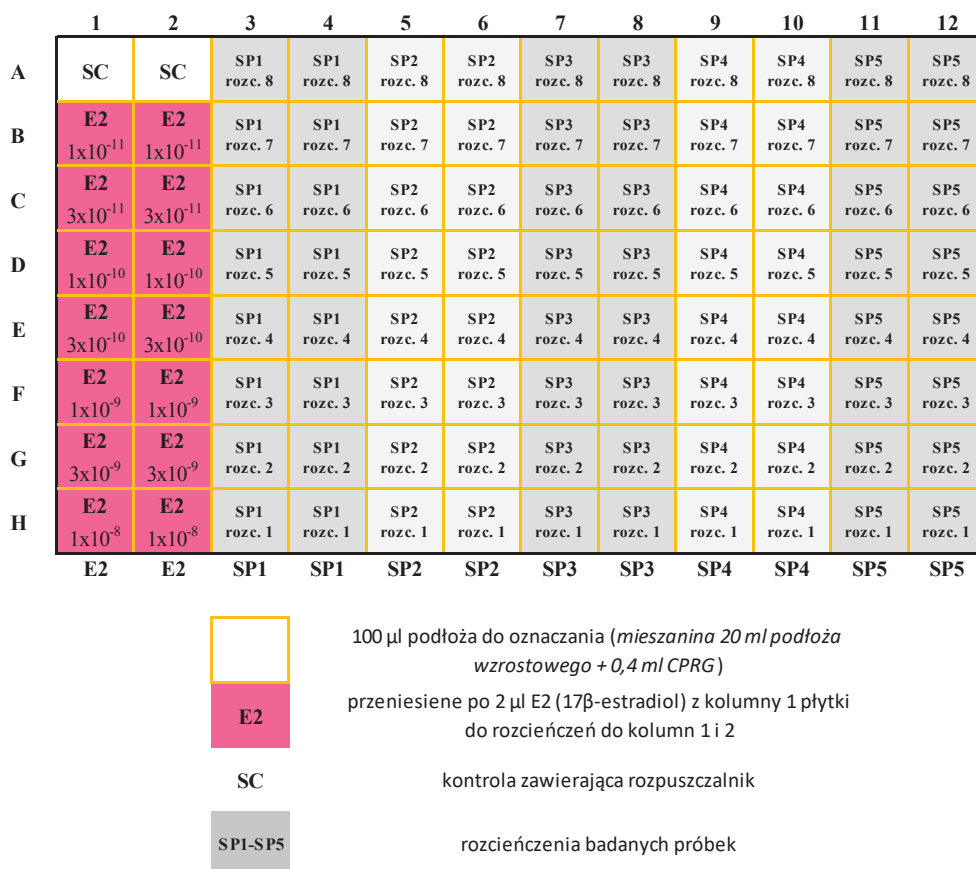
**Odczyt płytek przy λ = 690 nm pod kątem wzrostu
i przy λ = 570 nm pod kątem ekspresji β-galaktozydazy**

Analiza wyników za pomocą arkusza kalkulacyjnego firmy Xenometrix YES/YAS

Rys. 25. Schemat procedury oznaczania agonistycznych i antagonistycznych właściwości estrogennych i androgennych, z zastosowaniem drożdży *Saccharomyces cerevisiae* w teście XenoScreen YES/YAS®



Rys. 26. Schemat rozcieńczeń na 96-dółkowej mikroplacie



Rys. 27. Schemat płytki 96-dółkowej do oznaczania właściwości agonistycznych YES

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	E2-9	E2-9	E2-9 + SP1 rozc. 8	E2-9 + SP1 rozc. 8	E2-9 + SP2 rozc. 8	E2-9 + SP2 rozc. 8	E2-9 + SP3 rozc. 8	E2-9 + SP3 rozc. 8	E2-9 + SP4 rozc. 8	E2-9 + SP4 rozc. 8	E2-9 + SP5 rozc. 8	E2-9 + SP5 rozc. 8
B	E2-9 + HT 1x10 ⁻⁸	E2-9 + HT 1x10 ⁻⁸	E2-9 + SP1 rozc. 7	E2-9 + SP1 rozc. 7	E2-9 + SP2 rozc. 7	E2-9 + SP2 rozc. 7	E2-9 + SP3 rozc. 7	E2-9 + SP3 rozc. 7	E2-9 + SP4 rozc. 7	E2-9 + SP4 rozc. 7	E2-9 + SP5 rozc. 7	E2-9 + SP5 rozc. 7
C	E2-9 + HT 3x10 ⁻⁹	E2-9 + HT 3x10 ⁻⁹	E2-9 + SP1 rozc. 6	E2-9 + SP1 rozc. 6	E2-9 + SP2 rozc. 6	E2-9 + SP2 rozc. 6	E2-9 + SP3 rozc. 6	E2-9 + SP3 rozc. 6	E2-9 + SP4 rozc. 6	E2-9 + SP4 rozc. 6	E2-9 + SP5 rozc. 6	E2-9 + SP5 rozc. 6
D	E2-9 + HT 1x10 ⁻⁷	E2-9 + HT 1x10 ⁻⁷	E2-9 + SP1 rozc. 5	E2-9 + SP1 rozc. 5	E2-9 + SP2 rozc. 5	E2-9 + SP2 rozc. 5	E2-9 + SP3 rozc. 5	E2-9 + SP3 rozc. 5	E2-9 + SP4 rozc. 5	E2-9 + SP4 rozc. 5	E2-9 + SP5 rozc. 5	E2-9 + SP5 rozc. 5
E	E2-9 + HT 3x10 ⁻⁷	E2-9 + HT 3x10 ⁻⁷	E2-9 + SP1 rozc. 4	E2-9 + SP1 rozc. 4	E2-9 + SP2 rozc. 4	E2-9 + SP2 rozc. 4	E2-9 + SP3 rozc. 4	E2-9 + SP3 rozc. 4	E2-9 + SP4 rozc. 4	E2-9 + SP4 rozc. 4	E2-9 + SP5 rozc. 4	E2-9 + SP5 rozc. 4
F	E2-9 + HT 1x10 ⁻⁶	E2-9 + HT 1x10 ⁻⁶	E2-9 + SP1 rozc. 3	E2-9 + SP1 rozc. 3	E2-9 + SP2 rozc. 3	E2-9 + SP2 rozc. 3	E2-9 + SP3 rozc. 3	E2-9 + SP3 rozc. 3	E2-9 + SP4 rozc. 3	E2-9 + SP4 rozc. 3	E2-9 + SP5 rozc. 3	E2-9 + SP5 rozc. 3
G	E2-9 + HT 3x10 ⁻⁶	E2-9 + HT 3x10 ⁻⁶	E2-9 + SP1 rozc. 2	E2-9 + SP1 rozc. 2	E2-9 + SP2 rozc. 2	E2-9 + SP2 rozc. 2	E2-9 + SP3 rozc. 2	E2-9 + SP3 rozc. 2	E2-9 + SP4 rozc. 2	E2-9 + SP4 rozc. 2	E2-9 + SP5 rozc. 2	E2-9 + SP5 rozc. 2
H	E2-9 + HT 1x10 ⁻⁵	E2-9 + HT 1x10 ⁻⁵	E2-9 + SP1 rozc. 1	E2-9 + SP1 rozc. 1	E2-9 + SP2 rozc. 1	E2-9 + SP2 rozc. 1	E2-9 + SP3 rozc. 1	E2-9 + SP3 rozc. 1	E2-9 + SP4 rozc. 1	E2-9 + SP4 rozc. 1	E2-9 + SP5 rozc. 1	E2-9 + SP5 rozc. 1
	HT	HT	SP1	SP1	SP2	SP2	SP3	SP3	SP4	SP4	SP5	SP5



100 µl podłoża do oznaczania (*mieszanka 10 ml podłoża wzrostowego + 0,2 ml CPRG + 20 µl roztworu podstawowego E2*)
przeniesione po 2 µl HT (4-hydroksytamoksyfen) z 1 kolumny płytki do rozcieńczeń do kolumn 1 i 2

E2-9

1 x 10⁻⁹ M 17β-estradiol

SP1-SP5

rozcieńczenia badanych próbek

Rys. 28 Schemat płytki 96-dolkowej do oznaczania właściwości antagonistycznych YES

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	SC	SC	SP1 rozc. 8	SP1 rozc. 8	SP2 rozc. 8	SP2 rozc. 8	SP3 rozc. 8	SP3 rozc. 8	SP4 rozc. 8	SP4 rozc. 8	SP5 rozc. 8	SP5 rozc. 8
B	DHT 1x10 ⁻⁹	DHT 1x10 ⁻⁹	SP1 rozc. 7	SP1 rozc. 7	SP2 rozc. 7	SP2 rozc. 7	SP3 rozc. 7	SP3 rozc. 7	SP4 rozc. 7	SP4 rozc. 7	SP5 rozc. 7	SP5 rozc. 7
C	DHT 3x10 ⁻⁹	DHT 3x10 ⁻⁹	SP1 rozc. 6	SP1 rozc. 6	SP2 rozc. 6	SP2 rozc. 6	SP3 rozc. 6	SP3 rozc. 6	SP4 rozc. 6	SP4 rozc. 6	SP5 rozc. 6	SP5 rozc. 6
D	DHT 1x10 ⁻⁸	DHT 1x10 ⁻⁸	SP1 rozc. 5	SP1 rozc. 5	SP2 rozc. 5	SP2 rozc. 5	SP3 rozc. 5	SP3 rozc. 5	SP4 rozc. 5	SP4 rozc. 5	SP5 rozc. 5	SP5 rozc. 5
E	DHT 3x10 ⁻⁸	DHT 3x10 ⁻⁸	SP1 rozc. 4	SP1 rozc. 4	SP2 rozc. 4	SP2 rozc. 4	SP3 rozc. 4	SP3 rozc. 4	SP4 rozc. 4	SP4 rozc. 4	SP5 rozc. 4	SP5 rozc. 4
F	DHT 1x10 ⁻⁷	DHT 1x10 ⁻⁷	SP1 rozc. 3	SP1 rozc. 3	SP2 rozc. 3	SP2 rozc. 3	SP3 rozc. 3	SP3 rozc. 3	SP4 rozc. 3	SP4 rozc. 3	SP5 rozc. 3	SP5 rozc. 3
G	DHT 3x10 ⁻⁷	DHT 3x10 ⁻⁷	SP1 rozc. 2	SP1 rozc. 2	SP2 rozc. 2	SP2 rozc. 2	SP3 rozc. 2	SP3 rozc. 2	SP4 rozc. 2	SP4 rozc. 2	SP5 rozc. 2	SP5 rozc. 2
H	DHT 1x10 ⁻⁶	DHT 1x10 ⁻⁶	SP1 rozc. 1	SP1 rozc. 1	SP2 rozc. 1	SP2 rozc. 1	SP3 rozc. 1	SP3 rozc. 1	SP4 rozc. 1	SP4 rozc. 1	SP5 rozc. 1	SP5 rozc. 1
	DHT	DHT	SP1	SP1	SP2	SP2	SP3	SP3	SP4	SP4	SP5	SP5



100 µl podłoża do oznaczania (*mieszanka 20 ml podłoża wzrostowego + 0,4 ml CPRG*)
przeniesione po 2 µl DHT (5α-dihydrotestosteron) z kolumny 3 płytki do rozcieńczeń do kolumn 1 i 2

SC

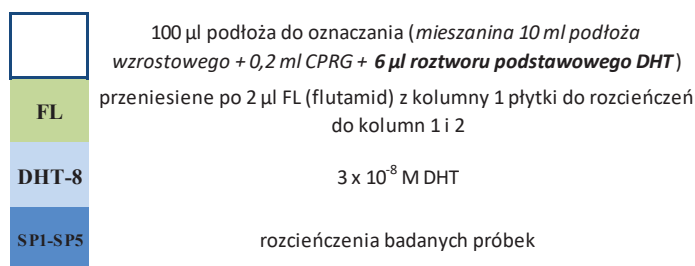
kontrola zawierająca rozpuszczalnik

SP1-SP5

rozcieńczenia badanych próbek

Rys. 29 Schemat płytki 96-dolkowej do oznaczania właściwości agonistycznych YAS

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	DHT-8	DHT-8	DHT-8 + SP1 rozcz. 8	DHT-8 + SP1 rozcz. 8	DHT-8 + SP2 rozcz. 8	DHT-8 + SP2 rozcz. 8	DHT-8 + SP3 rozcz. 8	DHT-8 + SP3 rozcz. 8	DHT-8 + SP4 rozcz. 8	DHT-8 + SP4 rozcz. 8	DHT-8 + SP5 rozcz. 8	DHT-8 + SP5 rozcz. 8
B	DHT-8 + FL 1x10 ⁻⁷	DHT-8 + FL 1x10 ⁻⁷	DHT-8 + SP1 rozcz. 7	DHT-8 + SP1 rozcz. 7	DHT-8 + SP2 rozcz. 7	DHT-8 + SP2 rozcz. 7	DHT-8 + SP3 rozcz. 7	DHT-8 + SP3 rozcz. 7	DHT-8 + SP4 rozcz. 7	DHT-8 + SP4 rozcz. 7	DHT-8 + SP5 rozcz. 7	DHT-8 + SP5 rozcz. 7
C	DHT-8 + FL 3x10 ⁻⁷	DHT-8 + FL 3x10 ⁻⁷	DHT-8 + SP1 rozcz. 6	DHT-8 + SP1 rozcz. 6	DHT-8 + SP2 rozcz. 6	DHT-8 + SP2 rozcz. 6	DHT-8 + SP3 rozcz. 6	DHT-8 + SP3 rozcz. 6	DHT-8 + SP4 rozcz. 6	DHT-8 + SP4 rozcz. 6	DHT-8 + SP5 rozcz. 6	DHT-8 + SP5 rozcz. 6
D	DHT-8 + FL 1x10 ⁻⁶	DHT-8 + FL 1x10 ⁻⁶	DHT-8 + SP1 rozcz. 5	DHT-8 + SP1 rozcz. 5	DHT-8 + SP2 rozcz. 5	DHT-8 + SP2 rozcz. 5	DHT-8 + SP3 rozcz. 5	DHT-8 + SP3 rozcz. 5	DHT-8 + SP4 rozcz. 5	DHT-8 + SP4 rozcz. 5	DHT-8 + SP5 rozcz. 5	DHT-8 + SP5 rozcz. 5
E	DHT-8 + FL 3x10 ⁻⁶	DHT-8 + FL 3x10 ⁻⁶	DHT-8 + SP1 rozcz. 4	DHT-8 + SP1 rozcz. 4	DHT-8 + SP2 rozcz. 4	DHT-8 + SP2 rozcz. 4	DHT-8 + SP3 rozcz. 4	DHT-8 + SP3 rozcz. 4	DHT-8 + SP4 rozcz. 4	DHT-8 + SP4 rozcz. 4	DHT-8 + SP5 rozcz. 4	DHT-8 + SP5 rozcz. 4
F	DHT-8 + FL 1x10 ⁻⁵	DHT-8 + FL 1x10 ⁻⁵	DHT-8 + SP1 rozcz. 3	DHT-8 + SP1 rozcz. 3	DHT-8 + SP2 rozcz. 3	DHT-8 + SP2 rozcz. 3	DHT-8 + SP3 rozcz. 3	DHT-8 + SP3 rozcz. 3	DHT-8 + SP4 rozcz. 3	DHT-8 + SP4 rozcz. 3	DHT-8 + SP5 rozcz. 3	DHT-8 + SP5 rozcz. 3
G	DHT-8 + FL 3x10 ⁻⁵	DHT-8 + FL 3x10 ⁻⁵	DHT-8 + SP1 rozcz. 2	DHT-8 + SP1 rozcz. 2	DHT-8 + SP2 rozcz. 2	DHT-8 + SP2 rozcz. 2	DHT-8 + SP3 rozcz. 2	DHT-8 + SP3 rozcz. 2	DHT-8 + SP4 rozcz. 2	DHT-8 + SP4 rozcz. 2	DHT-8 + SP5 rozcz. 2	DHT-8 + SP5 rozcz. 2
H	DHT-8 + FL 1x10 ⁻⁴	DHT-8 + FL 1x10 ⁻⁴	DHT-8 + SP1 rozcz. 1	DHT-8 + SP1 rozcz. 1	DHT-8 + SP2 rozcz. 1	DHT-8 + SP2 rozcz. 1	DHT-8 + SP3 rozcz. 1	DHT-8 + SP3 rozcz. 1	DHT-8 + SP4 rozcz. 1	DHT-8 + SP4 rozcz. 1	DHT-8 + SP5 rozcz. 1	DHT-8 + SP5 rozcz. 1
	FL	FL	SP1	SP1	SP2	SP2	SP3	SP3	SP4	SP4	SP5	SP5



Rys. 30. Schemat płytki 96-dółkowej do oznaczania właściwości antagonistycznych YES

2.2.7.8. Formuły matematyczne wykorzystane w biotestach

W biotestach z zastosowaniem skorupiaków *Daphnia magna*, *Thamnocephalus platyurus*, *Brachionus calyciflorus* i *Heterocypris incongruens* określenie procentu śmiertelności zostało obliczone na podstawie całkowitej liczby organizmów, które przeżyły w badanych próbkach i kontroli (standardowo wykonywano 3 powtórzenia). Do wykonania obliczeń wykorzystano wzór:

$$T = \left[\frac{N_0 - N_1}{N_0} \right] \cdot 100\% \quad /1/$$

gdzie:

T – % efektu toksyczności (% uśmierconych/unieruchomionych organizmów),

N_0 – całkowita liczba organizmów wprowadzonych na początku testu,

N_1 – całkowita liczba żywych organizmów po inkubacji w środowisku badanej próbki.

W bioteście chronicznym z zastosowaniem skorupiak *Heterocypris incongruens*, oprócz określenia procentu śmiertelności, obliczono także procent zahamowania wzrostu

na podstawie długości [μm] wszystkich organizmów testowych, które przeżyły w badanych próbkach i kontroli (standardowo wykonywano 3 powtórzenia). Do wykonania obliczeń wykorzystano wzór:

$$L_X = \left[\frac{L_k - L_{pr.}}{L_k} \right] \cdot 100\% \quad /2/$$

gdzie:

L_X – % zahamowania/stymulacji wzrostu skorupiaków,

L_k – średnia długość małżoraczków w próbkach kontrolnych [μm],

$L_{pr.}$ – średnia długość małżoraczków po inkubacji w środowisku badanej próbki [μm].

Gdy uzyskana wartość $L_X > 0$, próbka wykazuje działanie hamujące wzrost skorupiaków *Heterocypris incongruens*. Gdy uzyskana wartość T jest ujemna, badana próbka działa stymulująco na wzrost małżoraczków.

W bioteście z zastosowaniem roślin *Sorghum saccharatum* i *Sinapis alba* określenie procentu inhibicji bądź stymulacji wzrostu korzeni zostało obliczone na podstawie długości korzeni [mm] w badanych próbkach i kontroli (standardowo wykonywano 3 powtórzenia). Do wykonania obliczeń wykorzystano wzór:

$$T = \left[\frac{L_k - L_{pr.}}{L_k} \right] \cdot 100\% \quad /3/$$

gdzie:

T – % efektu toksyczności (% zahamowania bądź stymulacji długości korzeni),

L_k – średnia długość korzeni w próbkach kontrolnych [mm],

$L_{pr.}$ – średnia długość korzeni po inkubacji w środowisku badanej próbki [mm].

Gdy uzyskana wartość $T > 0$, próbka wykazuje działanie hamujące wzrost korzeni *Sorghum saccharatum* i *Sinapis alba*. Gdy uzyskana wartość T jest ujemna, badana próbka działa stymulująco na wzrost korzeni.

W teście potencjału endokrynnego XenoScreen YES/YAS® z zastosowaniem drożdży *Saccharomyces cerevisiae*, wartości poziomu inhibicji dla właściwości anty-estrogenowych/androgenowych zostały wyznaczone w oparciu o współczynnik wzrostu (G) i współczynnik indukcji (I_R) zgodnie z równaniami:

$$G = \frac{A_{Pr.690}}{A_{K.690}} \quad /4/$$

gdzie:

G – współczynnik wzrostu drożdży,

$A_{Pr. 690}$ – absorbancja badanej próbki przy 690 nm,

$A_{K. 690}$ – absorbancja kontroli rozpuszczalnika przy 690 nm;

$$I_R = \frac{1}{G} \times \frac{A_{Pr. 570}}{A_{K. 570}} \quad /5/$$

gdzie:

I_R – współczynnik indukcji

$A_{Pr. 570}$ – absorbancja netto badanej próbki przy 570 - 690 nm,

$A_{K. 570}$ – absorbancja netto kontroli rozpuszczalnika przy 690 nm.

2.2.8. Badania mikrobiologiczne osadów dennych

Badania mikrobiologiczne próbek osadów pobranych wokół kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej zostały przeprowadzone we współpracy z dr n. med. Małgorzatą Michalską z Zakładu Immunobiologii i Mikrobiologii Środowiska Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego.

W celu oznaczenia liczby wybranych bakterii i grzybów nitkowatych w osadach dennych, 10 g osadu wprowadzono do 90 ml buforu o pH-7,2 (płyn Ringera) i wytrząsano na wytrząsarce przez 15 minut. Uzyskany roztwór (rozcieńczenie 1:10 badanej próbki) posłużył do dalszych badań.

2.2.8.1. Oznaczanie liczby enterokoków jelitowych w 1 g suchego osadu

Stwierdzenie obecności enterokoków jelitowych w badanych próbkach osadów, zwłaszcza *E. faecalis*, *E. faecium*, *E. durans* powszechnie występujących w jelicie grubym człowieka, świadczy o kontakcie osadów z zanieczyszczeniami kałowymi. Oznaczenie liczby enterokoków jelitowych w osadzie wykonano metodą filtracji z zastosowaniem filtrów membranowych. Filtry układano na podłożu Chromocult Enterococci Agar, umożliwiającym różnicowanie enterokoków jelitowych pochodzenia ludzkiego i zwierzęcego.

Po 24-godzinnym okresie inkubacji w temp. 37°C liczono charakterystyczne kolonie. Wzrost enterokoków jelitowych na pożywce jest stymulowany przez wybrane peptony, fosforany i żółć wołową. Mieszanina chromogenna zawarta w podłożu jest metabolizowana przez enzymy obecne w komórkach bakterii do barwnych substratów.

Enterokoki jelitowe pochodzenia zwierzęcego (*Aerococcus viridans*, *Streptococcus equi*) w kontakcie z substratami chromogennymi wybarwiają się na kolor niebiesko-fioletowy, a enterokoki jelitowe pochodzenia ludzkiego – na kolor czerwony.

2.2.8.2. Oznaczanie liczby bakterii grupy coli i *Escherichia coli* w 1g osadu

Bakterie grupy coli (ang. *coliforms*), należące do rodziny *Enterobacteriaceae*, charakteryzuje duża różnorodność pod względem rodzaju i gatunku. Różnicowanie bakterii tej grupy opiera się na identyfikacji wspólnych cech biochemicznych. Zgodnie z amerykańskimi wytycznymi (APHA Method 9221: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) do bakterii grupy coli zalicza się: wszystkie bakterie względnie beztlenowe, gram-ujemne, nie tworzące zarodników, pałeczkowate, które fermentują laktozę z wytworzeniem gazu i kwasu w czasie 48 godzinnej inkubacji w temperaturze 35°C. Jeden ml zawiesiny osadu (w rozcieńczeniu 1:10) posiewano na podłoże Chromocult coliform Agar. Po 24-godzinnym okresie inkubacji w temp. 37°C liczono charakterystyczne kolonie czerwono-różowe (bakterie grupy coli) i ciemnoniebieskie (bakterie *E. coli*).

2.2.8.3. Oznaczanie liczby bakterii beztlenowych przetrwalnikujących redukujących siarczyny (*Clostridium* sp.) w 1g suchego osadu

Badania prowadzono metodą probówkową na podłożu DRCM (Differentia Reinforced Clostridial Broth) z zachowaniem warunków beztlenowych podczas 24 godzinnej inkubacji w temperaturze 36,5°C.

W obecności bakterii rodzaju *Clostridium* (*C. bifermentans*, *C. perfringens*, *C. sporogenes*) następuje redukcja siarczynów do siarczków i wytworzenia siarczków żelaza, które powodują pojawienie się czarnego osadu w podłożu. Wynik oznaczenia przedstawiano jako najbardziej prawdopodobną liczbę (NPL) beztlenowych bakterii przetrwalnikujących redukujących siarczyny (*Clostridium* sp.).

2.2.8.4. Badanie lekooporności bakterii *Escherichia coli*

Odporność bakterii *E. coli* na antybiotyki określono metodą dyfuzyjno – krążkową z zastosowaniem krążków nasyconych antybiotykiem. Bakterie *E. coli*, wyizolowane z osadów pobierano jałowo i umieszczano w fizjologicznym roztworze NaCl (0,85%) celem uzyskania zawiesiny o mętności równej 0,5 w skali McFarlanda, co odpowiada liczbie $1,5 \times 10^8$ bakterii w 1 cm^3 . Następnie $0,1 \text{ cm}^3$ otrzymanej zawiesiny bakterii wysiewano murawą na podłoże Mullera – Hinton (MHA), na powierzchni podłoża układano bibułowe krążki nasycone antybiotykami. Krążki (o średnicy 6 mm) zostały wyprodukowane przez EMAPOL Sp. z o.o.

Hodowle w pierwszym etapie pozostawano na 1 godzinę w temperaturze pokojowej, aby umożliwić dyfuzję antybiotyku z krążków do podłoża, a następnie inkubowano

w temperaturze 36°C przez 24 godziny. Po czasie inkubacji mierzono średnicę (w milimetrach) obszaru, w którym wzrost bakterii został zahamowany przez działanie antybiotyków. Oporność badanych bakterii na antybiotyki była określana na podstawie instrukcji opracowanych przez producenta krążków. W badaniach zastosowano następujące antybiotyki: chloramfenikol 30 (C30 – 30,5 mcg/krążek), cefepim 30 (FEP 30 – 30,2 mcg/krążek), gentamycyna 10 (CN 10 – 10,3 mcg/krążek), imipenem 10 (IMP 10 – 10,1 mcg/krążek), cefazolina 30 (CZ 30 – 30,6 mcg/krążek). Antybiotyki do badań antybiotykooporności bakterii *E.coli* wybrano w oparciu o zalecenia zawarte w Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing, January 2012 (Clinical and Laboratory Standards Institute, USA).

2.2.8.5. Badanie obecność pałeczek *Salmonella* sp. w 100 g suchego osadu

Do 100 g osadu dodawano selektywnie namnażające podłoże z kwaśnym selenianem sodu (SF) do objętości 250 ml. Zawiesinę inkubowano w temp. 37 °C przez 24 godziny. Następnie zawiesinę z podłoża SF przesiewano eż na podłoże selektywne Salmonella-Shigella (SS). Typowanie gatunków wykonywano w oparciu o testy biochemiczne API E 20 Biomerieux i serologiczne (surowice diagnostyczne), umożliwiające identyfikację pałeczek *Salmonella* do gatunku i podgatunku.

2.2.8.6. Oznaczanie liczby grzybów nitkowatych (pleśnie i grzyby drożdżoidalne) w 1 g suchego osadu

Jeden ml zawiesiny osadu (w rozcieńczeniu 1:10) posiewano na podłoże Sabourauda. Inkubację prowadzono w temperaturze 25°C przez 7 do 14 dni, po czym liczono kolonie mikroorganizmów zakładając, że każda kolonia powstała z pojedynczych strzępek lub zarodników grzybów nitkowatych.

2.2.8.7. Obserwacje mikroskopowe grzybów pleśniowych i komórek drożdży

Identyfikację grzybów pleśniowych prowadzono na podstawie cech morfologicznych kolonii (barwa kolonii, ułożenie strzępek, budowa zarodników). Obserwacje prowadzono z zastosowaniem mikroskopu Eclipse E200 Nikon, w powiększeniu 100x i 400x. Dokumentację fotograficzną wykonano za pomocą aparatu fotograficznego Nikon D80.

2.3. CHARAKTERYSTYKA OBSZARU BADAWCZEGO

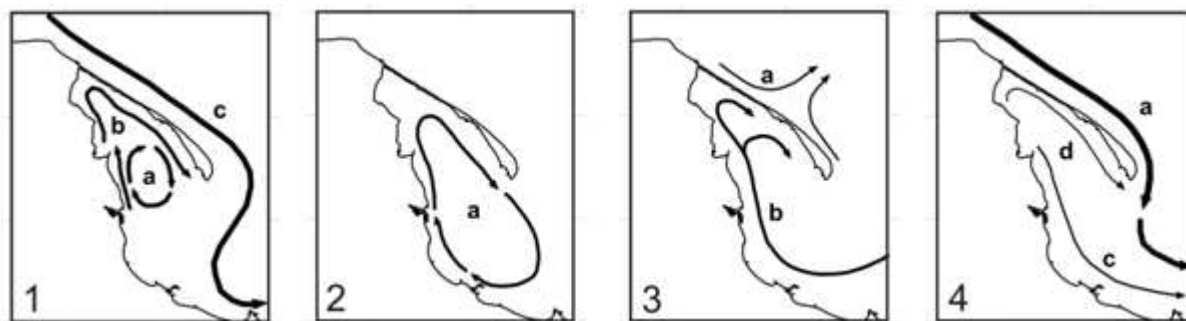
2.3.1. Zatoka Gdańska jako szczególnie wrażliwy ekosystem

Zatoka Gdańska położona jest w południowej części Morza Bałtyckiego. Północną granicą akwenu jest umowna linia rozciągająca się pomiędzy przylądkiem Rozewie i przylądkiem Taran na Półwyspie Sambijskim [126]. Powierzchnia wyznaczonego w ten sposób obszaru wynosi 4940 km², objętość 291 km³, a maksymalna głębokość 118 m [127]. Zachodnią część Zatoki Gdańskiej stanowi Zatoka Pucka, której umowną granicą jest linia łącząca Przylądek Orłowski z Cyplem Helskim. Od północy Zatoka Pucka oddzielona jest od otwartego morza Półwyspem Helskim. Od Cypla Rewskiego do Kuźnicy rozciąga się Rybitwia Mielizna, dzieląca Zatokę Pucką na część zachodnią – Zatokę Pucką Zewnętrzną (śr. głębokość ~ 20,5 m) oraz wschodnią Zatokę Pucką Wewnętrzną (śr. głębokość ~ 3 m). Na Rysunku 31 przedstawiono mapę z zaznaczoną lokalizacją omawianego akwenu.



Rys. 31. Umowne granice akwenu Zatoki Gdańskiej (opracowanie W. Ratajczyk)

Wpływ sił pływowych jest znikomy w morzu, ze względu na płytkie i wąskie Cieśniny Duńskie łączące Bałtyk z Morzem Północnym [128]. Wąski przesmyk wpływa także na wolną wymianę wód w całym morzu. Ze względu na półzamknięty charakter akwenu, dynamika przydennych mas wód ma największy wpływ na warunki dna morskiego w Zatoce Gdańskiej [128]. W tym rejonie, przez większą część roku dominują prądy zachodnie i południowo-zachodnie, które transportują osady denne w kierunkach przedstawionych na Rysunku 32. Zasolenie wody w akwenu Zatoki Gdańskiej wynosi ok. 7,0 PSU [127].



Rys. 32. Charakterystyka dominujących prądów w wodach Zatoki Gdańskiej wg. Staśkiewicza [129],
gdzie:

1 - styczeń, luty, listopad; 2 - kwiecień, maj, czerwiec; 3 - marzec, lipiec, sierpień, wrzesień; 4 -
październik, grudzień

Fracje piasku gruboziarnistego i średnioziarnistego stanowią ok. 90% osadów badanego rejonu. Po stronie wewnętrznej Półwyspu Helskiego występuje piasek drobnoziarnisty, gdzie wartość tej frakcji stanowi do 20% osadów. Frakcja żwirowa występuje głównie między Gdynią a Sopotem oraz w rejonie Nowego Portu. Frakcja aleurytowa (muł) pokrywa około 50% obszaru głębokowodnego Zatoki Gdańskiej. Frakcja pelitowa (ił) występuje po obu stronach ujścia Wisły, stanowiąc ponad 20% osadów w tamtym rejonie. Po obu stronach Półwyspu Helskiego ił nie występuje [126]. Stopień wysortowania (przewaga jednej z frakcji uziarnienia) osadów w rejonie Zatoki Gdańskiej jest zróżnicowany, począwszy od osadów zupełnie niewysortowanych do bardzo dobrze wysortowanych. Całkowitym brakiem wysortowania charakteryzują się muły. Osady dobrze wysortowane położone są w kierunku północno-wschodnim od ujścia Wisły. Wzdłuż linii brzegowej zatoki wysortowanie określa się jako bardzo dobre. Pozostałe rejony klasyfikuje się jako umiarkowane bądź słabo wysortowane osady [126].

Zatoka Gdańska jest istotnym gospodarczo obszarem polskiego wybrzeża Bałtyku. Nad zatoką położone są ważne aglomeracje miejskie – Gdańsk, Sopot i Gdynia oraz szereg miejscowości nadmorskich. W tym rejonie działają największe polskie porty: Gdańsk i Gdynia. Na obszarze aglomeracji trójmiejskiej rozwija się intensywnie przemysł, rolnictwo, hodowla, przetwórstwo i inne dziedziny gospodarki. Prawie cały pas brzegowy zatoki (od Trójmiasta po Hel) jest wykorzystywany rekreacyjnie, szczególnie intensywnie w okresie letnim. W rejonie Zatoki Gdańskiej działa pięć oczyszczalni ścieków. Cztery oczyszczalnie: w Gdańsku, Dębogórz, Jastarni i Helu odprowadzają ścieki do zatoki, natomiast oczyszczalnia w Swarzewie odprowadza ścieki do otwartego morza w rejonie Władysławowa. W sezonie letnim, obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń odczuwają najbardziej małe, lokalne oczyszczalnie położone na Półwyspie Helskim, gdzie ilość ścieków dopływających bywa 6-krotnie wyższa, względem pory zimowej. Ubocznym efektem wysokiego zurbanizowania,

intensywnej działalności gospodarczej i turystycznej w rejonie Zatoki Gdańskiej i Puckiej jest obserwowany od połowy lat sześćdziesiątych wzrost zanieczyszczeń i postępująca eutrofizacja wód [129]. Na stan jakości wód wpływają głównie ścieki odprowadzane z oczyszczalni działających w tym rejonie oraz wody rzeczne, szczególnie wody rzeki Wisły dostarczające ładunek zanieczyszczeń spoza województwa [129,130]. Średni dopływ wód rzeki Wisły do Zatoki Gdańskiej wynosi $1081 \text{ m}^3/\text{s}$ [127].

2.3.2. Charakterystyka poszczególnych oczyszczalni ścieków wytypowanych do badań

W rejonie Zatoki Gdańskiej działa pięć oczyszczalni ścieków. Ścieki z czterech oczyszczalni opisanych w dalszej części tekstu zostały wykorzystane w badaniach. Oczyszczalnia w Swarzewie nie brała udziału w pracach badawczych, ze względu na fakt odprowadzania ścieków oczyszczonych do otwartego morza, na północ od Władysławowa.

2.3.2.1. Oczyszczalnia ścieków „Gdańsk Wschód”

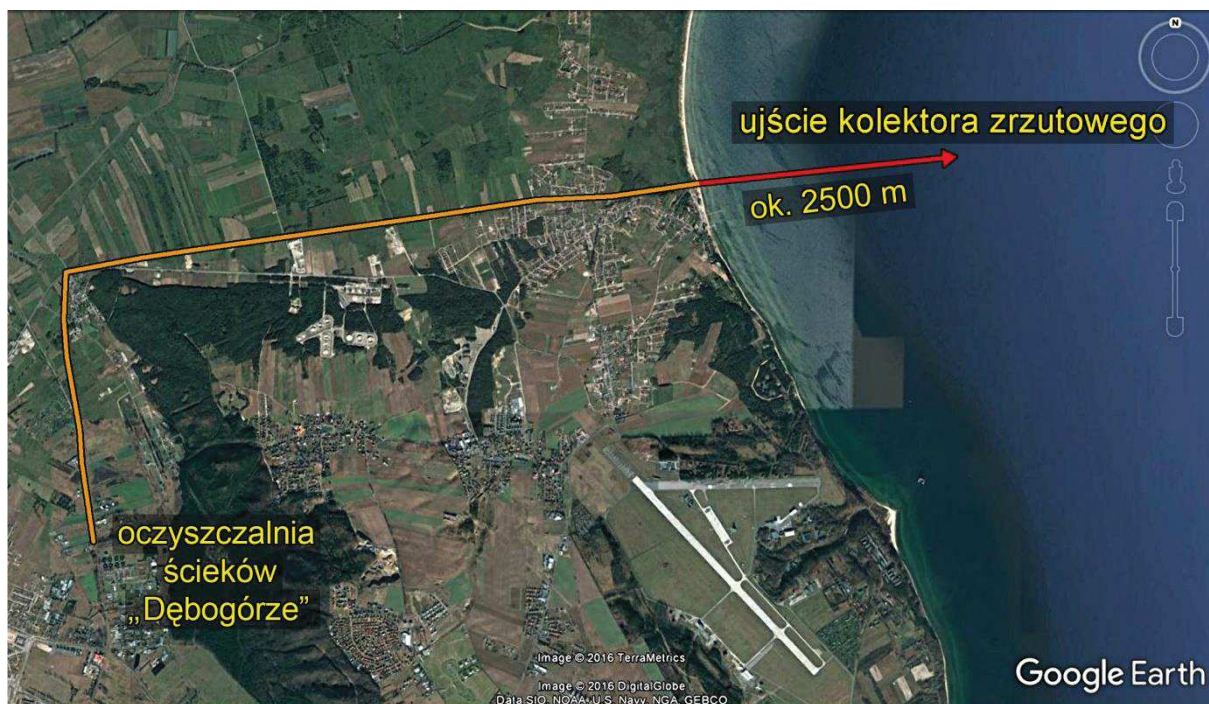
Oczyszczalnia ścieków „Gdańsk-Wschód” powstała w 1976 r. [131]. Jest to największa oczyszczalnia w województwie pomorskim i jedna z większych w Polsce [132]. Po modernizacji w latach 1996 – 1999 oczyszczalnia funkcjonuje jako mechaniczno-biologiczna z chemicznym wspomaganiami usuwania fosforu. Przedsiębiorstwo przyjmuje ścieki z miast Gdańsk i Sopot oraz sąsiednich gmin: Kolbudy, Żukowo oraz miasta i gminy Pruszcz Gdański. Aktualnie oczyszczalnia odprowadza około 35 040 000 tys. m^3 rocznie [133]. Do 2002 roku ścieki oczyszczone odprowadzane były w rejonie przekopu Wisły. Lokalizacja ta była niekorzystna z powodu warunków hydrologicznych panujących na przedpolu Ujścia Wisły. Mieszanka słodkich wód rzecznych i ścieków oczyszczonych unosiła się na powierzchni słonych wód morskich o większej gęstości, utrudniając mieszanie. W 2002 roku wybudowano kolektor wyprowadzający ścieki oczyszczone z Wyspy Sobieszewskiej (część lądowa 7,5 km), w głąb Zatoki Gdańskiej na odległość 2,5 km. Jego zakończenie stanowi komora rozdzielcza, z której wyprowadzone są dwa dyfuzory o długości 218 metrów każdy, umieszczone poziomo nad dnem i prostopadłe względem siebie. Znajdują się one około 3 metry nad dnem, na przybliżonej głębokości 12 metrów w miejscu, gdzie głębokość Zatoki wynosi około 15 metrów. W zlewni oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” mieszka ok. 500 000 mieszkańców.



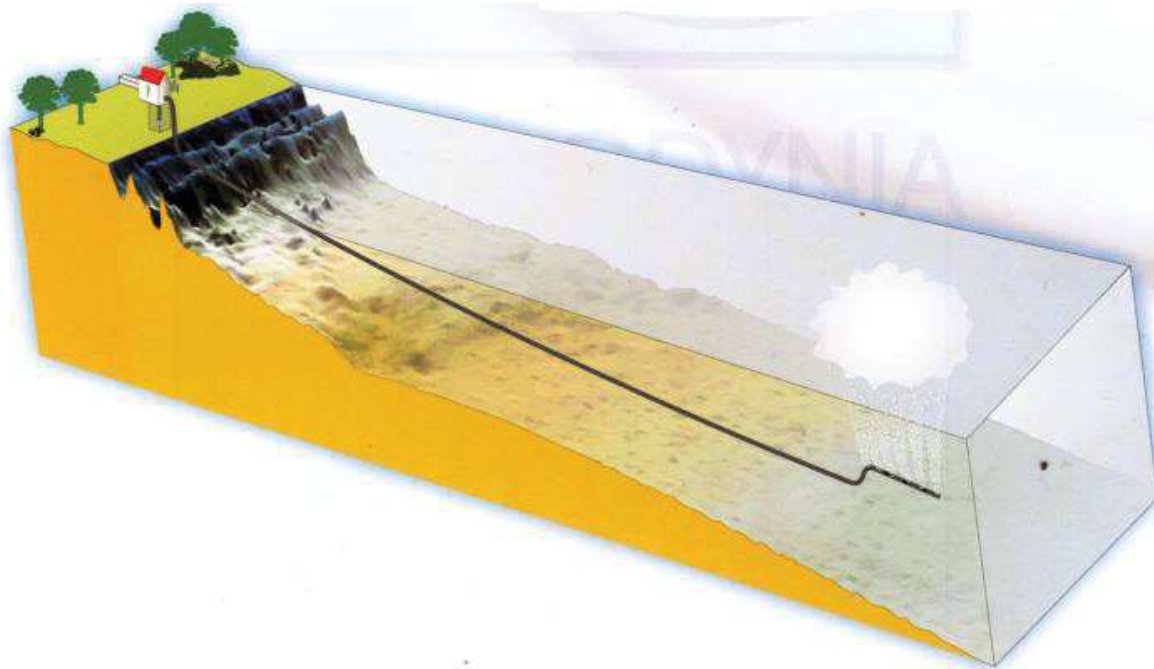
Rys. 33. Lokalizacja kolektora wyprowadzającego ścieki z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” do Zatoki Gdańskiej

2.3.2.1. Oczyszczalnia ścieków „Dębogórze”

Grupowa oczyszczalnia ścieków „Dębogórze” powstała w 1964 roku we wsi Dębogórze-Wybudowanie, w gminie Kosakowo, w odległości 12 km na północny zachód od Gdyni. Jest to druga pod względem wielkości oczyszczalnia w województwie pomorskim [132] i stanowi jeden z najistotniejszych obiektów wpływających na jakość wód Zatoki Gdańskiej. Po modernizacji technologii w 1993 roku oczyszczalnia funkcjonuje jako mechaniczno-biologiczna, a w 1995 roku poszerzono proces o chemiczne wspomaganie usuwania fosforu. Przedsiębiorstwo przyjmuje ścieki z terenu Gdyni, Redy, Rumii, Wejherowa i okolicznych gmin, skupionych w Komunalnym Związku Gmin „Dolina Redy i Chylonki”. W zlewni oczyszczalni „Dębogórze” mieszka ok. 360 000 mieszkańców. Przez ponad 40 lat ścieki oczyszczone odprowadzono do Zatoki Puckiej otwartym kanałem w starym korycie rzeczonym wzdłuż wsi Kazimierz. Po zakończonej w 2009 roku modernizacji, ścieki oczyszczone odprowadzane są do Zatoki Puckiej kolektorem głębokowodnym w miejscowości Mechelinki na odległość 2,5 km od linii brzegowej, na głębokości ok. 8 m. Zastąpienie wylotu brzegowego rurociągiem podwodnym zakończonym specjalnej konstrukcji dyfuzorem zapewnia lepsze mieszanie ścieków oczyszczonych z wodą morską i korzystniejszy ich rozptyw. Obecnie oczyszczalnia odprowadza około 20 077 000 tys. m³ rocznie.



Rys. 34. Lokalizacja kolektora wyprowadzającego ścieki z oczyszczalni „Dębogórze” do Zatoki Gdańskiej



Rys. 35. Schemat poglądowy kolektora głębokowodnego w Mechelinkach wyprowadzającego ścieki z oczyszczalni „Dębogórze” do Zatoki Puckiej [134]

2.3.2.1. Oczyszczalnia ścieków w Jastarni

Oczyszczalnia ścieków w Jastarni położona jest na terenie Nadmorskiego Parku Krajobrazowego na Półwyspie Helskim. Przedsiębiorstwo uruchomiono w 1992 roku i obecnie funkcjonuje jako oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna z chemicznym wspomaganie usuwania fosforu. Przedsiębiorstwo przyjmuje ścieki z Kuźnicy, Jastarni, Juraty i dzielnicy Helu – Bór. Zlewnię oczyszczalni zamieszkuje ok. 4 000 mieszkańców. Ze względu na specyficzne ukształtowanie półwyspu, ścieki dopływają grawitacyjnie do 15 przepompowni zespolonych z rurociągiem tłocznym doprowadzającym ścieki do oczyszczalni. Oczyszczone ścieki zrzucane są do Zatoki Puckiej kolektorem głębokowodnym w odległości 1260 m od brzegu Półwyspu Helskiego, na głębokości ok. 6 m. Obecnie oczyszczalnia odprowadza około 445 252 tys. m³ rocznie [135].



Rys. 36. Lokalizacja kolektora wyprowadzającego ścieki z oczyszczalni w Jastarni do Zatoki Puckiej

2.3.2.1. Oczyszczalnia ścieków w Helu

Zlewnię oczyszczalni ścieków w Helu położonej w porcie wojennym stanowią: zabudowa miejska, teren portu wojennego i przyległe jednostki wojskowe oraz obszar portu rybackiego, z zapleczem przetwórstwa rybnego. Teren ten jest zamieszkiwany przez ok. 3 800 mieszkańców. Budowę oczyszczalni zrealizowano w latach 1996-2000 przez firmę ELJOT Sp.C. Gdańsk i obecnie funkcjonuje jako mechaniczno-biologiczna z chemicznym wspomaganie usuwania fosforu. Oczyszczone ścieki zrzucane są do Zatoki Puckiej rurociągiem w odległości 30 m od brzegu Półwyspu Helskiego, na głębokości ok. < 1 m. Obecnie oczyszczalnia odprowadza około 289 000 tys. m³ rocznie [136].



Rys. 37. Lokalizacja kolektora wyprowadzającego ścieki z oczyszczalni w Helu do Zatoki Puckiej

2.3.3. Pobieranie próbek

2.3.3.1. Pobieranie próbek ścieków

Próbki ścieków na kolejnych etapach oczyszczania były pobierane w latach 2011-2017. W przypadku dużych oczyszczalni – „Gdańsk-Wschód” i „Dębogórze” – materiał do badań stanowiły próbki średniodobowe, pobrane za pomocą automatycznych próbobiorników, zgodnie z harmonogramem prac laboratoryjnych prowadzonych przez obie oczyszczalnie. Urządzenia te umożliwiają pobieranie próbek przez całą dobę w ilości proporcjonalnej do przepływu ścieków. Oba przedsiębiorstwa korzystają z próbobiorników firm *Endress-Hauser* oraz *Hach Lange* (obecna nazwa firmy *Hach*). Próbki ścieków z poszczególnych punktów na tych oczyszczalniach, pobrane zostały wg norm:

- PN-ISO 5667-10:1997 - *Jakość wody. Pobieranie próbek. Wytyczne pobierania próbek ścieków*,
- PN-EN ISO 5667-1 *Jakość wody. Pobieranie próbek. Część 1. Wytyczne opracowywania programów pobierania próbek i technik pobierania*,
- PN-EN 16479-12 *Jakość wody. Wymagania dotyczące działania i procedury badania zgodności dla sprzętu do monitorowania wody. Automatyczne urządzenia do pobierania próbek (próbniiki) wody i ścieków*.

Na oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” próbki ścieków pobierano z 3 punktów:

- ścieki surowe – próbobiornik umieszczony za budynkiem krat;

- ścieki po oczyszczeniu mechanicznym;
- ścieki oczyszczone – próbobiornik położony przy odpływie, przed kolektorem wyprowadzającym.

Na oczyszczalni „Dębogórze” próbki ścieków pobierano z 4 punktów:

- ścieki surowe – próbobiornik umieszczony w budynku krat;
- ścieki po oczyszczeniu mechanicznym – próbobiornik znajduje się w głównej przepompowni;
- ścieki oczyszczone – próbobiornik umieszczony na kanale odpływowym;
- ścieki oczyszczone ze stacji badawczej w Mechelinkach – próbobiornik próbek ścieków oczyszczonych położony przy plaży, przed kolektorem głębokowodnym uchodzącym do Zatoki Puckiej.

W mniejszych oczyszczalniach na Półwyspie Helskim nie są stosowane automatyczne próbobiorniki. Próbki ścieków z poszczególnych punktów na oczyszczalniach w Jastarni i Helu, pobrane zostały wg normy PN-ISO 5667-10:1997 - *Jakość wody. Pobieranie próbek. Wytyczne pobierania próbek ścieków.*

Na oczyszczalni w Jastarni próbki ścieków pobierano z 2 punktów:

- ścieki surowe – pobierane z komory rozdziału;
- ścieki oczyszczone – pobierane przed rurociągiem odpływowym do Zatoki Puckiej.

Na oczyszczalni w Helu próbki ścieków pobierano także z 2 punktów:

- ścieki surowe – pobierane ze studni na dopływie ścieków do piaskownika;
- ścieki oczyszczone – pobierane ze studni na kolektorze wyprowadzającym do Zatoki Puckiej.

Przed kolejnymi turami badań dostarczano do oczyszczalni szklane, jałowe butelki 1 l z teflonowymi podkładkami. Próbki transportowano do Zakładu Toksykologii Środowiska, gdzie do butelek z próbkami przeznaczonymi do badań chromatograficznych wlewano po 50 ml dichlorometanu. Wszystkie próbki przechowywano w chłodni w temperaturze ok. 5°C. Standardowo badania ekotoksykologiczne przeprowadzano w ciągu 24 godzin od momentu pobrania próbek.

Na Rysunku 11 przedstawiono harmonogram pobierania próbek ścieków w latach 2011-2017, a na Rysunku 12 ilość próbek ścieków z kolejnych etapów oczyszczania pobranych na poszczególnych oczyszczalniach.

Tabela 11. Harmonogram pobierania próbek ścieków w latach 2011-2017, z zaznaczoną ilością próbek pobranych w danej turze badawczej

Oczyszczalnia	Rok	2011				2012				2013				2014				2015				2016				2017			
	Kwartał	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II				
„Gdańsk-Wschód”												12														1			
„Dębogórze”			12		32					8			15													1			2
Jastarnia													2	8		4										1			
Hel													2	8		4										1			

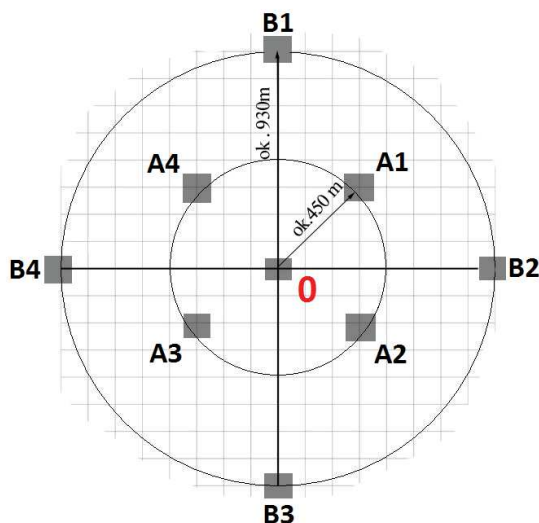
Tabela 12. Rodzaje ścieków pobranych z poszczególnych oczyszczalni, gdzie: sur – ścieki surowe; Ist – ścieki po oczyszczeniu mechanicznym; ocz – ścieki oczyszczone; mch – ścieki oczyszczone ze stacji w Mechelinkach (oczyszczalnia „Dębogórze”)

Oczyszczalnia	„Gdańsk-Wschód”			„Dębogórze”				Jastarnia		Hel	
Rodzaj ścieków	sur	Ist	ocz	sur	Ist	ocz	mch	sur	ocz	sur	ocz
Wartość	4	4	5	18	17	17	18	7	8	7	8

2.3.3.2. Schemat pobieranie próbek wód morskich i osadów dennych

Próbki wód morskich i osadów dennych zostały pobrane ze statku k/h „Oceanograf 2”, należącego do Instytutu Oceanografii Uniwersytetu Gdańskiego w ramach współpracy z prof. UG, dr hab. Leszkiem Łęczyńskim z Zakładu Geologii Morza. W trakcie 4 rejsów pobrano 86 próbek wód morskich i 33 próbki osadów dennych.

Próbki wokół kolektorów zrzutowych oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”, „Dębogórze” i oczyszczalni w Jastarni zostały pobrane z 9 punktów zlokalizowanych zgodnie ze schematem przedstawionym na Rysunku 38. Schemat pobierania próbek wokół kolektora w Helu został zmodyfikowany do 6 punktów, ze względu na zrzut ścieków oczyszczonych 30 m od linii brzegowej.



Rys. 38. Schemat pobierania próbek wokół kolektorów zrzutowych, gdzie: 0 – punkt zrzutowy, A - 4 punkty oddalone ok. 450 m od ujścia kolektora, B – 4 punkty oddalone ok. 930 m od ujścia kolektora

Przed przystąpieniem do pobierania próbek, w każdym z punktów przedstawionych na Rysunku 38 mierzono głębokość. Po tym etapie, za pomocą czerpacza van Veen'a pobierano osad denny oraz za pomocą batometru (Rysunek 39) wodę morską ok. 0,5 m nad dnem, wodę morską w toni (połowa wartości pomiaru głębokości) oraz wodę morską do 0,5 m pod powierzchnią. Powyższymi urządzeniami operowano ze statku k/h „Oceanograf 2” lub w przypadku płytczn, z dostępnego na jednostce pontonu. Każdą próbkę wody pobierano w objętości 2 l do dwóch szklanych, jałowych butelek 1 l z teflonowymi podkładkami, z czego 1 l przeznaczano na badania ekotoksykologiczne i 1 l do analizy chromatograficznej. Próbki osadów pobierano do polipropylenowych woreczków strunowych.

Po zakończonym pobieraniu próbek, transportowano je do Zakładu Toksykologii Środowiska. Do butelek z próbkami przeznaczonymi do badań chromatograficznych wlewano po 50 ml dichlorometanu. Próbki wód przechowywano w chłodni w temperaturze ok. 5°C, a osady denne zamrażano, a następnie liofilizowano w temperaturze ok. -109 °C i pod ciśnieniem ok. 0,030 MPa przez okres 2-3 dni.



Rys. 39. Po lewej – batometr w trakcie pobierania próbki; po prawej – czerpacz van Veen'a \ (fot. L. Łęczyński)

1. 8 listopada 2013 r. pobrano 27 próbek wód morskich i 9 osadów wokół kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”. Na Rysunku 40 przedstawiono punkty pobierania próbek w tej lokalizacji, a w Tabeli 13 przedstawiono współrzędne geograficzne punktów pobrania próbek wody morskiej i osadów dennych.

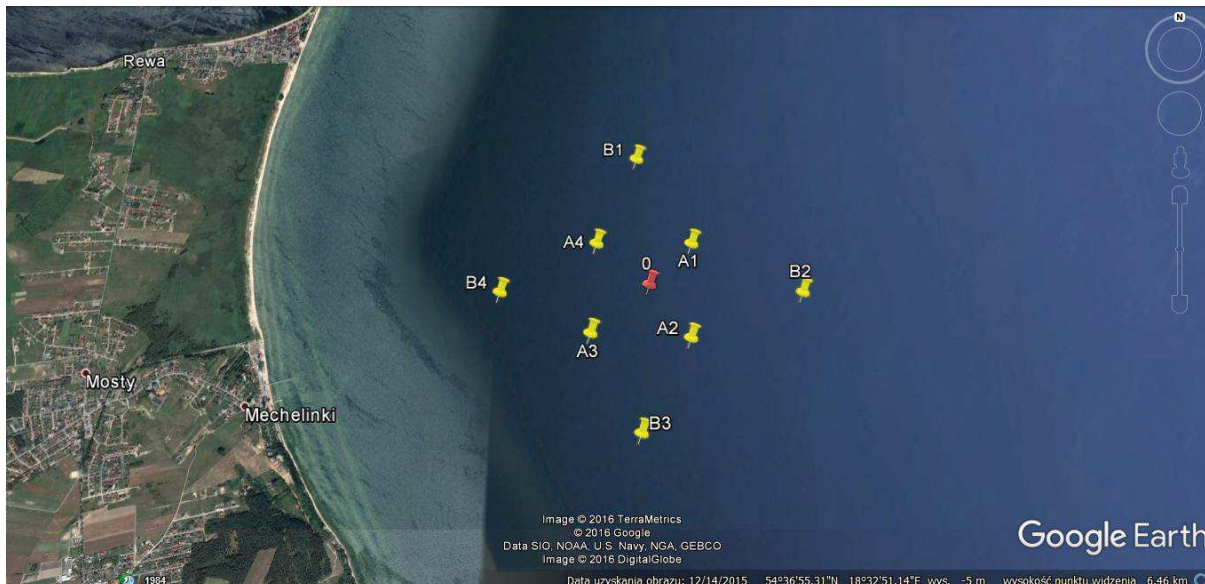


Rys. 40. Lokalizacja punktów pobierania próbek wód morskich i osadów dennych wokół kolektora zrzutowego z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” do Zatoki Gdańskiej (Google Earth – opracował W. Ratajczyk)

Tabela 13. Miejsca pobrania próbek osadów dennych i wody morskiej wokół kolektora zrzutowego z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” do Zatoki Gdańskiej

Numer punktu	współrzędne geograficzne punktów	głębokość w badanym punkcie [m]	Nazwy pobranych próbek			
			osad denny	woda morska z dna	woda morska z toni	woda morska z powierzchni
1	54° 22' 33'' N 18° 52' 18'' E	16,1	G0	G0D	G0S	G0P
2	54° 22' 47'' N 18° 52' 18'' E	17,7	GA1	GA1D	GA1S	GA1P
3	54° 22' 33'' N 18° 52' 43'' E	15,5	GA2	GA2D	GA2S	GA2P
4	54° 22' 18'' N 18° 52' 18'' E	16,2	GA3	GA3D	GA3S	GA3P
5	54° 22' 33'' N 18° 51' 53'' E	17,0	GA4	GA4D	GA4S	GA4P
6	54° 22' 52'' N 18° 51' 37'' E	16,6	GB1	GB1D	GB1S	GB1P
7	54° 22' 53'' N 18° 52' 57'' E	15,3	GB2	GB2D	GB2S	GB2P
8	54° 22' 15'' N 18° 53' 00'' E	15,1	GB3	GB3D	GB3S	GB3P
9	54° 22' 13'' N 18° 51' 38'' E	16,0	GB4	GB4D	GB4S	GB4P

2. 27 sierpnia 2013 r. pobrano 27 próbek wód morskich i 9 osadów wokół kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone z oczyszczalni „Dębogórze”. Na Rysunku 41 przedstawiono punkty pobierania próbek w tej lokalizacji, a w Tabeli 14 przedstawiono współrzędne geograficzne punktów pobrania próbek wody morskiej i osadów dennych.



Rys. 41. Lokalizacja punktów pobierania próbek wód morskich i osadów dennych wokół kolektora zrzutowego z oczyszczalni „Dębogórze” do Zatoki Puckiej (Google Earth – opracował W. Ratajczyk)

Tabela 14. Miejsca pobrania próbek osadów dennych i wody morskiej wokół kolektora zrzutowego z oczyszczalni „Dębogórze” do Zatoki Puckiej

Numer punktu	współrzędne geograficzne punktów	głębokość w badanym punkcie [m]	Nazwy pobranych próbek			
			osad denny	woda morska z dna	woda morska z toni	woda morska z powierzchni
1	54° 36' 54'' N 18° 33' 12'' E	8,5	0	0D	0S	0P
2	54° 37' 05'' N 18° 33' 19'' E	9,5	A1	A1D	A1S	A1P
3	54° 36' 44'' N 18° 33' 18'' E	9,7	A2	A2D	A2S	A2P
4	54° 36' 45'' N 18° 32' 42'' E	8,1	A3	A3D	A3S	A3P
5	54° 37' 05'' N 18° 32' 44'' E	8,1	A4	A4D	A4S	A4P
6	54° 37' 25'' N 18° 32' 59'' E	8,6	B1	B1D	B1S	B1P
7	54° 36' 54'' N 18° 33' 52'' E	10,7	B2	B2D	B2S	B2P
8	54° 36' 24'' N 18° 33' 00'' E	9,0	B3	B3D	B3S	B3P
9	54° 36' 54'' N 18° 32' 09'' E	7,2	B4	B4D	B4S	B4P

3. 3 lipca 2014 r. pobrano 21 próbek wód morskich i 9 osadów wokół kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone z oczyszczalni w Jastarni. Na Rysunku 42 przedstawiono punkty pobierania próbek w tej lokalizacji. Punkty XA1, XA2 oraz XB1 znajdowały się na płyciźnie (ok. 1,5 m głębokości), z tego względu pobrano w tych lokalizacjach po 1 próbce wody. W Tabeli 15 przedstawiono współrzędne geograficzne pobrania próbek wody morskiej i osadów dennych.

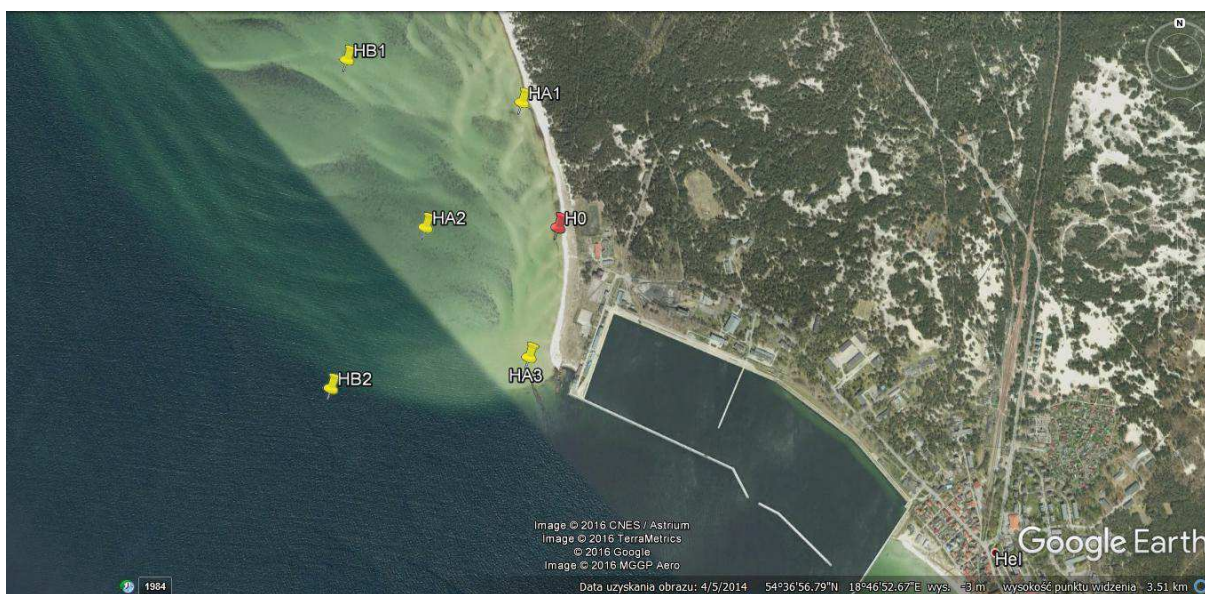


Rys. 42. Lokalizacja punktów pobierania próbek wód morskich i osadów dennych wokół kolektora zrzutowego z oczyszczalni w Jastarni do Zatoki Puckiej (Google Earth – opracował W. Ratajczyk)

Tabela 15. Miejsca pobrania próbek osadów dennych i wody morskiej wokół kolektora zrzutowego z oczyszczalni w Jastarni do Zatoki Puckiej

Numer punktu	współrzędne geograficzne punktów	głębokość w badanym punkcie [m]	Nazwy próbek			
			osad denny	woda morska z dna	woda morska z toni	woda morska z powierzchni
1	54°40'45.00" N 18°40'51.40" E	6,0	X0	X0D	XOS	X0P
2	54°40'59.59" N 18°40'51.45" E	1,5	XA1	XA1D	x	x
3	54°40'45.02" N 18°41'16.56" E	2,0	XA2	XA2D	x	x
4	54°40'30.41" N 18°40'51.41" E	21,0	XA3	XA3D	XA3S	XA3P
5	54°40'45.00" N 18°40'26.33" E	10,0	XA4	XA4D	XA4S	XA4P
6	54°41'4.64" N 18°41'30.78" E	1,3	XB1	XB1D	x	x
7	54°40'23.36" N 18°41'27.49" E	12,0	XB2	XB2D	XB2S	XB2P
8	54°40'23.18" N 18°40'15.37" E	21,0	XB3	XB3D	XB3S	XB3P
9	54°41'5.44" N 18°40'13.29" E	4,0	XB4	XB4D	XB4S	XB4P

4. 15 maja 2015 r. pobrano 11 próbek wód morskich i 6 osadów wokół kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone z oczyszczalni w Helu. Schemat pobierania próbek wokół kolektora w Helu został zmodyfikowany do 6 punktów, ze względu na zrzut ścieków 30 m od linii brzegowej. Ponadto punkty H0, HA1, HA3 oraz HB1 znajdowały się na płyciźnie (ok. 1 m głębokości), z tego względu pobrano w tych lokalizacjach po jednej próbce wody. Na Rysunku 43 przedstawiono punkty pobierania próbek, a w Tabeli 16 przedstawiono współrzędne geograficzne punktów pobrania próbek wody morskiej i osadów dennych.



Rys. 43. Lokalizacja punktów pobierania próbek wód morskich i osadów dennych wokół kolektora zrzutowego z oczyszczalni w Helu do Zatoki Puckiej (Google Earth – opracował W. Ratajczyk)

Tabela 16. Miejsca pobrania próbek osadów dennych i wody morskiej wokół kolektora zrzutowego z oczyszczalni w Helu do Zatoki Puckiej

Numer punktu	współrzędne geograficzne punktów	głębokość w badanym punkcie [m]	Nazwy próbek			
			osad denny	woda morska z dna	woda morska z toni	woda morska z powierzchni
1	54°37'3.84" N 18°46'41.74" E	1,0	H0	H0D	x	x
2	54°37'17.81" N 18°46'34.73" E	1,0	HA1	HA1D	x	x
3	54°37'3.87" N 18°46'16.76" E	3,0	HA2	HA2D	HA2S	HA2P
4	54°36'49.72" N 18°46'36.44" E	1,0	HA3	HA3D	x	x
5	54°37'22.64" N 18°46'1.15" E	2,0	HB1	HB1D	x	HB1P
6	54°36'46.37" N 18°45'59.65" E	31,0	HB2	HB2D	HB2S	HB2P

2.3.4. Lokalizacja kolektorów wyprowadzających na tle dominujących kierunków prądów morskich w Zatoce Gdańskiej

W literaturze dostępne są dwie prace analityczne dotyczące cyrkulacji w Zatoce Gdańskiej i Puckiej [47,129]. Jedna jest oparta o wyniki modelowania, druga o rzeczywiste wyniki analiz. Obie prace są zbieżne w zakresie ogólnej cyrkulacji rocznej w akwenie Zatoki Gdańskiej i Puckiej.

Zastąpienie wylotu brzegowego kolektorem głębowym wyprowadzającym ścieki oczyszczone w głąb morza ma kilka znaczących funkcji:

1. lepsze mieszanie ścieków oczyszczonych z wodą morską i korzystniejszy ich rozpływ,
2. minimalizację negatywnego wpływu pracy oczyszczalni ścieków na stan sanitarny;kąpielisk (np. Gdańsk, Sopot, Mechelinki czy Jastarnia);
3. udział dominujących prądów na rozpraszanie ścieków oczyszczonych w wodach Zatoki Gdańskiej i Puckiej,

Na podstawie danych literaturowych można przyjąć, że o kierunkach prądów morskich decydują przede wszystkim wiatry i zmienność sezonowa.

Na przewagę kierunku cyrkulacji wód w poszczególnych rejonach Zatoki Puckiej wskazują średnie będące wypadkową wszystkich pomierzonych wektorów prądów. W części zewnętrznej Zatoki Puckiej na powierzchni (0-5 m), wykazują one zazwyczaj kierunek zgodny z ruchem wskazówek zegara i średnie prędkości od ok 9 cm/s w części północno-wschodniej i do ok. 4-5 cm/s w części północno wschodniej. Nieliczne obserwacje prądów przydennych w zewnętrznej części Zatoki Puckiej sugerują, że istnieje tam prąd przeciwny do powierzchniowego, o średniej prędkości ok 4 cm/s. Ma on charakter upwellingu (zjawisko podnoszenia się wód przydennych na powierzchnię) płynącego w kierunku Rybitwiej Mielizny. Cyrkulacja wód w Zatoce Puckiej nie ma charakteru stałego, lecz zależy od zmieniających się kierunków wiatrów.

Wiatry północne

Przy wiatrach północnych prądy powierzchniowe w Zatoce Puckiej mają na ogół kierunki zgodne z wiatrem. Przeciwnie są tylko w południowo-wschodniej części Zatoki Puckiej. Prądy przydenne przy wiatrach północnych zazwyczaj również wykazują zgodność z kierunkiem wiatru.

Wiatry wschodnie

Wiatry sektora wschodniego również wywołują w Zatoce Puckiej prądy zgodne z kierunkiem wiatru. Brak obserwacji prądów przydennych podczas wiatrów wschodnich w głębszych rejonach wschodniej części Zatoki Puckiej, nie pozwala ocenić ich kierunku.

Wiatry południowe

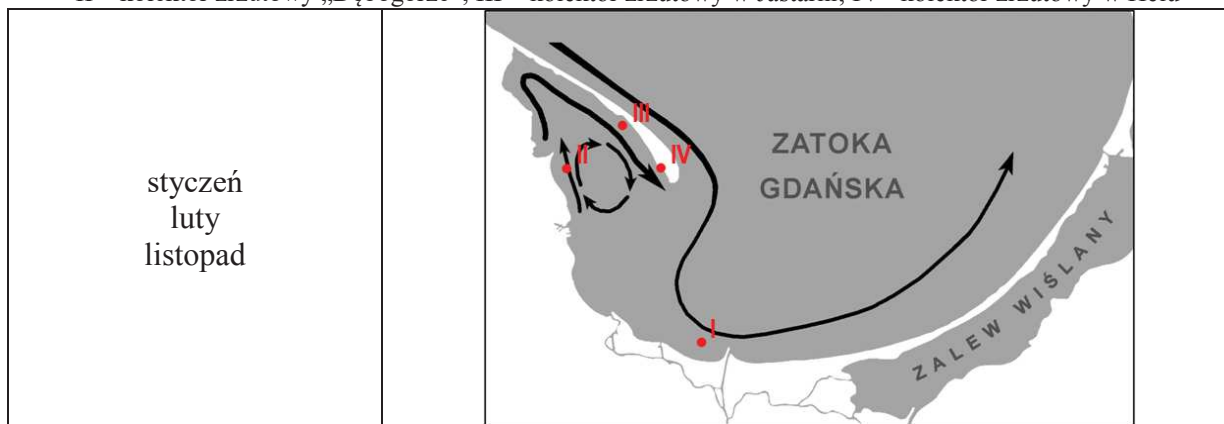
Przy wiatrach południowych prądy powierzchniowe z zewnętrznej części Zatoki Puckiej mają kierunki zgodne z wiatrem. Brak tej zgodności obserwuje się natomiast w rejonie cypla Półwyspu Helskiego, gdzie niezależnie od kierunku wiatru przyjmują kierunek południowo-wschodni, zgodnie z przebiegiem linii brzegowej. W warstwie przydennej centralnych rejonów zewnętrznej Zatoki Puckiej obserwuje się prądy przeciwne do powierzchniowych.




Wiatry zachodnie

Specyficzny układ prądów powierzchniowych w Zatoce Puckiej tworzy się przy wiatrach sektora zachodniego. Po ok. 40 godzinach oddziaływania, powodują one napływ w warstwie powierzchniowej do Zatoki Gdańskiej wód z Basenu Gdańskiego. Następnie wypełniają zewnętrzną i wewnętrzną część Zatoki Puckiej, przemieszczając się równoległe do linii brzegowej. W warstwie przydennej centralnej części zewnętrznej Zatoki Puckiej obserwuje się wówczas sytuację, gdzie prądy przydenne przyjmują kierunek przeciwny do prądu powierzchniowego [47].

W Tabeli 17, zaznaczono lokalizacje kolektorów zrzutowych czterech oczyszczalni ścieków na tle dominujących prądów w wodach Zatoki Gdańskiej wg Staśkiewicza.

Tabela 17. Lokalizacje kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone na tle dominujących prądów w wodach Zatoki Gdańskiej wg. Staśkiewicza [129], gdzie: I – kolektor zrzutowy „Gdańsk-Wschód”; II – kolektor zrzutowy „Dębogórze”; III – kolektor zrzutowy w Jastarni; IV – kolektor zrzutowy w Helu



<p>kwiecień maj czerwiec</p>	
<p>marzec lipiec sierpień wrzesień</p>	
<p>październik grudzień</p>	

W styczniu, lutym i listopadzie w Zatoce Gdańskiej panują warunki bardzo korzystne do wynoszenia zanieczyszczeń w kierunku otwartego morza. W tych miesiącach ścieki oczyszczone z kolektorów zrzutowych:

- oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” są rozprowadzane wzdłuż Mierzei Wiślanej w kierunku Półwyspu Sambijskiego,
- oczyszczalni „Dębogórze” są wynoszone w kierunku Cypla Helskiego i częściowo do wewnętrznej Zatoki Puckiej,
- oczyszczalni w Jastarni są przenoszone wzdłuż Półwyspu Helskiego w kierunku otwartego morza,

- oczyszczalni w Helu są wynoszone z Półwyspu Helskiego w kierunku otwartego morza.

W kwietniu, maju i czerwcu w Zatoce Gdańskiej panują warunki korzystne do wynoszenia zanieczyszczeń w kierunku otwartego morza. W tych miesiącach obserwuje się:

- wąski pas prądów wzdłuż Sambii, Mierzei Wiślanej i dalej do wnętrza Zatoki – bez istotnego znaczenia dla rozprowadzania ścieków oczyszczonych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”,
- wynoszenie ścieków oczyszczonych z oczyszczalni „Dębogórze”, oczyszczalni w Jastarni i w Helu w kierunku Mierzei Wiślanej,
- występowanie najmniejszych przepływów, największego obciążenia pasa przybrzeżnego ładunkiem zanieczyszczeń.

W marcu, lipcu, sierpniu oraz we wrześniu występuje zamknięta cyrkulacja w obrębie Zatoki Puckiej, nie sprzyjająca wynoszeniu zanieczyszczeń w kierunku wód otwartych Bałtyku.

W tych miesiącach:

- ścieki oczyszczone z kolektorów zrzutowych oczyszczalni „Dębogórze”, oczyszczalni w Jastarni i w Helu są wynoszone w kierunku Gdańska, gdzie wraz ze ściekami oczyszczonymi z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” rozprowadzane są dalej na wschodnią, zewnętrzną część Zatoki Gdańskiej.

W październiku i grudniu występują warunki jeszcze bardziej niekorzystne, niż w miesiącach marzec, lipiec-wrzesień. Zamknięta cyrkulacja osłabia proces wynoszenia zanieczyszczeń na otwarte wody Bałtyku. W tych miesiącach ścieki oczyszczone z kolektorów zrzutowych:

- oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” i „Dębogórze” są rozprowadzane wzdłuż Mierzei Wiślanej w kierunku otwartego morza, a z oczyszczalni w Jastarni i w Helu są przenoszone wzdłuż Półwyspu Helskiego w kierunku otwartego morza.

2.4. Wyniki i ich omówienie

2.4.1. Jakość ścieków w obrazie parametrów chemicznych i wskaźników bioanalitycznych

2.4.1.1. Ocena skuteczności działania oczyszczalni ścieków w obrazie parametrów fizykochemicznych

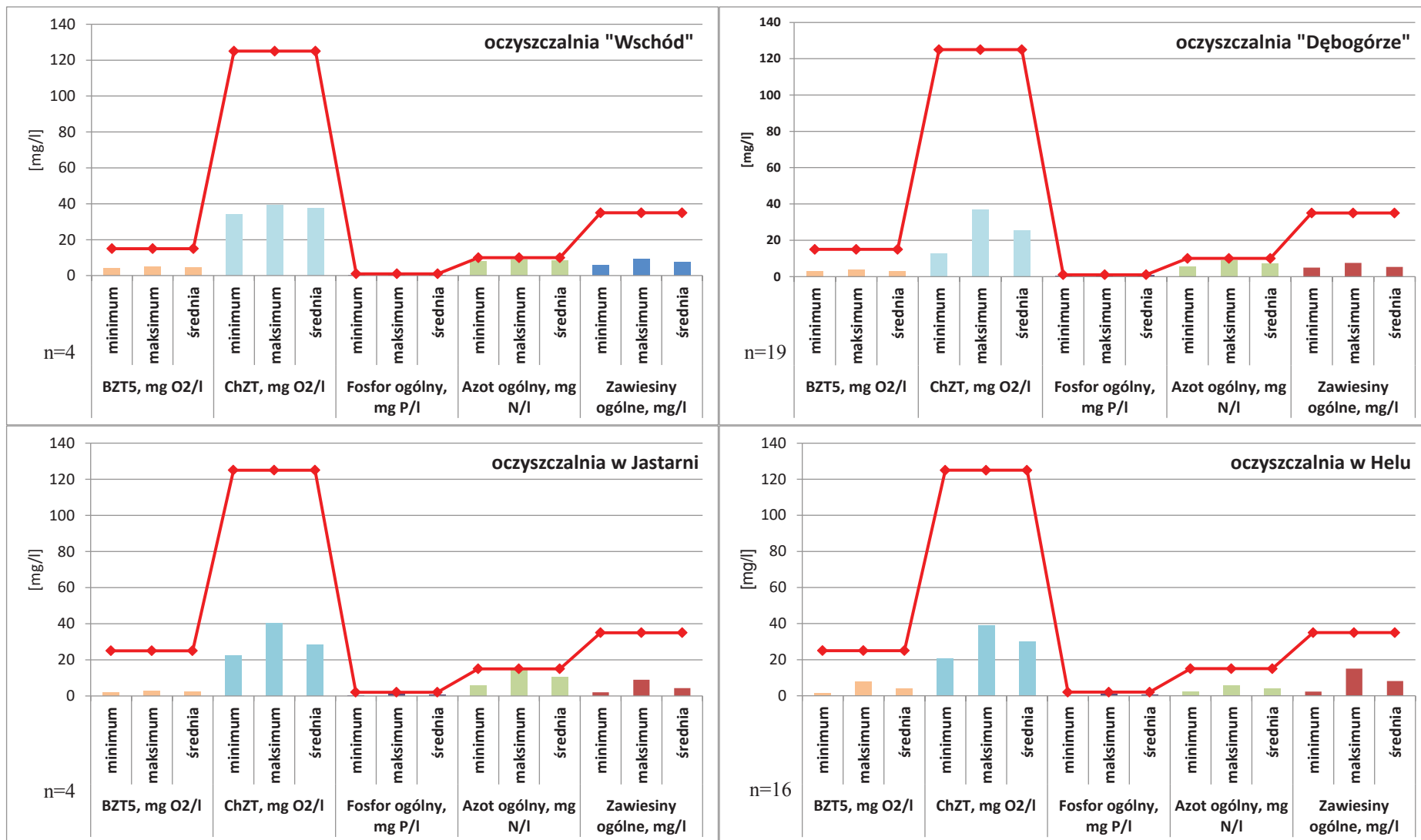
Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. z późniejszymi zmianami (obowiązująca ustawa: Dz.U. 2014 poz. 1800 z dnia 18 listopada 2014 r.) w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego kontrola jakości ścieków opiera się na parametrach fizykochemicznych.

W ramach powyższej ustawy oczyszczalnie w całej Polsce zobligowane są do oznaczania pięciu wskaźników zanieczyszczeń (BZT₅, ChZT, fosfor ogólny, azot ogólny i zawiesiny ogólne). W Tabeli 18 przedstawiono najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych zależnie od Równoważnej Liczby Mieszkańców (RLM).

Tabela 18. Najwyższe dopuszczalne wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych w czterech badanych oczyszczalniach

o. "Gdańsk-Wschód" o. "Dębogórze"	RLM>100 000	oczyszczalnia w Jastarni oczyszczalnia w Helu	RLM od 2000 do 9999
Wskaźnik, jednostka	Wartość dopuszczalna w ściekach oczyszczonych	Wskaźnik, jednostka	Wartość dopuszczalna w ściekach oczyszczonych
BZT ₅ , mg O ₂ /l	15	BZT ₅ , mg O ₂ /l	25
ChZT, mg O ₂ /l	125	ChZT, mg O ₂ /l	125
Fosfor ogólny, mg P/l	1	Fosfor ogólny, mg P/l	2
Azot ogólny, mg N/l	10	Azot ogólny, mg N/l	15
Zawiesiny ogólne, mg/l	35	Zawiesiny ogólne, mg/l	35

Na Rysunku 44 przedstawiono zebrane wyniki fizykochemiczne ścieków oczyszczonych z czterech oczyszczalni. Dane pochodzą z okresów, w których ścieki równocześnie pobierane były do badań chromatograficznych i ekotoksykologicznych. Analiza wyników parametrów fizykochemicznych wskazuje, że wszystkie oczyszczalnie wytypowane do badań spełniają wymagania zawarte w rozporządzeniu. W przypadku dużych oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” i „Dębogórze” oznaczono wysokie wartości azotu, szczególnie uciążliwego w procesie oczyszczania ścieków. W Tabeli 19 przedstawiono % redukcji BZT₅, ChZT, fosforu ogólnego, azotu ogólny i zawiesin ogólnych w procesie oczyszczania ścieków. Pośród pięciu parametrów stopień usuwania azotu był najniższy. W badanym okresie od 5% do 10,3 % wartości oznaczonej w ściekach surowych przedostawało się wraz ze ściekami oczyszczonymi do odbiornika. Podobną tendencję obserwowali inni naukowcy [137].



Rys. 44. Pomiary fizykochemiczne próbek ścieków oczyszczonych wobec najwyższych dopuszczalnych wartości (zaznaczone czerwoną linią) zgodnie z Dz.U. 2014 poz. 1800

Tabela 19. Redukcja pięciu wskaźników zanieczyszczeń w procesie oczyszczania ścieków

Data	Wydajność usuwania [%]				
	Parametr	BZT5	ChZT	Fosfor ogólny	Azot ogólny
o. „Gdańsk-Wschód”	98,8	95,8	95,7	89,7	98,5
o. „Dębogórze”	99,3	97,9	94,4	91,9	98,9
o. w Jastarni	99,5	97,1	97,5	91,3	99,1
o. w Helu	99,2	96,8	94,8	95,0	97,1

2.4.1.2. Analiza ilościowa i jakościowa związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków surowych i oczyszczonych

W oparciu o procedurę przedstawioną w rozdziale 2.2.3.1. „Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków surowych i osadów dennych” otrzymano ekstrakty próbek ścieków surowych i oczyszczonych, które następnie poddano analizie chromatograficznej na zawartość związków z grupy WWA i PCB.

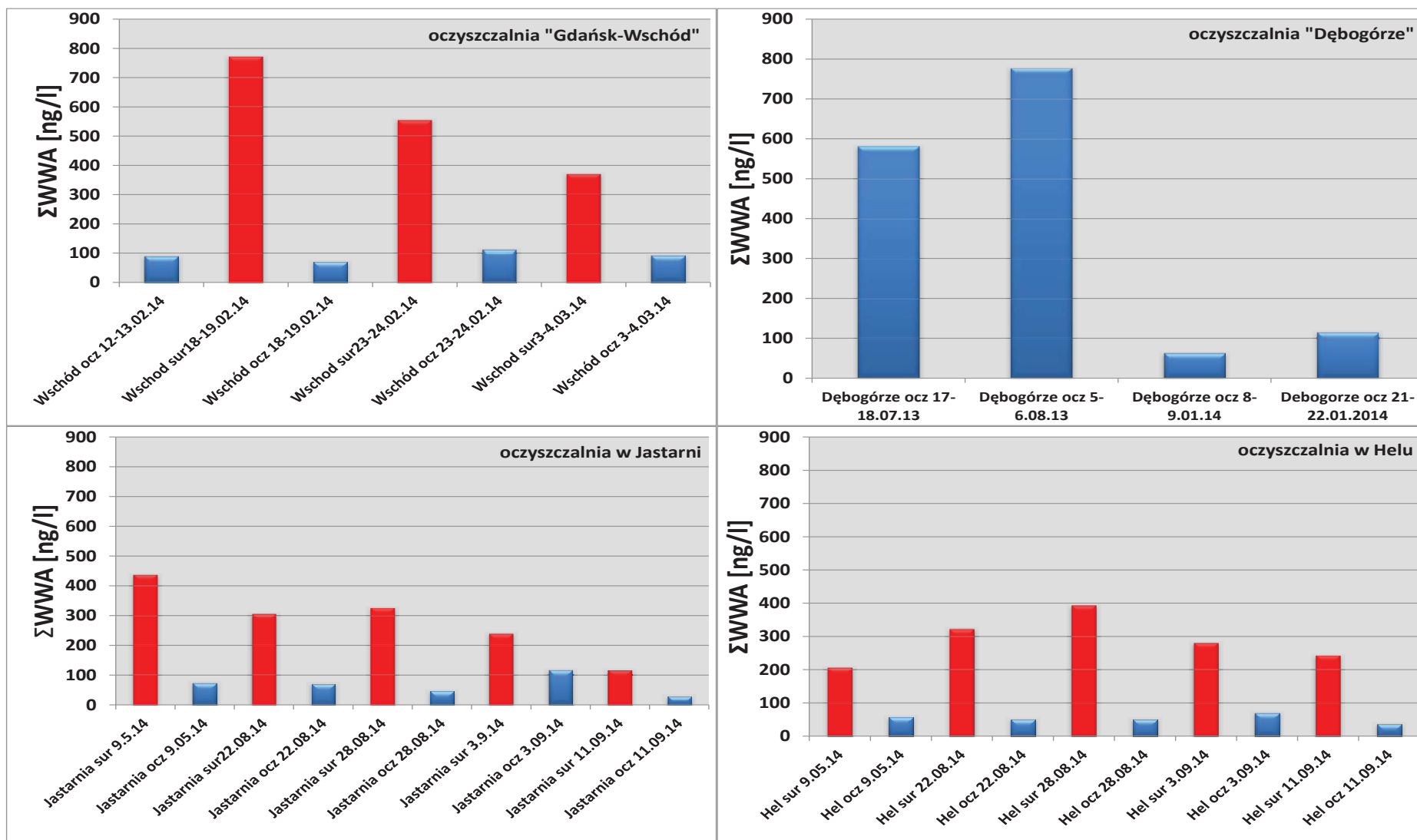
Badania wykonano dla:

- 7 próbek z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” (3 próbek ścieków surowych i 4 próbek ścieków oczyszczonych);
- 4 próbek ścieków oczyszczonych z oczyszczalni „Dębogórze”;
- 10 próbkach z oczyszczalni w Jastarni (5 próbek ścieków surowych i 5 próbek ścieków oczyszczonych);
- 10 próbkach z oczyszczalni w Helu (5 próbek ścieków surowych i 5 próbek ścieków oczyszczonych).

Wyniki badań zawartości sumy związków z grupy WWA w ściekach surowych i oczyszczonych przedstawiono w Tabeli 20 oraz na Rysunku 45.

Tabela 20. Ocena zawartości Σ WWA w ściekach surowych i oczyszczonych z czterech oczyszczalni

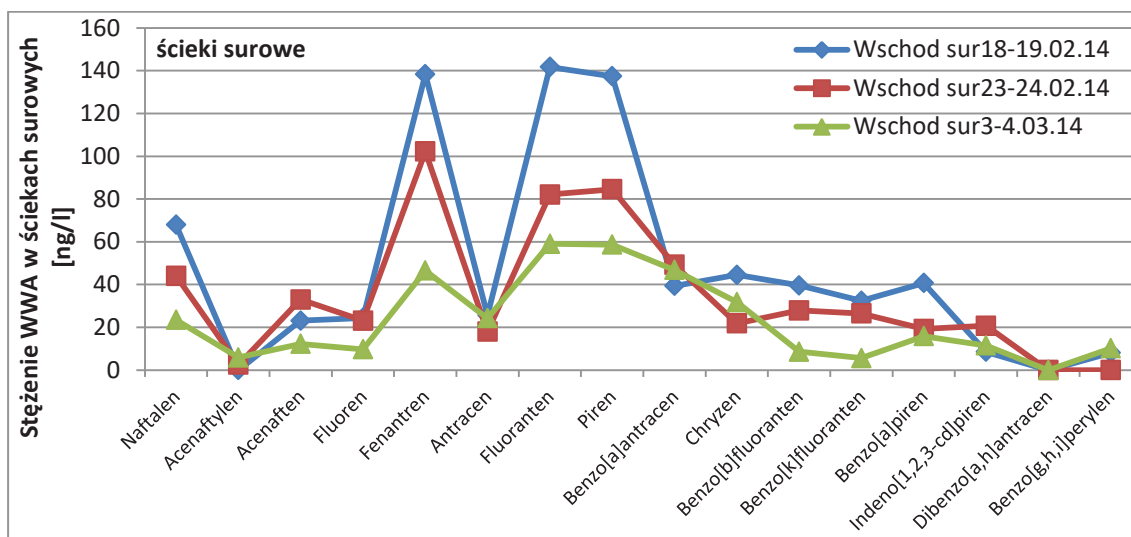
W próbkach ścieków surowych:				
z oczyszczalni	"Gdańsk-Wschód"	"Dębogórze"	w Jastarni	w Helu
najwyższa zawartość sumy związków z grupy WWA	771 ng/l	nie oznaczano	436 ng/l	393 ng/l
najniższa zawartość sumy związków z grupy WWA	370 ng/l	nie oznaczano	116 ng/l	206 ng/l
mediana zawartości sumy związków z grupy WWA	555 ng/l	nie oznaczano	305 ng/l	280 ng/l
W próbkach ścieków oczyszczonych:				
z oczyszczalni	"Gdańsk-Wschód"	"Dębogórze"	w Jastarni	w Helu
najwyższa zawartość sumy związków z grupy WWA	112 ng/l	776 ng/l	116 ng/l	70 ng/l
najniższa zawartość sumy związków z grupy WWA	70 ng/l	62 ng/l	29 ng/l	36 ng/l
mediana zawartości sumy związków z grupy WWA	90 ng/l	348 ng/l	71 ng/l	51 ng/l



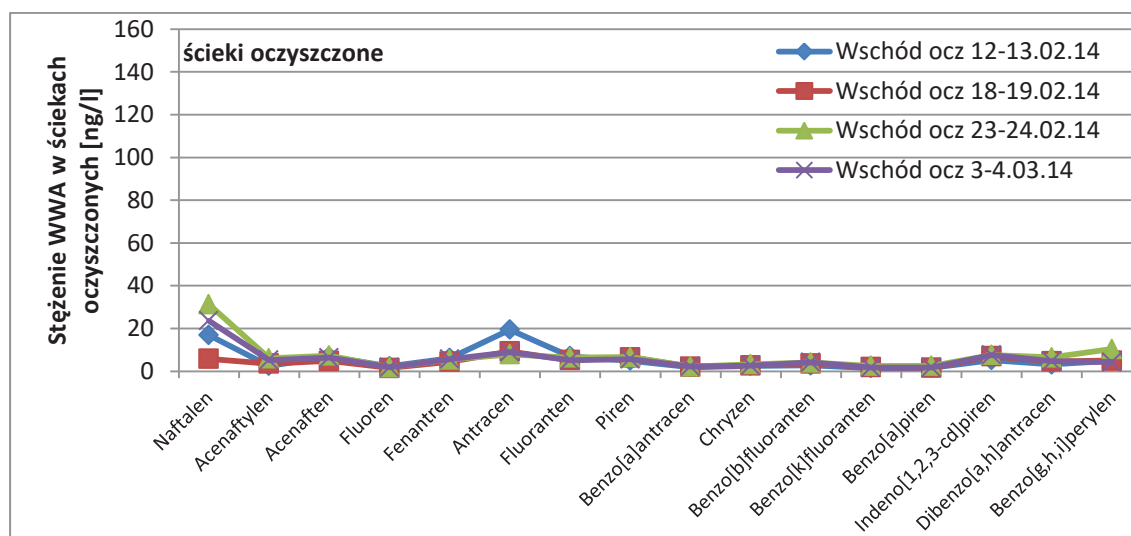
Rys. 45. Sumaryczna zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Σ WWA) w próbkach ścieków surowych (słupki czerwone) i oczyszczonych (słupki niebieskie) pobranych z czterech oczyszczalni

Profil związków z grupy WWA w badanych próbkach

Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych WWA w ściekach surowych i oczyszczonych przedstawiono na Rysunkach 46-52 i Tabelach 21-24.



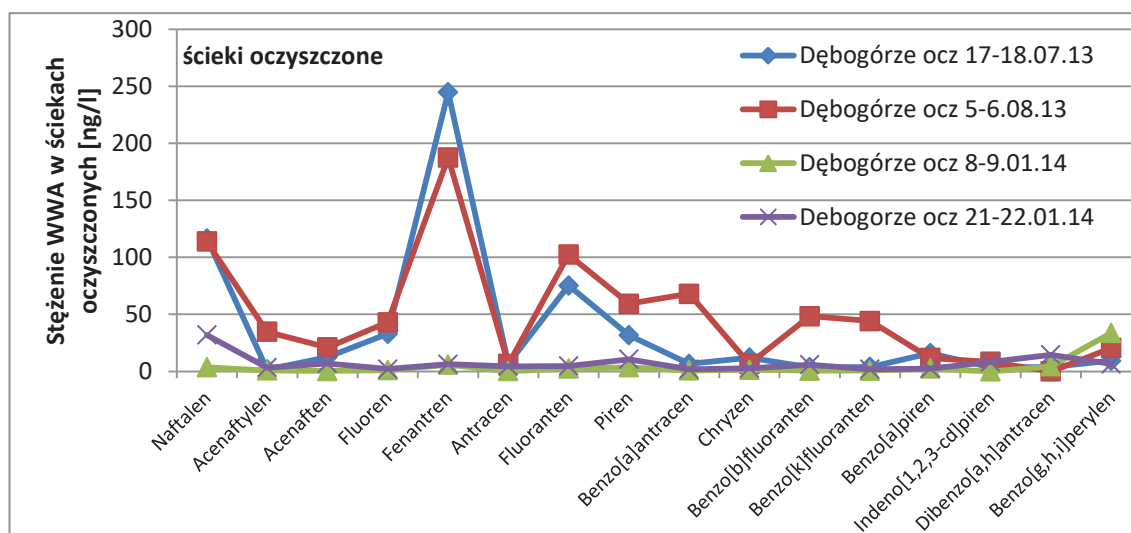
Rys. 46. Profile związków z grupy WWA w próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni "Gdańsk-Wschód"



Rys. 47. Profile związków z grupy WWA w próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni "Gdańsk-Wschód"

Tabela 21. Ocena zawartości poszczególnych związków WWA w ściekach surowych i oczyszczonych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:

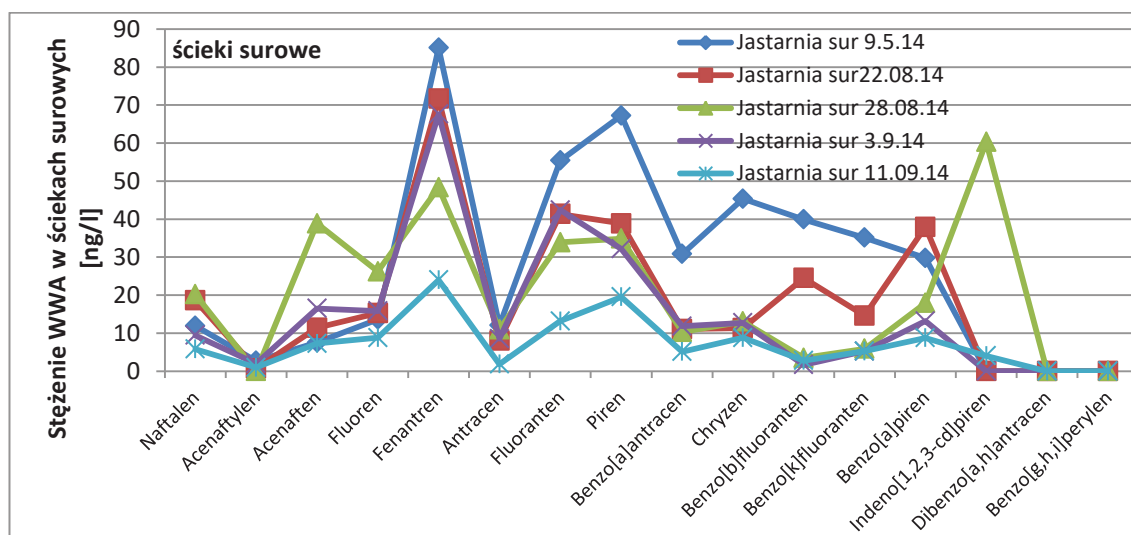
W próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA	fenantren, fluoranten, piren
W próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone, niskie stężenia w odniesieniu do ścieków surowych
najwyższe poziomy stężenie WWA	naftalen, antracen – wartości zbliżone do oznaczonych w ściekach surowych



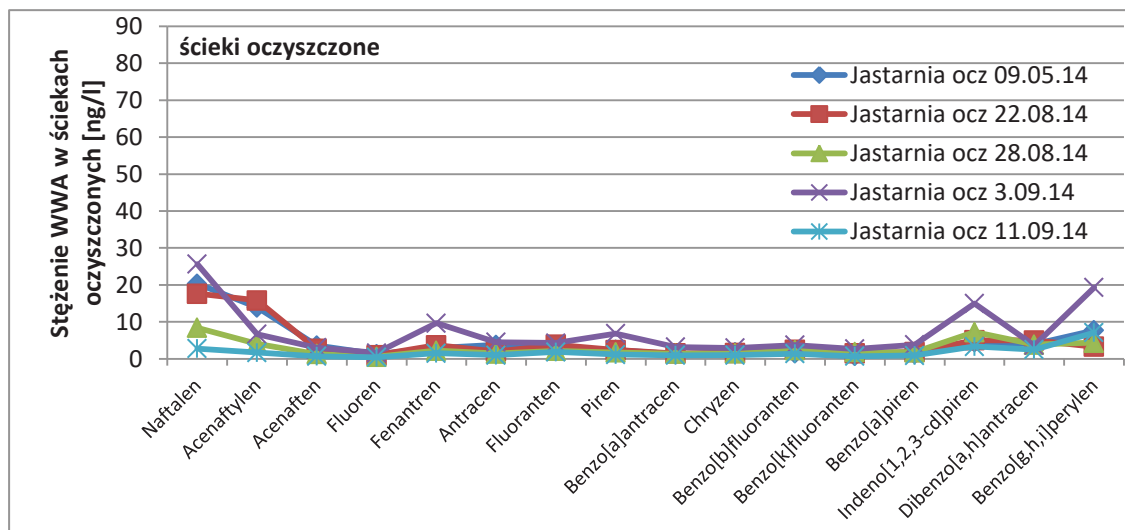
Rys. 48. Profile związków z grupy WWA w próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni "Dębogórze"

Tabela 22. Ocena zawartości poszczególnych związków WWA w ściekach oczyszczonych z oczyszczalni "Dębogórze"

W próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni „Dębogórze”:	
profile związków z grupy WWA	różnorodne
najwyższe poziomy stężen WWA	próbki pobrane w styczniu zawierały bardzo niskie stężenia sumy WWA, próbki z okresu letniego znacznie wyższe
	w próbkach letnich oznaczono wysokie stężenia fenantrenu, naftalenu, fluorantenu i pirenu
	we wszystkich próbkach oznaczono benzo[g,h,i]perylen na podobnym poziomie



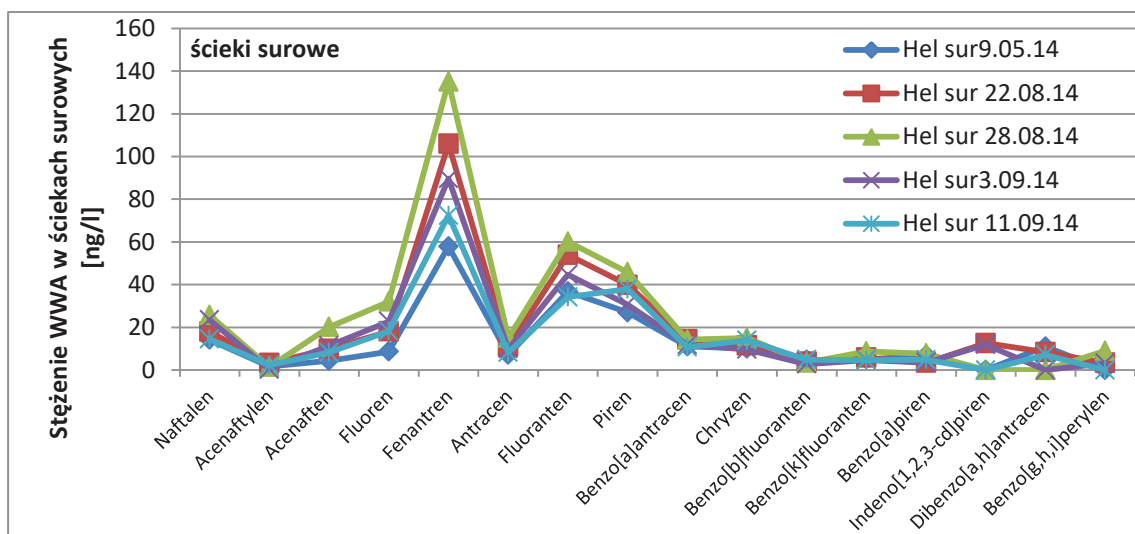
Rys. 49. Profile związków z grupy WWA w próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni w Jastarni



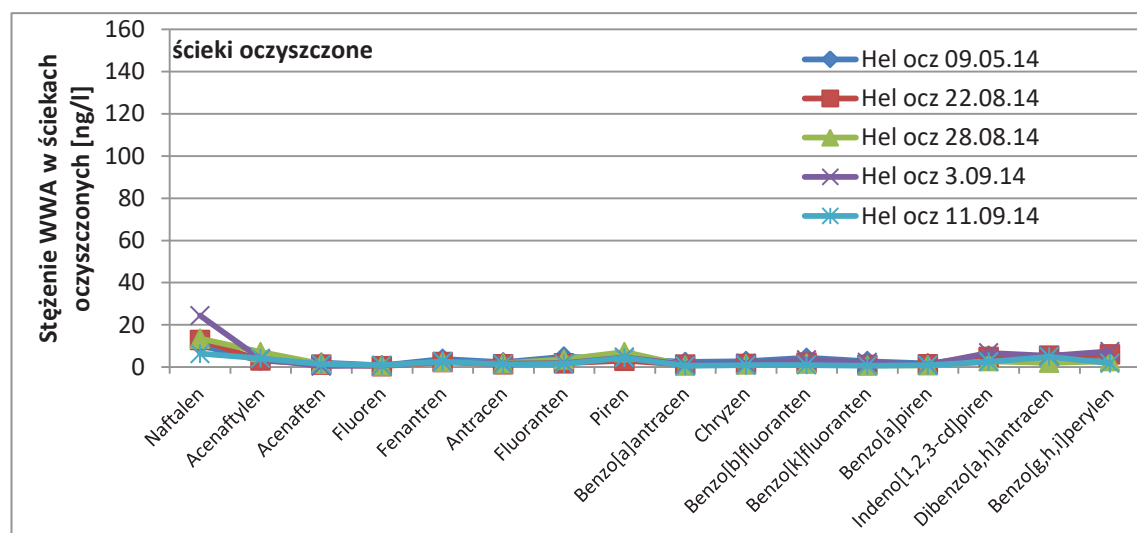
Rys. 50. Profile związków z grupy WWA w próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni w Jastarni

Tabela 23. Ocena zawartości poszczególnych związków WWA w ściekach surowych i oczyszczonych z oczyszczalni w Jastarni

W próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni w Jastarni:	
profile związków z grupy WWA	zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA	fenantren, fluoranten, piren indeno[1,2,3-cd]piren w próbce 28.08.14
W próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni w Jastarni:	
profile związków z grupy WWA	zbliżone, niskie stężenia
najwyższe poziomy stężenie WWA	naftalen indeno[1,2,3-cd]piren i benzo[g,h,i]perylen w próbce 3.09.14



Rys. 51. Profile związków z grupy WWA w próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni w Helu



Rys. 52. Profile związków z grupy WWA w próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni w Helu

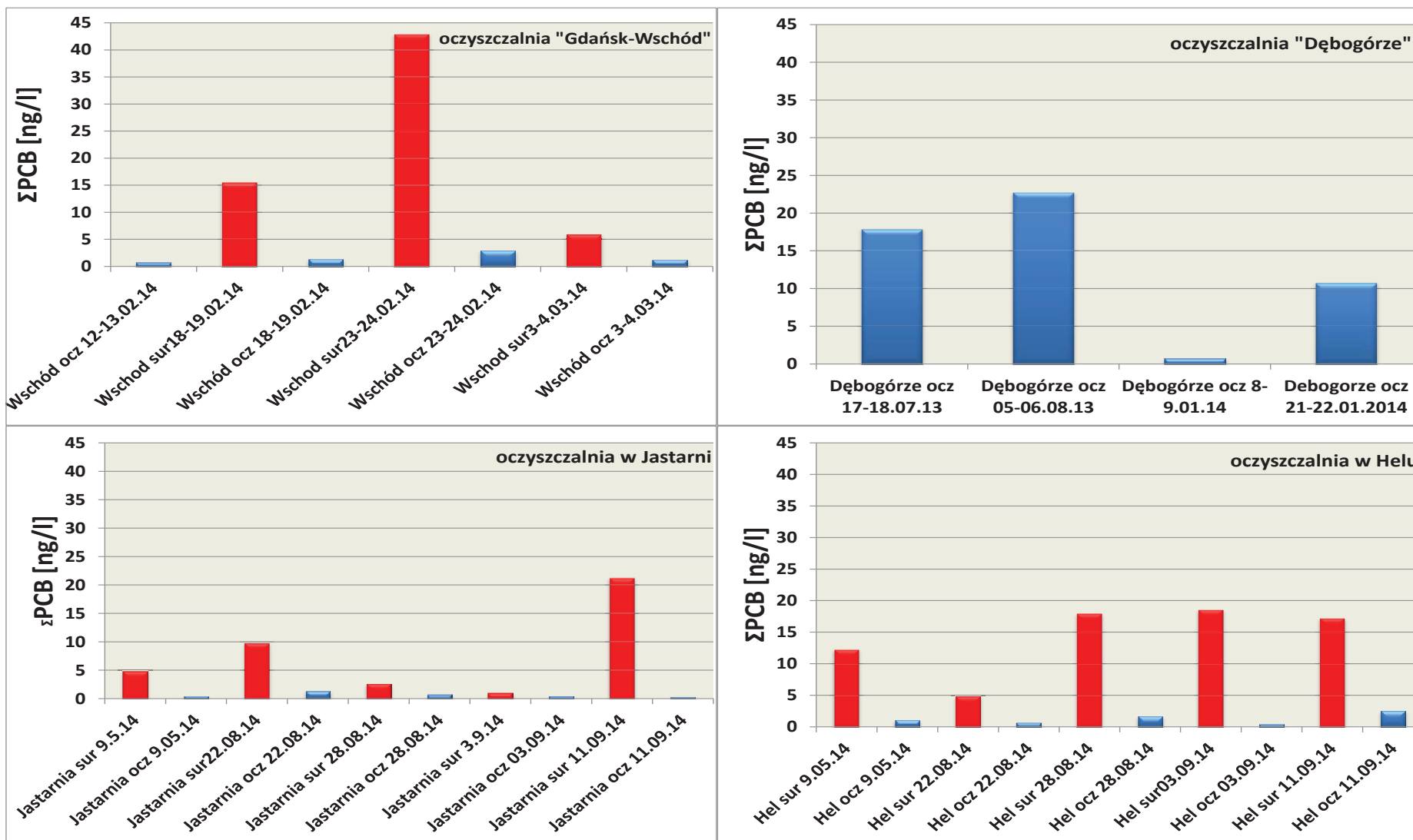
Tabela 24. Ocena zawartości poszczególnych WWA w ściekach surowych i oczyszczonych z oczyszczalni w Helu

W próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni w Helu:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA	fenantren, fluoranten, piren
W próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni w Helu:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone, niskie stężenia
najwyższe poziomy stężenie WWA	naftalen

Wyniki badań zawartości sumy związków z grupy PCB w ściekach surowych i oczyszczonych przedstawiono w Tabeli 25 i na Rysunku 53. Przeciętnie zawartość związków PCB w ściekach surowych jest od 11- do 14-krotnie wyższa niż w ściekach oczyszczonych.

Tabela 25 Ocena zawartości Σ PCB w ściekach surowych i oczyszczonych z czterech oczyszczalni

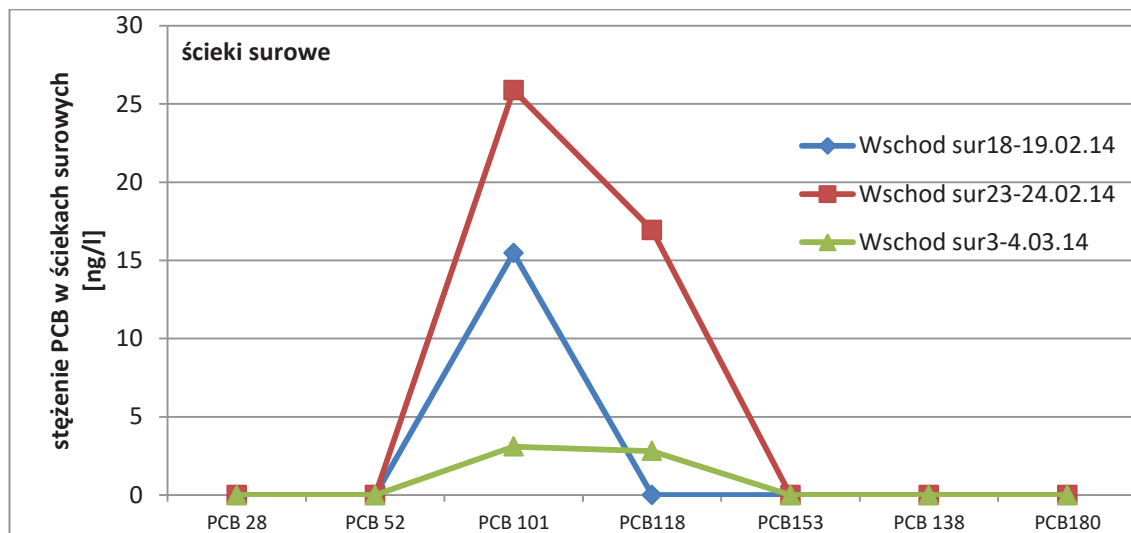
W próbkach ścieków surowych:				
z oczyszczalni	"Gdańsk-Wschód"	"Dębogórze"	w Jastarni	w Helu
najwyższa zawartość sumy związków z grupy PCB	43 ng/l	nie oznaczano	21 ng/l	18 ng/l
najniższa zawartość sumy związków z grupy PCB	6 ng/l	nie oznaczano	<LOQ	5 ng/l
mediana zawartości sumy związków z grupy PCB	15 ng/l	nie oznaczano	5 ng/l	12 ng/l
W próbkach ścieków oczyszczonych:				
z oczyszczalni	"Gdańsk-Wschód"	"Dębogórze"	w Jastarni	w Helu
najwyższa zawartość sumy związków z grupy PCB	3 ng/l	23 ng/l	<LOQ	2 ng/l
najniższa zawartość sumy związków z grupy PCB	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
mediana zawartości sumy związków z grupy PCB	<LOQ	14 ng/l	<LOQ	<LOQ



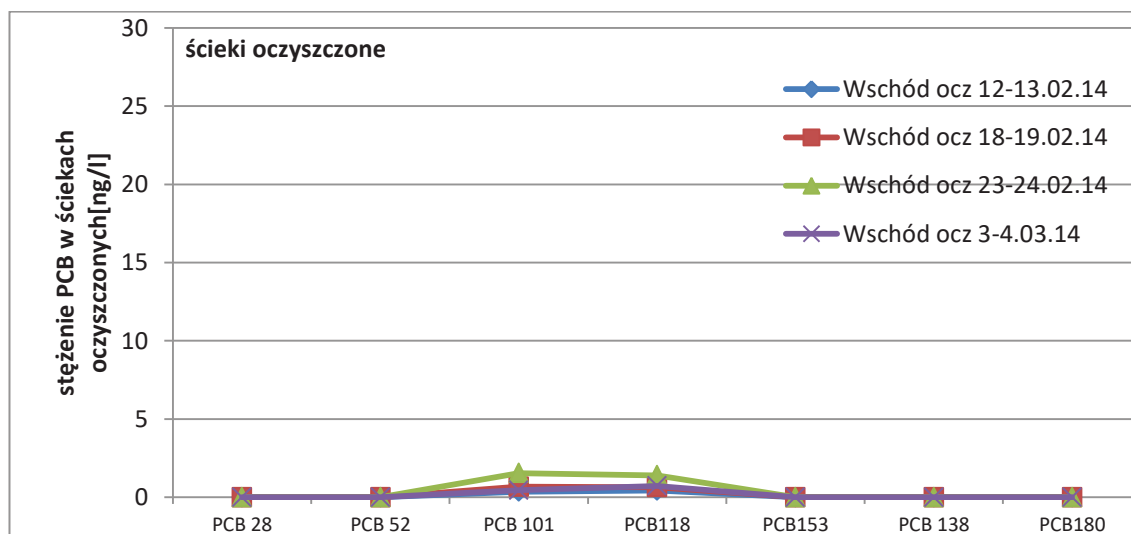
Rys. 53. Sumaryczna zawartość polichlorowanych bifenili (Σ PCB) w próbkach ścieków surowych i oczyszczonych pobranych z czterech oczyszczalni

Profil związków z grupy PCB w badanych próbkach

Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych PCB w ściekach surowych i oczyszczonych przedstawiono na Rysunkach 54-60.



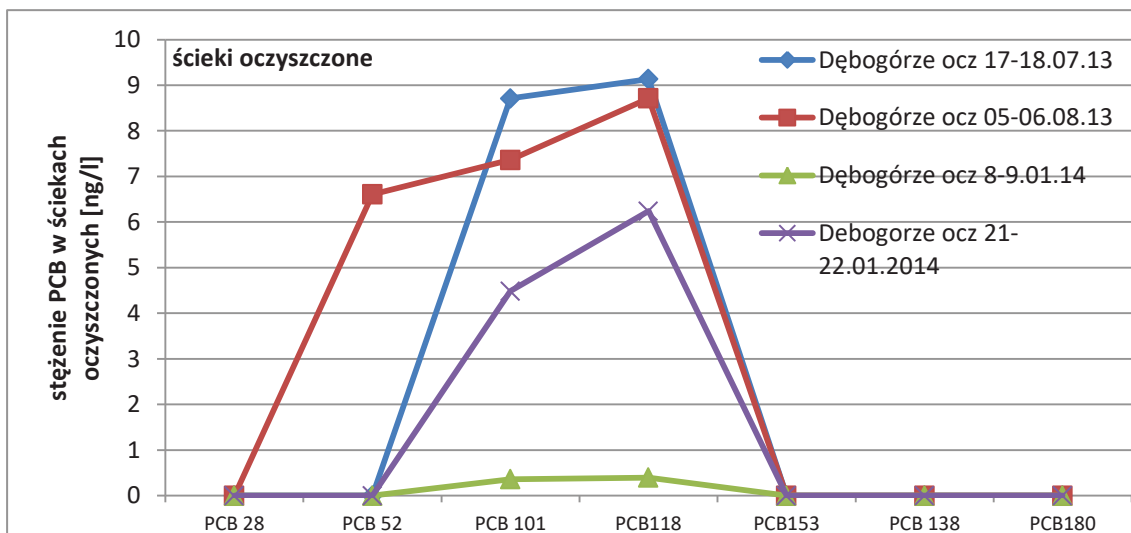
Rys. 54. Profile związków z grupy PCB w próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni "Gdańsk-Wschód"



Rys. 55. Profile związków z grupy PCB w próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni "Gdańsk-Wschód"

W próbkach ścieków pobranych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” zidentyfikowano:

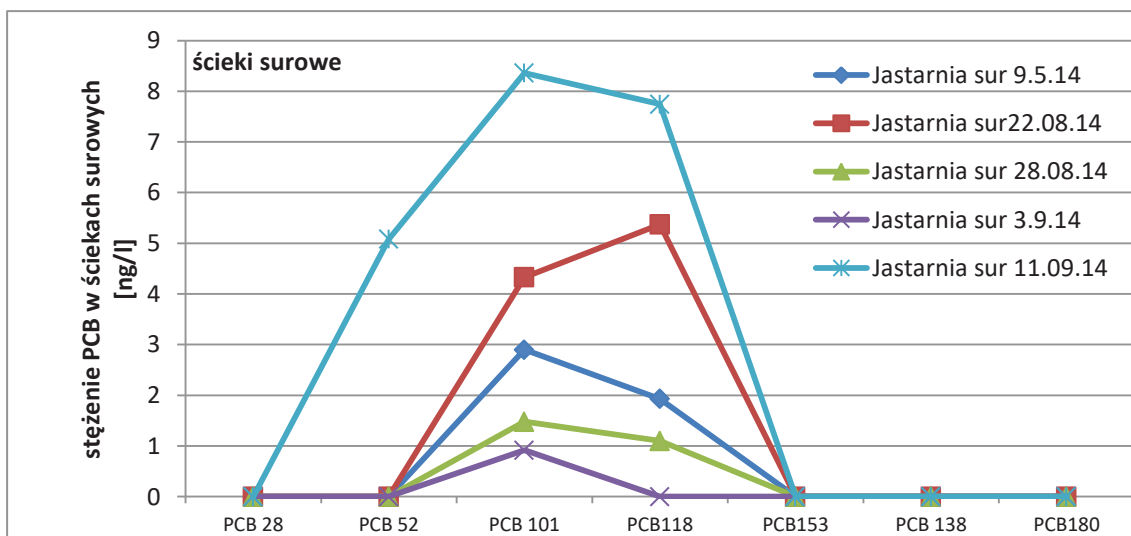
- PCB 101 we wszystkich próbkach ścieków surowych;
- PCB 118 w dwóch próbkach ścieków surowych;
- śladowe ilości PCB 101 i PCB 118 w ściekach oczyszczonych.



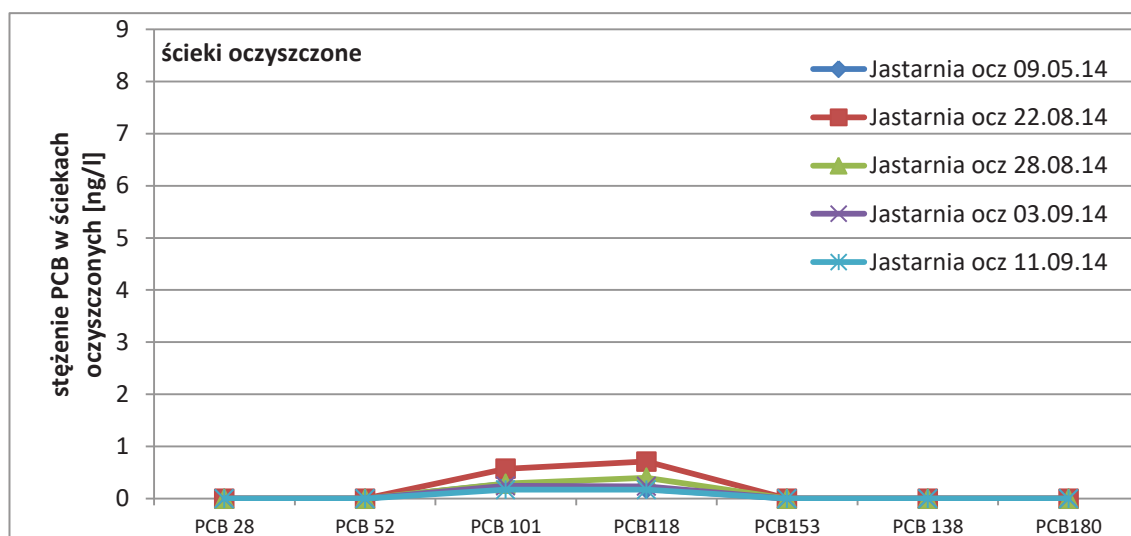
Rys. 56. Profile związków z grupy PCB w próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni "Dębogórze"

W próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni „Dębogórze” zidentyfikowano:

- PCB 101 i PCB 118 we wszystkich próbkach;
- PCB 52 w próbce Dębogórze ocz 05-06.08.13.



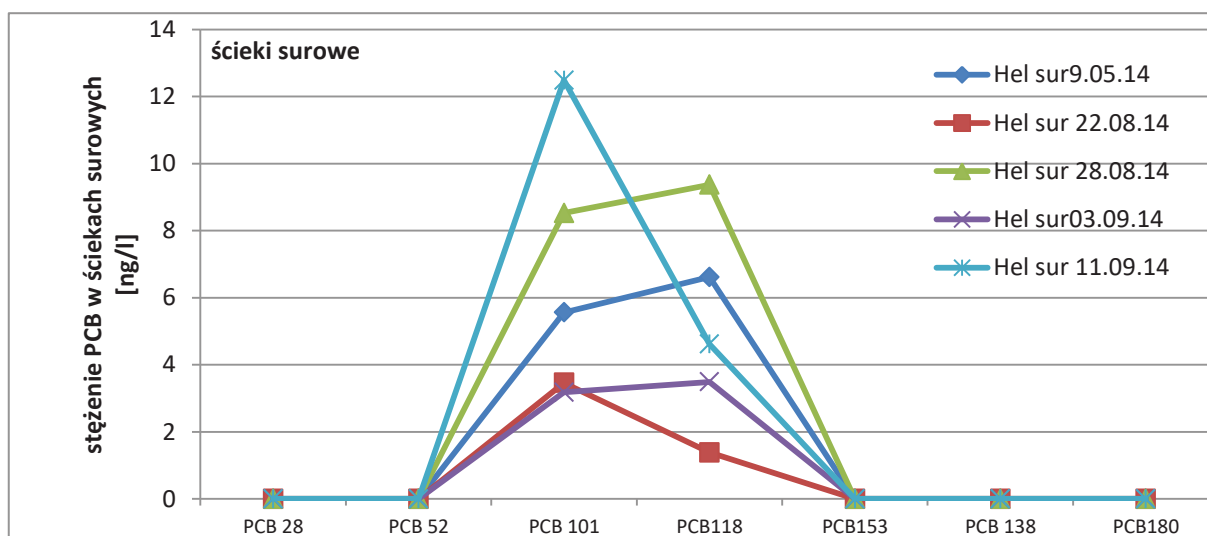
Rys. 57. Profile związków z grupy PCB w próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni w Jastarni



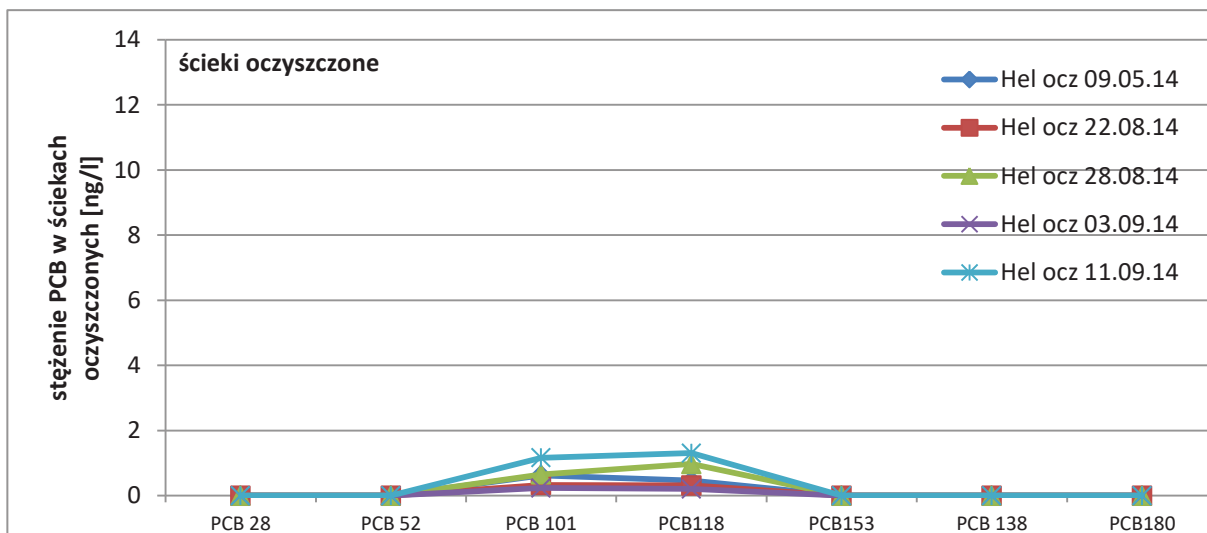
Rys. 58. Profile związków z grupy PCB w próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni w Jastarni

W próbkach ścieków pobranych z oczyszczalni w Jastarni zidentyfikowano:

- PCB 101 we wszystkich próbkach ścieków surowych;
- PCB 118 w czterech próbkach ścieków surowych;
- PCB 52 w jednej próbce ścieków surowych
- śladowe ilości PCB 101 i PCB 118 w ściekach oczyszczonych.



Rys. 59. Profile związków z grupy PCB w próbkach ścieków surowych pobranych z oczyszczalni w Helu



Rys. 60. Profile związków z grupy PCB w próbkach ścieków oczyszczonych pobranych z oczyszczalni w Helu

W próbkach ścieków pobranych z oczyszczalni w Helu zidentyfikowano:

- PCB 101 i PCB 118 we wszystkich próbkach ścieków surowych;
- śladowe ilości PCB 101 i PCB 118 w ściekach oczyszczonych.

W Tabelach 26-28 przedstawiono % redukcji związków z grupy WWA i PCB w procesie oczyszczania ścieków. Pośród trzech porównywanych oczyszczalni, w badanym okresie stopień usuwania związków z grupy WWA najniższy był w oczyszczalni w Jastarni; do środowiska odprowadzano 20,4% wartości oznaczonej na wejściu do oczyszczalni. Z pozostałych oczyszczalni odprowadzano do odbiornika od 13,6% do 16,5% wartości oznaczonej w ściekach surowych. W badanym okresie związki z grupy PCB były usuwane skuteczniej. Do środowiska odprowadzano 7,3% do 9,9% wartości oznaczonych na wejściu do oczyszczalni.

Tabela 26. Redukcja zawartości sumy związków z grupy WWA i PCB w procesie oczyszczania ścieków

Parametr	Wydajność usuwania [%]	
	ΣWWA	ΣPCB
o. „Gdańsk-Wschód”	86,4	92,7
o. w Jastarni	79,6	91,7
o. w Helu	83,5	91,1

Tabela 27. Redukcja zawartości poszczególnych związków z grupy WWA w procesie oczyszczania ścieków

WWA	Wydajność usuwania [%]		
	o. "Gdańsk-Wschód"	o. w Jastarni	o. w Helu
Naftalen	57	-13	29
Acenaftylen	-55	-568	-145
Acenaften	72	86	87
Fluoren	90	94	96
Fenantren	94	93	97
Antracen	50	69	84
Fluoranten	94	92	94
Piren	94	92	87
Benzo[a]antracen	95	88	90
Chryzen	91	90	86
Benzo[b]fluoranten	86	84	36
Benzo[k]fluoranten	91	89	74
Benzo[a]piren	93	91	77
Indeno[1,2,3-cd]piren	49	83	81
Dibenzo[a,h]antracen	93	60	53
Benzo[g,h,i]perylene	89	55	69

Tabela 28. Redukcja zawartości poszczególnych związków z grupy PCB w procesie oczyszczania ścieków

PCB	Wydajność usuwania [%]		
	o. "Gdańsk-Wschód"	o. w Jastarni	o. w Helu
PCB 28	–	–	–
PCB 52	–	99,9	–
PCB 101	95	91	91
PCB118	88	89	87
PCB153	–	–	–
PCB 138	–	–	–
PCB180	–	–	–

2.4.1.3. Ocena jakości ekotoksykologicznej ścieków na kolejnych etapach oczyszczania wobec wybranych organizmów wskaźnikowych

W rozdziale 2.3.3.1. „Pobieranie próbek ścieków” przedstawiono informacje na temat okresu przeprowadzonych badań oraz rodzaju i ilości pobranych próbek.

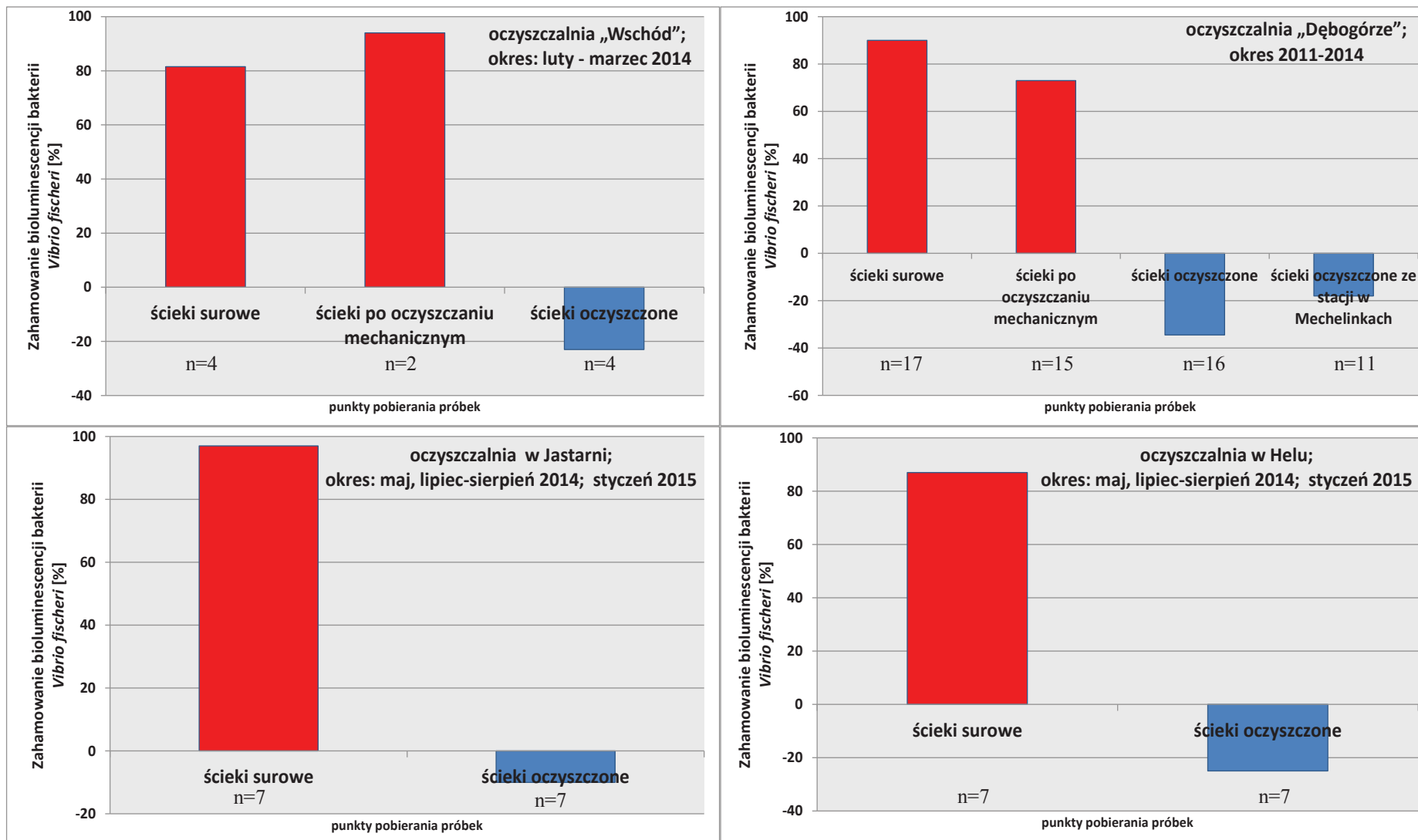
Ocenę toksyczności ostrej ścieków na kolejnych etapach oczyszczania przeprowadzono wobec bakterii *Vibrio fischeri*, skorupiaków *Daphnia magna*, *Thamnocephalus platyurus* i *Brachionus calyciflorus* oraz roślin jednoliściennych *Sorghum saccharatum* i dwuliściennych *Sinapis alba*. Ocenę toksyczności chronicznej ścieków przeprowadzono wobec skorupiak *Heterocypris incongruens*.

2.4.1.3.1. Zastosowanie bakterii *Vibrio fischeri* do oceny jakości ścieków na kolejnych etapach oczyszczania

Na Rysunku 61 przedstawiono wyniki badań toksyczności ostrej ścieków na kolejnych etapach oczyszczania wobec bakterii *Vibrio fischeri*. Wszystkie z badanych próbek ścieków surowych, dopływających do oczyszczalni powodowały znaczący spadek luminescencji bakterii wskaźnikowych – średnio o 86% (mediana 84%). Pośród czterech oczyszczalni nieznacznie wyższą toksycznością charakteryzowały się ścieki surowe z oczyszczalni w Jastarni – średnia toksyczność 94% (mediana 97%). Toksyczność ścieków oczyszczonych mechanicznie wobec bakterii wskaźnikowych została oznaczona dla dwóch oczyszczalni – „Dębogórze” i „Gdańsk-Wschód”. W pierwszej z wymienionych oczyszczalni toksyczność ścieków oczyszczonych mechanicznie była nieznacznie niższa niż ścieków surowych. Średni spadek luminescencji w tych próbkach wynosił 68% (mediana 73%). Natomiast w przypadku oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” ścieki oczyszczone mechanicznie wykazywały wyższą toksyczność (spadek luminescencji), niż ścieki surowe – średnia toksyczność (i mediana) wynosiła 94%.

Niższą toksyczność ścieków surowych mogą powodować zawiesiny występujące w próbkach, które sprawiają, że substancje są trudniej biodostępne dla organizmów wskaźnikowych w krótkim, 30-minutowym bioście Microtox®. Oba powyższe przykłady, świadczą o niewielkim wpływie oczyszczania mechanicznego na zmianę toksyczności ścieków. Jednocześnie można sugerować, że substancje toksyczne w niewielkim stopniu były związane z osadem i raczej wykazują dobrą rozpuszczalność w wodzie.

W trakcie całego cyklu badań próbki ścieków oczyszczonych nie wykazywały działania toksycznego. Wręcz przeciwnie, pod wpływem tych próbek obserwowano wzrost luminescencji bakterii *Vibrio fischeri* średnio o 27% (mediana -21%). Może to wskazywać na obecność w ściekach oczyszczonych związków, które stwarzają warunki korzystne do rozwoju bakterii (destruenci w łańcuchu troficznym). Dodatkowo oczyszczalnia „Dębogórze” prowadzi stację pomiarową w miejscowości Mechelinki, gdzie pobierane są ścieki oczyszczone bezpośrednio przed ich wyprowadzeniem do kolektora i dalej w głąb Zatoki Gdańskiej. Probki ścieków oczyszczonych pobranych z tej stacji także nie wykazywały toksyczności wobec organizmów testowych. Pomiar luminescencji wykazały, że wartości były zbliżone do wyników próbek ścieków oczyszczonych pobranych na terenie oczyszczalni „Dębogórze”. Średni wzrost luminescencji bakterii *Vibrio fischeri* wynosił 24% (mediana 18%).



Rys. 61. Mediana toksyczności ostrej próbek ścieków na kolejnych etapach oczyszczania wobec bakterii *Vibrio fischeri* (biotest Microtox®)

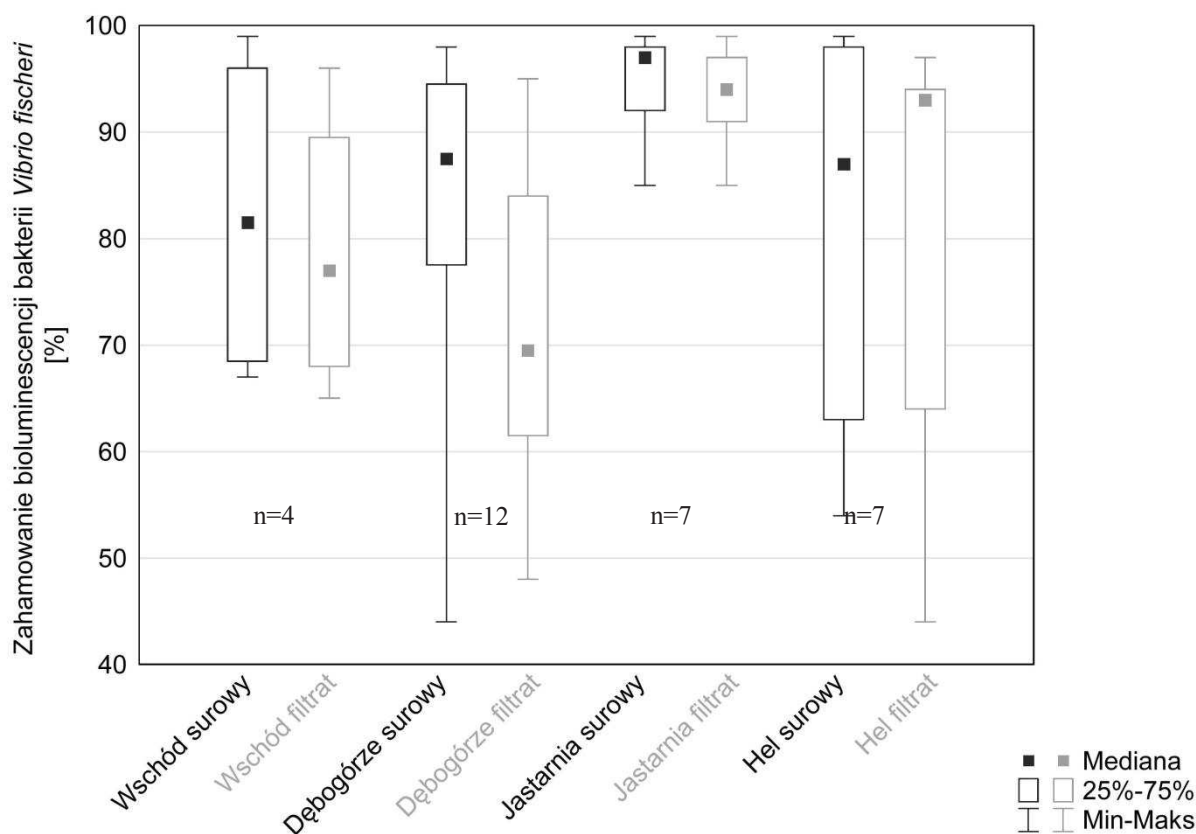
2.4.1.3.2. Wpływ procesu filtracji na toksyczność ścieków surowych wobec bakterii *Vibrio fischeri*

Jednym z wymogów przeprowadzenia biotestu Microtox® jest klarowność próbki. Rozpraszanie światła przez obecne w ściekach cząstki stałe może skutkować błędną interpretacją zaniku świecenia bakterii *Vibrio fischeri*. Wszystkie próbki ścieków surowych charakteryzowały się znaczną mętnością i zabarwieniem brunatnym, wynikającymi z obecności zawiesiny. Z tego względu przeprowadzono badania, w jakim stopniu obecność zawiesin w próbkach wpływa na wynik pomiaru luminescencji bakterii *Vibrio fischeri*. Na Rysunku 62 zilustrowano wyniki badań.

Wszystkie przefiltrowane próbki wykazywały nadal wysoką toksyczność wobec bakterii *Vibrio fischeri*. Przefiltrowane próbki ścieków surowych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” „Dębogórze”, i oczyszczalni w Jastarni wykazywały niższą toksyczność wobec bakterii wskaźnikowych niż próbki niefiltrowane – w oparciu o wyliczoną medianę, kolejno o 5%, 18% i 3%. Toksyczność ścieków surowych przefiltrowanych z oczyszczalni w Helu wzrosła o 6% względem tych samych próbek niefiltrowanych. Obserwowany efekt zmiany luminescencji bakterii między próbką niefiltrowaną i po procesie filtracji może być powodowany przez następujące czynniki:

- rozproszenie luminescencji emitowanej przez bakterie *Vibrio fischeri* przez zawiesiny zawarte w ściekach surowych, powodując zafałszowanie odczytu w luminometrze,
- w trakcie filtracji usunięto ze ścieków surowych zawiesiny wraz zaadsorbowanymi na ich powierzchni substancjami toksycznymi,
- resorpcja zaadsorbowanych na filtrze związków formie wolnej przez kolejną objętość filtrowanej próbki;
- w przypadku wzrostu toksyczności próbki – możliwość występowania kompleksów związków, które w procesie filtracji stają się łatwiej biodostępne ze względu np. na zmianę ich struktury (np. rozpad).

Obserwowany głównie, nieznaczny spadek luminescencji bakterii *Vibrio fischeri* świadczy o tym, że większość substancji wykazujących działanie toksyczne wobec tych bakterii występuje w fazie wodnej. Oznacza to, że substancje toksyczne przechodziły przez etap filtracji i w próbkach filtrowanych efekt toksyczny powodowany był obecnością mieszaniny różnych substancji. Doświadczenie to wskazuje, że związki wywołujące toksyczność wobec bakterii wskaźnikowych mają charakter polarny lub jonowy [120].



Rys. 62. Wpływ filtracji na toksyczność próbek ścieków surowych dopływających do oczyszczalni, gdzie: ciemnoszary – mediana toksyczności ścieków surowych niefiltrowanych; jasnoszary – mediana toksyczności ścieków surowych filtrowanych na sączkach 1,2 μm

2.4.1.3.3. Biotesty wykorzystujące skorupiaki i rośliny w ocenie jakości ścieków

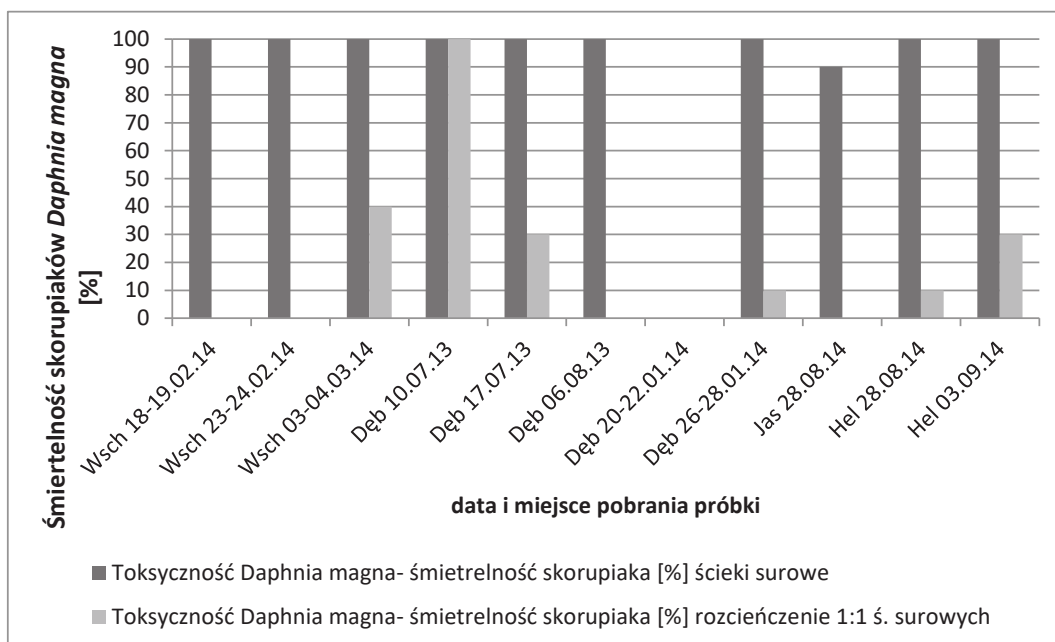
Daphnia magna

Badania toksyczności ostrej (24h) z zastosowaniem skorupkiaka *Daphnia magna* przeprowadzono na:

- 6 próbkach z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” (3 próbki ścieków surowych i 3 próbki ścieków oczyszczonych),
- 10 próbkach z oczyszczalni „Dębogórze” (5 próbek ścieków surowych i 5 próbek ścieków oczyszczonych),
- 2 próbkach z oczyszczalni w Jastarni (1 próbka ścieków surowych i 1 próbka ścieków oczyszczonych),
- 4 próbkach z oczyszczalni w Helu (2 próbki ścieków surowych i 2 próbki ścieków oczyszczonych).

Próbki ścieków surowych charakteryzowały się wysoką toksycznością wobec skorupkiaka *Daphnia magna* (Rysunek 63). Z pośród 11 próbek 9 spowodowało 100% śmiertelność skorupkiaków testowych, jedna próbka z okresu letniego z oczyszczalni w Jastarni wywołała 90% śmiertelność organizmów. W jednej próbce z oczyszczalni

„Dębogórze” z okresu zimowego nie stwierdzono efektu toksycznego. Ze względu na wysoką toksyczność próbek surowych przeprowadzono badania wpływu rozcieńczania próbki na zmianę toksyczności.



Rys. 63. Wpływ rozcieńczenia próbek ścieków surowych na zmianę toksyczności wobec skorupiaka *Daphnia magna*, gdzie: ciemnoszare – ścieki surowe nierozcieńczone; jasnoszare – ścieki surowe w rozcieńczeniu 1:1 w wodzie niegazowanej „Żywiec”

Po rozcieńczeniu próbek 1:1 z wodą niegazowaną „Żywiec” jedna próbka z oczyszczalni „Dębogórze” nadal pozostawała bardzo toksyczna – 100% śmiertelność skorupiaków testowych. Pod wpływem rozcieńczenia toksyczność pięciu próbek zmniejszyła się do poziomu od 10% do 40%. Pozostałe z badanych próbek w rozcieńczeniu 1:1 były nietoksyczne.

W żadnej z próbek ścieków oczyszczonych nie zidentyfikowano martwych skorupiaków, co oznacza, że wszystkie próbki ścieków oczyszczonych w badanym okresie nie były toksyczne wobec skorupiaka *Daphnia magna*.

Thamnocephalus platyurus

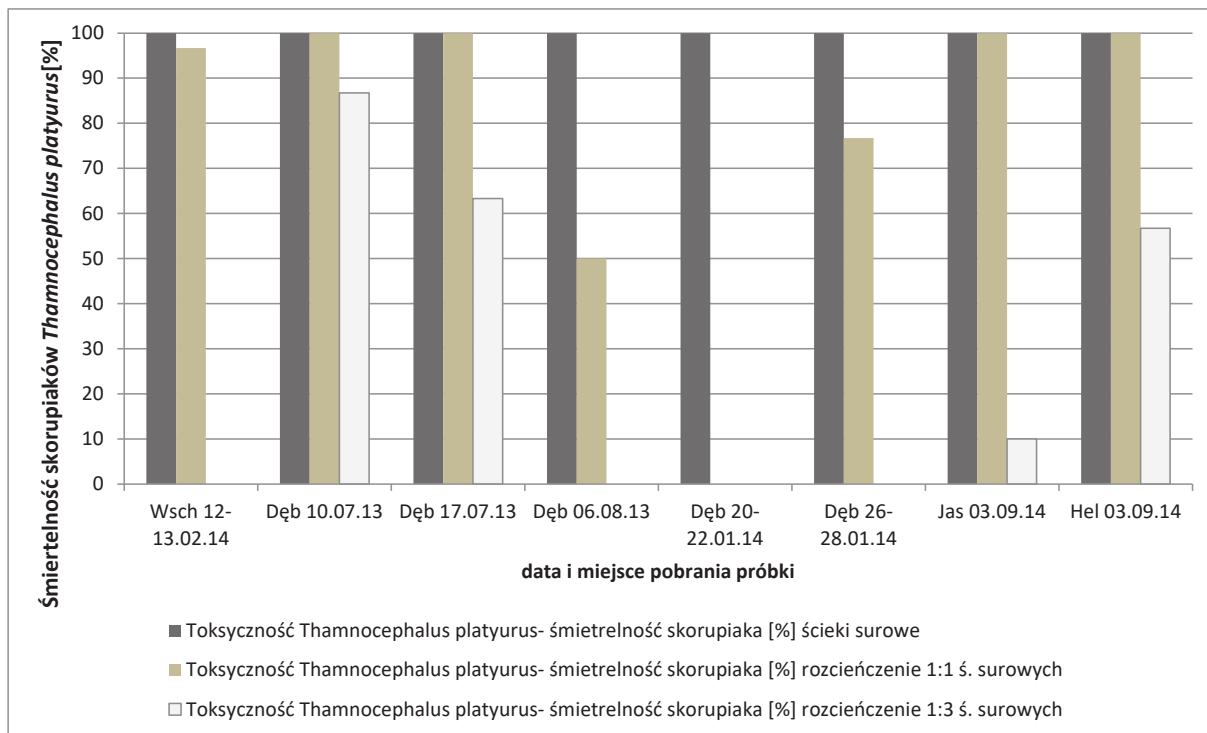
Badania toksyczności ostrej (24h) z zastosowaniem skorupiaka *Thamnocephalus platyurus* przeprowadzono na:

- 2 próbkach z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” (1 próbce ścieków surowych i 1 próbce ścieków oczyszczonych),
- 10 próbkach z oczyszczalni „Dębogórze” (5 próbek ścieków surowych i 5 próbek ścieków oczyszczonych),

- 2 próbkach z oczyszczalni w Jastarni (1 próbka ścieków surowych i 1 próbka ścieków oczyszczonych),
- 2 próbkach z oczyszczalni w Helu (1 próbka ścieków surowych i 1 próbka ścieków oczyszczonych).

Wszystkie badane próbki ścieków surowych wykazywały 100% toksyczność wobec skorupiaka *Thamnocephalus platyurus* (wszystkie organizmy martwe po 24-godzinnej inkubacji). Ze względu na wysoką toksyczność próbek surowych przeprowadzono badania wpływu rozcieńczania próbki na zmianę toksyczności. Na Rysunku 64 przedstawiono wyniki tych badań. W rozcieńczeniu 1:1 ścieków surowych sześć próbek nadal pozostawało wysoce toksycznych wobec organizmu testowego i jedna próbka z sezonu letniego wykazywała średnią toksyczność – śmiertelność 50% skorupiaków. Jedna próbka ścieków surowych rozcieńczonych 1:1 z oczyszczalni „Dębogórze” z sezonu zimowego nie wykazywała efektu toksycznego. Najniższy wynik tej próbki potwierdza także badanie z wykorzystaniem *Daphnia magna*. W obu badaniach próbka zimowa z „Dębogórze” uzyskała najniższe wyniki spośród pozostałych próbek ścieków surowych. W rozcieńczeniu 1:3 ścieków surowych trzy próbki wykazywały wysoką toksyczność (od 57% do 87% śmiertelności organizmów testowych), pozostałe pięć nie wykazywały znaczącego efektu toksycznego wobec *Thamnocephalus platyurus* (max. 10% śmiertelności skorupiaka).

W żadnej z próbek ścieków oczyszczonych nie zidentyfikowano martwych skorupiaków, co oznacza, że wszystkie próbki ścieków oczyszczonych w badanym okresie nie były toksyczne wobec skorupiaka *Thamnocephalus platyurus*.



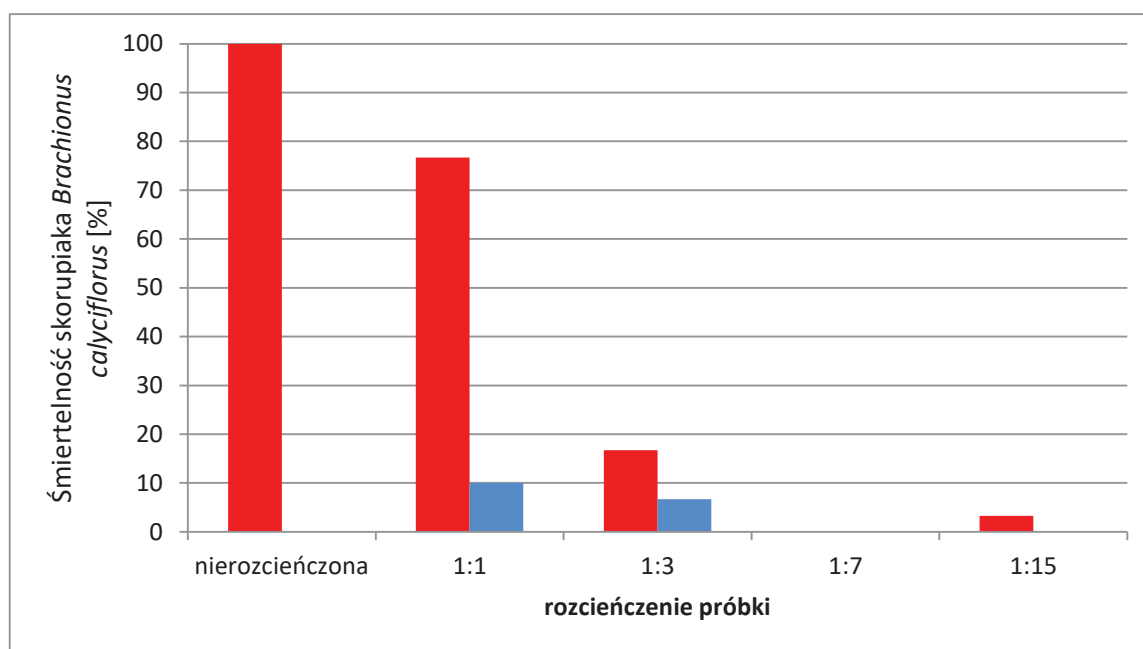
Rys. 64. Wpływ rozcieńczenia próbek ścieków surowych na zmianę toksyczności wobec skorupiaka *Thamnocephalus platyurus*, gdzie: ciemnoszary - ścieki surowe nierozcieńczone; brązowy – ścieki surowe w rozcieńczeniu 1:1 w wodzie niegazowanej „Żywiec”; jasnoszary – ścieki surowe w rozcieńczeniu 1:3 w wodzie niegazowanej „Żywiec”

Brachionus calyciflorus

Badania toksyczności ostrej (24 h) z zastosowaniem wrotków *Brachionus calyciflorus* przeprowadzono na 2 próbkach ścieków z oczyszczalni „Wschód” z 03/04.03.14 (1 próbka ścieków surowych i 1 próbka ścieków oczyszczonych).

Na Rysunku 65 przedstawiono toksyczność ścieków surowych i ścieków oczyszczonych w kolejnych rozcieńczeniach. Próbkę ścieków surowych, nierozcieńczona i rozcieńczona 1:1, charakteryzowały się wysoką toksycznością (śmiertelność skorupiaka kolejno 100% i 77%). Rozcieńczenia ścieków surowych 1:3 i niższe nie powodowały znaczącej toksyczności ostrej względem wrotków.

Próbka ścieków oczyszczonych nie wykazywała istotnego efektu toksycznego wobec wrotków *Brachionus calyciflorus* (najwyższa wartość toksyczności 10% w rozcieńczeniu 1:1).



Rys. 65. Toksyczność ścieków surowych (na czerwono) i ścieków oczyszczonych (na niebiesko) z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” w kolejnych rozcieńczeniach w bioteście z zastosowaniem *Brachionus calyciflorus*

Sorghum saccharatum i *Sinapis alba*

Badania toksyczności ostrej (3 dni) z zastosowaniem rośliny *Sorghum saccharatum* przeprowadzono na:

- 2 próbkach z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” (1 próbce ścieków surowych i 1 próbce ścieków oczyszczonych),
- 10 próbkach z oczyszczalni „Dębogórze” (5 próbek ścieków surowych i 5 próbek ścieków oczyszczonych),
- 2 próbkach z oczyszczalni w Jastarni (1 próbka ścieków surowych i 1 próbka ścieków oczyszczonych).

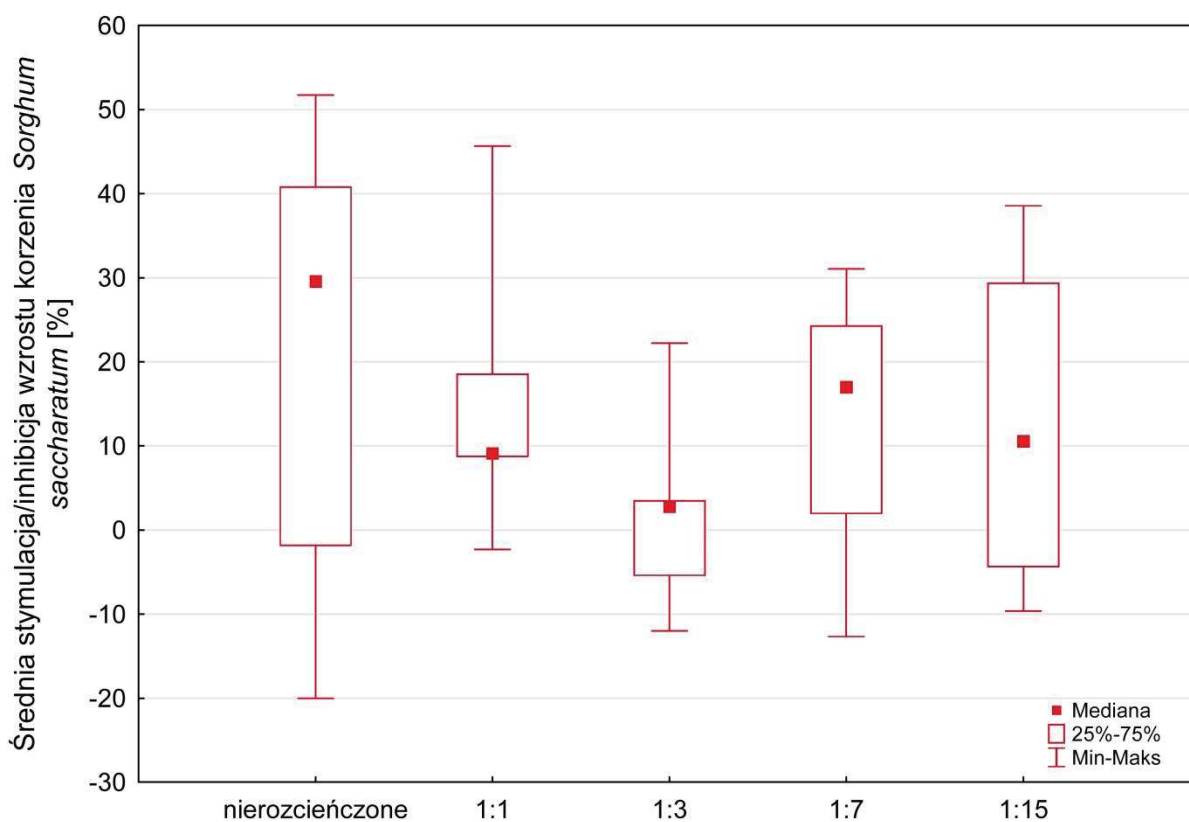
Toksyczność ostrą (3 dni) z zastosowaniem rośliny *Sinapis alba* oznaczono dla:

- 6 próbek z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” (3 próbki ścieków surowych i 3 próbki ścieków oczyszczonych),
- 2 próbki z oczyszczalni „Dębogórze” (1 próbka ścieków surowych i 1 próbka ścieków oczyszczonych).

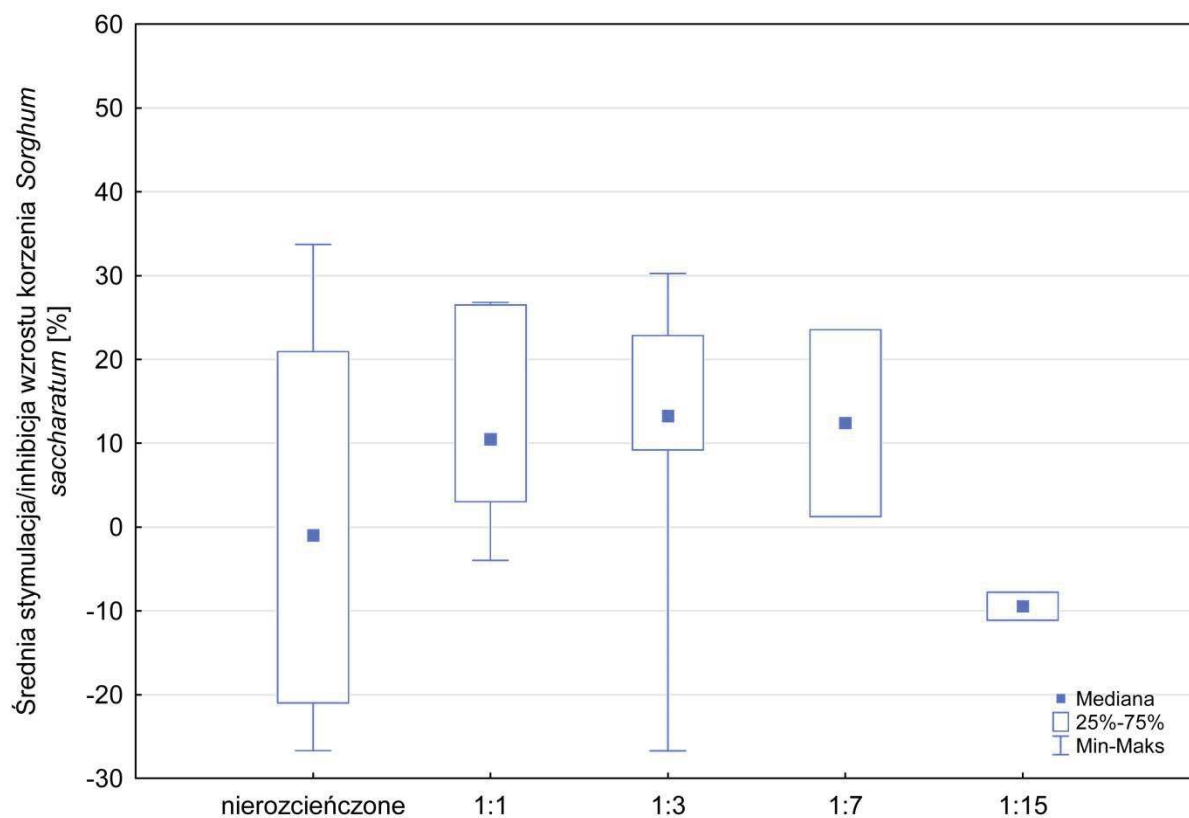
Wyniki fitotoksyczności próbek ścieków surowych i ścieków oczyszczonych przedstawiono zostały na Rysunkach 66-69. Próbki nierozcieńczone ścieków surowych charakteryzowały się niską toksycznością wobec roślin *Sorghum saccharatum* – średnia toksyczność 21%, mediana 30%. Pozostałe rozcieńczenia nie wykazywały efektu toksycznego. Zarówno nierozcieńczone ścieki oczyszczone, jak i we wszystkich

rozcieńczeniach nie wykazywały fitotoksyczności. Jednocześnie w próbkach ścieków oczyszczonych nierozcieńczonych i rozcieńczonych 1:15 obserwowano nieznaczny efekt stymulujący wzrost korzeni.

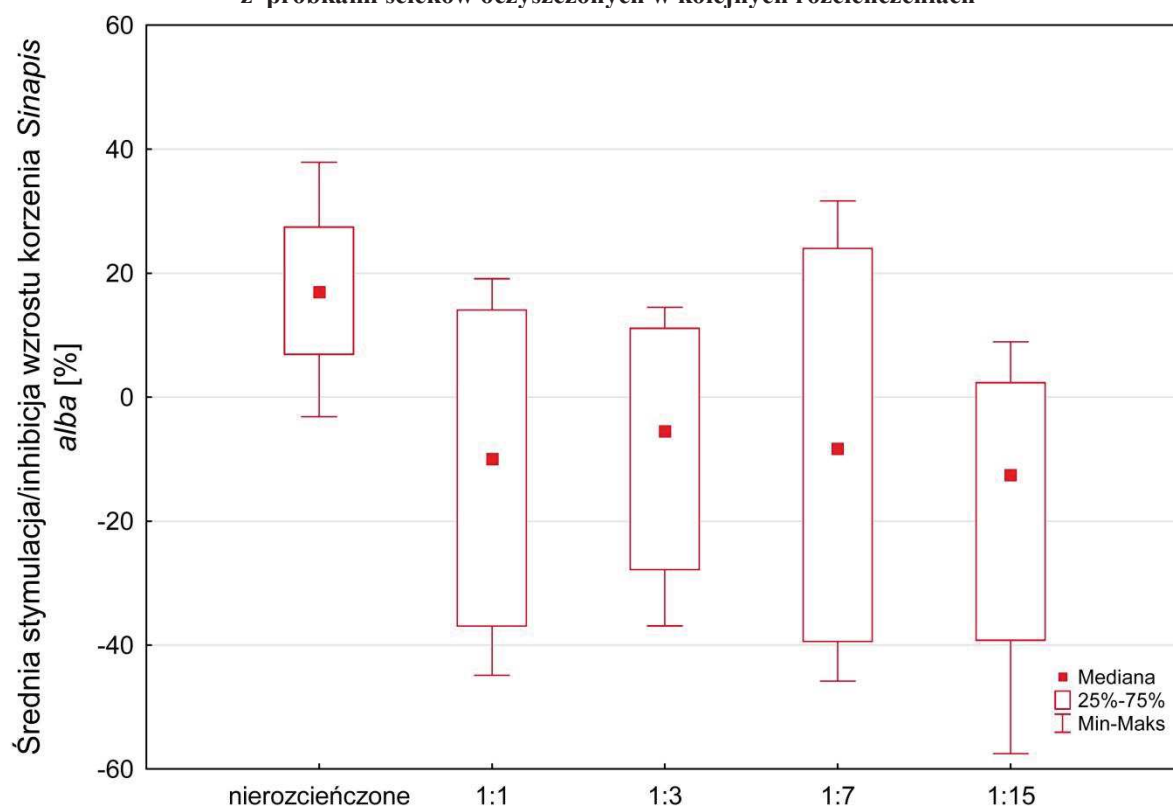
Wszystkie próbki ścieków surowych i oczyszczonych we wszystkich rozcieńczeniach nie wykazywały toksyczności ostrej wobec *Sinapis alba*. Jednocześnie we wszystkich próbkach ścieków oczyszczonych obserwowano stymulację wzrostu korzeni *Sinapis alba*. Należy jednocześnie zauważyć, że ścieki surowe w rozcieńczeniu 1:7 i 1:15 także powodowały stymulację wzrostu korzenia rośliny wskaźnikowej (od 8% do 13%) względem kontroli, co wskazuje na zjawisko hormezy, czyli korzystnego działania niskich dawek substancji, które w wyższych stężeniach wywołują efekt toksyczny.



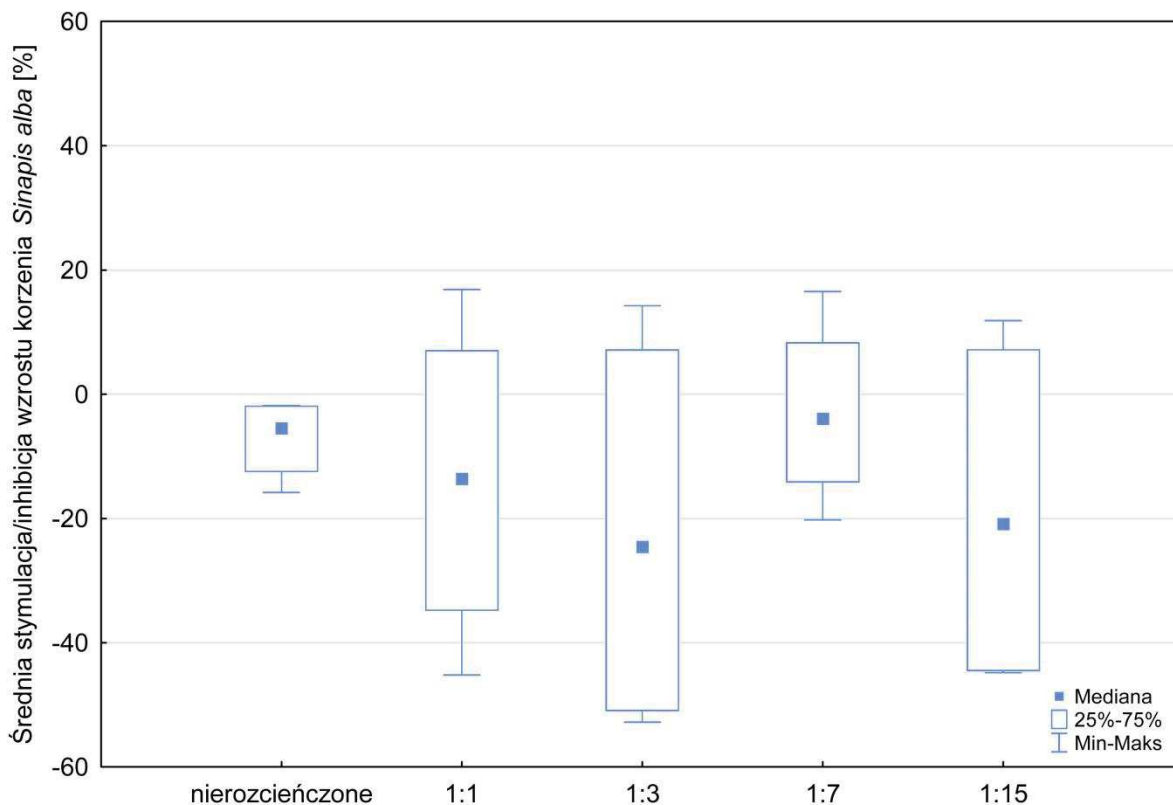
Rys. 66. Zahamowanie/stymulacja wzrostu korzenia *Sorghum saccharatum* w trakcie kontaktu z próbkami ścieków surowych w kolejnych rozcieńczeniach



Rys. 67. Zahamowanie/stymulacja wzrostu korzenia *Sorghum saccharatum* w trakcie kontaktu z próbkami ścieków oczyszczonych w kolejnych rozcieńczeniach



Rys. 68. Zahamowanie/stymulacja wzrostu korzenia *Sinapis alba* w trakcie kontaktu z próbkami ścieków surowych w kolejnych rozcieńczeniach



Rys. 69. Zahamowanie/stymulacja wzrostu korzenia *Sinapis alba* w trakcie kontaktu z próbkami ścieków oczyszczonych w kolejnych rozcieńczeniach

Heterocypris incongruens

Badania toksyczności chronicznej (6 dni) z zastosowaniem skorupiaka *Heterocypris incongruens* przeprowadzono na:

- 3 próbkach z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” (1 próbce ścieków surowych i 1 próbce ścieków oczyszczonych mechanicznie i 1 próbce ścieków oczyszczonych),
- 4 próbkach z oczyszczalni „Dębogórze” (2 próbkach ścieków surowych i 2 próbkach ścieków oczyszczonych).

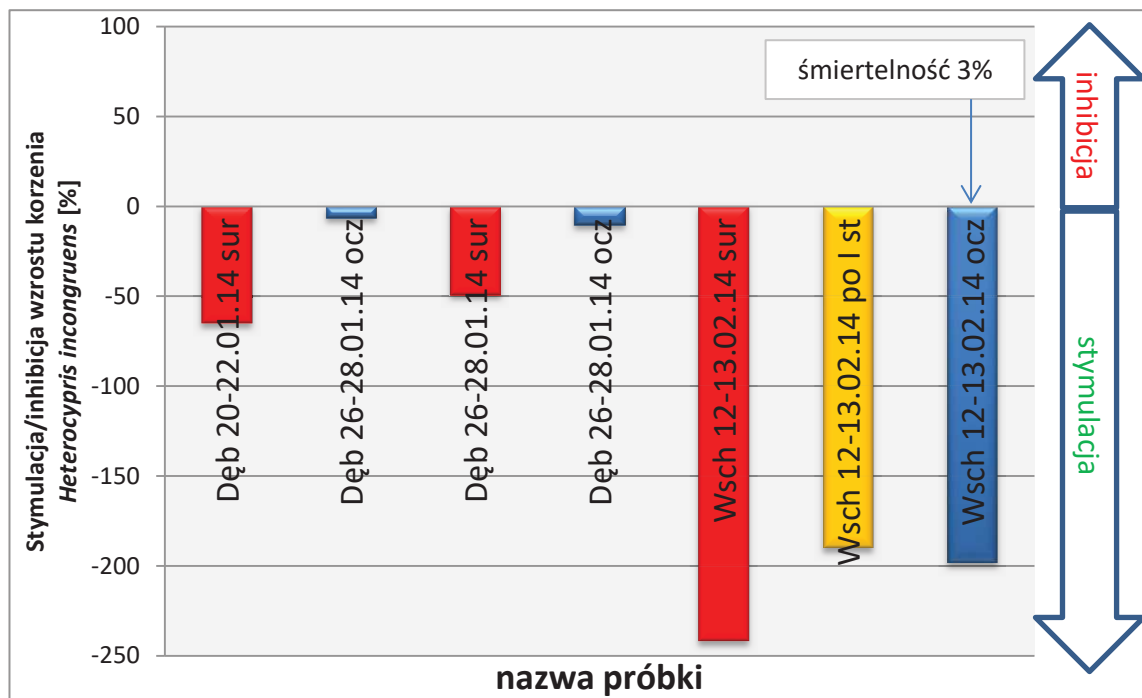
Długość organizmów wskaźnikowych [μm] po 48 godzinach inkubacji mieściła się w przedziale od 200 do 250 μm w każdej kontroli odniesienia (uśrednione wartości długości w dwóch turach badawczych – 201,74 μm i 201,57 μm). Uzyskane wyniki spełniały wymagania producenta na prowadzenie dalszych badań z zastosowaniem małżoraczka.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że:

- nie występowała toksyczność chroniczna ścieków po kolejnych etapach oczyszczania wobec organizmu testowego;
- zarówno próbki ścieków surowych, jak i oczyszczonych stymulowały wzrost *Heterocypris incongruens* (przyrost od 6% do 241%);

- o obserwowany efekt stymulujący ścieków z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” był średnio ok. 6,5-krotnie wyższy niż ścieków z oczyszczalni „Dębogórze”;
- o próbka Wschód ocz 12-13.02.14 spowodowała 3% śmiertelności organizmów wskaźnikowych.

Na Rysunku 70 przedstawiono wyniki wyżej opisanych badań.



Rys. 70. Toksyczność ścieków z kolejnych etapów oczyszczania oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” i „Dębogórze” wobec małżoraczka *Heterocypris incongruens*

2.4.1.3.4. Ocena potencjału endokrynnego ścieków oczyszczonych z zastosowaniem testu YES-YAS

Procedura testu wykorzystującego zmodyfikowane genetycznie drożdże *Saccharomyces cerevisiae* do oznaczania substancji aktywnych hormonalnie została przedstawiona w rozdziale 2.2.7.7. „Procedura oznaczania aktywności hormonalnej z wykorzystaniem testu XenoScreen YES/YAS® opartego na drożdżach *Saccharomyces cerevisiae*”.

W teście XenoScreen YES/YAS® oceniono potencjał endokrynni trzech próbek ścieków oczyszczonych:

- Wschód ocz 23/24.02.2014,
- Hel ocz 09.05.2014,
- Jastarnia 09.05.2014.

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że:

- żadna z trzech próbek ścieków oczyszczonych nie wykazywała właściwości agonistycznych estrogennych i agonistycznych androgennych;
- nierozcieńczona próbka Wschód ocz 23/24.02.2014 powodowała silne, hamujące działanie 17β -estradiolu (właściwości antagonistyczne estrogenne) oraz powodowała hamujące działanie 5α -dihydrotestosteronu, w sposób zbliżony do najwyższego zastosowanego stężenia ($1 \cdot 10^{-4}$ M) flutamidu (właściwości antagonistyczne androgenne);
- próbka Hel ocz 09.05.2014 wraz z rozcieńczeniami nie wykazywała hamującego działania estrogennego oraz wykazywała nieznaczące właściwości antagonistyczne względem 5α -dihydrotestosteronu;
- próbka Jastarnia 09.05.2014 wraz z rozcieńczeniami nie powodowała hamującego działania estrogennego oraz nie wykazywała właściwości antagonistycznych androgennych w rozumieniu definicji testu (66,7 % współczynnika indukcji kontroli).

Wyniki oznaczeń zostały przedstawione w Tabeli 29.

Tabela 29. Ocena agonistycznych i antagonistycznych właściwości estrogennych i androgennych, z zastosowaniem drożdży *Saccharomyces cerevisiae* w teście XenoScreen YES/YAS®

Nazwa próbki ścieków oczyszczonych	Agonista YES (17β-estradiol)	Antagonista YES (4-hydroksytamoksyfen)	Agonista YAS (5α-dihydrotestosteron)	Antagonista YAS (flutamid)
Wschód ocz 23/24.02.2014	Współczynnik indukcji mniejszy niż 1,5.	Próbka nierozcieńczona wykazuje niższy współczynnik indukcji (0,678) od współczynnika indukcji 4-hydroksytamoksyfenu (4,864) w stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ M.	Współczynnik indukcji mniejszy niż 1,5.	Próbka nierozcieńczona wykazuje niższy współczynnik indukcji (2,008) od współczynnika indukcji flutamidu (3,338) w stężeniu $3,16 \cdot 10^{-5}$ M, jednocześnie wykazując nieco wyższy od współczynnika indukcji flutamidu (1,944) w stężeniu $1, \cdot 10^{-4}$ M.
Hel ocz 09.05.2014		Próbka nierozcieńczona wykazuje znacznie wyższy współczynnik indukcji (6,476) od współczynnika indukcji 4-hydroksytamoksyfenu (2,347) w stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ M.		Współczynnik indukcji próbki (4,822) jest mniejszy niż 67,7 % wartości współczynnika indukcji kontroli. Wartość współczynnika indukcji próbki znajduje się między wartościami współczynnika 4,296 a 6,453 wywołwanymi przez stężenia flutamidu, odpowiednio $3,16 \cdot 10^{-5}$ M i $1 \cdot 10^{-4}$ M.
Jastarnia 09.05.2014		Próbka nierozcieńczona wykazuje znacznie wyższy współczynnik indukcji (6,531) od współczynnika indukcji 4-hydroksytamoksyfenu (2,347) w stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ M.		Wartość indukcji próbek jest zbliżona do I_{R90} (90% współczynnika indukcji dla 5α-dihydrotestosteronu) wyznaczonego względem kontroli - wartość współczynnika indukcji próbki nierozcieńczonej i rozcieńczonej 10^{-1} jest zbliżona do współczynnika indukcji flutamidu w stężeniu $1 \cdot 10^{-5}$ M.

2.4.1.5. Identyfikacja zanieczyszczeń organicznych występujących w ściekach surowych i oczyszczonych

W oparciu o procedurę przedstawioną w rozdziale 2.2.4.1. „Procedura identyfikacji związków organicznych w ściekach surowych, oczyszczonych i osadach dennych” otrzymano ekstrakty próbek ścieków surowych i oczyszczonych, poddano analizie chromatograficznej w celu identyfikacji związków organicznych.

Badania wykonano dla:

- 8 próbek z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” (3 próbki ścieków surowych i 5 próbek ścieków oczyszczonych);
- 7 próbek z oczyszczalni „Dębogórze” (1 próbka ścieków surowych i 6 próbek ścieków oczyszczonych)
- 15 próbkach z oczyszczalni w Jastarni (7 próbek ścieków surowych i 8 próbek ścieków oczyszczonych);
- 10 próbkach z oczyszczalni w Helu (7 próbek ścieków surowych i 8 próbek ścieków oczyszczonych).

Wyniki badań identyfikacji związków organicznych w ściekach surowych i oczyszczonych przedstawiono w Tabelach 30-33 oraz zestawiono w Tabeli 1 w Załączniku 1.

Tabela 30. Związki organiczne zidentyfikowane w ściekach z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”

ścieki surowe; n=3		ścieki oczyszczone; n=5	
Grupy związków	Liczba zidentyfikowanych związków	Grupy związków	Liczba zidentyfikowanych związków
Alkany	27	Alkany	22
Estry	23	Estry	19
Alkohole	20	Kwasy alifatyczne	13
Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	15	Alkohole	12
Związki terpenowe i ich pochodne	13	Siloksany i silikony	12
Kwasy alifatyczne	12	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	9
Aldehydy	6	Alkeny	8
Siloksany i silikony	6	Ketony	8
Cykloalkany	5	Aldehydy	7
Fenole	5	Cykloalkohole	7
Ketony	4	Związki chloroorganiczne	7
Związki chloroorganiczne	4	Amidy	5
Aminy	3	Cykloalkany	4
Tiole	3	Etery	4
Związki zawierające siarkę	3	Związki zawierające siarkę	4
Etery	3	Cykloketony	3
Cykloketony	2	Epoksydy	3
Epoksydy	2	Fenole	3
Cykloalkeny	2	Diketony	2
Alkeny	1	Diole	2
Alkohole cykliczne	1	Furany	2
Inne: Związki N-organiczne Związki Cl,S-organiczne	2	Związki N-organiczne	2
		Alkohole cykliczne	1
		Aminy	1
		Związki terpenowe i ich pochodne	1
		Inne: Związki N-organiczne/Kwasy aromatyczne Związki P-organiczne Benzopirony/Laktony Związki Cl,P-organiczne Związki P-organiczne Związki N-organiczne/Estry Fenole/Aminy Związki Cl,S-organiczne Nukleozydy Związki Cl,Si-organiczne Związki N-organiczne	11

Tabela 31. Związki organiczne zidentyfikowane w ściekach z oczyszczalni „Dębogórze”

ścieki surowe; n=1		ścieki oczyszczone; n=6	
Grupy związków	Liczba zidentyfikowanych związków	Grupy związków	Liczba zidentyfikowanych związków
Alkohole	18	Alkany	42
Estry	14	Estry	31
Kwasy alifatyczne	8	Alkohole	22
Związki terpenowe i ich pochodne	5	Kwasy alifatyczne	13
Alkany	4	Aldehydy	10
Siloksany i silikony	4	Alkeny	10
Ketony	3	Siloksany i silikony	10
Etery	2	Związki chloroorganiczne	10
Fenole	2	Ketony	9
Kwasy aromatyczne	2	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	8
Związki chloroorganiczne	2	Cykloalkany	5
Aldehydy	1	Furany	5
Alkeny	1	Związki zawierające siarkę	5
Amidy	1	Cykloketony	4
Aminy	1	Diketony	4
Diketony	1	Etery	4
Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	1	Amidy	2
		Cykloalkeny	2
		Fenole	2
		Sterole	2
		Cykloalkohole	1
		Diole	1
		Epoksydy	1
		Związki N-organiczne	1
		Związki terpenowe i ich pochodne	1
		Inne: Cykloalkeny Związki N-organiczne Ketony/Furany Związki P-organiczne Związki Cl,P-organiczne Związki N-organiczne/Estry Węglowodory aromatyczne i ich pochodne/ Pochodna karbamazepiny Pochodne aminokwasów Sterole/Estry Steroidy Sterole/Etery Związki N-organiczne/Lek psychotropowy	12

Tabela 32. Związki organiczne zidentyfikowane w ściekach z oczyszczalni w Jastarni

ścieki surowe; n=7		ścieki oczyszczone; n=8	
Grupy związków	Liczba zidentyfikowanych związków	Grupy związków	Liczba zidentyfikowanych związków
Estry	49	Estry	36
Alkohole	43	Alkany	31
Alkany	33	Alkeny	24
Kwasy alifatyczne	26	Alkohole	22
Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	26	Kwasy alifatyczne	18
Alkeny	23	Związki chloroorganiczne	15
Związki terpenowe i ich pochodne	22	Ketony	10
Aldehydy	13	Siloksany i silikony	10
Związki chloroorganiczne	12	Aldehydy	9
Związki zawierające siarkę	10	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	7
Etery	11	Etery	5
Fenole	7	Amidy	4
Ketony	7	Cykloalkany	4
Siloksany i silikony	7	Diketony	4
Alkohole cykliczne	6	Związki terpenowe i ich pochodne	4
Aminy	6	Epoksydy	3
Amidy	4	Związki N-organiczne	3
Cykloketony	4	Związki zawierające siarkę	3
Tiole	4	Aminy	2
Cykloalkany	3	Cykloalkohole	2
Epoksydy	3	Cykloketony	2
Diole	2	Diole	2
Steroidy	1	Fenole	2
Inne: Związki N-organiczne/Alkohole Związki N-organiczne Związki Cl,Si-organiczne Steroidy Związki N-organiczne/Etery Etery/Aldehydy Oksymy Związki N-organiczne/Laktamy Związki N-organiczne/Estry Związki zawierające siarkę/Aldehydy Związki N-organiczne/Aminokwasy Związki N-organiczne/Alkaloidy Związki N-organiczne/Estry Alkiny Etery/Ketony Związki Cl,S-organiczne	21	Sterole	2
		Furany	1
		Inne: Dieny Związki N-organiczne Związki Cl,P-organiczne Fenole/Aminy Związki N-organiczne/Kwasy aromatyczne Związki Si-organiczne Związki Cl,S-organiczne	7

Tabela 33. Związki organiczne zidentyfikowane w ściekach z oczyszczalni w Helu

ścieki surowe; n=7		ścieki oczyszczone; n=8	
Grupy związków	Liczba zidentyfikowanych związków	Grupy związków	Liczba zidentyfikowanych związków
Alkohole	32	Alkany	30
Estry	21	Związki chloroorganiczne	27
Alkany	17	Alkeny	22
Kwasy alifatyczne	15	Estry	22
Związki terpenowe i ich pochodne	13	Alkohole	13
Alkeny	12	Kwasy alifatyczne	9
Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	11	Siloksany i silikon	9
Aldehydy	8	Etery	6
Siloksany i silikon	7	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	6
Związki chloroorganiczne	7	Aldehydy	5
Etery	6	Ketony	5
Fenole	5	Cykloalkany	4
Ketony	5	Cykloketony	4
Związki zawierające siarkę	3	Diketony	4
Amidy	2	Związki zawierające siarkę	3
Aminy	2	Diole	2
Cykloketony	2	Furany	2
Alkohole cykliczne	1	Związki N-organiczne	2
Cykloalkany	1	Związki terpenowe i ich pochodne	2
Epoksydy	1	Aminy	1
Inne: Związki N-organiczne/Alkaloidy Związki N-organiczne/Alkohole Związki Cl,S-organiczne Związki N-organiczne Steroidy Związki N-organiczne/Estry	7	Cykloalkeny	1
		Cykloalkohole	1
		Epoksydy	1
		Fenole	1
		Kwasy aromatyczne	1
		Tiole	1
		Inne: Związki Cl,P-organiczne Alkohole/Związki N-organiczne Związki Cl,Si-organiczne Związki Cl,N,S-organiczne/Węglowodory aromatyczne i ich pochodne Związki Si-organiczne/Węglowodory aromatyczne i ich pochodne Związki zawierające siarkę/Alkohol cukrowy Związki Si-organiczne Związki N-organiczne Związki Cl,S-organiczne Ketony/Furany	13

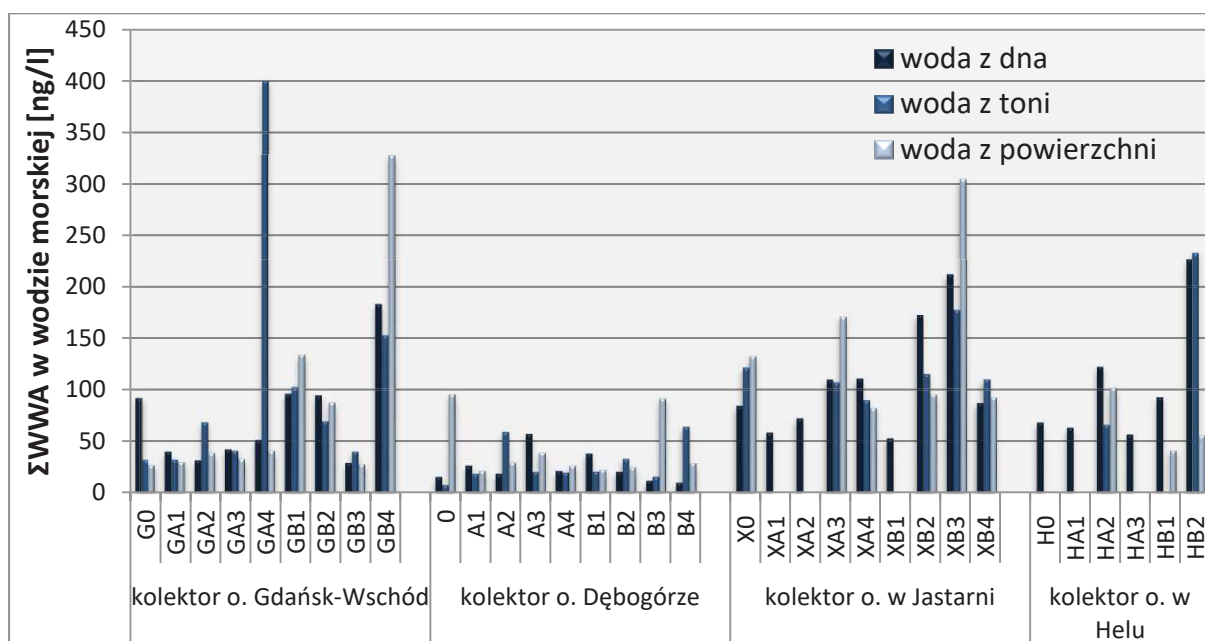
2.4.2. Ocena parametrów chemicznych i ekotoksykologicznych próbek wód morskich pobranych wokół kolektorów zrzutowych z różnych głębokości

W rozdziale 2.3.3.2. „Schemat pobieranie próbek wód morskich i osadów dennych” przedstawiono informacje na temat lokalizacji, ilości oraz głębokości z jakiej pobrano próbki wody morskiej.

2.4.2.1. Analiza ilościowa i jakościowa związków z grupy WWA i PCB w próbkach wód morskich

W oparciu o procedurę przedstawioną w rozdziale 2.2.3.3. „Analiza jakościowa i ilościowa związków z grupy WWA i PCB próbek ścieków, wody morskiej i osadów dennych” otrzymano ekstrakty próbek wód morskich pobranych wokół kolektorów zrzutowych, które następnie poddano analizie chromatograficznej na zawartość związków z grupy WWA i PCB.

Wyniki oznaczeń zawartości sumy związków z grupy WWA w wodzie morskiej wokół kolektorów zrzutowych przedstawiono na Rysunku 71 i Tabeli 34.



Rys. 71. Sumaryczna zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Σ WWA) w próbkach wody morskiej pobranej wokół czterech kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej

Tabela 34. Ocena zawartości Σ WWA w wodzie morskiej

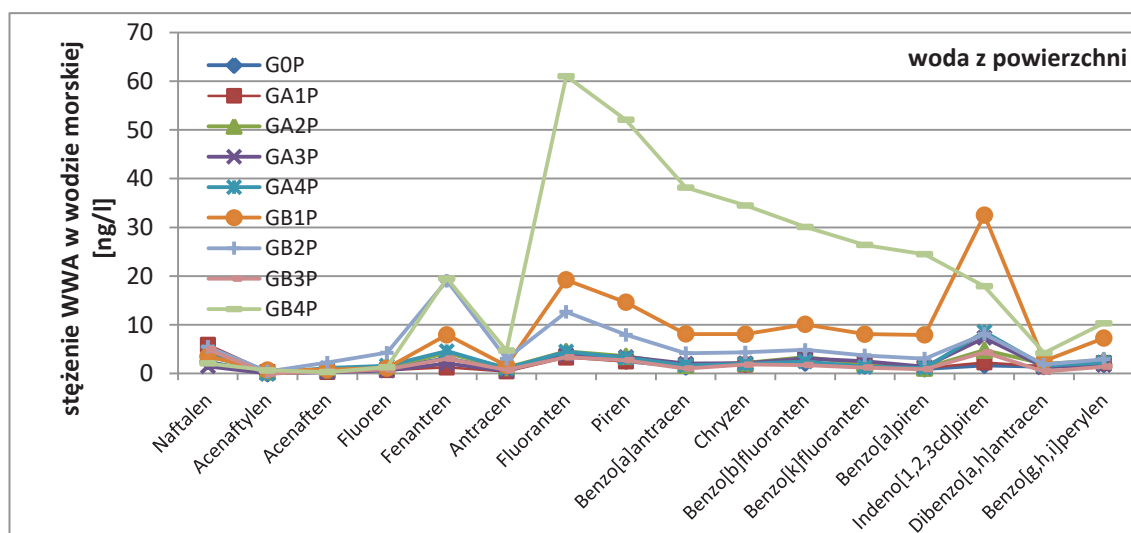
W próbkach wody morskiej pobranych wokół kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone:				
z oczyszczalni	"Gdańsk-Wschód"		"Dębogórze"	
	nazwa punktu	Σ WWA	nazwa punktu	Σ WWA
najwyższa zawartość sumy związków z grupy WWA	GA4 w toni; GB4 przy powierzchni	400 ng/l; 328 ng/l	A2 w toni	166 ng/l
najniższa zawartość sumy związków z grupy WWA	G0 przy powierzchni	28 ng/l	0 w toni	9 ng/l
mediana zawartości sumy związków z grupy WWA		42 ng/l		23 ng/l
mediana zawartości sumy związków z grupy WWA w warstwie	toń > powierzchnia > dno		powierzchnia > dno > toń	
z oczyszczalni	w Jastarni		w Helu	
	nazwa punktu	Σ WWA	nazwa punktu	Σ WWA
najwyższa zawartość sumy związków z grupy WWA	XB3 przy powierzchni; XB3 w toni; XB3 przy dnie	305 ng/l; 178 ng/l; 211 ng/l	HB2 przy dnie; HB2 w toni	434 ng/l; 235 ng/l
najniższa zawartość sumy związków z grupy WWA	XB1 przy dnie	53 ng/l		
mediana zawartości sumy związków z grupy WWA		110 ng/l		68 ng/l
mediana zawartości sumy związków z grupy WWA w warstwie	powierzchnia \approx toń > dno		dno > toń > powierzchnia	

Profil związków z grupy WWA w badanych próbkach

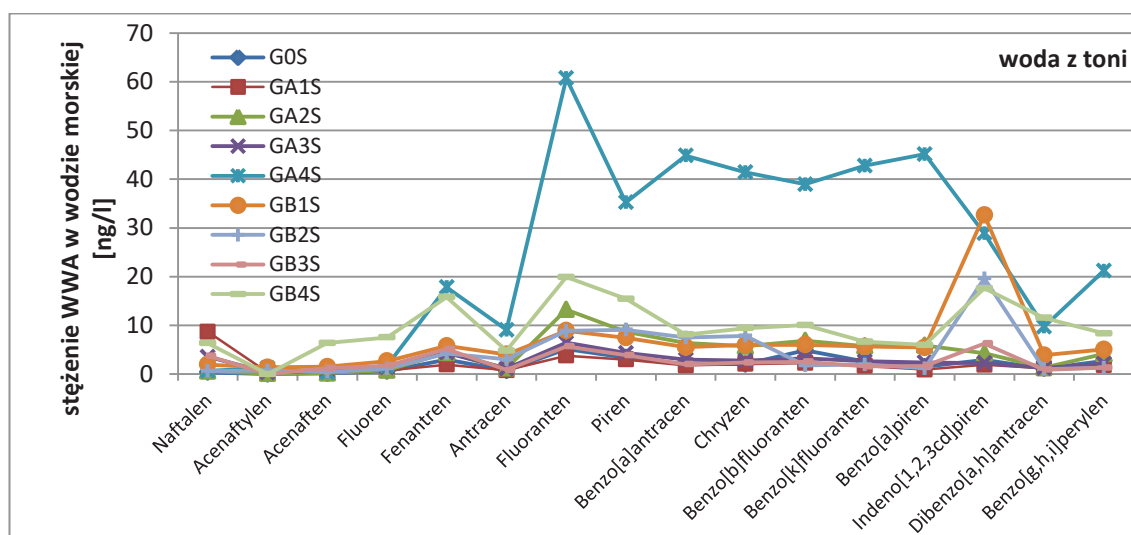
Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych WWA w wodzie morskiej przedstawiono w Tabelach 35-38 na Rysunkach 72-83.

Tabela 35. Ocena zawartości poszczególnych WWA w wodzie morskiej wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”

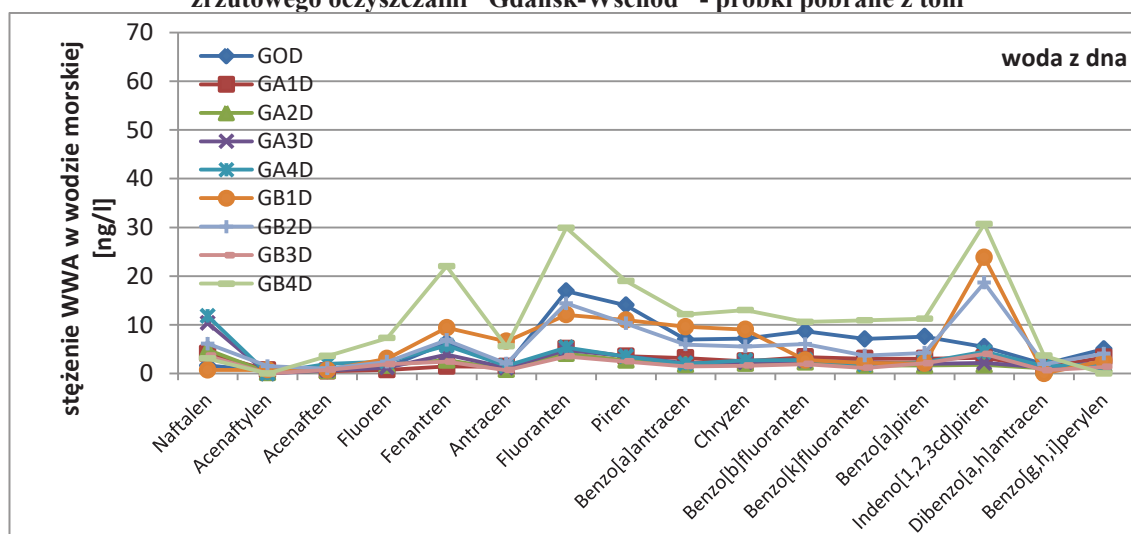
W próbkach wody morskiej pobranej z powierzchni wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
profile związków z grupy WWA	zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	fenantren, fluoranten, indeno[1,2,3cd]piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, acenaften
odstające wyniki próbek	GB4 z powierzchni
W próbkach wody morskiej pobranej z toni wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
profile związków z grupy WWA	zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	fluoranten, benzo[a]antracen, chryzen, indeno[1,2,3cd]piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, acenaften
odstające wyniki próbek	GA4 z toni
W próbkach wody morskiej pobranej z dna wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	naftalen, fenantren, fluoranten, indeno[1,2,3cd]piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, acenaften
odstające wyniki próbek	brak



Rys. 72. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Gdańsk-Wschód" - próbki pobrane z powierzchni



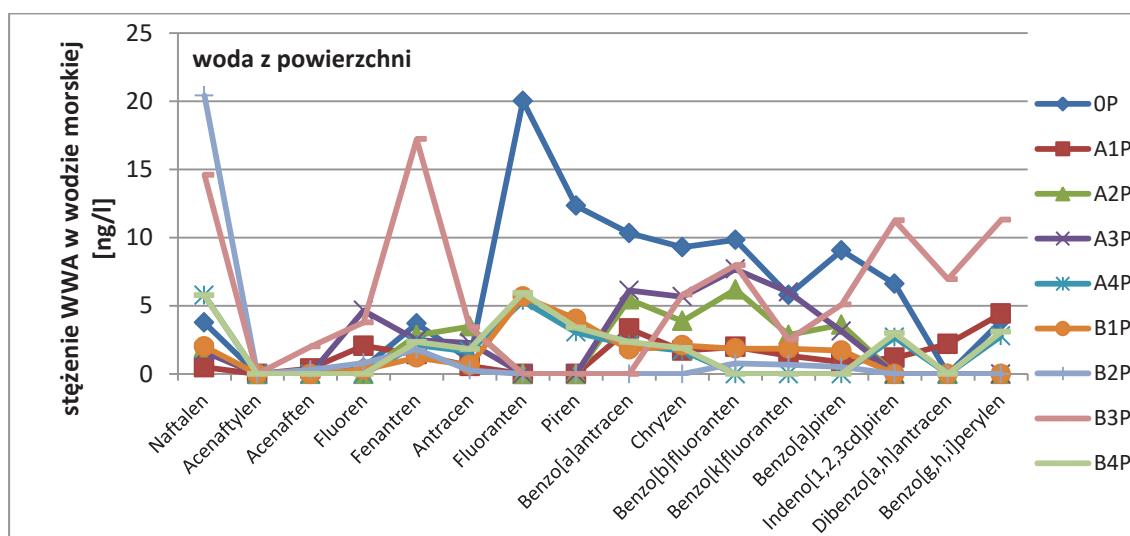
Rys. 73. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Gdańsk-Wschód" - próbki pobrane z toni

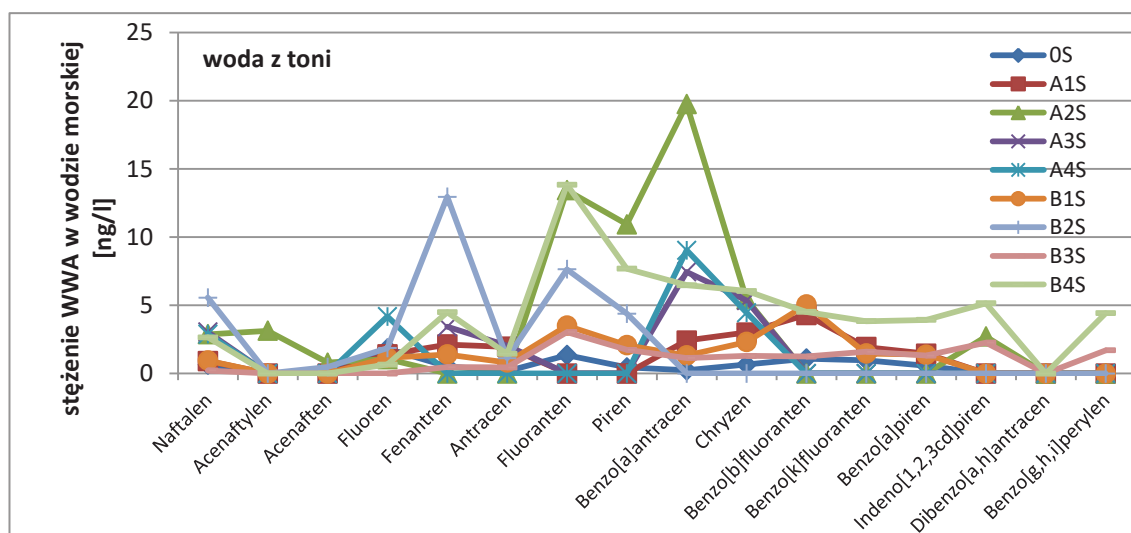


Rys. 74. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Gdańsk-Wschód" - próbki pobrane z dna

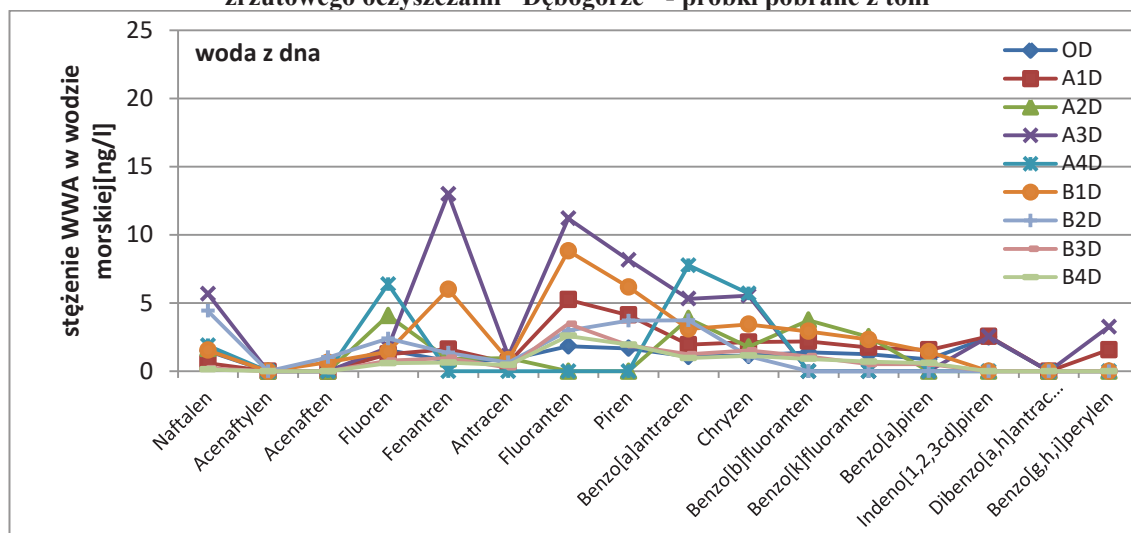
Tabela 36. Ocena zawartości poszczególnych WWA w wodzie morskiej wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”

W próbkach wody morskiej pobranej z powierzchni wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:	
profile związków z grupy WWA	różnorodne
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	naftalen, fenantren, benzo[a]antracen, benzo[g,h,i]perylen
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, acenaften, fluoren, fluoranten, piren, dibenzo[a,h]antracen
odstające wyniki próbek	0 z powierzchni, B3 z powierzchni
W próbkach wody morskiej pobranej z toni wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:	
profile związków z grupy WWA	różnorodne
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	naftalen, fluoranten, benzo[a]antracen, chryzen
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, acenaften, indeno[1,2,3cd]piren, dibenzo[a,h]antracen, benzo[g,h,i]perylen
odstające wyniki próbek	A2 z toni
W próbkach wody morskiej pobranej z dna wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:	
profile związków z grupy WWA	różnorodne
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	naftalen, fluoren, fluoranten, benzo[a]antracen
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, acenaften, indeno[1,2,3cd]piren, dibenzo[a,h]antracen, benzo[g,h,i]perylen
odstające wyniki próbek	A3 z dna, B1 z dna

**Rys. 75.** Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Dębogórze" - próbki pobrane z powierzchni



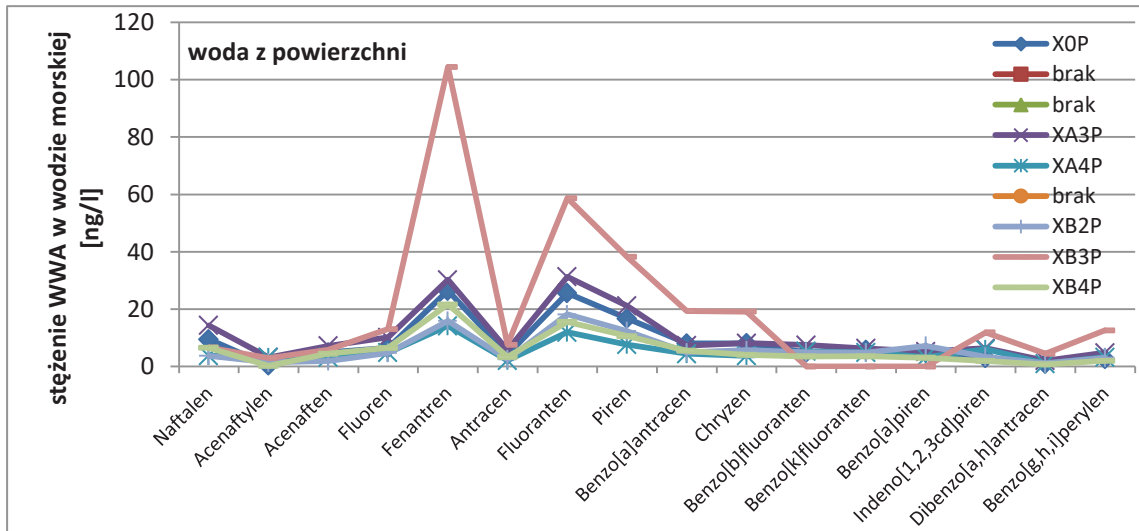
Rys. 76. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Dębogórze" - próbki pobrane z toni



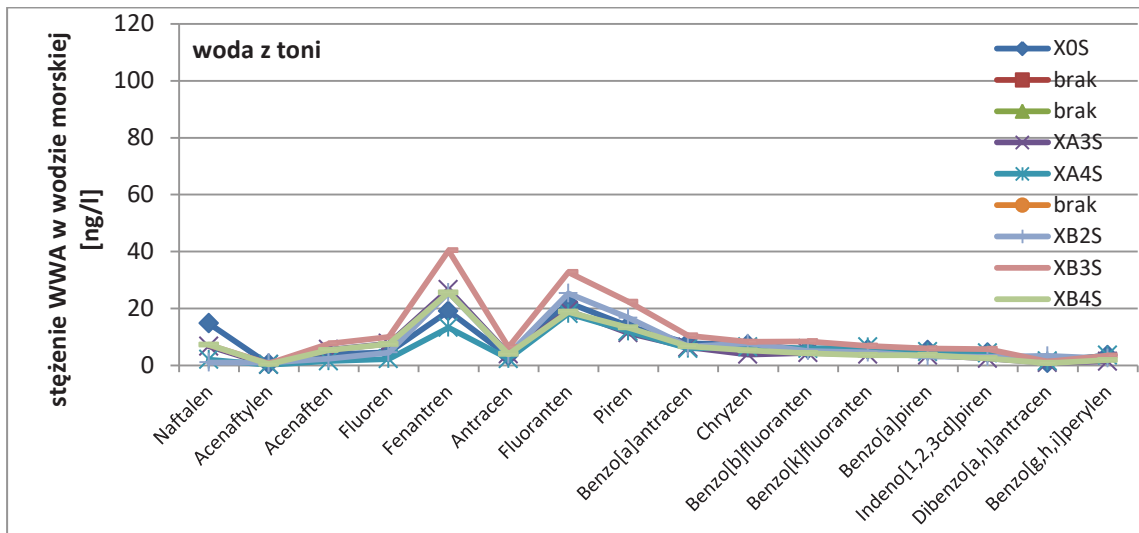
Rys. 77. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Dębogórze" - próbki pobrane z dna

Tabela 37. Ocena zawartości poszczególnych WWA wodzie morskiej wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni

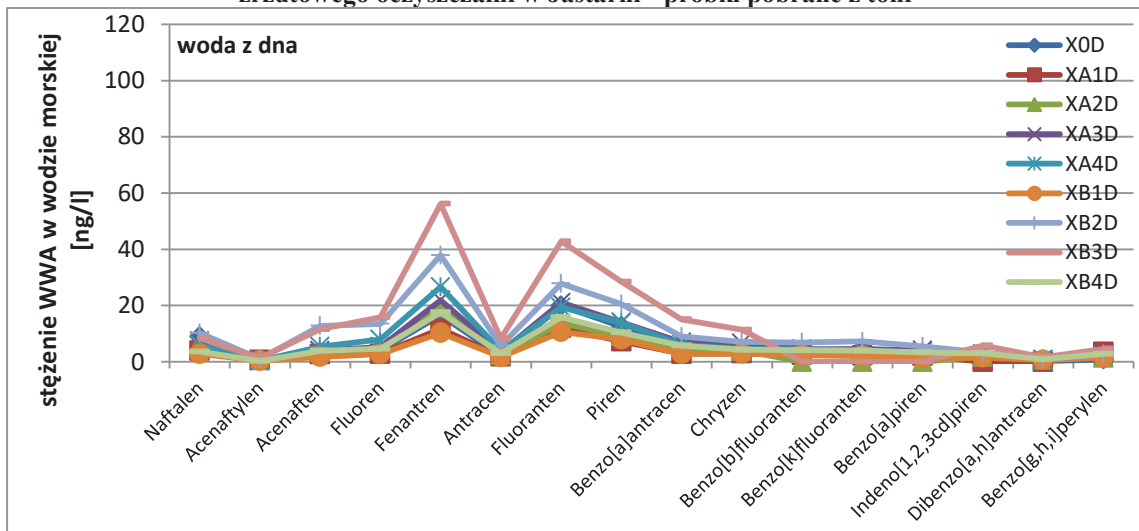
W próbkach wody morskiej pobranej z powierzchni wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	fenantren, fluoranten, piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	dibenzo[a,h]antrac...
odstające wyniki próbek	brak
W próbkach wody morskiej pobranej z toni wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	fenantren, fluoranten, piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, dibenzo[a,h]antrac...
odstające wyniki próbek	brak
W próbkach wody morskiej pobranej z dna wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	fenantren, fluoranten, piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, dibenzo[a,h]antrac...
odstające wyniki próbek	brak



Rys. 78. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Jastarni - próbki pobrane z powierzchni



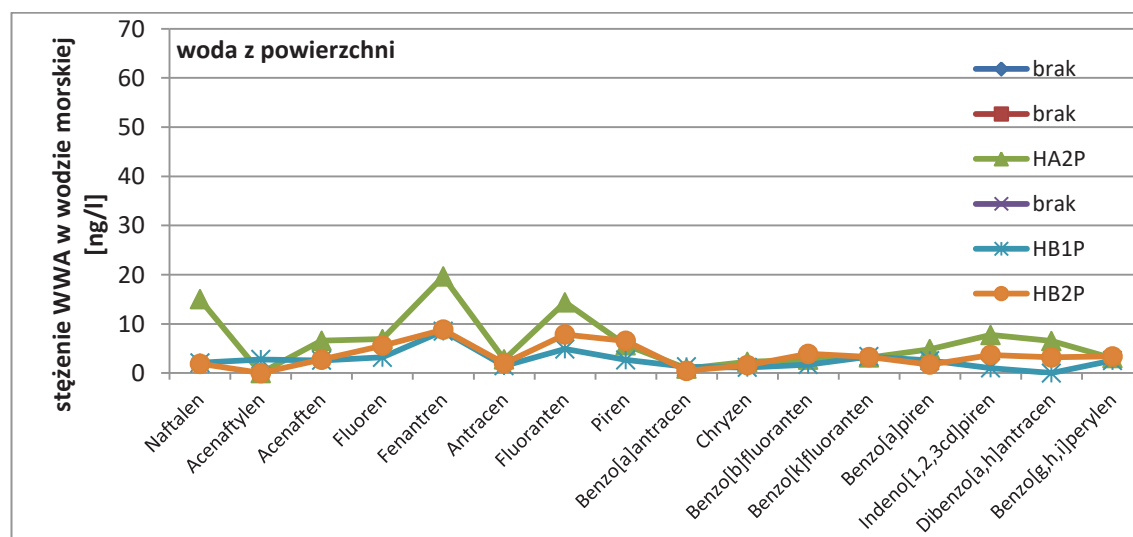
Rys. 79. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Jastarni - próbki pobrane z toni

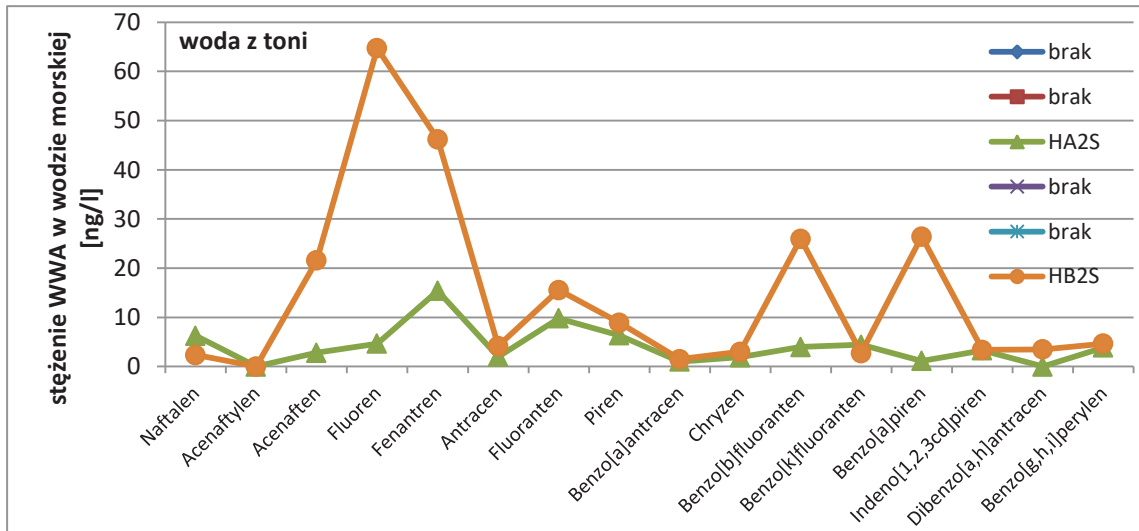


Rys. 80. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Jastarni - próbki pobrane z dna

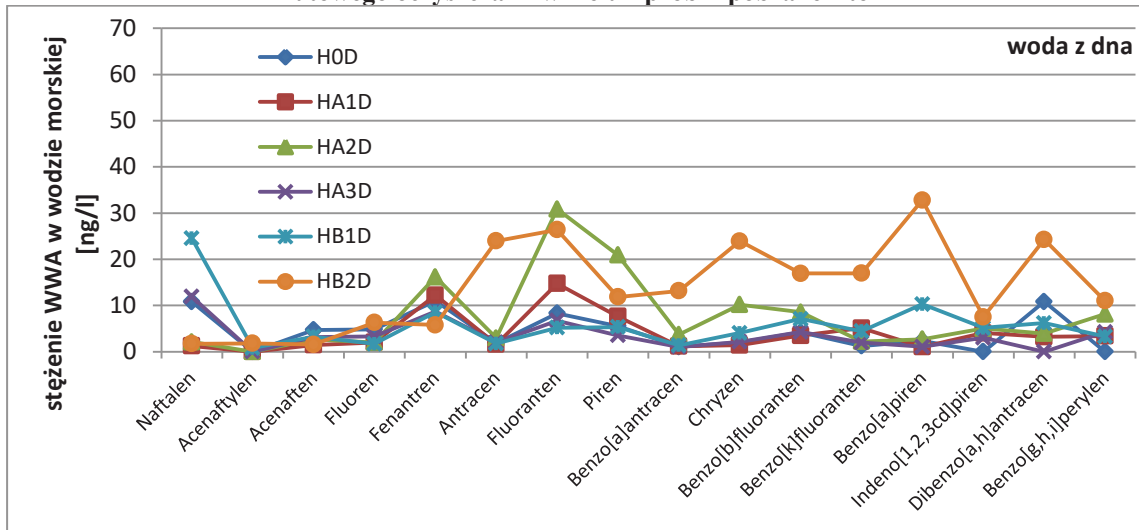
Tabela 38. Ocena zawartości poszczególnych WWA w wodzie morskiej wokół kolektora oczyszczalni w Helu

W próbkach wody morskiej pobranej z powierzchni wokół kolektora oczyszczalni w Helu:	
profile związków z grupy WWA	zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	fluoren, fenantren, fluoranten
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, benzo[a]antracen
odstające wyniki próbek	brak
W próbkach wody morskiej pobranej z toni wokół kolektora oczyszczalni w Helu:	
profile związków z grupy WWA	różnorodne
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaften, fluoren, fenantren, fluoranten, benzo[b]fluoranten, benzo[a]piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen
odstające wyniki próbek	HB2 z toni
W próbkach wody morskiej pobranej z dna wokół kolektora oczyszczalni w Helu:	
profile związków z grupy WWA	różnorodne
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	naftalen, fenantren, fluoranten, piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen
odstające wyniki próbek	HB2 z dna

**Rys. 81.** Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Helu - próbki pobrane z powierzchni

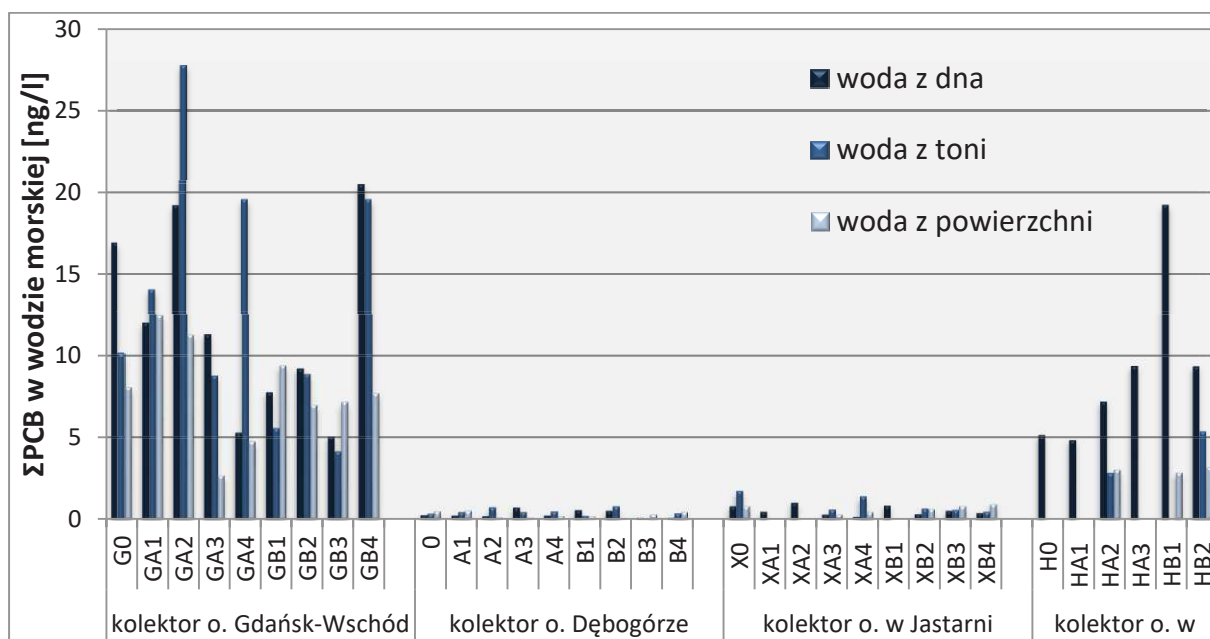


Rys. 82. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Helu - próbki pobrane z toni



Rys. 83. Profile związków z grupy WWA w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Helu - próbki pobrane z dna

Wyniki oznaczeń zawartości sumy związków z grupy PCB w wodzie morskiej wokół kolektorów zrzutowych przedstawiono na Rysunku 84 i w Tabeli 39.



Rys. 84. Sumaryczna zawartość polichlorowanych bifenyli (Σ PCB) w próbkach wody morskiej pobranej wokół czterech kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej

Tabela 39. Ocena zawartości Σ PCB w wodzie morskiej

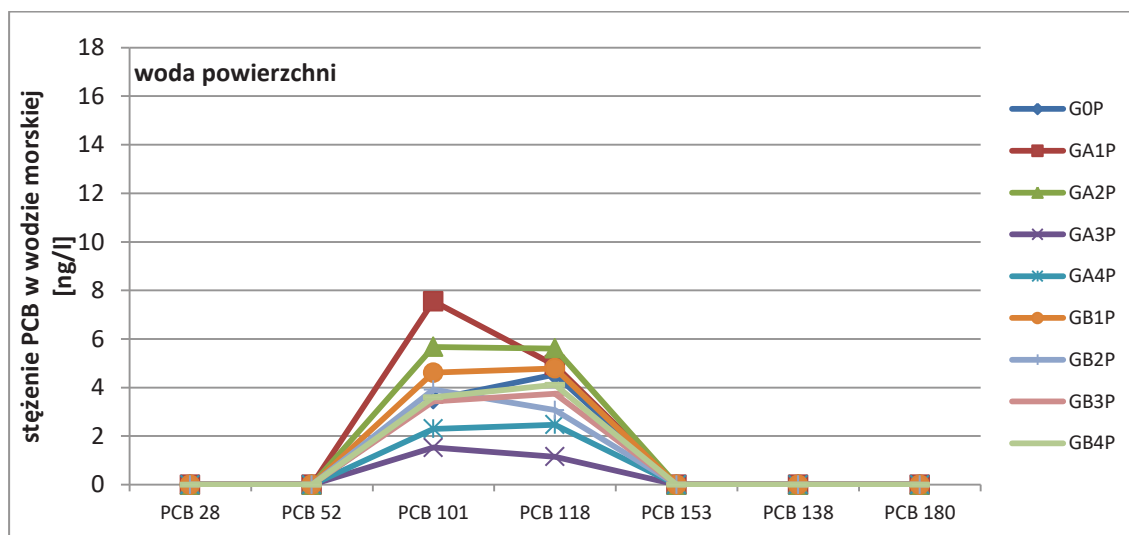
W próbkach wody morskiej pobranych wokół kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone:				
z oczyszczalni	"Gdańsk-Wschód"		"Dębogórze"	
	nazwa punktu	Σ PCB	nazwa punktu	Σ PCB
najwyższa zawartość sumy związków z grupy PCB	GA2 w toni; GB4 przy dnie	28 ng/l; 20 ng/l		<LOQ
najniższa zawartość sumy związków z grupy PCB	GA3 z powierzchni	3 ng/l		<LOQ
mediana zawartości sumy związków z grupy PCB		9 ng/l		<LOQ
mediana zawartości sumy związków z grupy PCB w warstwie	dno > ton > powierzchnia			
z oczyszczalni	w Jastarni		w Helu	
	nazwa punktu	Σ PCB	nazwa punktu	Σ PCB
najwyższa zawartość sumy związków z grupy PCB		>LOQ	HB1 przy dnie	19 ng/l
najniższa zawartość sumy związków z grupy PCB		>LOQ	HA2 w toni; HB1 z powierzchni	3 ng/l; 3 ng/l
mediana zawartości sumy związków z grupy PCB		>LOQ		5 ng/l
mediana zawartości sumy związków z grupy PCB w warstwie	dno > ton > powierzchnia			

Profil związków z grupy PCB w badanych próbkach

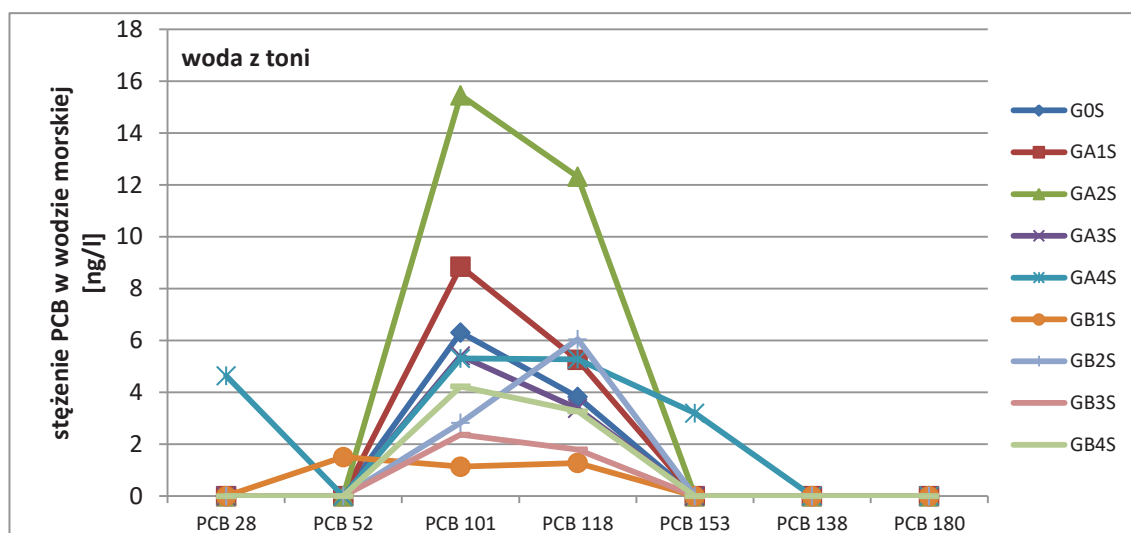
Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych PCB w wodzie morskiej przedstawiono w Tabeli 40 na Rysunkach 85-96.

Tabela 40. Ocena zawartości poszczególnych PCB w wodzie morskiej

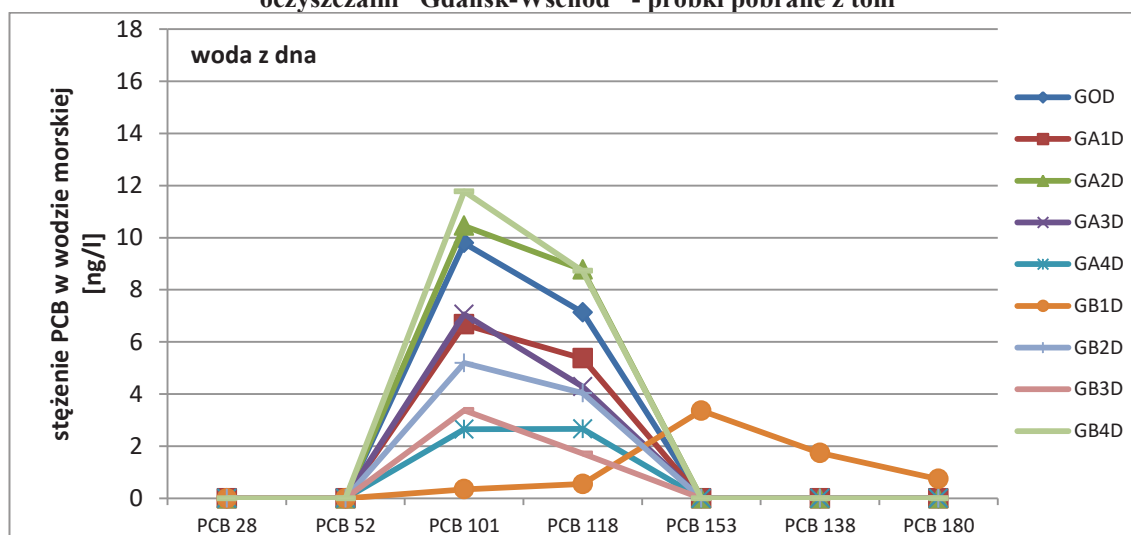
W próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
z powierzchni	we wszystkich próbkach oznaczono PCB 101 i PCB 118; pozostałe PCB <LOQ
z toni	we wszystkich próbkach oznaczono PCB 101 i PCB 118; w próbce GA4 z toni oznaczono PCB 28 i 153; w próbce GB1 z toni oznaczono PCB 52; pozostałe PCB <LOQ
z dna	we wszystkich próbkach oznaczono PCB 101 i PCB 118; w próbce GB1 z dna oznaczono PCB 153 i PCB 138; pozostałe PCB <LOQ
W próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:	
z powierzchni	<LOQ
z toni	<LOQ
z dna	<LOQ
W próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:	
z powierzchni	<LOQ
z toni	<LOQ
z dna	<LOQ
W próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora oczyszczalni w Helu:	
z powierzchni	we wszystkich próbkach oznaczono PCB 101 i PCB 118; pozostałe PCB <LOQ
z toni	we wszystkich próbkach oznaczono PCB 101 i PCB 118; pozostałe PCB <LOQ
z dna	we wszystkich próbkach oznaczono PCB 101 i PCB 118; w próbce HA2 z dna PCB 52; pozostałe PCB <LOQ



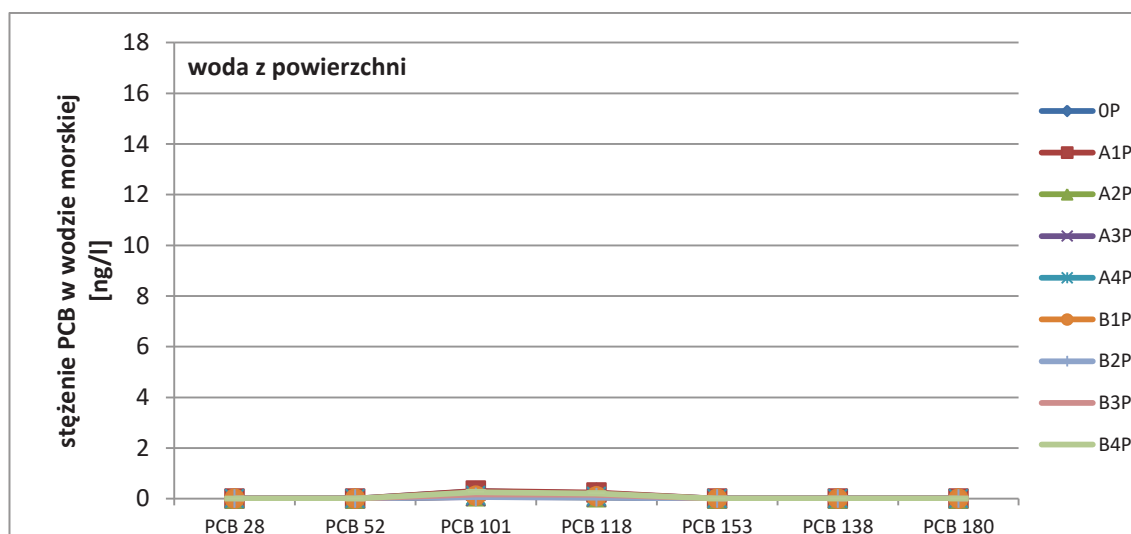
Rys. 85. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Gdańsk-Wschód" - próbki pobrane z powierzchni



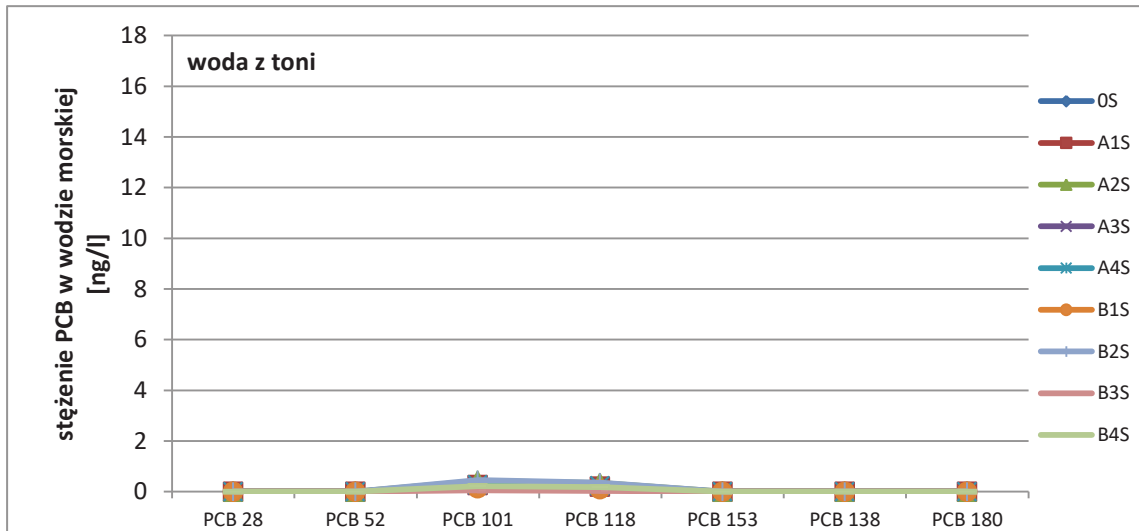
Rys. 86. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Gdańsk-Wschód" - próbki pobrane z toni



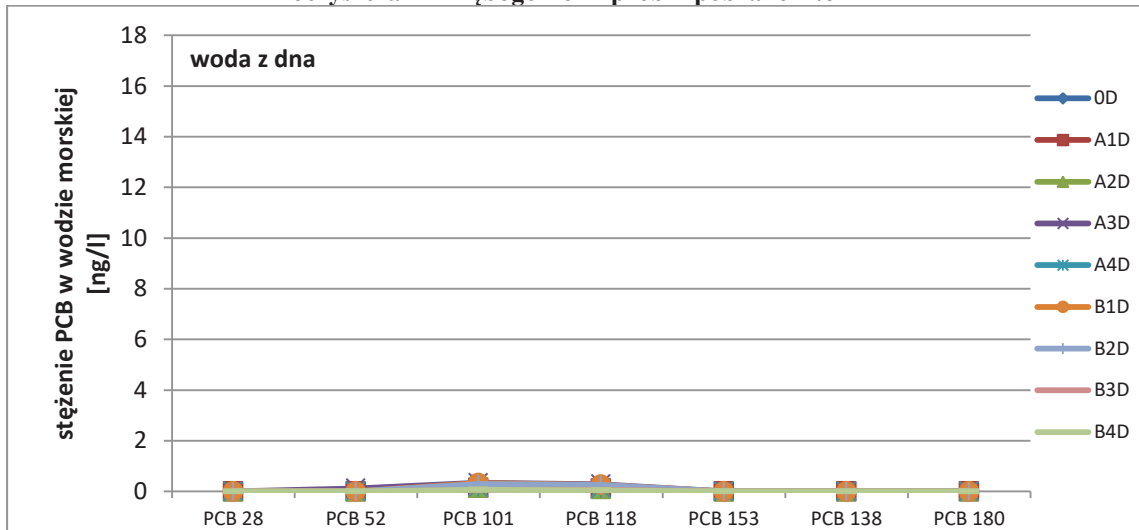
Rys. 87. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Gdańsk-Wschód" - próbki pobrane z dna



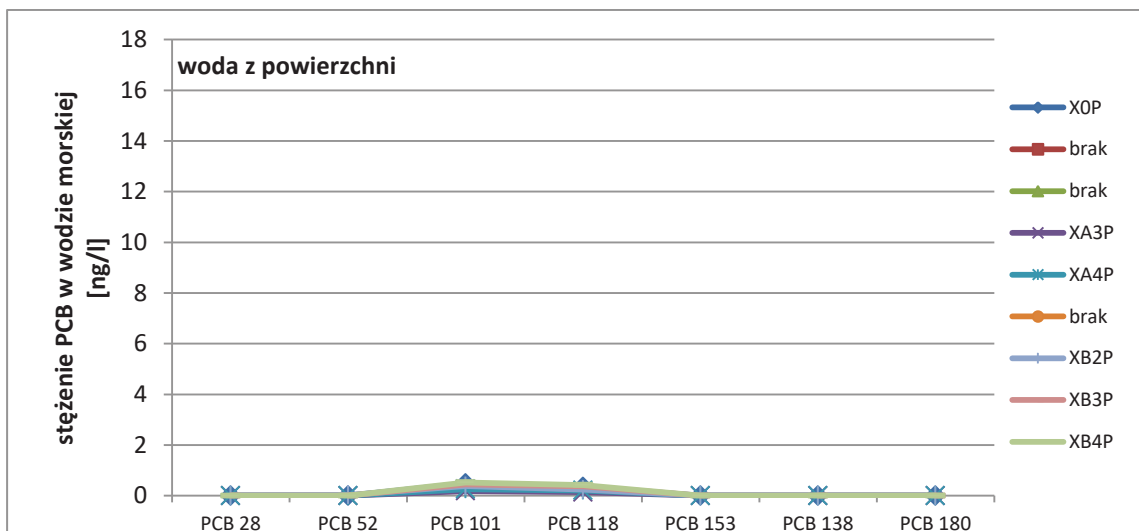
Rys. 88. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Dębogórze" - próbki pobrane z powierzchni



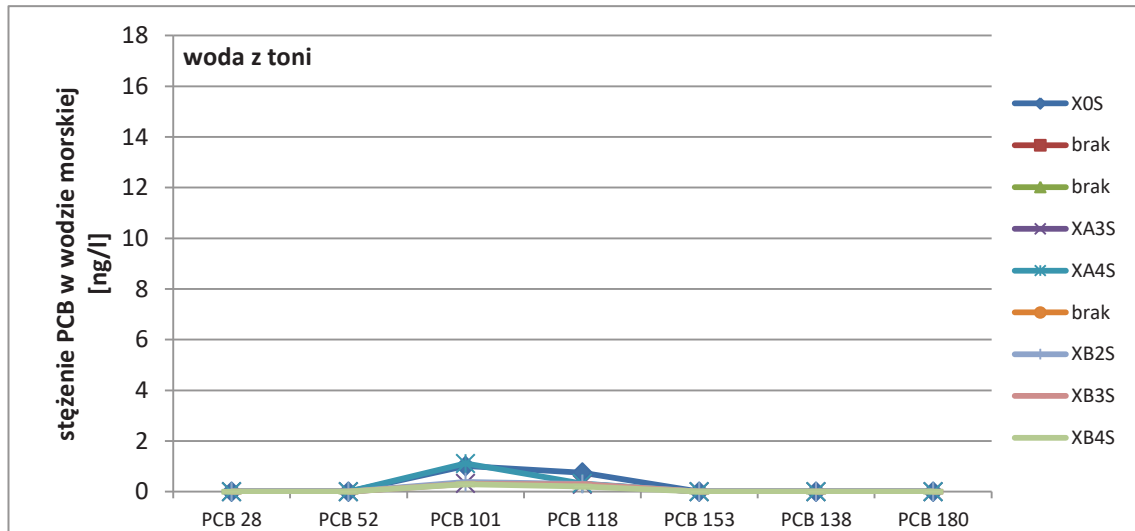
Rys. 89. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Dębogórze" - próbki pobrane z toni



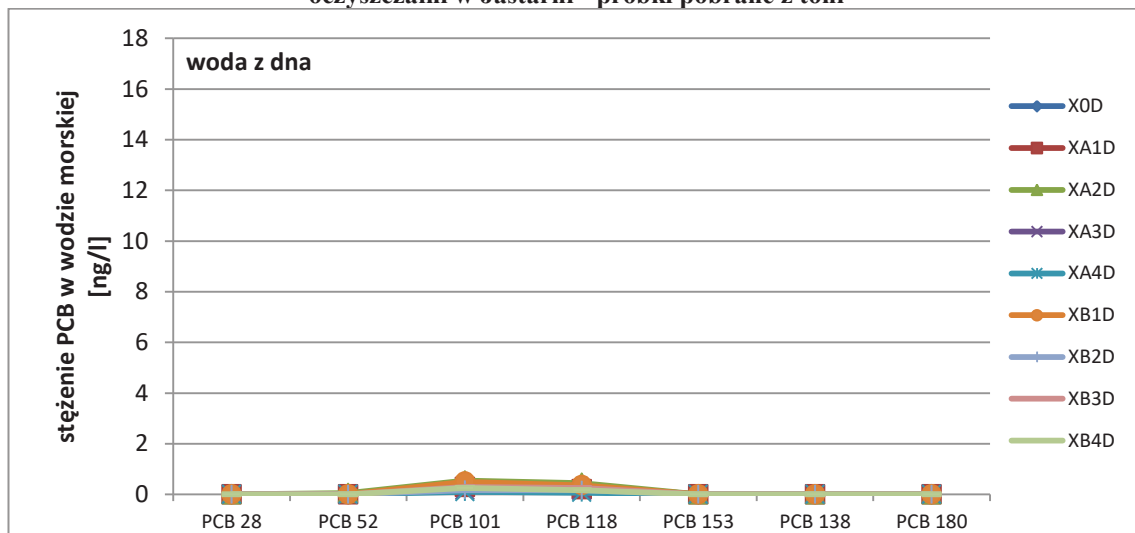
Rys. 90. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni "Dębogórze" - próbki pobrane z dna



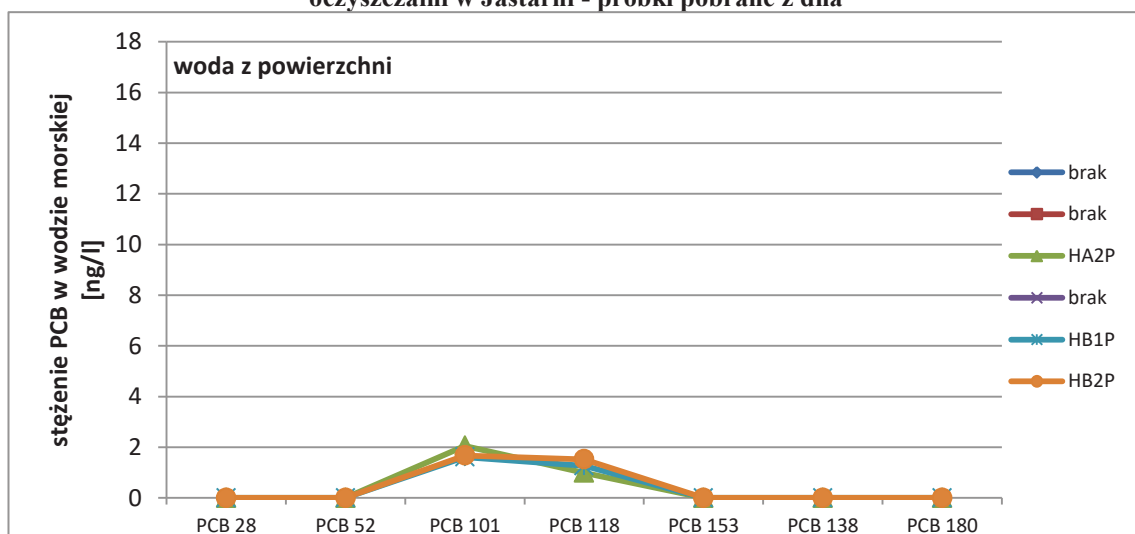
Rys. 91. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Jastarni - próbki pobrane z powierzchni



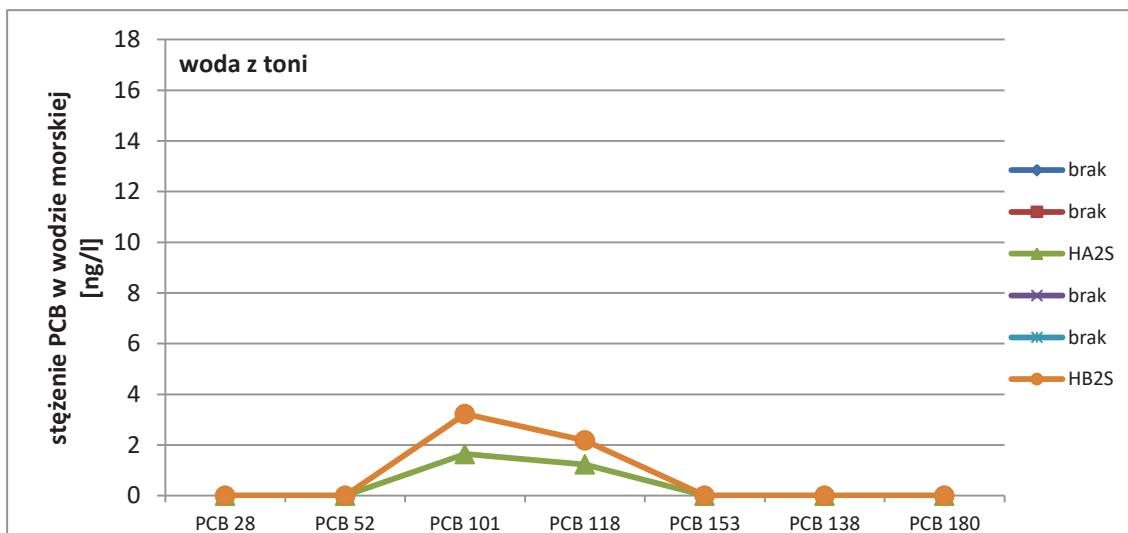
Rys. 92. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Jastarni - próbki pobrane z toni



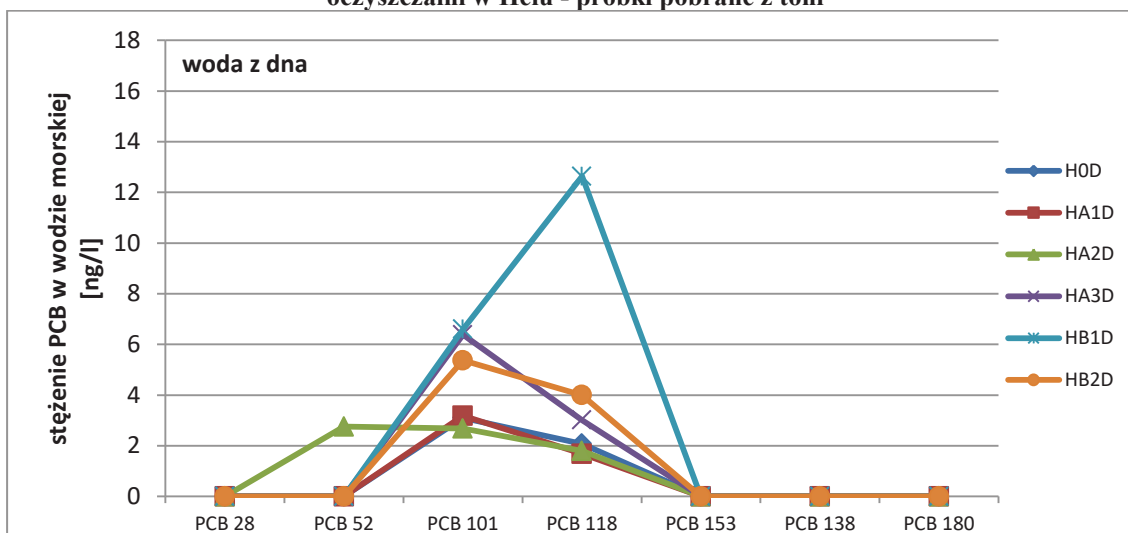
Rys. 93. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Jastarni - próbki pobrane z dna



Rys. 94. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Helu - próbki pobrane z powierzchni



Rys. 95. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Helu - próbki pobrane z toni

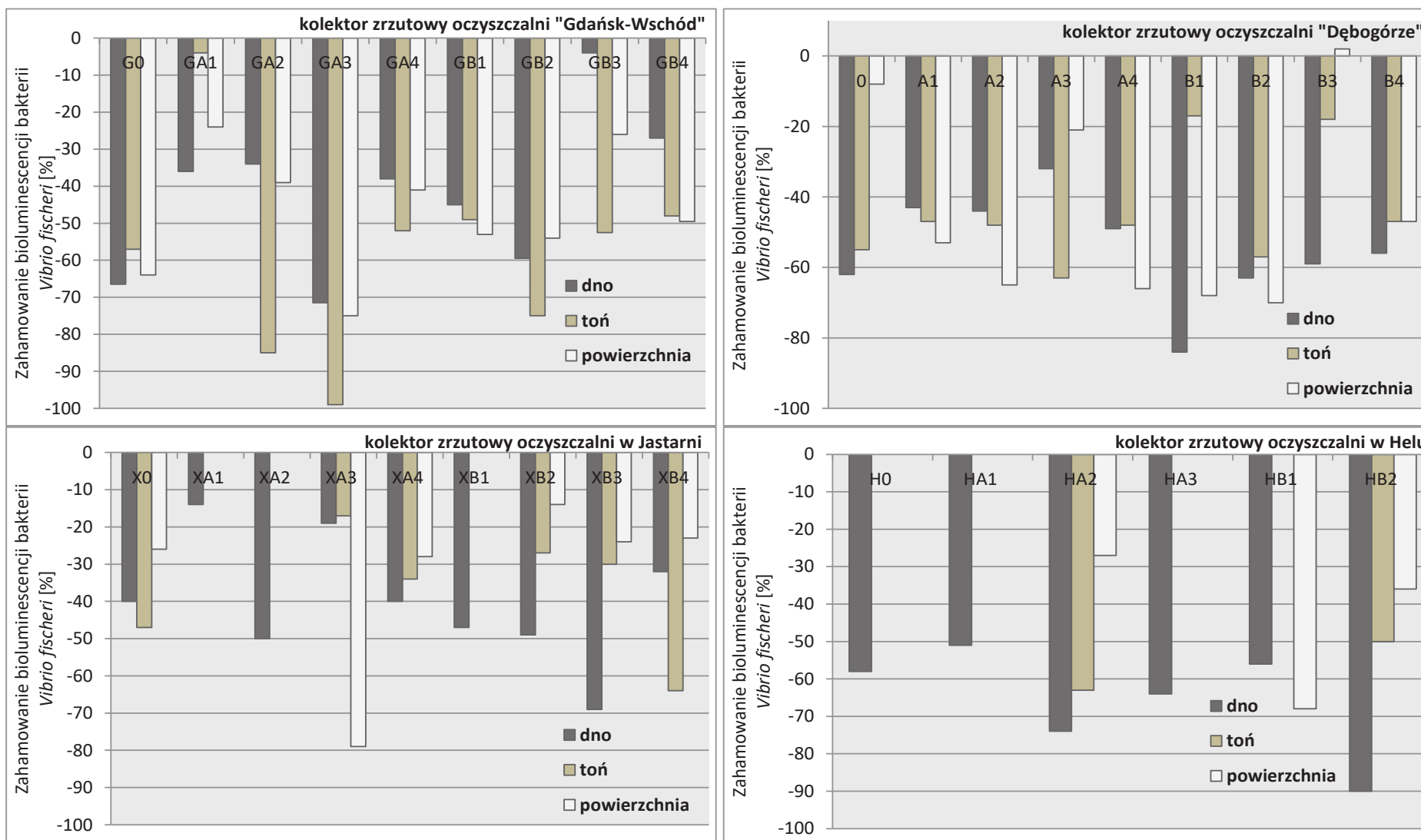


Rys. 96. Profile związków z grupy PCB w próbkach wody morskiej pobranej wokół kolektora zrzutowego oczyszczalni w Helu - próbki pobrane z dna

2.4.2.2. Ekotoksyczność próbek wód morskich w obrazie biotestu Microtox®

Ocenę toksyczności ostrej wód morskich pobranych wokół kolektorów zrzutowych przeprowadzono wobec bakterii *Vibrio fischeri*. Wyniki tych badań zostały przedstawione graficznie na Rysunku 97.

W trakcie prowadzenia badań wszystkie próbki wód morskich wokół kolektorów zrzutowych nie były toksyczne – obserwowano znaczący wzrost luminescencji bakterii *Vibrio fischeri*.



Rys. 97. Toksyczność ostra próbek wód morskich pobranych wokół kolektorów zrzutowych z powierzchni, toni i dna morskiego wobec bakterii *Vibrio fischeri* (biotest Microtox®)

2.4.3. Ocena wpływu odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód powierzchniowych na jakość osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych

W rozdziale 2.3.3.2. „Schemat pobieranie próbek wód morskich i osadów dennych” przedstawiono informacje na temat lokalizacji, ilości oraz głębokości z jakiej pobrano próbki osadów dennych.

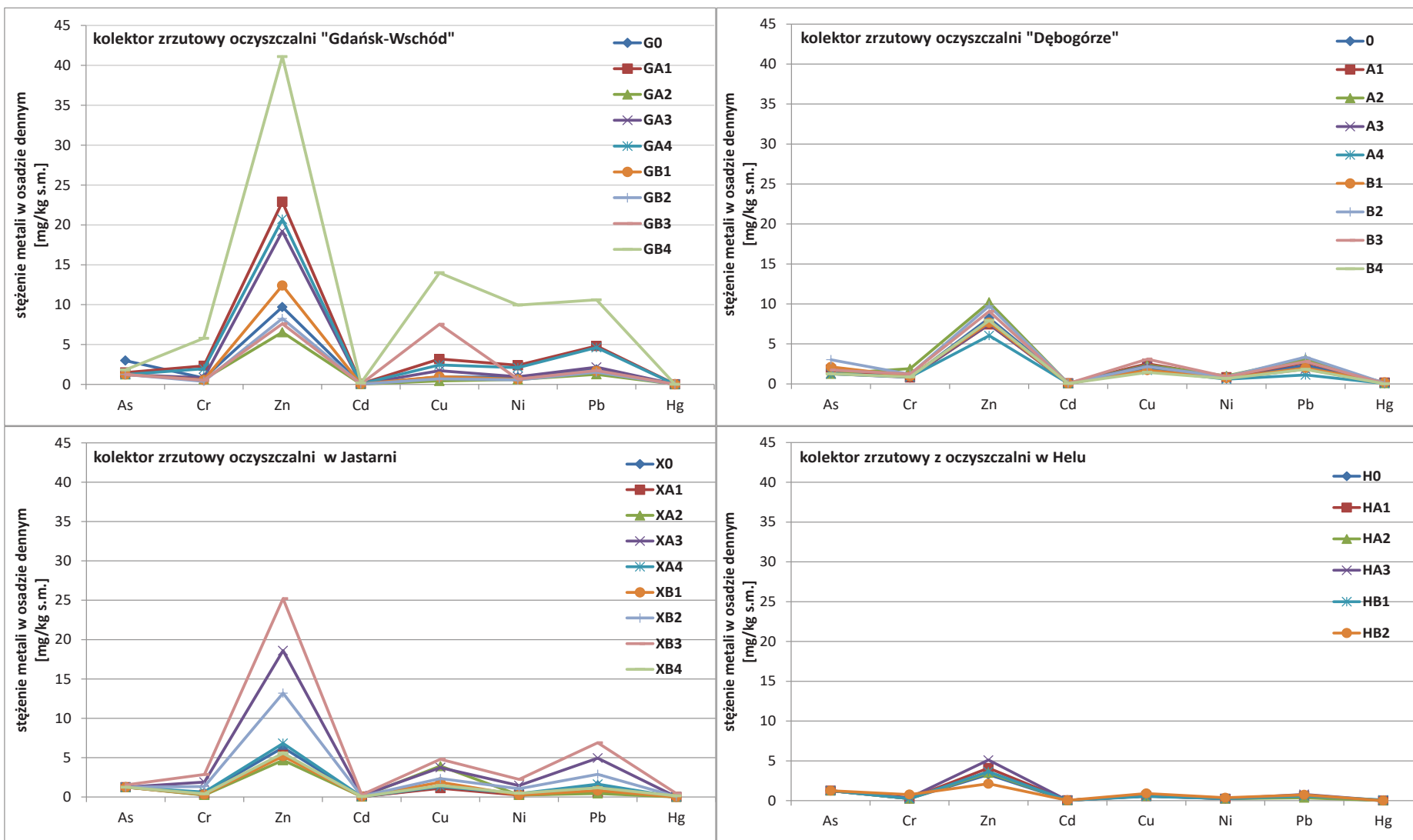
2.4.3.1. Zawartość wybranych metali w próbkach osadów dennych

Próbki zliofilizowanych osadów dennych poddano analizie na zawartość metali z zastosowaniem technik spektroskopowych przedstawionych w rozdziale 2.2.6. „Oznaczanie zawartości metali (As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg, Gd) w próbkach osadów dennych”.

Wyniki oznaczeń zawartości As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb i Hg w osadzie dennym przedstawiono w Tabelach 41 i 42 oraz na Rysunku 98.

Tabela 41. Ocena zawartości metali w osadzie dennym pobranym wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód i kolektora oczyszczalni „Dębogórze”

W osadzie dennym pobranym wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”	
wyniki uzyskane dla metali zawierały się w zakresie:	As 1,25-2,99 mg/kg s.m
	Cr 0,39-5,78 mg/kg s.m
	Zn 6,54-41,1 mg/kg s.m
	Cd 0,05-0,18 mg/kg s.m
	Cu 0,44-14 mg/kg s.m
	Ni 0,56-9,95 mg/kg s.m
	Pb 1,27-10,6 mg/kg s.m
	Hg 0,01-0,03 mg/kg s.m
zawartość metali w kolejności malejącej (na podst. mediany)	Zn>>Pb>Cu>As>Ni>Cr>Cd>Hg
próbka najbardziej obciążona metalami	GB4
W osadzie dennym pobranym wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”	
wyniki uzyskane dla metali zawierały się w zakresie:	As 1,25-3,02 mg/kg s.m
	Cr 0,78-1,91 mg/kg s.m
	Zn 6,04-10,2 mg/kg s.m
	Cd 0,05-0,08 mg/kg s.m
	Cu 1,44-3,1 mg/kg s.m
	Ni 0,58-1 mg/kg s.m
	Pb 1,12-3,35 mg/kg s.m
	Hg 0,01-0,19 mg/kg s.m
zawartość metali w kolejności malejącej (na podst. mediany)	Zn>>Pb>Cu>As>Cr=Ni>Hg>Cd
próbka najbardziej obciążona metalami	B1



Rys. 98. Oznaczone stężenia metali w próbkach osadów dennych pobranych wokół czterech oczyszczalni ścieków

Tabela 42. Ocena zawartości metali w osadzie dennym pobranym wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni i kolektora oczyszczalni w Helu

W osadzie dennym pobranym wokół kolektora oczyszczalni Jastarni	
wyniki uzyskane dla metali zawierały się w zakresie:	As 1,25-1,54 mg/kg s.m
	Cr 0,25-2,86 mg/kg s.m
	Zn 4,68-25,2 mg/kg s.m
	Cd 0,05-0,29 mg/kg s.m
	Cu 1,12-4,81 mg/kg s.m
	Ni 0,25-2,24 mg/kg s.m
	Pb 0,45-6,89 mg/kg s.m
	Hg 0,01-0,46 mg/kg s.m
zawartość metali w kolejności malejącej (na podst. mediany)	Zn>>Cu>Pb>As>Cr>Ni>Cd>Hg
próbka najbardziej obciążona metalami	XB3
W osadzie dennym pobranym wokół kolektora oczyszczalni w Helu	
wyniki uzyskane dla metali zawierały się w zakresie:	As 1,25 mg/kg s.m
	Cr 0,25-0,77 mg/kg s.m
	Zn 2,12-5,1 mg/kg s.m
	Cd 0,05 mg/kg s.m
	Cu 0,52-0,9 mg/kg s.m
	Ni 0,25-0,37 mg/kg s.m
	Pb 0,36-0,79 mg/kg s.m
	Hg 0,01-0,1 mg/kg s.m
zawartość metali w kolejności malejącej (na podst. mediany)	Zn>>As>Cu=Pb>Cr=Ni>Cd>Hg
próbka najbardziej obciążona metalami	HB1

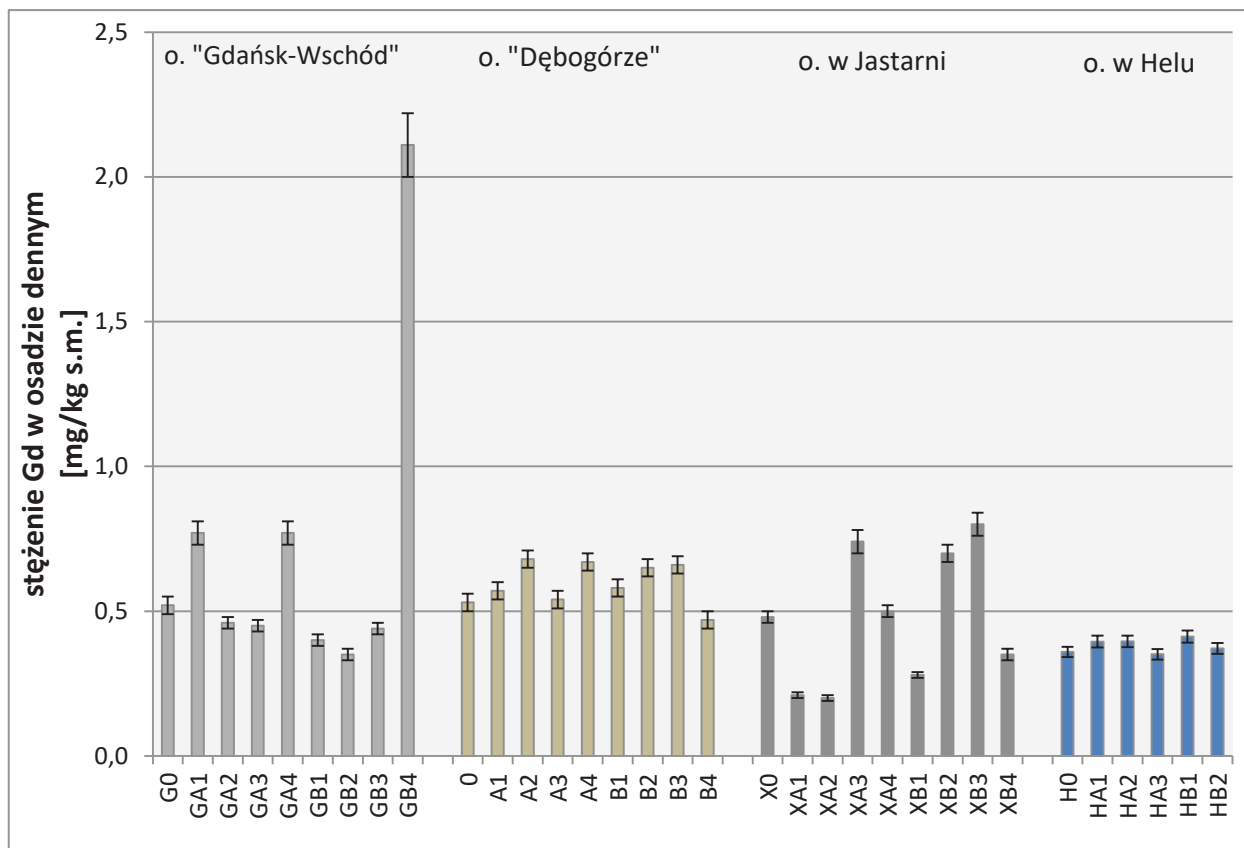
2.4.3.2. Gadolin jako znacznik rozkładu przestrzennego metali antropogenicznych w osadach dennych

Wyniki oznaczeń zawartości gadolinu w osadzie dennym zestawiono w Tabeli 43 oraz przedstawiono na Rysunku 99.

Tabela 43. Ocena zawartości Gd w osadzie dennym pobranym wokół kolektorów wyprowadzających z czterech oczyszczalni

Zawartość gadolinu w próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”	
profil wyników	zróznicowany
zakres stężeń	0,35-2,11 mg/kg s.m.
próbka najbardziej obciążona	GB4
Zawartość gadolinu w próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”	
profil wyników	zbliżony
zakres stężeń	0,47-0,68 mg/kg s.m.
próbka najbardziej obciążona	A2
Zawartość gadolinu w próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni	
profil wyników	zróznicowany
zakres stężeń	0,2-0,8 mg/kg s.m.
próbka najbardziej obciążona	XB3

Zawartość gadolinu w próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektora oczyszczalni w Helu	
profil wyników	zbliżony
zakres stężeń	0,35-0,41 mg/kg s.m.
próbka najbardziej obciążona	HB1

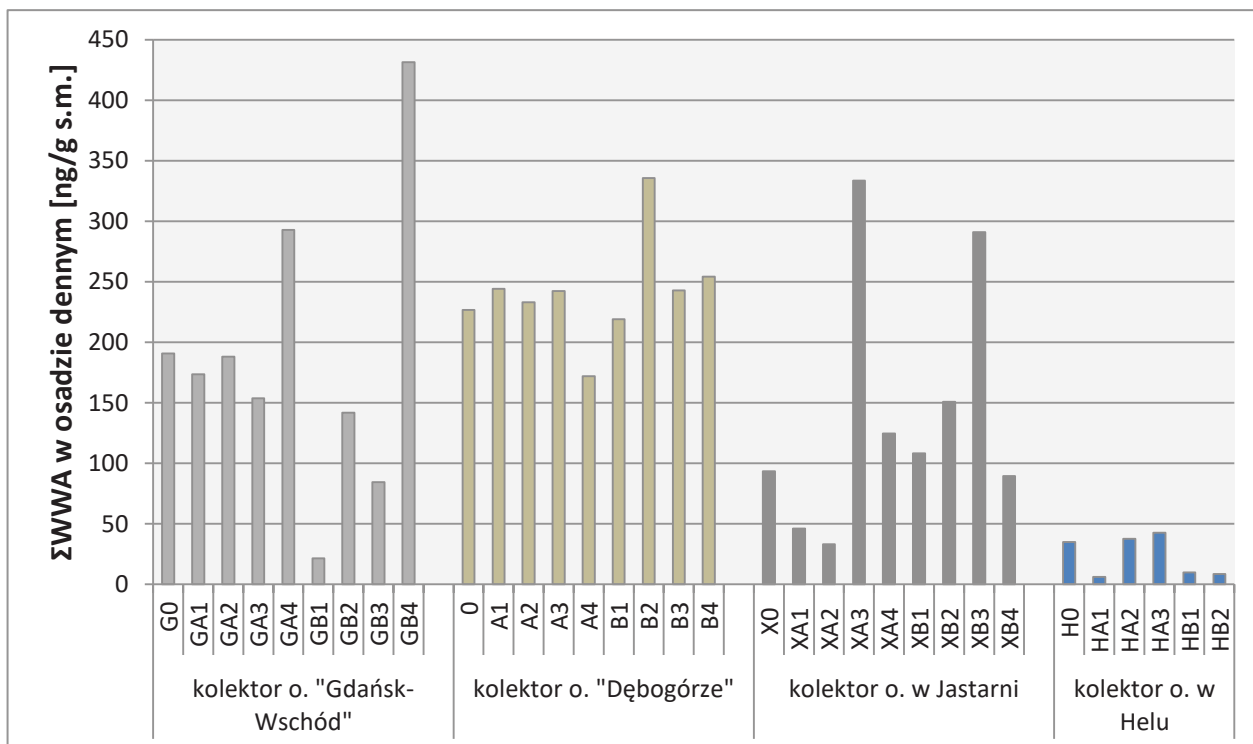


Rys. 99. Wyniki oznaczeń gadolinu w próbkach osadów dennych pobranych wokół czterech kolektorów zrzutowych z oczyszczalni ścieków

2.4.3.3. Analiza ilościowa i jakościowa związków z grupy WWA i PCB w próbkach osadów dennych

W oparciu o procedurę przedstawioną w rozdziale 2.2.3.1. „Procedura oznaczania związków z grupy WWA i PCB w próbkach ścieków surowych i osadów dennych” otrzymano ekstrakty próbek osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych, które następnie poddano analizie chromatograficznej na zawartość związków z grupy WWA i PCB.

Wyniki oznaczeń zawartości sumy związków z grupy WWA w osadzie dennym przedstawiono na Rysunku 100 oraz w Tabeli 44.



Rys. 100. Sumaryczna zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (Σ WWA) w próbkach osadach dennych pobranych wokół czterech kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej

Tabela 44. Ocena zawartości Σ WWA w osadzie dennym

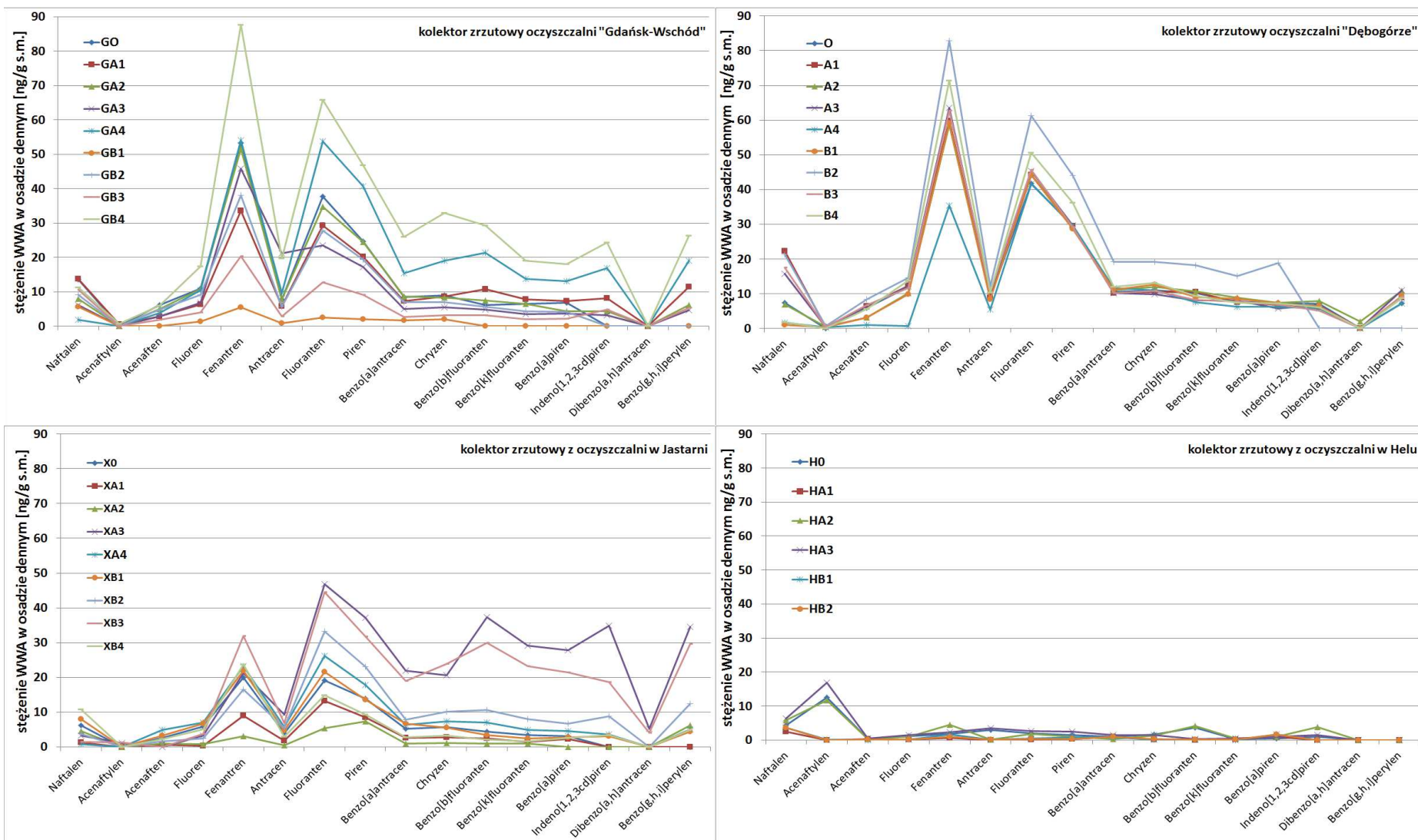
W próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone:								
z oczyszczalni	"Gdańsk-Wschód"		"Dębogórze"		w Jastarni		w Helu	
	nazwa punktu	Σ WWA	nazwa punktu	Σ WWA	nazwa punktu	Σ WWA	nazwa punktu	Σ WWA
najwyższa zawartość sumy związków z grupy WWA	GB4	431 ng/g s.m.	B2	336 ng/g s.m.	XA3	333 ng/g s.m.	HA3	43 ng/g s.m.
najniższa zawartość sumy związków z grupy WWA	GB1	21 ng/g s.m.	A4	172 ng/g s.m.	XA2	33 ng/g s.m.	HA1	6 ng/g s.m.
mediana zawartości sumy związków z grupy WWA		174 ng/g s.m.		242 ng/g s.m.		108 ng/g s.m.		22 ng/g s.m.

Profil związków z grupy WWA w badanych próbkach

Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych WWA w osadzie dennym przedstawiono w Tabeli 45 i na Rysunku 101.

Tabela 45. Ocena zawartości poszczególnych WWA w osadzie dennym

W próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	naftalen, fluoren, fenantren, fluoranten, piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, dibenzo[a,h]antracen
odstające wyniki próbek	GA4, GB4
W próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:	
profile związków z grupy WWA	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	fluoren, fenantren, fluoranten, piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, dibenzo[a,h]antracen
odstające wyniki próbek	B2
W próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:	
profile związków z grupy WWA	zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	fenantren, fluoranten, piren
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaftylen, dibenzo[a,h]antracen
odstające wyniki próbek	XA3, XB3
W próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Helu:	
profile związków z grupy WWA	zbliżone
najwyższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	naftalen, acenaftylen
najniższe poziomy stężenie WWA (na podst. mediany)	acenaften, antracen, benzo[b]fluoranten, benzo[k]fluoranten, dibenzo[a,h]antracen, benzo[g,h,i]perylen
odstające wyniki próbek	brak

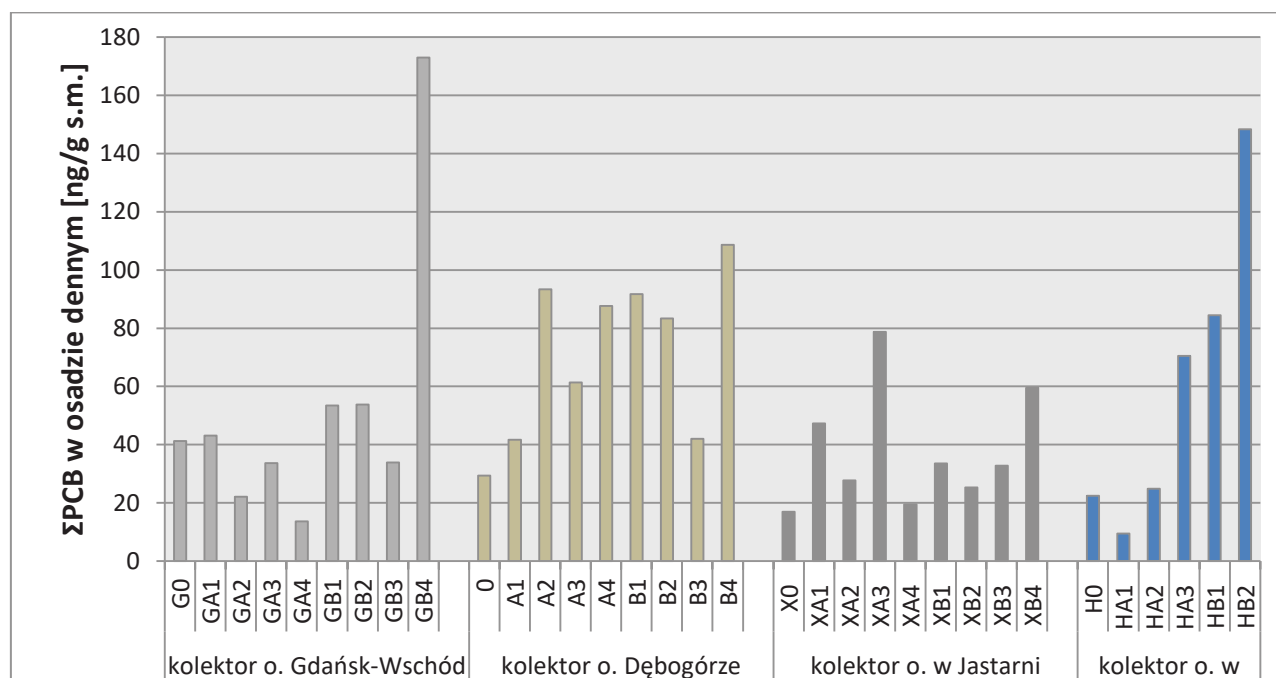


Rys. 101. Profile związków z grupy WWA w próbkach osadach dennym pobranych wokół czterech kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej

Wyniki oznaczeń zawartości sumy związków z grupy PCB w osadach dennych wokół kolektorów zrzutowych przedstawiono w Tabeli 46 i na Rysunku 102.

Tabela 46. Ocena zawartości Σ PCB w osadzie dennym

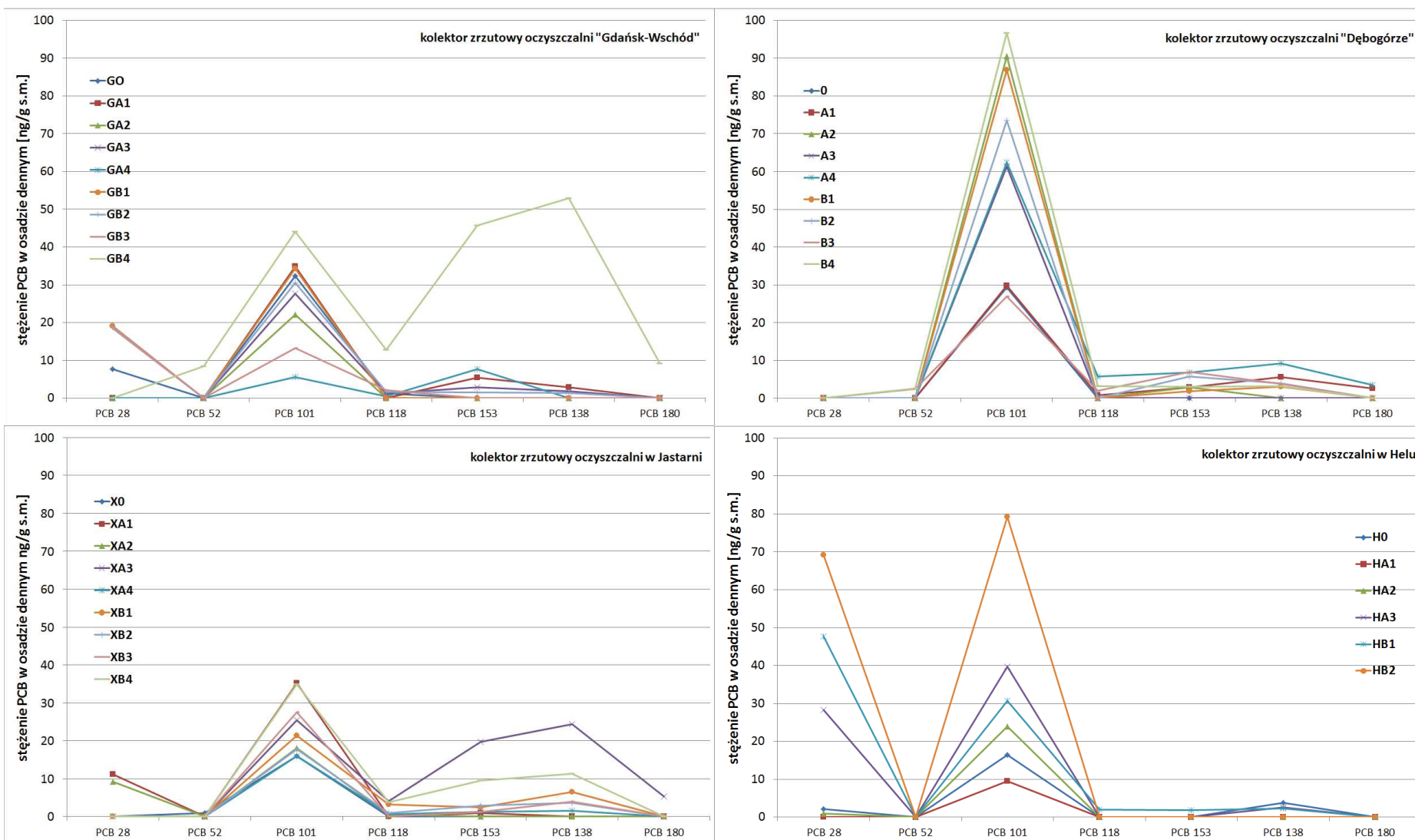
W próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone:								
z oczyszczalni	"Gdańsk-Wschód"		"Dębogórze"		w Jastarni		w Helu	
	nazwa punktu	Σ PCB	nazwa punktu	Σ PCB	nazwa punktu	Σ PCB	nazwa punktu	Σ PCB
najwyższa zawartość sumy związków z grupy PCB	GB4	173 ng/g s.m.	B4	109 ng/g s.m.	XA3	79 ng/g s.m.	HB2	148 ng/g s.m.
najniższa zawartość sumy związków z grupy PCB	GA4	14 ng/g s.m.	0	29 ng/g s.m.	X0	17 ng/g s/m.	HA1	10 ng/g s.m.
mediana zawartości sumy związków z grupy PCB		41 ng/g s.m.		83 ng/g s.m.		33 ng/g s.m.		48 ng/g s.m.



Rys. 102. Sumaryczna zawartość polichlorowanych bifenyli (Σ PCB) w próbkach osadów dennych pobranych wokół czterech kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej

Profil związków z grupy PCB w badanych próbkach

Wyniki oznaczeń zawartości poszczególnych PCB w osadzie dennym przedstawiono na Rysunku 103 oraz w Tabeli 47.



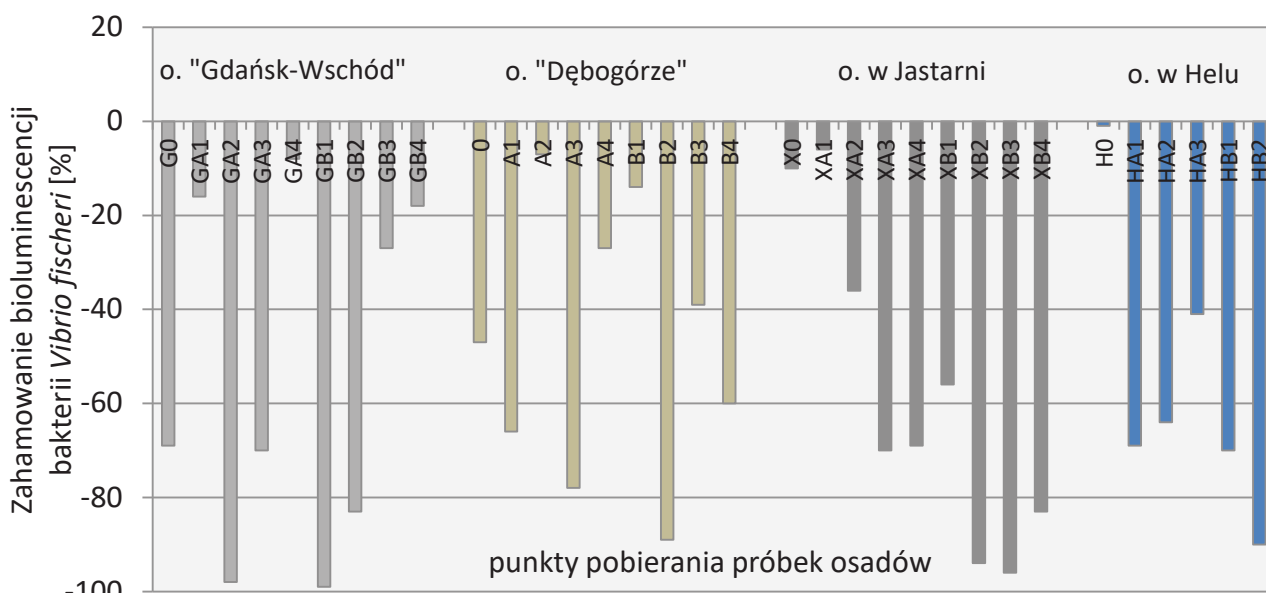
Rys. 103. Profile związków z grupy PCB w próbkach osadach dennych pobranych wokół czterech kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej

Tabela 47. Ocena zawartości Σ PCB w osadzie dennym

W próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
profile związków z grupy PCB	zbliżone
najwyższe poziomy stężenie PCB (na podst. mediany)	PCB 101, PCB 118, PCB 183
najniższe poziomy stężenie PCB (na podst. mediany)	PCB 52, PCB 180
odstające wyniki próbek	GB4
W próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:	
profile związków z grupy PCB	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie PCB (na podst. mediany)	PCB 101, PCB 138
najniższe poziomy stężenie PCB (na podst. mediany)	PCB 28, PCB 52, PCB 180
odstające wyniki próbek	brak
W próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:	
profile związków z grupy PCB	zbliżone
najwyższe poziomy stężenie PCB (na podst. mediany)	PCB 101, PCB 153, PCB 138
najniższe poziomy stężenie PCB (na podst. mediany)	PCB 52, PCB 180
odstające wyniki próbek	XA3
W próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Helu:	
profile związków z grupy PCB	bardzo zbliżone
najwyższe poziomy stężenie PCB (na podst. mediany)	PCB 28, PCB 101
najniższe poziomy stężenie PCB (na podst. mediany)	PCB 52, PCB 118, PCB 153, PCB 180
odstające wyniki próbek	brak

2.4.3.4. Ocena jakości ekotoksykologicznej osadów dennych wobec wybranych organizmów wskaźnikowych

Ocenę toksyczności ostrej osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych przeprowadzono wobec bakterii *Vibrio fischeri*. Wyniki tych badań zostały przedstawione na Rysunku 104.



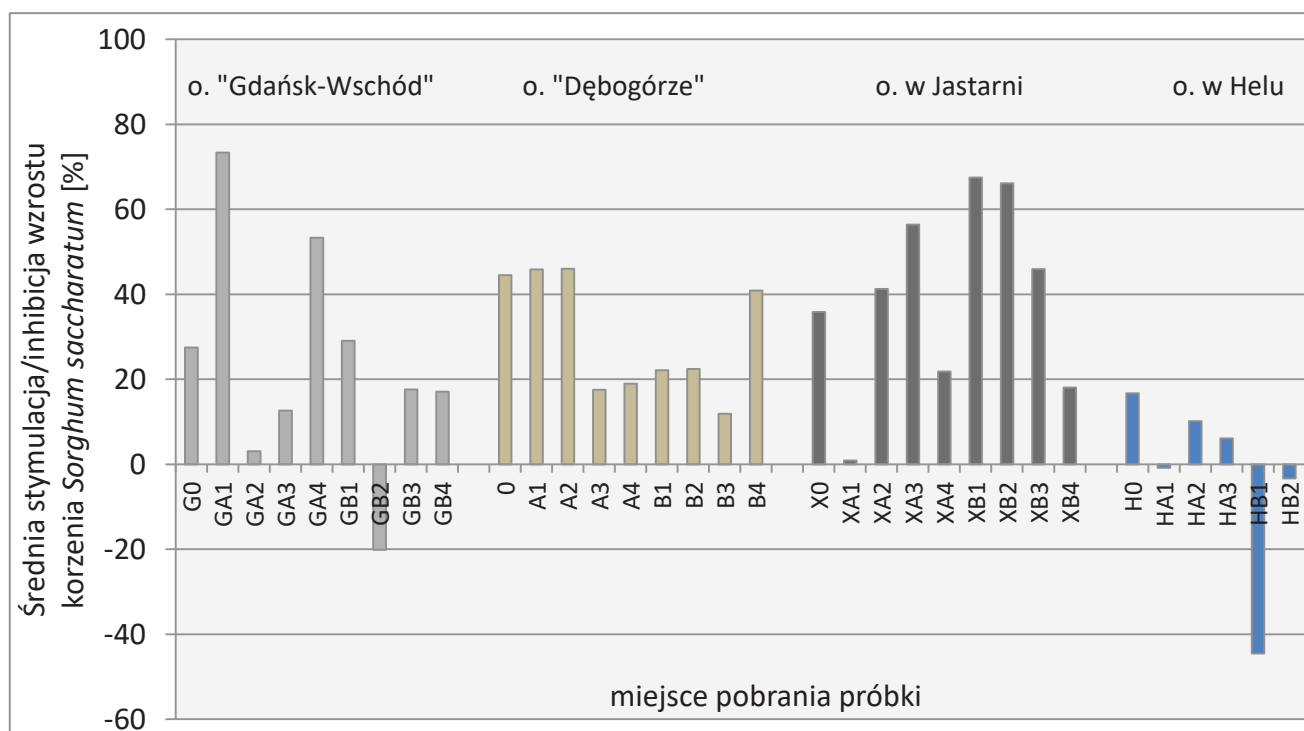
Rys. 104. Toksyczność ostra próbek ekstraktów wodnych z osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych czterech oczyszczalni wobec bakterii *Vibrio fischeri* (biotest Microtox®)

Żadna z próbek osadów dennych pobrana wokół kolektorów zrzutowych nie wykazywała efektu toksycznego – w trakcie badań obserwowano znaczący wzrost luminescencji bakterii *Vibrio fischeri*.

Sorghum saccharatum

Zasolenie wody w akwenie Zatoki Gdańskiej wynosi ok. 7,0 PSU [127,129]. Z tego względu badania fitotoksyczności przeprowadzono względem próbek kontrolnych o takim zasoleniu (roztwór NaCl w wodzie niegazowanej „Żywiec”).

Wyniki fitotoksyczności próbek osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych przedstawiono zostały na Rysunku 105.



Rys. 105. Zahamowanie/stymulacja wzrostu korzenia *Sorghum saccharatum* po 3-dniowej inkubacji z próbkami osadów dennych

Próbki osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:

- wykazywały wysoką fitotoksyczność w punktach GA1 i GA4 – 73% i 53%;
- wykazywały niską fitotoksyczność w punktach G0 i GB1 – 28% i 29%;
- w osadzie z punktu GB2 obserwowano 20% efekt stymulujący *Sorghum saccharatum*;
- pozostałe próbki nie wykazywały efektu toksycznego.

Próbki osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:

- z punktów 0, A1, A2, B1, B2 i B4 wykazywały niską toksyczność od 22-46%;
- pozostałe próbki nie wykazywały efektu toksycznego.

Próbki osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:

- wykazywały wysoką fitotoksyczność w punktach XA3, XB1 i XB2 – 56%, 67% i 66%;
- wykazywały niską fitotoksyczność w punktach X0, XA2, XA4 i XB3 – 36%, 41%, 22% i 46%;
- z punktów XA1 i XB4 nie wykazywały efektu toksycznego.

Próbki osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Helu:

- w punktach HA1, HB1 i HB2 wykazywały efekt stymulujący wobec rośliny *Sorghum saccharatum*;
- próbki H0, HA2 i HA3 nie wykazywały efektu toksycznego.

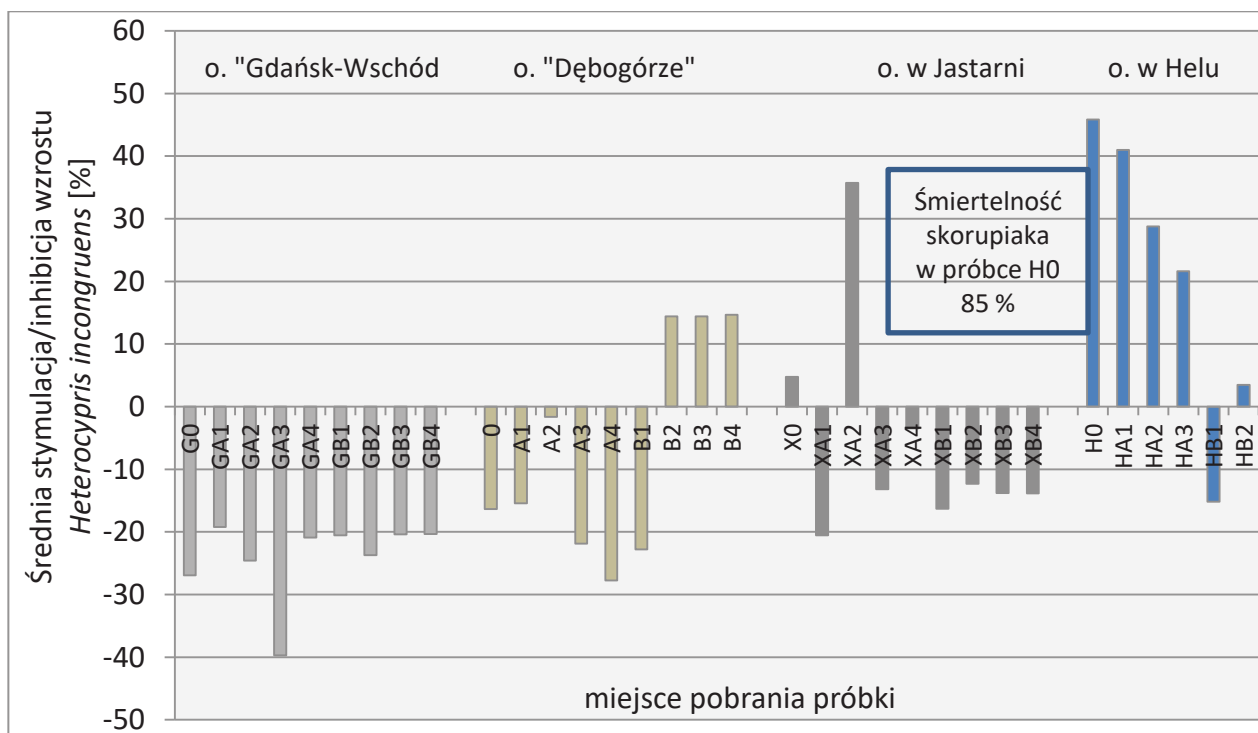
Pośród czterech obszarów dna, mediana toksyczności wynosi:

- 18% dla kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”;
- 22% dla kolektora oczyszczalni „Dębogórze”;
- 41% dla kolektora oczyszczalni w Jastarni;
- 3% dla kolektora oczyszczalni w Helu.

Heterocypris incongruens

Zasolenie wody w akwencie Zatoki Gdańskiej wynosi ok. 7,0 PSU [127,129]. Z tego względu badania toksyczności chronicznej w teście 6-dniowym z zastosowaniem skorupiaka *Heterocypris incongruens* przeprowadzono względem próbek kontrolnych o takim zasoleniu (roztwór NaCl w wodzie niegazowanej „Żywiec”).

Wyniki toksyczności chronicznej próbek osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych wobec *Heterocypris incongruens* przedstawiono zostały na Rysunku 106.



Rys. 106. Zahamowanie/stymulacja wzrostu małżoraczka *Heterocypris incongruens* po 6-dniowej inkubacji z próbkami osadów dennych

Próbki osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:

- wykazywały efekt stymulujący wobec skorupiaka testowego (od -40% do -17%).

Próbki osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:

- z punktów 0, A1, A2, A3, A4 i B1 wykazywały efekt stymulujący wobec skorupiaka testowego (od -28% do -2%);
- pozostałe próbki nie wykazywały istotnego efektu toksycznego.

Próbki osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:

- wykazywały 36% efekt toksyczny wobec *Heterocypris incongruens* w punkcie XA2 ;
- punkcie X0 zaobserwowano zahamowanie wzrostu skorupiaka na poziomie 5%
- pozostałe próbki wykazywały efekt stymulujący wobec skorupiaka testowego (od -21% do -4%)

Próbki osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Helu:

- w punktach H0, HA1, HA2 i HA3 wykazywały efekt toksyczny wobec rośliny *Sorghum saccharatum* na poziomie 46%, 41%, 29% i 22%;
- w próbce HO obserwowano 85% śmiertelność organizmów testowych
- próbka HB2 wykazywała 3% zahamowanie wzrostu skorupiaka,
- w próbce HB1 obserwowano stymulację wzrostu *Heterocypris* pod wpływem próbki (15%).

Pośród czterech obszarów dna, mediana toksyczności wynosi:

- -21% dla kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”;
- -15% dla kolektora oczyszczalni „Dębogórze”;
- -13% dla kolektora oczyszczalni w Jastarni;
- 25% dla kolektora oczyszczalni w Helu.

Zidentyfikowane związki - nazwa polska	Nr CAS	Grupa związków	G0	GA1	GA4	GB4	0	B1	X0	XA2	XB3	H0	HB2	Próbka kontrolna
11-decylotetrakozan	55429-84-0	Alkany											XX	
2,3,3-trimetylopentan	560-21-4	Alkany									x			
heptakozan	593-49-7	Alkany											XX	
2,2,3,3-tetrametylobutan	594-82-1	Alkany	XX											
pentakozan	629-99-2	Alkany											XX	
heksakozan	630-01-3	Alkany											XX	
oktakozan	630-02-4	Alkany									X	X	XX	
nonakozan	630-03-5	Alkany											XX	
2-metyloheptakozan	69198-91-0	Alkany											X	
2-metoksy-2-metylobutan	994-05-8	Alkany	x	X	x	X	X	X	X	X	x	X	X	
1-okten	111-66-0	Alkeny						x						
1,2,3,3,4-pentametylocyklopenten	13144-88-2	Alkeny									x	x	x	
2,4-dimetylo-1-hepten	19549-87-2	Alkeny	x									X		
2,4,4-trimetylo-1-heksen	51174-12-0	Alkeny						x						
2,3,4,5-tetrametylo-1,4-heksadien	51504-54-2	Alkeny					X		X					
trans-2,2-dimetylo-3-deken	55499-02-0	Alkeny		x										
2,2,5,5-tetrametylo-3-heksen	692-47-7	Alkeny			X									
4-metylo-1-undeken	74630-39-0	Alkeny										x		
1-eikozen	765-27-5	Alkeny						X						
4,5-dimetylo-2-undeken, [R*,S*-(Z)]		Alkeny										X		
4-metylo-2-pentanol	108-11-2	Alkohole		x										
1,2-cyklopentanodiol	4065-92-3	Alkohole		X		X		X	X	X	X	X	X	
2-heksanol	626-93-7	Alkohole			x									
2-metylo-2-butanol	75-85-4	Alkohole	X	XX	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
3-tertbutylooktylo-6-en-1-ol		Alkohole										x		
1-metylo-2-propylocykloheksan	4291-79-6	Cykloalkany		x	x							x		

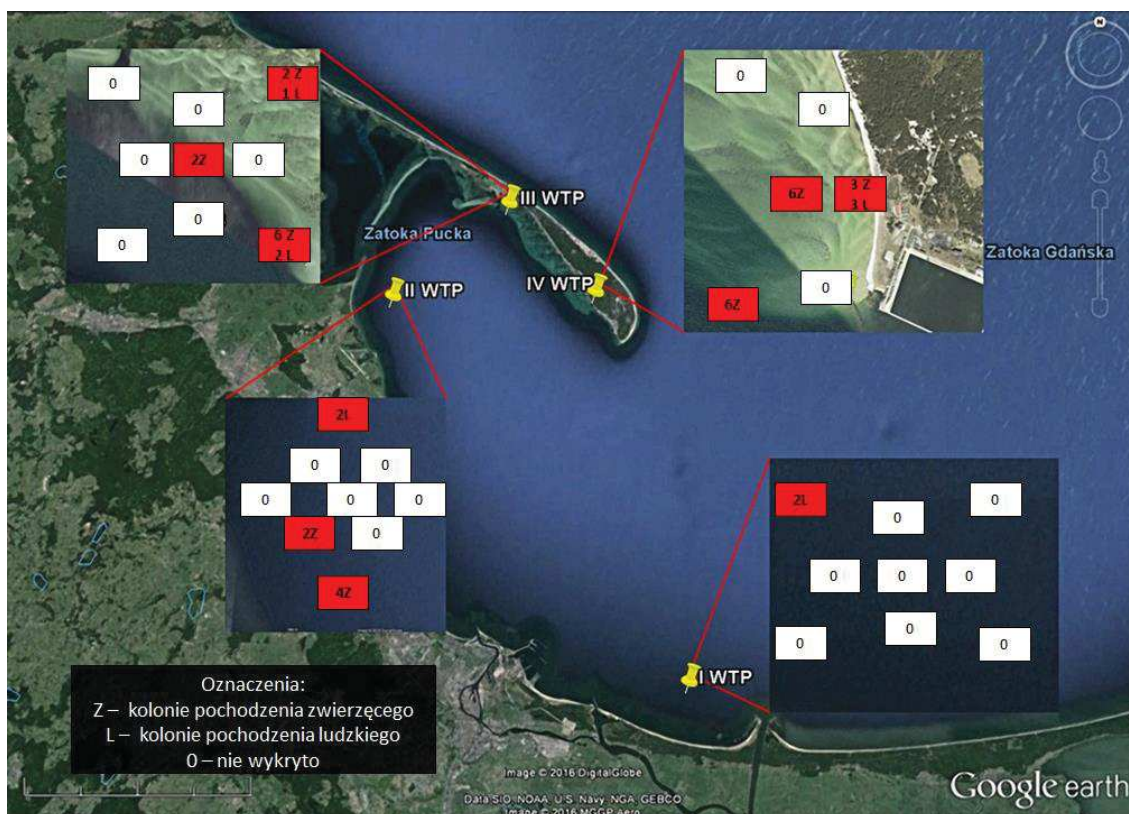
Zidentyfikowane związki - nazwa polska	Nr CAS	Grupa związków	G0	GA1	GA4	GB4	0	B1	X0	XA2	XB3	H0	HB2	Próbka kontrolna
1,2,3,4,5-pentametylocyklopentan	67506-90-5	Cykloalkany					X							
1,4,6,6-tetrametylocykloheksen		Cykloalkany						x		x				
2-izopropylo-1,3-dimetylo-1-cyklopenten		Cykloalkany				x								
octan fitylu	10236-16-5	Estry								X				
oktadekarian oktylu	109-36-4	Estry					XX							x
ftalan dioktylu	117-84-0	Estry					XX							
palmitynian izopropylu	142-91-6	Estry			XX		X							
adypinian diizooctylu	27178-16-1	Estry										X		
tetradekarian tetradecylu	3234-85-3	Estry						XX						
oleinian decylu	3687-46-5	Estry						XX						
4-metoksycynamonian-2-etyloheksylu	5466-77-3	Estry					X							
2-etyloheksanian heksadecylu	59130-69-7	Estry					X							
ftalan dinonylu	84-76-4	Estry										X		
szczawian 2-etyloheksyloizoheksylowy		Estry					XX							
9-heksadekarian oktadecylu		Estry	XX					XX						x
9-heksadekarian nonadecylu		Estry												
tetradekarian dodecylu		Estry											XX	
1-acetoksy-3,7-dimetylo-6,11-undekadien		Etery										X		
3-metylo-2-butanon	563-80-4	Ketony	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
tetradekametylocykloheptasiloksan	107-50-6	Siloksany i silikony		x				x				x		
tetradekametyloheptasiloksan	114423-39-1	Siloksany i silikony					XX							
dekametylotetrasiloksan	141-62-8	Siloksany i silikony						X						
heksadekametylooktasiloksan	19095-24-0	Siloksany i silikony					XX							
krzemian dietylobis (trimetylosililowy)	3555-45-1	Siloksany i silikony						X						
dodekametylocykloheksasiloksan	540-97-6	Siloksany i silikony		x	x			x		x		x		
heksadekametyloheptasiloksan	541-01-5	Siloksany i silikony					XX							

2.4.3.6. Analiza mikrobiologiczna osadów dennych

Osady denne zostały przygotowane do badań mikrobiologicznych w oparciu o procedury przedstawione w rozdziale 2.2.8. „Badania mikrobiologiczne osadów dennych”.

Oznaczenia liczby enterokoków jelitowych w 1 g suchego osadu

Na Rysunku 107 przedstawiono liczbę enterokoków jelitowych w osadzie dennym. Liczbę bakterii wyrażono w jednostkach tworzących kolonie na gram suchej masy [jtk/g s.m.].



Rys.107. Wyniki oznaczania liczby enterokoków jelitowych w osadzie dennym, gdzie: I WTP – kolektor zrzutowy z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”; II WTP – kolektor zrzutowy z oczyszczalni „Dębogórze”; III WTP – kolektor zrzutowy z oczyszczalni w Jastarni; IV WTP – kolektor zrzutowy z oczyszczalni w Helu

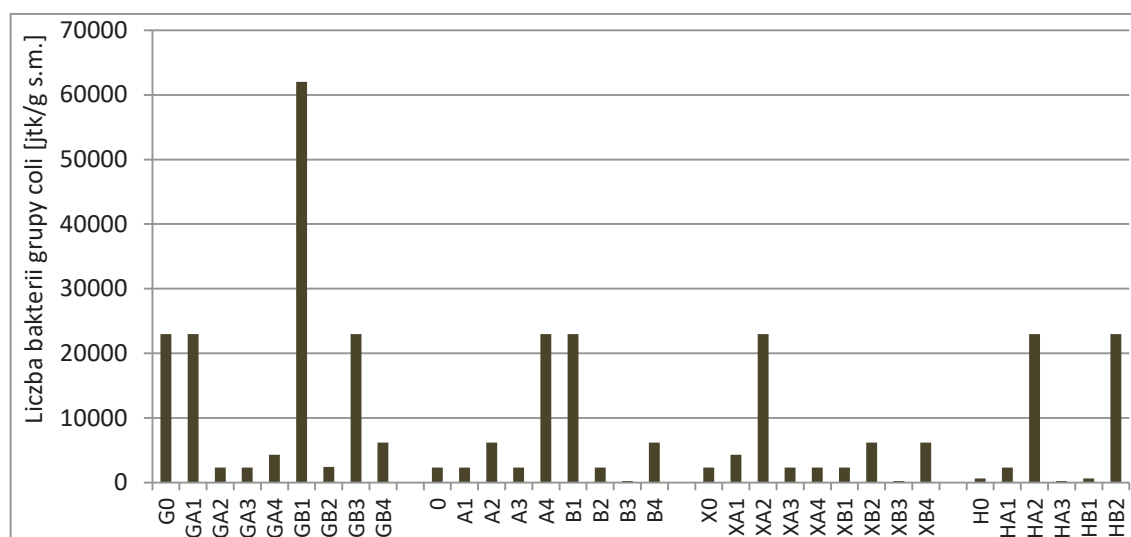
Wyniki oznaczania liczby enterokoków jelitowych w osadach dennych pobranych:

- wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”, w próbce GB1 wyizolowano enterokoki pochodzenia ludzkiego w liczbie 2 jtk/g s.m.;
- wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”, w próbce B1 i próbce A3 wyizolowano enterokoki pochodzenia ludzkiego w liczbie 2 jtk/g s.m., w próbce B3 oznaczono enterokoki pochodzenia zwierzęcego w liczbie 4 jtk/g s.m.
- wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni, w próbce X0 stwierdzono występowanie enterokoków pochodzenia zwierzęcego w liczbie 2 jtk/g s.m., w próbce XB1 2 jtk/g s.

- m. pochodzenia zwierzęcego i 1 jtk/g s.m. pochodzenia ludzkiego oraz w próbce XB2 6 jtk/g s. m. paciorkowców pochodzenia zwierzęcego i 2 jtk/g s.m. paciorkowców pochodzenia ludzkiego;
- o wokół kolektora oczyszczalni w Helu, w próbce H0 oznaczono 3 jtk/g s.m. paciorkowców pochodzenia zwierzęcego i 3 jtk/g s.m. ludzkiego, w próbkach HA2 i HB2 po 6 jtk/g s.m. paciorkowców pochodzenia zwierzęcego.

Oznaczanie liczby bakterii grupy coli, *Escherichia coli* i bakterii przetrwalnikujących redukujących siarczyny (*Clostridium sp.*) w 1 g suchego osadu

Wyniki oznaczeń liczby bakterii grupy coli, *Escherichia coli* i *Clostridium sp.* w osadzie dennym przedstawiono na Rysunkach 108-110. Wyniki wyrażono w jednostkach tworzących kolonie w 1 gramie próbki [jtk/g s.m.].

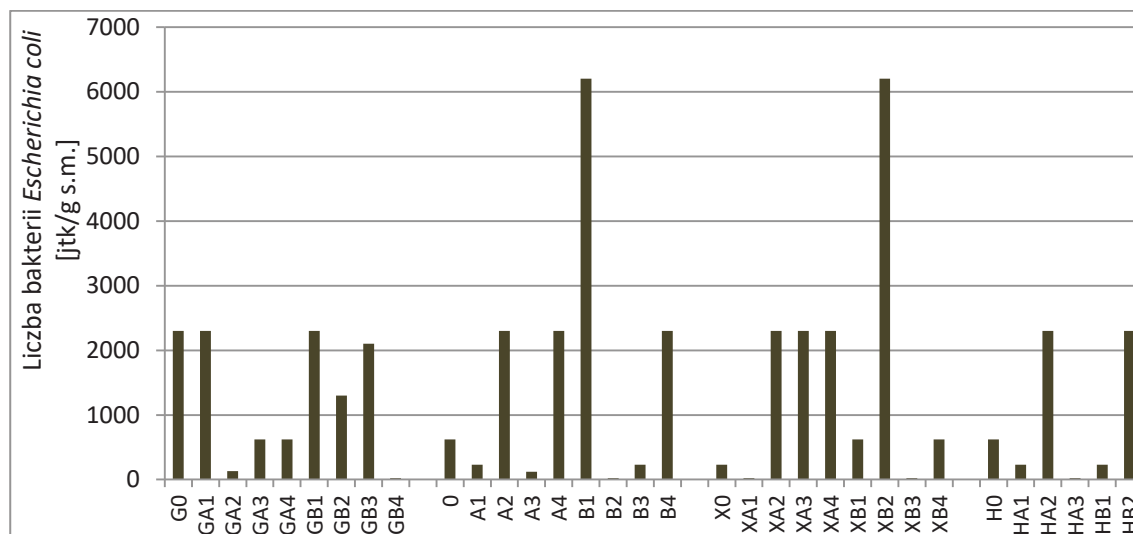


Rys. 108. Liczba kolonii bakterii grupy coli w próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych czterech oczyszczalni

Poziom zanieczyszczenia osadów dennych bakteriami grupy coli był zróżnicowany. Liczba bakterii grupy coli w osadach dennych:

- o pobranych wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” mieściła się w przedziale od 2300 do 62000 jtk/g s.m. (maksymalna wartość – próbka GB1);
- o pobranych w rejonie kolektora oczyszczalni „Dębogórze” mieściła się w przedziale od 230 do 23000 jtk/g s.m.;
- o pobranych w rejonie oczyszczalni w Jastarni mieściła się w przedziale od 230 do 23000 jtk/g s.m.;

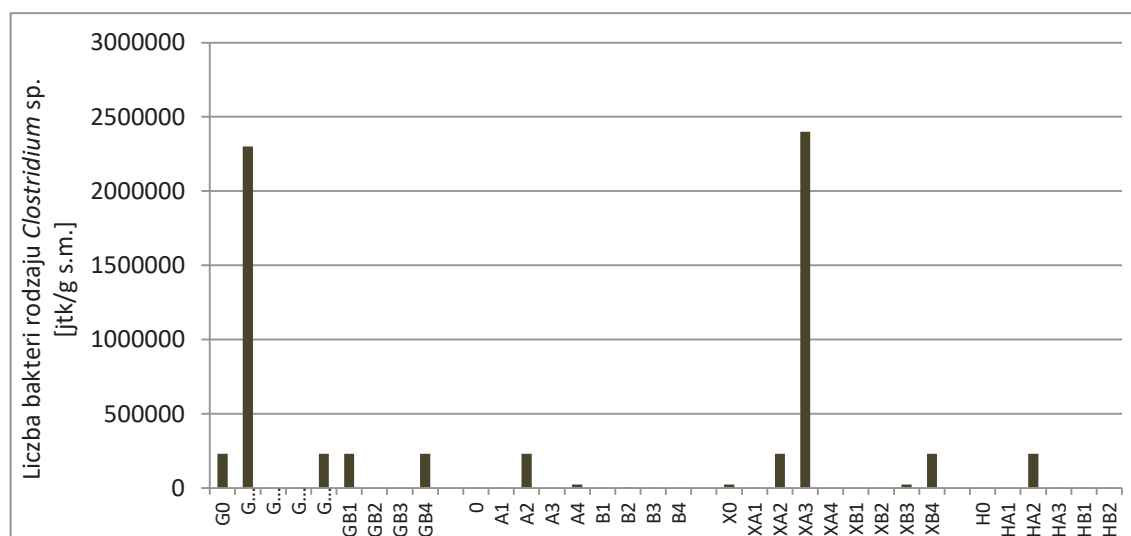
- o pobranych w rejonie kolektora oczyszczalni w Helu mieściła się w przedziale od 230 do 23000 jtk/g s.m. Wartość maksymalną odnotowano dwa razy – w punkcie HB2 i HA2.



Rys. 109. Liczba bakterii *Escherichia coli* w próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych czterech oczyszczalni

Poziom zanieczyszczenia badanych osadów bakteriami *E. coli* był ok. 10-krotnie niższy i bardziej zróżnicowany. Liczba bakterii *E. coli* w osadach dennych:

- o pobranych wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” w punktach G0, GA1, GB1 wyniosła 2300 jtk/g s.m. W pozostałych sześciu przypadkach wartości mieściły się w granicach od 23 do 2100 jtk/g s.m.;
- o pobranych wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze” mieściła się w granicach od 23 do 6200 jtk/g (wartość maksymalna – próbka B1);
- o pobranych wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni, w dwóch przypadkach (2/9) nie przekroczyła 23 jtk/g s.m., w siedmiu przypadkach (7/9) obserwowano wartości wyższe wynoszące od 230 do 2300 jtk/g s.m.;
- o pobranych wokół kolektora oczyszczalni w Helu wynosiła 2300 jtk/g s.m. (punkty HA2 i HB2). W pozostałych czterech przypadkach wartość ta mieściła się w granicach od 23 (1 raz) do 620 jtk/g s.m.



Rys. 110. Liczba kolonii bakterii *Clostridium* sp. w próbkach osadów dennych pobranych wokół kolektorów zrzutowych czterech oczyszczalni

Poziom zanieczyszczenia osadów dennych bakteriami *Clostridium* sp. był znacznie zróżnicowany. Liczba bakterii *Clostridium* sp. w osadach dennych:

- pobranych wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” mieściła się w przedziale od 230 (1/9 próbek) do 2 300 000 (1/9 próbek). Wartość maksymalną zanotowano w punkcie GA1;
- pobranych wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze” mieściła się w przedziale od 130 w punkcie 0, do 230 000 jtk/g s.m. w punkcie A2;
- pobranych wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni mieściła się w przedziale od 230 jtk/g s.m. (1/9 próbek) do 2400000 (1/9 próbek). Wartość maksymalną oznaczono w punkcie XA3;
- pobranych wokół kolektora oczyszczalni w Helu mieściła się w przedziale od 230 (3 razy) do 230000 jtk/g s.m., maksymalną wartość zanotowano jeden raz w punkcie HA2.

Ze względu na znaczną rozpiętość liczby oznaczanych bakterii (grupy coli, *E. coli*, *Clostridium* sp.), wartości te zlogarytmowano i obliczono średnią dla wyników z czterech obszarów dna. Wyniki przedstawiono w Tabeli 50.

Tabela 50. Średnia wartość log Najbardziej Prawdopodobnej Liczby (NPL) oznaczanych bakterii

	średni log liczby bakterii grupy coli	średni log liczby bakterii <i>Escherichia coli</i>	średni log liczby bakterii <i>Clostridium sp.</i>
kolektor zrzutowy o. "Gdańsk-Wschód"	3,93	2,84	4,45
kolektor zrzutowy o. "Dębogórze"	3,57	2,76	3,32
kolektor zrzutowy o. w Jastarni	3,49	2,73	4,25
kolektor zrzutowy o. w Helu	3,34	2,60	3,20

Na podstawie średniej wartości log NPL bakterii grupy coli, *Escherichia coli* i *Clostridium sp.* stwierdzono, że najbardziej zanieczyszczone spośród czterech badanych obszarów dna, były osady denne z rejonu przylegającego do ujścia kolektora wyprowadzającego ścieki oczyszczone z oczyszczalni w „Gdańsk-Wschód”, a najmniej zanieczyszczony był obszar lokalnej oczyszczalni w Helu. Poziom zanieczyszczenia osadów bakteriami *Clostridium sp.* wokół kolektorów oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” i w Jastarni był porównywalny i wynosił odpowiednio 4,45 i 4,25.

Badanie lekooporności bakterii *Escherichia coli*

Do badań lekooporności wybrano bakterie *E. coli* wyizolowane z trzech próbek osadów dennych: G0 – punktu zrzutowego oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”, 0 – punktu zrzutowego oczyszczalni „Dębogórze” i X0 – punktu zrzutowego oczyszczalni w Jastarni.

Zastosowano krążki nasyczone następującymi antybiotykami: chloramfenikol (C30), cefepim (FEP 30), gentamycyna (CN10), imipenem (IMP 10), cefazolina (CZ30).

Bakterie *Escherichia coli* wyizolowane z trzech wybranych próbek wykazywały wrażliwość na chloramfenikol i gentamycynę (Rysunek 111).



Rys. 111. Wygląd antybiogramów dla *E. coli* wyizolowanych z próbek osadów dennych pobranych w punktach zrzutowych z trzech oczyszczalni ścieków (fot. M. Michalska)

Badanie obecności pałeczek *Salmonella* sp. w 100 g osadu

W badanych próbkach osadów dennych nie wykryto obecności *Salmonella* sp.

Oznaczenie liczby grzybów nitkowatych (pleśnie i grzyby drożdżoidalne) w 1 g osadu

Wyniki badań mykologicznych osadów dennych z rejonów wokół kolektorów zrzutowych czterech oczyszczalni ścieków przedstawiono na zestawiono w Tabelach 51-55.

Tabela 51. Ocena zawartości grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych w osadzie dennym

Grzyby nitkowate i drożdżoidalne w próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”:	
zakres wyników	300-8200 jtk w 1 g s.m. osadu
najbardziej obciążone próbki	GA3, G0
najmniej obciążone próbki	GB3, GA1
zidentyfikowane gatunki grzybów	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Penicillium</i> sp., <i>Mucor mucedo</i>
Grzyby nitkowate i drożdżoidalne w próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”:	
zakres wyników	200-4100 jtk w 1 g s.m. osadu
najbardziej obciążone próbki	A1
najmniej obciążone próbki	B4
zidentyfikowane gatunki grzybów	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus nigricans</i> , <i>Penicillium</i> sp., <i>Mucor mucedo</i> , drożdżak <i>Rhodotorula rubra</i>
Grzyby nitkowate i drożdżoidalne w próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni:	
zakres wyników	400-30200 jtk w 1 g s.m. osadu
najbardziej obciążone próbki	XA2
najmniej obciążone próbki	XA1, XA4
zidentyfikowane gatunki grzybów	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Rhizopus nigricans</i> , <i>Penicillium</i> sp., <i>Mucor mucedo</i> , <i>Phialophora pedrosoi</i> , <i>Alternaria alternata</i> , drożdżak <i>Rhodotorula rubra</i>
Grzyby nitkowate i drożdżoidalne w próbkach osadu dennego pobranego wokół kolektora oczyszczalni w Helu:	
zakres wyników	600-16600 jtk w 1 g s.m. osadu
najbardziej obciążone próbki	HA3
najmniej obciążone próbki	H0
zidentyfikowane gatunki grzybów	<i>Aspergillus niger</i> , <i>Penicillium</i> sp., <i>Phialophora pedrosoi</i> , <i>Alternaria alternata</i> , <i>Aspergillus nidulans</i>

Tabela 52. Wyniki badań mykologicznych osadów dennych wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk Wschód”, 1 – lokalizacja punktów pobrania próbek osadów; 2 – wzrost grzybów nitkowatych na podłożu YGC po 7 dniach inkubacji; 3 – gatunki i liczba grzybów nitkowatych/drożdży w badanych próbkach osadów; 4 – wzrost grzybów nitkowatych na podłożu YGC po 14 dniach inkubacji

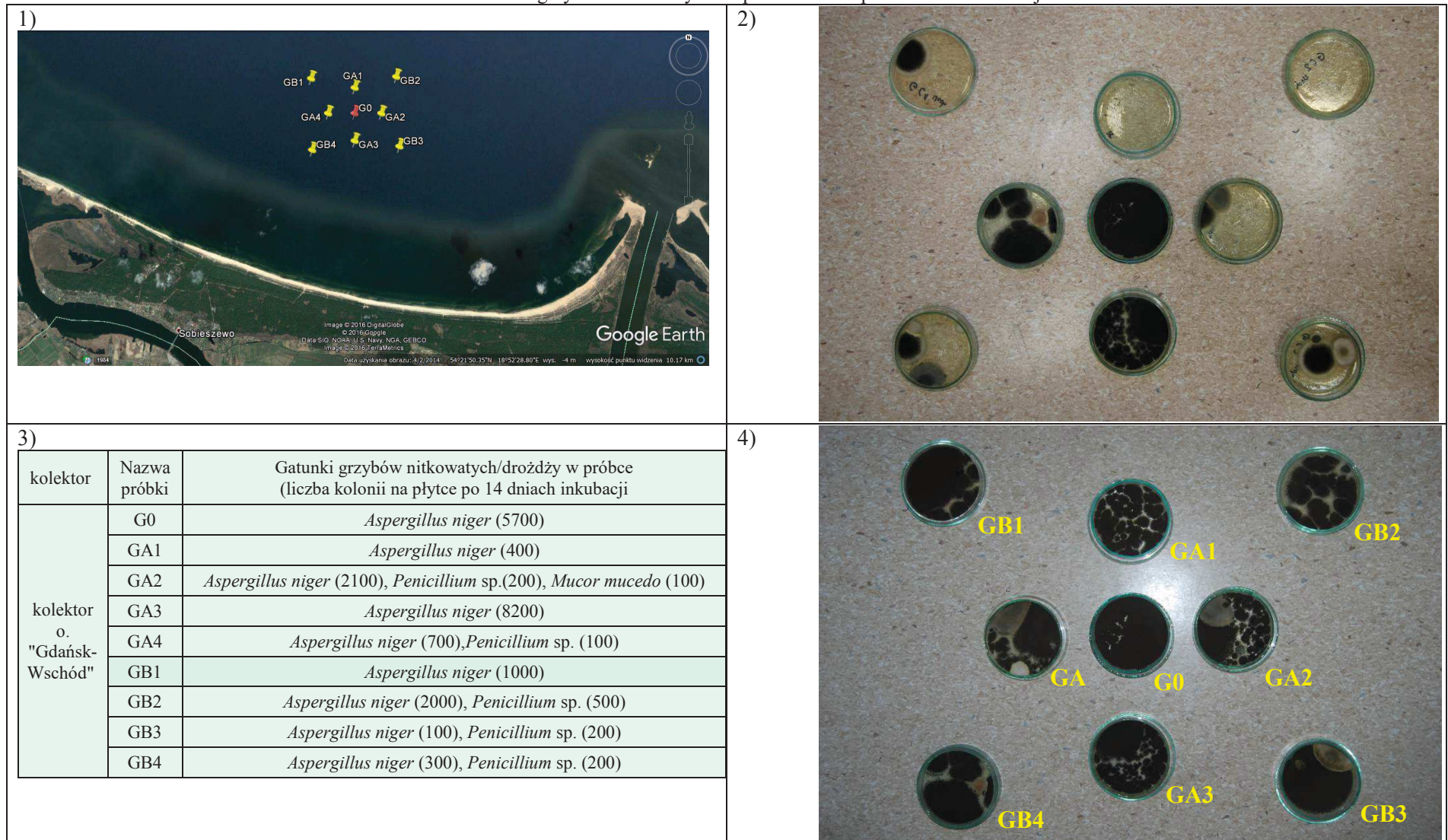


Tabela 53. Wyniki badań mykologicznych osadów dennych wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”, 1 – lokalizacja punktów pobrania próbek osadów; 2 – wzrost grzybów nitkowatych na podłożu YGC po 7 dniach inkubacji; 3 – gatunki i liczba grzybów nitkowatych/drożdży w badanych próbkach osadów; 4 – wzrost grzybów nitkowatych na podłożu YGC po 14 dniach inkubacji

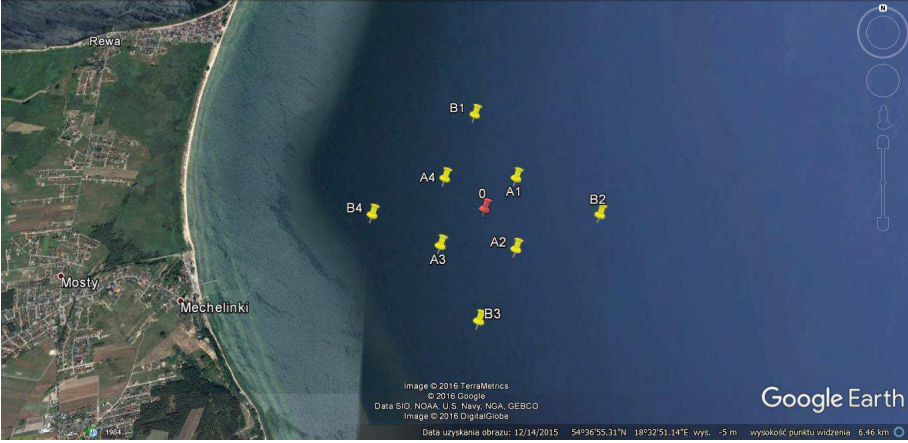


<p>1)</p> 	<p>2)</p> 																						
<p>3)</p> <table border="1" data-bbox="228 817 1146 1225"> <thead> <tr> <th>kolektor</th> <th>Nazwa próbki</th> <th>Gatunki grzybów nitkowatych/drożdży w próbce (liczba kolonii na płytce po 14 dniach inkubacji)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="8">kolektor o. "Dębogórze"</td> <td>0</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)</td> </tr> <tr> <td>A1</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (3200), <i>Penicillium</i> sp. (900)</td> </tr> <tr> <td>A2</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (800)</td> </tr> <tr> <td>A3</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (200), <i>Penicillium</i> sp. (400), <i>Rhizopus nigricans</i> (400), <i>Rhodotorula rubra</i> (200)</td> </tr> <tr> <td>A4</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Penicillium</i> sp. (800), <i>Mucor mucedo</i> (50)</td> </tr> <tr> <td>B1</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (1100), <i>Penicillium</i> sp. (400)</td> </tr> <tr> <td>B2</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Penicillium</i> sp. (500)</td> </tr> <tr> <td>B3</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (300), <i>Penicillium</i> sp. (800), <i>Mucor mucedo</i> (100)</td> </tr> <tr> <td>B4</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)</td> </tr> </tbody> </table>	kolektor	Nazwa próbki	Gatunki grzybów nitkowatych/drożdży w próbce (liczba kolonii na płytce po 14 dniach inkubacji)	kolektor o. "Dębogórze"	0	<i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)	A1	<i>Aspergillus niger</i> (3200), <i>Penicillium</i> sp. (900)	A2	<i>Aspergillus niger</i> (800)	A3	<i>Aspergillus niger</i> (200), <i>Penicillium</i> sp. (400), <i>Rhizopus nigricans</i> (400), <i>Rhodotorula rubra</i> (200)	A4	<i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Penicillium</i> sp. (800), <i>Mucor mucedo</i> (50)	B1	<i>Aspergillus niger</i> (1100), <i>Penicillium</i> sp. (400)	B2	<i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Penicillium</i> sp. (500)	B3	<i>Aspergillus niger</i> (300), <i>Penicillium</i> sp. (800), <i>Mucor mucedo</i> (100)	B4	<i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)	<p>4)</p> 
kolektor	Nazwa próbki	Gatunki grzybów nitkowatych/drożdży w próbce (liczba kolonii na płytce po 14 dniach inkubacji)																					
kolektor o. "Dębogórze"	0	<i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)																					
	A1	<i>Aspergillus niger</i> (3200), <i>Penicillium</i> sp. (900)																					
	A2	<i>Aspergillus niger</i> (800)																					
	A3	<i>Aspergillus niger</i> (200), <i>Penicillium</i> sp. (400), <i>Rhizopus nigricans</i> (400), <i>Rhodotorula rubra</i> (200)																					
	A4	<i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Penicillium</i> sp. (800), <i>Mucor mucedo</i> (50)																					
	B1	<i>Aspergillus niger</i> (1100), <i>Penicillium</i> sp. (400)																					
	B2	<i>Aspergillus niger</i> (600), <i>Penicillium</i> sp. (500)																					
	B3	<i>Aspergillus niger</i> (300), <i>Penicillium</i> sp. (800), <i>Mucor mucedo</i> (100)																					
B4	<i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)																						

Tabela 54. Wyniki badań mykologicznych osadów dennych wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni, 1 – lokalizacja punktów pobrania próbek osadów; 2 – wzrost grzybów nitkowatych na podłożu YGC po 7 dniach inkubacji; 3 – gatunki i liczba grzybów nitkowatych/drożdży w badanych próbkach osadów; 4 – wzrost grzybów nitkowatych na podłożu YGC po 14 dniach inkubacji



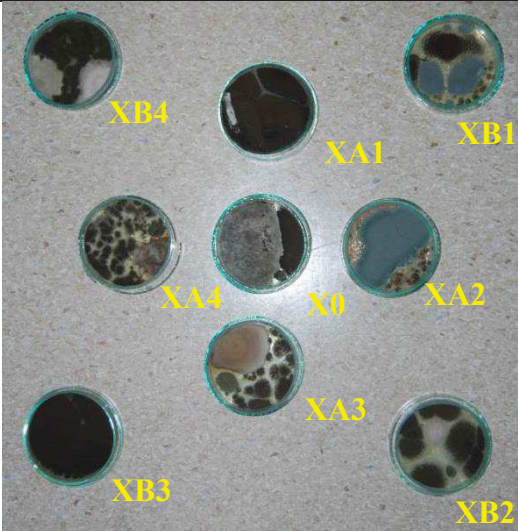
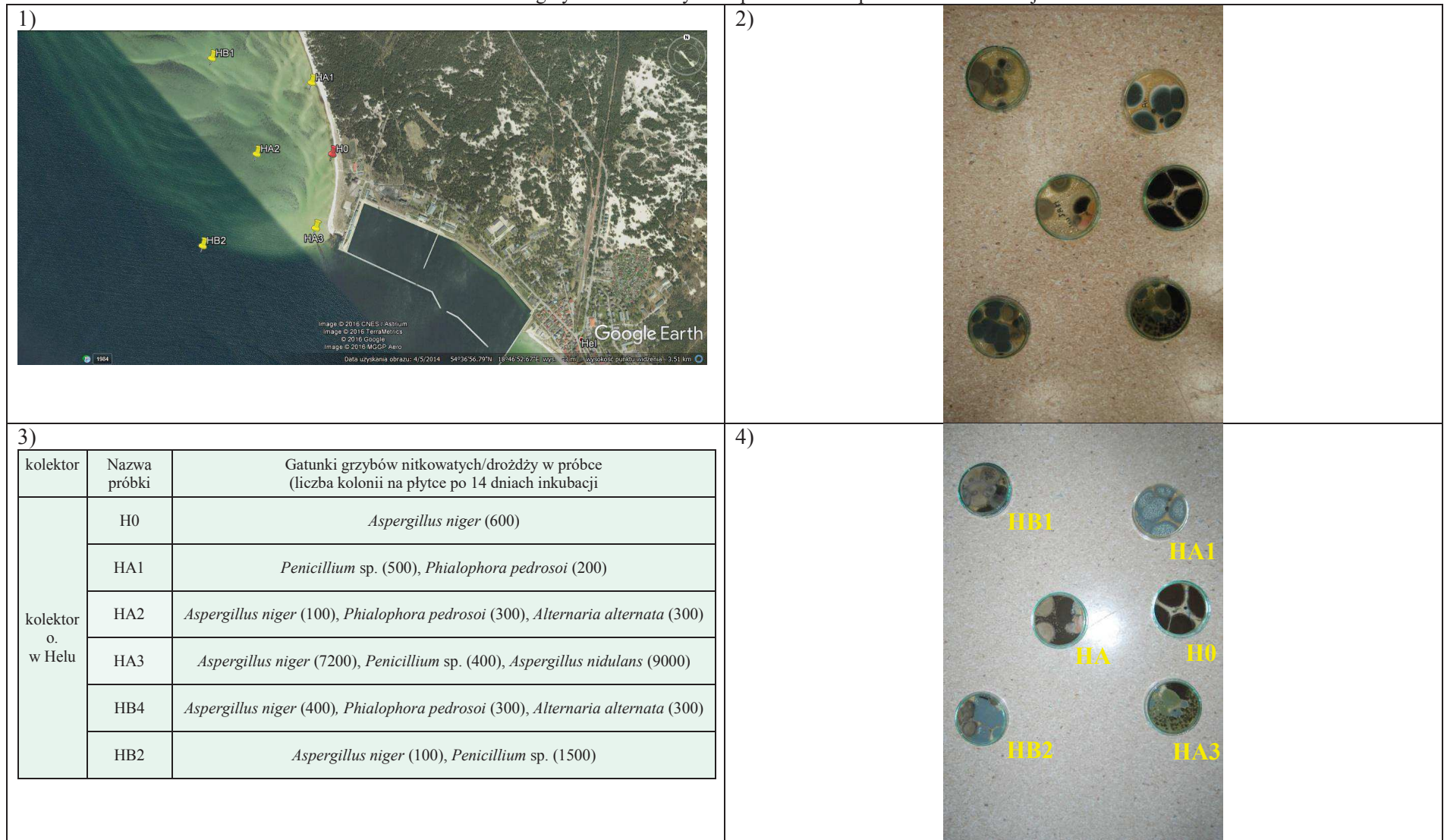
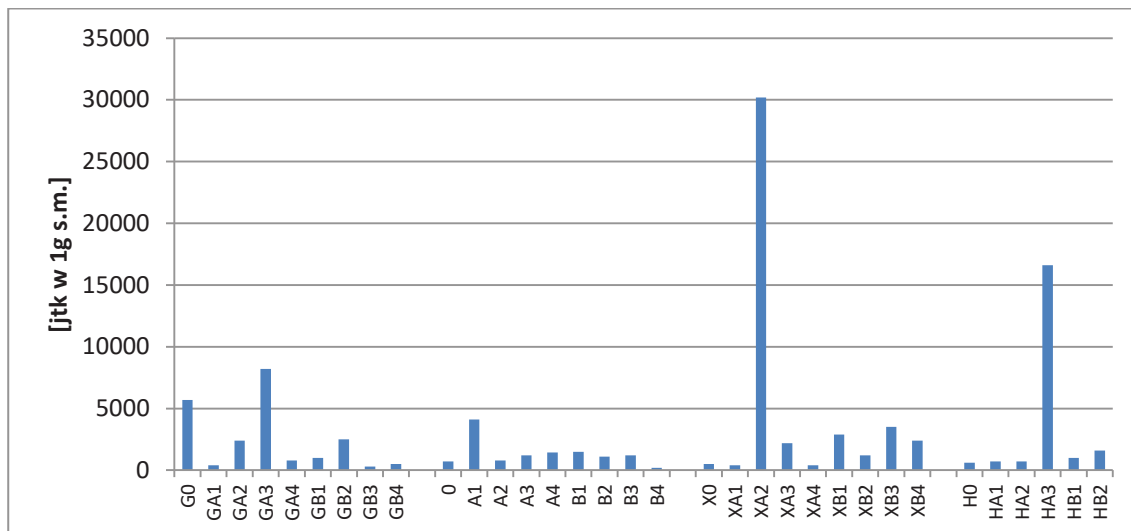
<p>1)</p> 	<p>2)</p> 																						
<p>3)</p> <table border="1" data-bbox="228 852 1146 1318"> <thead> <tr> <th>kolektor</th> <th>Nazwa próbki</th> <th>Gatunki grzybów nitkowatych/drożdży w próbce (liczba kolonii na płycie po 14 dniach inkubacji)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="8">kolektor o. w Jastarni</td> <td>X0</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (300), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)</td> </tr> <tr> <td>XA1</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (400)</td> </tr> <tr> <td>XA2</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (600), <i>Rhodotorula rubra</i> (29500)</td> </tr> <tr> <td>XA3</td> <td>2000 kolonii <i>Aspergillus niger</i> (2000), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Mucor mucedo</i> (100)</td> </tr> <tr> <td>XA4</td> <td><i>Rhizopus</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Phialophora pedrosoi</i> (100), <i>Alternaria alternata</i> (100)</td> </tr> <tr> <td>XB1</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (200), <i>Penicillium</i> sp. (500), <i>Rhodotorula rubra</i> (2200)</td> </tr> <tr> <td>XB2</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (1000), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Mucor mucedo</i> (100)</td> </tr> <tr> <td>XB3</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (3500)</td> </tr> <tr> <td>XB4</td> <td><i>Aspergillus niger</i> (2000), <i>Alternaria alternata</i> (400)</td> </tr> </tbody> </table>	kolektor	Nazwa próbki	Gatunki grzybów nitkowatych/drożdży w próbce (liczba kolonii na płycie po 14 dniach inkubacji)	kolektor o. w Jastarni	X0	<i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (300), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)	XA1	<i>Aspergillus niger</i> (400)	XA2	<i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (600), <i>Rhodotorula rubra</i> (29500)	XA3	2000 kolonii <i>Aspergillus niger</i> (2000), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Mucor mucedo</i> (100)	XA4	<i>Rhizopus</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Phialophora pedrosoi</i> (100), <i>Alternaria alternata</i> (100)	XB1	<i>Aspergillus niger</i> (200), <i>Penicillium</i> sp. (500), <i>Rhodotorula rubra</i> (2200)	XB2	<i>Aspergillus niger</i> (1000), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Mucor mucedo</i> (100)	XB3	<i>Aspergillus niger</i> (3500)	XB4	<i>Aspergillus niger</i> (2000), <i>Alternaria alternata</i> (400)	<p>4)</p> 
kolektor	Nazwa próbki	Gatunki grzybów nitkowatych/drożdży w próbce (liczba kolonii na płycie po 14 dniach inkubacji)																					
kolektor o. w Jastarni	X0	<i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (300), <i>Rhizopus nigricans</i> (100)																					
	XA1	<i>Aspergillus niger</i> (400)																					
	XA2	<i>Aspergillus niger</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (600), <i>Rhodotorula rubra</i> (29500)																					
	XA3	2000 kolonii <i>Aspergillus niger</i> (2000), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Mucor mucedo</i> (100)																					
	XA4	<i>Rhizopus</i> (100), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Phialophora pedrosoi</i> (100), <i>Alternaria alternata</i> (100)																					
	XB1	<i>Aspergillus niger</i> (200), <i>Penicillium</i> sp. (500), <i>Rhodotorula rubra</i> (2200)																					
	XB2	<i>Aspergillus niger</i> (1000), <i>Penicillium</i> sp. (100), <i>Mucor mucedo</i> (100)																					
	XB3	<i>Aspergillus niger</i> (3500)																					
XB4	<i>Aspergillus niger</i> (2000), <i>Alternaria alternata</i> (400)																						

Tabela 55. Wyniki badań mykologicznych osadów dennych wokół kolektora oczyszczalni w Helu, 1 – lokalizacja punktów pobrania próbek osadów; 2 – wzrost grzybów nitkowatych na podłożu YGC po 7 dniach inkubacji; 3 – gatunki i liczba grzybów nitkowatych/drożdży w badanych próbkach osadów; 4 – wzrost grzybów nitkowatych na podłożu YGC po 14 dniach inkubacji



Pośród czterech badanych obszarów dna:

- w czterech próbkach (G0, GA3, XA2 i HA3) liczba grzybów przekraczała 5000 jtk w 1 g s.m;
- w większości (27/33 próbek) próbek liczba grzybów nie przekraczała 3000 jtk w 1 g s.m;
- mediana dla wszystkich próbek wynosi 1200 jtk w 1 g s.m.



Rysunek 112. Liczba kolonii grzybów nitkowatych/drożdży w osadach dennych pobranych wokół czterech oczyszczalni po 14 dniach inkubacji na podłożu YGC

Analiza próbki kontrolnej

W celu porównania wyników uzyskanych dla próbek osadów dennych pobranych wokół kolektorów wyprowadzających, wykonano badania mikrobiologiczne dla próbki kontrolnej o współrzędnych (54°37'39,01" N 18°37'05,98" E) z głębokości ok. 90 m. Punkt pobrania był oddalony ok. 10 km od najbliższego kolektora zrzutowego – „Gdańsk-Wschód”. W Tabeli 56 przedstawiono wyniki tych badań.

Tabela 56. Wyniki oznaczania poszczególnych parametrów w próbce kontrolnej

Oznaczany parametr	enterokoki jelitowe w 1 g suchego osadu	bakterie grupy coli w 1 g suchego osadu	bakterie <i>Escherichia coli</i> w 1 g suchego osadu	bakterie rodzaju <i>Clostridium</i> sp. w 1 g suchego osadu	obecność pałeczek <i>Salmonella</i> sp.	grzyby pleśniowe w 1 g osadu
próbka kontrolna	nie wykryto	nie wykryto	nie wykryto	230 jtk	nie wykryto	nie wykryto

W próbce kontrolnej:

- liczba bakterii rodzaju *Clostridium* sp. wynosiła 230 jtk/g s.m.;
- nie wykryto obecności enterokoków jelitowych, bakterii grupy coli i *E. coli*;
- nie wykryto obecności pałeczek *Salmonella* sp.;
- nie wykryto obecności grzybów pleśniowych.

DYSKUSJA WYNIKÓW

Przeprowadzona modernizacja sposobu odprowadzania ścieków polegająca na wyprowadzaniu ścieków oczyszczonych w głąb wód Zatoki Gdańskiej/Puckiej, niewątpliwie przyczyniła się do poprawy jakości wód brzegowych w rejonie Gdańska, Gdyni i Jastarni. Inwestycje te podjęto w oczyszczalniach: w Jastarni (1994 r.), „Gdańsk-Wschód” (2002 r.) i „Dębogórze” (2009 r.). Oczyszczalnia w Helu wyprowadza ścieki oczyszczone 30 m od linii brzegowej. Zastosowanie takiego sposobu odprowadzania podyktowane było faktem położenia oczyszczalni na terenie wojskowym, niedostępnym cywilnie do 2014 r. włącznie z wyznaczonym obszarem morskim.

W Polsce zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego z 18 listopada 2014 (Dz.U. 2014 poz. 1800) kontrola jakości ścieków oczyszczonych oparta jest na badaniach fizykochemicznych (5 wskaźników zanieczyszczeń + 57 parametrów oznaczanych okresowo, w tym metale). Oczyszczalnie mechaniczno-biologiczne są nastawione głównie na usuwanie substancji biogenych. Różnorodność działalności prowadzonej w ramach współczesnej gospodarki, powoduje, że do oczyszczalni docierają, nie tylko związki, których oznaczanie wymagane jest przez ustawodawstwo. Liczne doniesienia wskazują na nieefektywność procesu oczyszczania ścieków w stosunku do tych substancji, a tym samym możliwość przedostawania się różnych zanieczyszczeń do środowiska. Mając na uwadze ciągłość pracy oczyszczalni i objętości odprowadzanych ścieków („Gdańsk-Wschód” – 35 040 000 m³ ścieków rocznie, :Dębogórze – 20 075 000 m³ ścieków rocznie, Jastarnia – 445 252 m³ ścieków rocznie i Hel 289 000 m³ ścieków rocznie), Zatoka Gdańska potencjalnie może być odbiornikiem znacznej ilości mikrozanieczyszczeń. Należy mieć na uwadze fakt, iż zanieczyszczenia doprowadzane są również do Zatoki Gdańskiej wraz z wodami rzeki Wisły. Sumaryczny roczny strumień odprowadzanych ścieków oczyszczonych z czterech omawianych oczyszczalni stanowi zaledwie ok. 2 ‰ objętości wprowadzanej w tym samym czasie przez Wisłę [138]. Pomimo podjętych działań modernizacyjnych, mających na celu lepsze mieszanie ścieków oczyszczonych z wodą morską, korzystniejszy ich rozptył i ochronę linii brzegowej, Zatoka Gdańska i Pucka nadal narażana jest na zagrożenia wynikające z odprowadzania ścieków oczyszczonych do jej wód. Jednocześnie nie ma obecnie danych na ile zrzuty ścieków oczyszczonych wpływają na jakość wód i osadów dennych w tym akwenie.

W pracy podjęto próbę oceny stopnia oczyszczania ścieków na kolejnych etapach oczyszczania, jak i zanieczyszczenia elementów środowiska wodnego – wód powierzchniowych i osadów dennych wokół kolektorów zrzutowych z czterech oczyszczalni odprowadzających ścieki do wód morskich (Zatoka Gdańska, Zatoka Pucka). Kompleksowe badania przeprowadzono w oparciu o równoczesne wykorzystanie metod chemicznych, biotestów i badań mikrobiologicznych. Po raz pierwszy wykonano zintegrowane badania wpływu zrzutu ścieków na jakość wód Zatoki Gdańskiej/Puckiej dla tego obszaru.

Wskaźniki fizykochemiczne

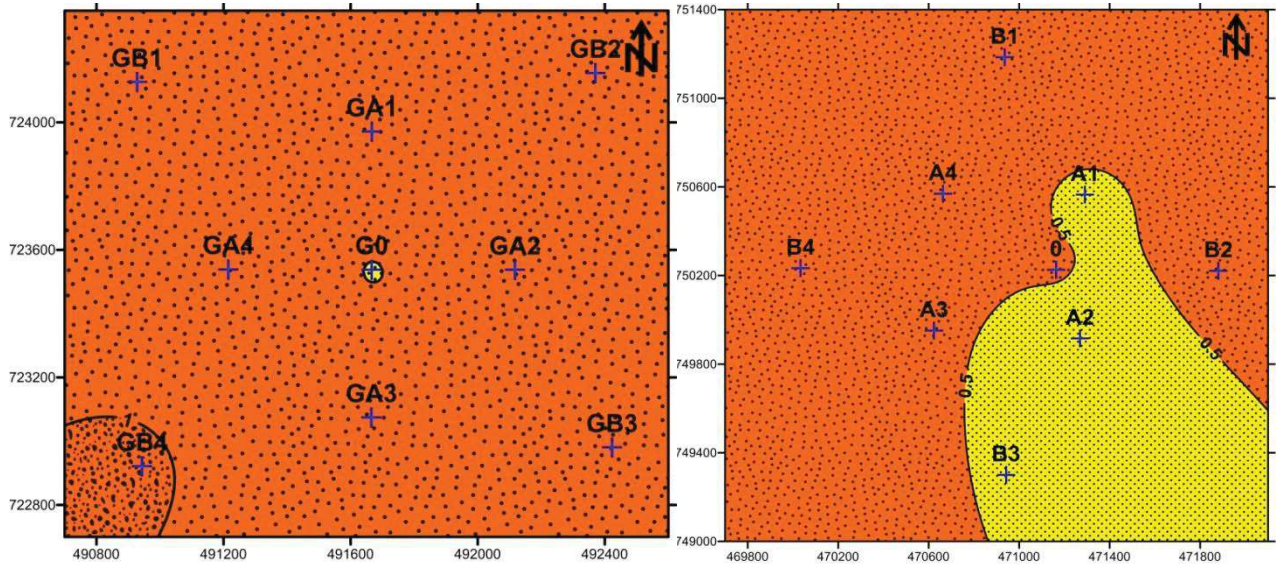
Wyniki analiz parametrów fizykochemicznych (BZT₅, ChZT, zawiesiny ogólne, azot ogólny i fosfor ogólny) wskazują, że w badanym okresie, wszystkie oczyszczalnie wytypowane do badań, nie przekraczały wymaganych w rozporządzeniu wielkości (Dz.U. 2014 poz. 1800). Na podstawie danych udostępnionych przez cztery oczyszczalnie, oszacowano stopień redukcji azotu, który kształtował się na poziomie 90-95%. Przedstawione danymi pokrywają się z dostępnymi danymi literaturowymi, jednocześnie wskazując oczyszczalnie ścieków jako główne źródła antropogenicznego azotu w środowisku, który w nadmiarze może prowadzić do eutrofizacji wód odbiornika [139].

Kolejnym istotnym parametrem oznaczanym w ściekach oczyszczonych jest zawartość metali, których oznaczanie wymagane jest również przez ustawodawstwo krajowe (Dz.U. 2014 poz. 1800). Historycznie ujmując, w oczyszczalni „Dębogórze” przekroczenia stężeń Zn odnotowano incydentalnie w 2013 r., a w oczyszczalni w Jastarni przekroczenia wartości dopuszczalnych stanowiły problem do czasu zidentyfikowania źródła i ograniczenia emisji. Na podstawie informacji uzyskanych z czterech oczyszczalni, obecnie w żadnej z nich nie występują przekroczenia wartości dopuszczalnych. Wpływ na brak przekroczeń wartości dopuszczalnych wymaganych przez Dz.U. 2014 poz. 1800, może mieć fakt, że badania (ścieków średniodobowych) wykonywane są okresowo na przestrzeni roku (w zależności od równoważnej liczby mieszkańców) oraz ciągłości pracy oczyszczalni. Śladowe ilości metali w strumieniu ścieków oczyszczonych, mogą się akumulować w osadach dennych. Jest to związane z ciągłością pracy oczyszczalni, a co za tym idzie dużymi objętościami odprowadzanych ścieków do środowiska wodnego.

Przed przystąpieniem do omawiania wyników badań konieczne jest scharakteryzowanie obszaru dna wokół kolektorów wyprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej/Puckiej. Analiza wielkości cząsteczek jest metodą stosowaną do charakteryzowania gleb i osadów w celu porównania i interpretacji zjawisk zachodzących

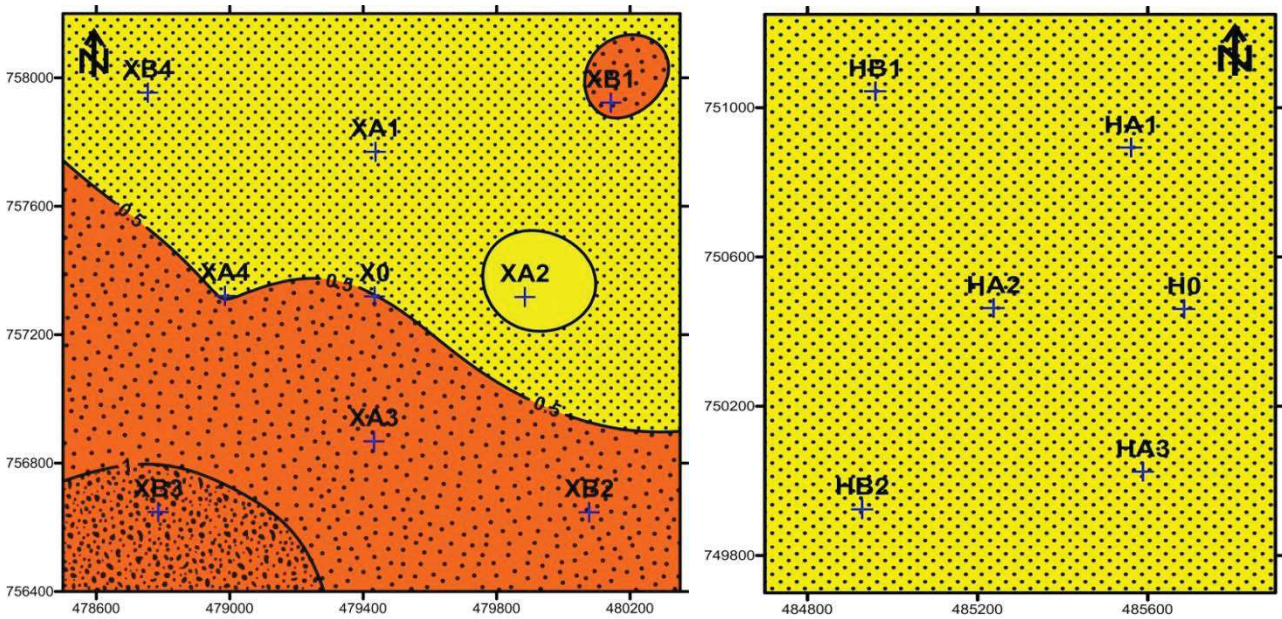
w środowisku. Wskaźnik wysortowania dostarcza istotnych informacji co do pochodzenia, historii przemieszczania i warunków depozycji osadu [140]. Na Rysunku 113 przedstawiono stopień wysortowania osadów dennych wokół kolektorów zrzutowych metodą Folk'a i Ward'a. Dane pochodzą z nieopublikowanej jeszcze pracy autorstwa: J. Rogowska, **W. Ratajczyk**, L. Łęczyński, G. Dembska, K. Szczepańska, L. Wolska pod tytułem **„Gadolinium as the marker of spatial distribution of anthropogenic metals in the bottom sediments”**.

Osady pobrane wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” charakteryzują się słabym i umiarkowanym wysortowaniem, co może świadczyć o wielu źródłach dostarczania materiału sedymentacyjnego i dużym okresowym wahaniami hydrodynamicznym środowiska. Próbki wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze” stanowiły umiarkowanie i dobrze wysortowane piaski drobnoziarniste. Osady pobrane wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni zawierały głównie piasek średnioziarnisty i cechowały się urozmaiconym wysortowaniem. Poprawę wysortowania obserwowano na północnym wschodzie, z wyjątkiem obszaru, z którego pobrano próbkę XB1. Próbki pobrane wokół kolektora oczyszczalni w Helu odznaczają się dużą jednorodnością granulometryczną. Wysortowanie w granicach 0,35-0,5, wskazuje na niską dynamikę środowiska na tym obszarze.



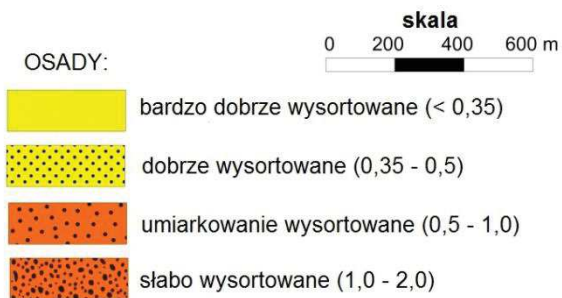
osady denne wokół kolektora oczyszczalni
„Gdańsk-Wschód”

osady denne wokół kolektora oczyszczalni
„Dębogórze”



osady denne wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni

osady denne wokół kolektora w Helu



Rys. 113 Stopień wysortowania osadów dennych wokół kolektorów zrzutowych metodą Folk'a i Ward'a

Metale

Metale ciężkie są obecnie jednym z najbardziej uciążliwych zanieczyszczeń, ze względu na wzrost poziomu ich stężeń na przestrzeni lat w środowisku wodnym w wyniku ich nieustannej depozycji. Nawet bardzo niskie stężenia mogą powodować negatywne skutki środowiskowe i zdrowotne. [141]. Ryzyko związane z występowaniem tych substancji wynika z ich długiego okresu półtrwania w środowisku, zdolności do akumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu pokarmowym organizmów wodnych [142,143]. Niektóre metale, takie jak Cu czy Zn, w śladowych ilościach spełniają rolę mikroelementów, a właściwości toksyczne wykazują, gdy stężenie dostępne dla organizmu przewyższa wartość niezbędną dla zaspokojenia potrzeb żywieniowych [144]. Pierwiastki takie jak As, Cd, Pb i Hg zawsze są ksenobiotykami, mogącymi zaburzać metabolizm komórek [145]. Konsekwencją narażenia na wysokie stężenia metali u roślin wodnych jest zahamowanie ich wzrostu, ograniczenie pobierania składników pokarmowych, co ostatecznie doprowadza do chlorozy i nekrozy. Metale w organizmach wyższych (np. rybach) pobierane są przez skrzelą, układ pokarmowy oraz adsorbowane są całą powierzchnią ciała. Po wchłonięciu ulegają absorpcji, transformacji, ekskrecji bądź bioakumulacji [144]. Jednym ze źródeł narażenia człowieka na metale są ryby i skorupiaki pochodzące z zanieczyszczonych ekosystemów wodnych, ze względu na bioakumulację metali w tkankach tych organizmów [119]. Metale w organizmie ludzkim wpływają negatywnie na mózg i układ nerwowy, parametry morfologiczne krwi, płuca, nerki i inne narządy. Powodują osłabienie, utratę pamięci, zwiększenie podatności na alergie oraz wzrost ciśnienia krwi [141].

Oznaczenia As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb i Hg w próbkach osadów dennych zostały wykonane przez akredytowane laboratorium Zakładu Ochrony Środowiska Instytutu Morskiego w Gdańsku. Wyniki oznaczeń zostały porównane z wartościami dopuszczalnymi przewidzianymi w polskim ustawodawstwie. Ze względu na brak obowiązujących i odpowiednich przepisów prawnych regulujących zawartość metali w osadach dennych, wyniki odniesiono do wartości dopuszczalnych zawartych w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. *w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony* (Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498) oraz w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. *w sprawie komunalnych osadów ściekowych* (Dz.U. 2015 poz. 257). Najwyższe wartości dopuszczalne metali w ww. ustawodawstwie przedstawiono w Tabeli 57.

Tabela 57. Porównanie najwyższych dopuszczalnych wartości metali wg Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498, dopuszczalnej zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych wg Dz.U. 2015 poz. 257, danych literaturowych dotyczących Zatoki Gdańskiej z zakresami stężeń badanych próbek osadów wokół czterech kolektorów zrzutowych

Metale	Zakresy stężeń badanych próbek [mg/kg s.m.]	Wartość dopuszczalna w osadach dennych wg Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498 [mg/kg s.m.]	Wartość dopuszczalna wg Dz.U. 2015 poz. 257 w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne [mg/kg s.m.]	Dane literaturowe dot. Zatoki Gdańskiej [mg/kg s.m.] średnia (min-max)	Literatura
Arsen	(1,12 - 10,60)	<30	–	12 (4 - 28)	[146]
Chrom	(0,25 - 9,95)	<200	500	90 (64 - 110)	[146]
Cynk	2,12 - 41,10	<1000	2500	132 (87 - 240)	[146]
Kadm	0,01 - 0,29	<7,5	20	2 (0,5 - 4,9)	[146]
Miedź	0,44 - 14,00	<150	1000	35 (19 - 45)	[146]
Nikiel	0,25 - 5,78	<75	300	9 (2,5 - 16)	[147]
Ołów	0,36 - 3,02	<200	750	52 (27 - 75)	[148]

Porównując oznaczone wartości stężeń metali z wartościami dopuszczalnymi podanymi w obu rozporządzeniach, można wnioskować, że nawet najwyższe oznaczone stężenia w próbkach są znacznie niższe niż wartości dopuszczalne. Dane dotyczące występowania wybranych metali w osadach dennych Zatoki Gdańskiej są szeroko opisane w literaturze. Wyniki uzyskane przez innych autorów przedstawiono także w Tabeli 57.

Analiza porównawcza wskazuje, że wartości oznaczonych stężeń metali występują na poziomach porównywalnych z danymi literaturowymi. Zaobserwowano także znacznie niższe wartości stężeń dla Cr, Zn, Pb i Cd w oznaczonych próbkach wokół kolektorów zrzutowych.

Na podstawie Rysunku 114 można stwierdzić, że najbardziej obciążoną metalami próbką jest GB4 pobrana w pobliżu kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”. W próbce tej obserwowane jest najwyższe stężenie As, Cr, Zn, Cd, Cu i Ni. Wyższe stężenia As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni i Hg względem pozostałych osadów dennych zaobserwowano w próbce XA3 z Jastarni. W próbkach pobranych w Jastarni w odległości 930 m od kolektora oznaczono podwyższone poziomy Hg względem innych pobranych osadów dennych na tym obszarze. Pomimo, że oczyszczalnia ścieków w Jastarni jest niewielką oczyszczalnią o charakterze lokalnym, stężenia As, Zn, Cd i Pb są zbliżone do wartości oznaczonych wokół dużych oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” i „Dębogórze”. Obszar dna wokół kolektora w Helu jest najmniej obciążonym spośród czterech oczyszczalni.

W Tabeli 58 przedstawiono zestawienie danych literaturowych dotyczących na temat źródeł metali w środowisku wodnym, ich znaczenia biologicznego i objawów toksycznych u ludzi.

Pośród czterech obszarów dna:

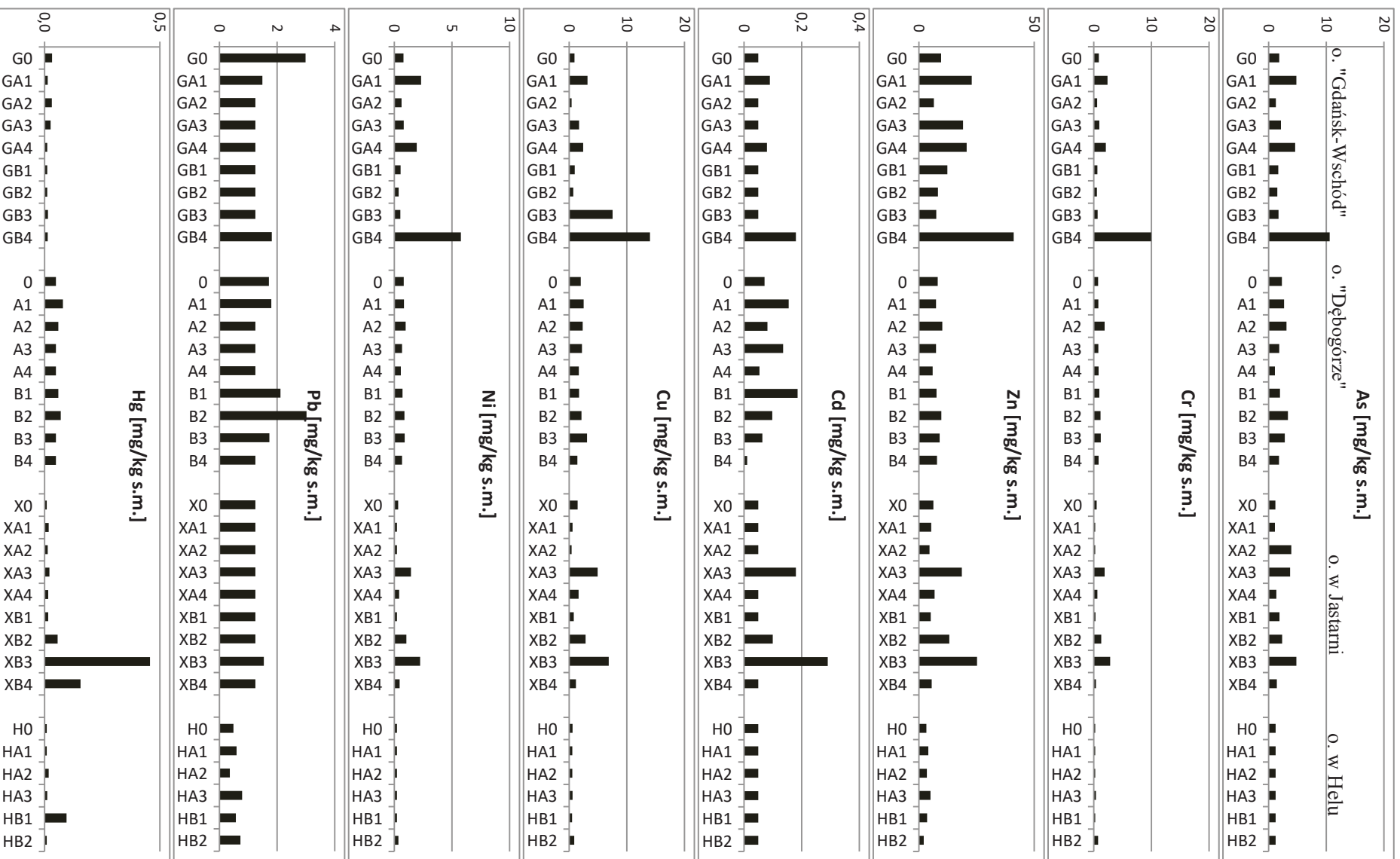
- oznaczone metale (As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb i Hg) nie przekraczały dopuszczalnych stężeń przewidzianych w Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498 i Dz.U. 2015 poz. 257;
- stężenia oznaczonych metali są zbliżone, bądź niższe od wyników przedstawionych w literaturze dla tego akwenu;
- zawartość metali zmniejsza się na podstawie mediany w następujący sposób:
 - kolektor oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”: Zn>>Pb>Cu>As>Ni>Cr>Cd>Hg
 - kolektor oczyszczalni „Dębogórze”: Zn>>Pb>Cu>As>Ni>Cr>Cd>Hg
 - kolektor oczyszczalni w Jastarni: Zn>>Cu>Pb>As>Cr>Ni>Cd>Hg
 - kolektor oczyszczalni w Helu: Zn>>As>Cu=Pb>Cr=Ni>Cd>Hg.

Zawartość metali wokół kolektora w Helu była niska, a wysoka pozycja As, może wynikać z małych różnic między stężeniami poszczególnych metali. Jednocześnie należy wskazać bliskie sąsiedztwo Portu Wojennego w Helu, który potencjalnie mógłby być źródłem arsenu [149].

- Na podstawie średniej, obciążenie metalami obszarów dna wokół kolektorów zrzutowych zmniejsza się w następujący sposób:
„Gdańsk-Wschód” > Jastarnia > „Dębogórze” > Hel.
- osady wokół kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” charakteryzują się umiarkowanym wysortowaniem, jedynie słabo wysortowana próbka GB4 wskazuje na intensywne odkładanie się metali w tym rejonie;
- osady wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze” cechuje umiarkowane wysortowanie i zbliżone poziomy stężenie metali we wszystkich próbkach. Może to wynikać z występowania prądów morskich na tym obszarze, które przez większość roku wyprowadzają masy wód z tego rejonu w stronę Półwyspu Helskiego.
- Próbkę pobrane wokół kolektora oczyszczalni w Helu charakteryzują się dobrym wysortowaniem i znacznie niższą zawartością metali względem pozostałych obszarów dna. Powodem tego jest przede wszystkim bliskość wybrzeża morskiego i mała głębokość, z której pobierano większość próbek (1-3 m), a tym samym słabo dynamiczne środowisko.
- Podobną sytuację zaobserwowano w próbkach XB4, XA1 i XA2 (głębokość 1,5-4 m) wokół kolektora oczyszczalni w Jastarni. Próbkę te są dobrze i bardzo dobrze posortowane i charakteryzowały się niską zawartością metali. Wyjątek stanowi próbka z punktu XB1 cechująca się umiarkowanym wysortowaniem i niską zawartością metali względem pozostałych próbek z tego obszaru. W próbce XB3 oznaczono

najwyższe stężenia metali i jest bardzo słabo wysortowana. Obserwacje te wskazują, że najbardziej dynamiczne środowisko znajduje się w głębi zatoki, najdalej od kolektora.

Od lat 70 XX. wieku odnotowuje się zmniejszenie dopływu metali ciężkich do Zatoki Puckiej [150]. Z danych Komisji Helsińskiej wynika, że zmalał udział metali w środowisku ze źródeł powierzchniowych oraz w wyniku depozycji atmosferycznej. W krajach należących do Konwencji poziom ołowiu zmniejszył się o ok. 10%, a w tym depozycja atmosferyczna zmalała o ok. 4%. Pomimo redukcji dopływu Pb do Morza Bałtyckiego, wciąż obserwuje się jego znaczny udział w tym akwencie. Zbliżone dane zaobserwowano dla kadmu i rtęci, gdyż ich emisja została ograniczona średnio o 26 i 15 %. Natomiast średnie mierzone stężenie Cd i Hg w powietrzu atmosferycznym zmalała o 4 i 14 %. Z danych HELCOM wynika, że największy udział w dopływie powierzchniowym do Morza Bałtyckiego ma miedź i cynk, co zostało pośrednio potwierdzone w niniejszej pracy. W latach 90 XX w. wielkość rocznego rzeczego dopływu zanieczyszczeń miedzi wynosiła 36 355 t/rok, cynku 4053 t/rok, a w 2000 roku spadły znacząco (Cu 134 t/rok, a Zn 593 t/rok) [151,152,153]. W analizowanych osadach dennych, wokół kolektorów wyprowadzających, poziom cynku znacznie przewyższa stężenie pozostałych metali. Może to wynikać zarówno z zastosowania ocynkowanych elementów instalacji systemów kanalizacyjnych w zlewni lub z depozycji atmosferycznej. Cynk może pochodzić nie tylko ze źródeł antropogenicznych, ale również naturalnych, jako efekt wymywania z gleb.



Rys. 114. Wyniki oznaczeń metali w poszczególnych próbkach pobranych wokół kolektorów zrzuconych

Tabela 58. Zestawienie danych literaturowych dotyczących znaczenia biologicznego metali, źródeł ich występowania w środowisku wodnym i objawów toksycznych u ludzi

Metale	Znaczenie biologiczne	Potencjalne źródła antropogeniczne	Objawy zatruc u ludzi	Literatura
Arsen	brak	produkcja wełny i bawełny, półprzewodników, tranzystorów, szkła, ceramiki, pestycydów, impregnatów do drewna	jest najbardziej rozpowszechnionym w środowisku, potencjalnym czynnikiem rakotwórczym u ludzi; powoduje zmiany skórne, uszkodzenia nerek, wątroby i śledziony, w dalszym stadium nowotwory złośliwe	[154,155,156]
Chrom	bierze udział w metabolizmie glukozy, syntezie cholesterolu, tłuszczu i białek	produkcja stali, chromowanie, przemysł tekstylny i skórzanym, garbarstwo, galwanizacja, ochrona drewna, przemysł szklarski, produkcja taśm magnetycznych	powoduje zapalenie skóry, wymioty, wrzody żołądka, działa szkodliwie na wątrobę, nerki, płuca	[157,158]
Cynk	makroelement, pomaga w kontrolowaniu mechanizmów biochemicznych	przemysł galwaniczny, powłoki antykorozyjne, produkcja stali i mosiądzu, górnictwo, spalanie węgla, przemysł papierniczy i celulozowy	wywołuje dolegliwości bólowe, wymioty zapalenie skóry, niedokrwistość	[141,159,160]
Kadm	brak	najbardziej toksyczny metal pochodzący z przemysłu; stosowany w galwanizacji, produkcji baterii kadmowo-niklowych i stopów metali	działa hepatotoksycznie oraz szkodliwie na płuca, nerki, gonady	[141,161,162]
Miedź	bierze udział w syntezie hemoglobiny, wpływa na pracę mózgu, uczestniczy w transporcie tlenu; zwiększa odporność organizmu	górnictwo, produkcja chemiczna, przemysł stalowy, i galwaniczny, farby, drukarnie	w dużych stężeniach jest wysoce toksyczny, powoduje wypadanie włosów, niedokrwistość, bóle głowy, uszkodzenie nerek,	[163,164,165,166]
Nikiel	w latach 70 XX w. zaklasyfikowany jako "ewentualnie istotny element" w metabolizmie ludzi i zwierząt (ssaków).	drukarnie, galwanizacja, technologia jubilerska, produkcja baterii kadmowo-niklowych i stopów metali	wywołuje suchy kaszel, ból w klatce piersiowej, obrzęk nerek, problemy z oddychaniem, nudności biegunkę i wysypki skórne, dolegliwości żołądkowo-jelitowe	[161,167,168]
Ołów	brak	akumulatory kwasowo-ołowiowe, galwanizacja, przemysł elektryczny i stalowy, materiały wybuchowe	powoduje uszkodzenia układu nerwowego, nerek; jest rakotwórczy	[169,170]
Rtęć	brak	tworzywa sztuczne, przemysł papierniczy, chloroalkaliczny, farmaceutyczny, rafinerie ropy naftowej	jest wysoce toksyczna, uszkadza układ nerwowy, oddechowy, nerki i gonady	[171,172]

Poza opisanymi powyżej metalami, dodatkowo w próbkach osadów dennych przeprowadzono oznaczenia metalu ziem rzadkich (z ang. *rare earth elements*) – gadolinu. Pierwiastek ten występuje naturalnie w wodach; jest wmywany ze skał i osadów [173]. Współcześnie stosowany jest m.in. w produkcji systemów radarowych, płyt kompaktowych i kuchenek mikrofalowych. Jednak najszersze zastosowanie znajduje w medycznej diagnostyce obrazowej. Od końca lat 80. XX wieku kompleksy gadolinu są wykorzystywane jako paramagnetyczne środki kontrastowe u pacjentów wymagających zastosowania rezonansu magnetycznego (MRI) [174].

Wolny gadolin (Gd^{3+}) wykazuje działanie toksyczne poprzez zakłócanie procesów komórkowych i hamowanie kanałów jonowych aktywowanych przez rozciąganie (ang. *stretch-activated ion channels*). Jest jednym z najskuteczniejszych znanych antagonistów wapnia. Chelatowane gadolinowe środki kontrastowe mają zapobiegać działaniu toksycznemu kationów Gd^{3+} podczas bezpośredniego oddziaływania z komórkami i tkankami [175]. Kompleksy gadolinu są wystarczająco stabilne, aby pacjent wydalil je wraz z moczem w postaci niezmetabolizowanej w ciągu kilku godzin [174]. W konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków gadolin nie jest skutecznie usuwany i w konsekwencji przedostaje się bezpośrednio do wód powierzchniowych [176].

Antropogeniczne, silnie chelatowane, anionowe kompleksy gadolinu mają długie okresy półtrwania w środowisku, w przeciwieństwie do naturalnie występującego gadolinu w środowisku w formie pierwiastkowej, który jest z niego szybko usuwany [177,178,179]. W rezultacie, antropogeniczny Gd może być oznaczany ze względu na jego trwałość.

Zawartość gadolinu w większości przeanalizowanych próbek wynosiła poniżej 1 mg/kg s.m. W przypadku próbek pobranych wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze” stężenie gadolinu utrzymywało się na podobnym poziomie we wszystkich pobranych próbkach (od 0,47 do 0,68 mg/kg s.m.). Ten sam trend można zaobserwować w przypadku próbek pobranych wokół kolektora oczyszczalni w Helu (0,35-0,41 mg/kg s.m.). Najwyższe stężenie gadolinu oznaczono w próbce GB4 pobranej w pobliżu kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” (2,11 mg/kg s.m.). Zawartość gadolinu w próbkach osadów dennych wokół kolektora w Jastarni była zróżnicowana, ale nie przekraczała 0,9 mg/kg s.m. Porównanie wyników badań z danymi literaturowymi wskazuje, że oznaczone stężenia gadolinu w osadach dennych są niższe niż w innych rejonach świata. W próbkach pobranych wokół Redang Island należącej do Malezji odnotowano średnie stężenie Gd na poziomie 2,47 [180,181,182].

Wartości uzyskane dla Gd porównano z wartościami uzyskanymi dla innych metali w tych samych próbkach. W miejscach, w których zaobserwowano wysoki poziom Gd, uzyskano także wysokie poziomy innych metali, tj. Zn, As, Cu, Cr, Ni i Pb. Współczynnik korelacji Pearsona między stężeniem gadolinu a sumą 8 stężeń metali oznaczonych w tych samych próbkach jest bardzo wysoki (0,92), przy poziomie istotności 0,05. Sugeruje to, że Gd, jako zanieczyszczenie wprowadzane współcześnie głównie wraz ze ściekami oczyszczonymi, rozprzestrzenia się podobnie jak inne zanieczyszczenia, a w szczególności metale. Może zatem być wskaźnikiem transportu i przestrzennego rozmieszczenia zanieczyszczeń w Zatoce, który wskazuje miejsca gromadzenia się również innych metali.

Podsumowując, przeprowadzone badania wskazują, że:

- zawartość Gd w próbkach jest zmienna i zależy od lokalizacji pobierania próbek i wysortowania próbki;
- kierunek rozprzestrzeniania Gd zależy przede wszystkim od sytuacji hydrogeologicznej obszaru, z którego pobrano próbki;
- w zlewniach dwóch z czterech oczyszczalni ("Gdańsk-Wschód" i "Dębogórze") znajdują się placówki medyczne stosujące rezonans magnetyczny i gadolinowe środki kontrastowe. Nie stwierdzono zależności między występowaniem tych placówek, a wzrostem stężenia gadolinu w osadach wokół kolektorów tych oczyszczalni;
- istnieje pozytywna korelacja pomiędzy Gd i zawartością innych metali w analizowanych próbkach osadów dennych.

Niewiele danych literaturowych opisuje występowanie gadolinu w środowisku wodnym. Brakuje również informacji na temat wpływu antropogenicznego Gd na ekosystem. Przeprowadzone przez Martino i in. badania wykazały, że ekspozycja na gadolin (czterowodny octan gadolinu) młodych osobników z gromady Jeżowce spowodowała u nich zahamowanie rozwoju lub zmianę w szkieletach organizmów testowych [183].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Jednym z istotniejszych zanieczyszczeń środowiska są tzw. trwałe zanieczyszczenia organiczne (ang. *Persistent Organic Pollutants* - POPs), do których należą związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz polichlorowane bifenylo (PCB). WWA stanowią grupę ok. 10000 substancji [96], zawierających dwa lub więcej skondensowanych pierścieni aromatycznych. W zależności od ilości występujących pierścieni benzenowych mogą być sklasyfikowane jako lekkie (2-3 pierścienie) lub ciężkie (4-6 pierścieni) [184]. Substancje te są istotnymi zanieczyszczeniami ze względu na ich szerokie

rozpowszechnienie w środowisku, trwałość, wysoką toksyczność oraz działanie rakotwórcze, teratogenne i genotoksyczne [98]. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, ich rozpuszczalność w wodzie i prężność par maleje, a temperatura wrzenia i topnienia wzrasta [99]. WWA powstają w trakcie rozkładu termicznego związków organicznych i ich późniejszej rekombinacji, m. in. w wyniku niepełnego spalania w wysokiej temperaturze (500-800°C) lub na skutek poddania materiału organicznego obróbce w niskiej temperaturze (100-300°C) przez dłuższy czas [99]. Występujące w środowisku związki z grupy WWA są zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego. Do naturalnych źródeł należą pożary lasów i pastwisk, erupcje wulkaniczne i procesy hydrotermalne (krystalizacja magmy). Źródła antropogeniczne obejmują transport, wycieki ropy naftowej, spalanie paliw kopalnych, smoły węglowej, olejów, smarów, filtrów olejowych oraz drewna i odpadów komunalnych [99].

Ze względu na niekorzystny wpływ wywoływany przez niektóre WWA na środowisko i zdrowie człowieka (odporność na biodegradację, podatność na bioakumulację, toksyczność, rakotwórczość, zdolność do zaburzenia pracy układu hormonalnego), US EPA w latach 80 XX w. opracowała metody analityczne stosowane w celu identyfikacji i oznaczania tych związków w różnych matrycach środowiskowych. 16 związków z grupy WWA znalazło się na liście priorytetowych zanieczyszczeń tej agencji i podlegają one obecnie monitoringowi [96,184]. W Europie związki z grupy WWA zostały wpisane do „Wykazu substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej” Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. L 348 z 24.12.2008 z późn. zm.). Na liście priorytetowych zanieczyszczeń znalazło się pięć związków z omawianej grupy: benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(g,h,i)perylen, benzo(k)fluoranten i indeno(1,2,3-cd)piren. Ponadto w tym samym Rozporządzeniu, w „Środowiskowych Normach Jakości Dla Substancji Priorytetowych i Niektórych Innych Substancji Zanieczyszczających” określono maksymalne dopuszczalne stężenia dla naftalenu, antracenu i fluorantenu w wodach powierzchniowych. Monitoring WWA w wodach Morza Bałtyckiego prowadzony jest także w ramach działalności HELCOM. [186].

Należy zaznaczyć, że związki z grupy WWA samoistnie nie wykazują toksyczności gdyż szkodliwy wpływ na organizmy żywe przejawiają dopiero ich metabolity. Przykładowo, najważniejszym metabolitem benzo[a]pirenu jest benzo[a]pireno-7,8-diolo-9,10-epoksyd, który wykazuje aktywność kancerogenną, poprzez tworzenie adduktów z białkami i DNA [184].

Powietrze atmosferyczne uznawane jest za jeden z ważniejszych nośników związków z grupy WWA. Dzięki ich zdolności do adsorbowania się na cząstkach pyłu zawieszonych mogą być rozprzestrzeniane na znaczne odległości [187].

W badaniach modelowych przeprowadzonych na 15 związkach z grupy WWA przez Manoli i Samara, określono na poziomie od 37 do 89% stopień usuwania poszczególnych substancji z tej grupy w trakcie konwencjonalnych metod oczyszczania ścieków. Najniższym stopniem usuwalności charakteryzował się fenantren, a najwyższym benzo[a]antracen. Większość ciężkich związków z grupy WWA oczyszczana była na poziomie ok. 55-75% [48]. Zarówno powyższe dane, jak i inne prace wskazują oczyszczalnie, jako jedno ze źródeł emisji związków z grupy WWA, powodujących rozprzestrzenianie się tych substancji w środowisku wodnym [188].

W ustawodawstwie krajowym występuje pewna rozbieżność w odniesieniu do oznaczeń związków z grupy WWA. W Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego z 18 listopada 2014 (Dz.U. 2014 poz. 1800) nie są podane najwyższe dopuszczalne wartości dla tej grupy substancji, jedynie na podstawie Wykazu I tego rozporządzenia, związki z grupy WWA można zaklasyfikować do substancji, które powinny być eliminowane ze środowiska wodnego, ze względu na ich właściwości rakotwórcze, mutagenne i teratogenne. Jednocześnie w rozporządzeniach (Dz.U. 2016 poz. 1178, Dz.U. 2016 nr 0 poz. 1187) dotyczących monitoringu i klasyfikacji wód zaleca się oznaczanie benzo(a)pirenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu i indeno(1,2,3-cd)pirenu.

Ze względu na brak odpowiednich i obowiązujących przepisów prawnych regulujących zawartość związków z grupy WWA w wodach powierzchniowych, uzyskane wyniki porównano do wartości dopuszczalnych zawartych w uchylonych przepisach:

- Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 listopada 2011 r. w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych oraz środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych (Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545),
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz.U. 2004 nr 32 poz. 284).

Podobnie brak przepisów prawnych regulujących zawartość związków z grupy WWA w osadach dennych, sprawił, że wyniki odniesiono również do wartości dopuszczalnych

zawartych w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498). W Tabelach 59-61 przedstawiono wyniki badań zawartości WWA w ściekach surowych, oczyszczonych z czterech oczyszczalni oraz w wodach i osadach wokół kolektorów wyprowadzających. Podane wartości zostały ujednolicone do wartości stężeń w [ng/l] i [ng/g].

Porównując wyniki stężeń związków z grupy WWA w ściekach można stwierdzić, że stopień redukcji wynosił odpowiednio w oczyszczalniach: „Gdańsk-Wschód” mediana 84% (śr. 86%), w Jastarni mediana 76% (śr. 80%), w Helu mediana 82% (śr. 84%). Wyniki te są zbliżone do uzyskanych przez Man i in. [189].

Z analizy redukcji zawartości poszczególnych związków z grupy WWA w procesie oczyszczania ścieków wynika, iż usunięto od 36 do 97% WWA. Jednak w przypadku acenaftyleny i naftalenu, obserwowano znacznie wyższe stężenia w ściekach oczyszczonych, względem ścieków dopływających do oczyszczalni. Obserwacje te dotyczą wszystkich oczyszczalni, dlatego prawdopodobnie ma to związek z procesem oczyszczania. W literaturze takiego zjawiska dla WWA nie odnotowano, natomiast są doniesienia wskazujące na wyższe zawartości niektórych leków po procesie oczyszczania ścieków [72].

Analiza dwóch próbek z oczyszczalni „Dębogórze” wskazuje na kilkukrotnie wyższe obciążenie ścieków oczyszczonych w sezonie letnim, porównywalne do poziomów oznaczanych w ściekach surowych.

Uzyskane wyniki wskazują, że obciążenie ścieków oczyszczonych związkami z grupy WWA zależne jest od wielkości oczyszczalni i zmniejsza się w kolejności: „Dębogórze” > „Gdańsk-Wschód” > Jastarnia > Hel.

Substancje występujące we wszystkich próbkach ścieków surowych to naftalen, fluoranten i piren. Związki te występowały również w próbkach ścieków oczyszczonych. W niektórych próbkach ścieków oczyszczonych obserwowano podwyższone stężenia indeno[123-cd]pirenu i benzo[g,h,i]peryleny. Może to wynikać z faktu, iż WWA o dużych masach cząsteczkowych są bardziej odporne na procesy utleniania i redukcji. Ponadto rozpuszczalność związków w wodzie maleje wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. Substancje te występujące w postaci nierozpuszczonej ulegają silniejszej adsorpcji w osadzie czynnym, ale nie podlegają przemianom prowadzącym do rozkładu biologicznego i chemicznego [103].

Porównując oznaczone stężenia związków z grupy WWA z dopuszczalnymi wartościami podanymi w obu rozporządzeniach, można wnioskować, że w wodach morskich wokół kolektorów trzech oczyszczalni poziom benzo[g,h,i]peryleny, indeno[123-cd]pirenu był

podwyższony. Nie zidentyfikowano tych substancji wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”, a ponadto wody wokół kolektora tej oczyszczalni, zgodnie z Dz.U. 2004 nr 32 poz. 284, można zaklasyfikować jako wody o bardzo dobrej jakości. Wody morskie wokół pozostałych kolektorów można uznać za wody o dobrej jakości. Najwyższe stężenia na wszystkich obszarach oznaczono dla naftalenu, fenantrenu, fluorantenu i indeno[1,2,3cd]pirenu. W badaniach Kot-Wasik i in. również uzyskano podwyższone poziomy naftalenu i fenantrenu w wodach Zatoki Gdańskiej, jednak prezentowane przez autorów stężenia były znacznie wyższe od tych uzyskanych w pracy doktorskiej [102].

Nie zaobserwowano istotnych różnic między wynikami oznaczania WWA w próbkach wód pobranych z tego samego punktu, ale z różnych głębokości (woda powierzchniowa, toń, woda przydenna). Najbardziej obciążonymi związkami z grupy WWA były próbki pobrane w punkcie GB4 („Gdańsk-Wschód”) i XB3 (Jastarnia). Na podstawie wyników można stwierdzić, że stężenie związków z grupy WWA w wodzie morskiej zmniejsza się w następujący sposób: Jastarnia > Hel > „Gdańsk-Wschód” > „Dębogórze”.

Tabela 59. Porównanie wyników oznaczania związków z grupy WWA w ściekach surowych i oczyszczonych

Parametr	o. "Gdańsk-Wschód"		o. "Dębogórze"		o. w Jastarni		o. w Helu	
	surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone
	mediana (min-max)							
	n=3	n=4	brak	n=4	n=5	n=5	n=5	n=5
Σ WWA [ng/l]	554 (370-771)	90 (70-112)	brak	348 (62-776)	305 (116-436)	71 (29-116)	280 (206-393)	51 (36-70)

Tabela 60. Porównanie wyników oznaczania związków z grupy WWA w wodach morskich z wartościami dopuszczalnymi w wodach powierzchniowych przewidzianymi w Dz.U. 2016 poz. 1178 i Dz.U. 2016 nr 0 poz. 1187

Rozporządzenie	Parametr	Dopuszczalne wartości wskaźników jakości wody [ng/l]	Wartości graniczne wskaźników jakości wody [ng/l]					wody morskie wokół kolektora o. "Gdańsk-Wschód" mediana [ng/l]			wody morskie wokół kolektora o. "Dębogórze" mediana [ng/l]			wody morskie wokół kolektora o. w Jastarni mediana [ng/l]			wody morskie wokół kolektora o. w Helu mediana [ng/l]		
			I klasa	II klasa	III klasa	IV klasa	V klasa	pow.	toń	dno	pow.	toń	dno	pow.	toń	dno	pow.	toń	dno
			Dz.U. 2011 nr 257 poz. 1545	Benzo[a]piren	100*						<LOQ	2	2	2	<LOQ	<LOQ	4	4	2
Benzo[b]fluoranten	Σ=30**							5	7,5	5	4	<LOQ	<LOQ	10	10,5	6	6	18	9
Benzo[k]fluoranten																			
Benzo[g,h,i]perylene	Σ=2**							9,5	9	7	<LOQ	<LOQ	<LOQ	8	7	<LOQ	7	8	8
Indeno[123-cd]piren																			
Dz.U. 2004 nr 32 poz. 284	Σ 6 WWA***		10	50	200	1000	>1000	18	23	16	10	5	5	24	25	17	17	29	24
Zalecenia US EPA	Σ 16 oznaczanych WWA							39	70	52	29	21	21	109	114	87	57	151	81

* - maksymalne dopuszczalne stężenie

** - średnia arytmetyczna stężenie z prób wody w roku kalendarzowym

*** - suma obejmuje benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren

Tabela 61. Porównanie wyników oznaczania związków z grupy WWA w osadzie dennym z wartościami dopuszczalnymi w urobku zgodnie z Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498

Parametr	Wartość dopuszczalna w osadach dennych wg Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498 [ng/g s.m.]	kolektor o. "Gdańsk-Wschód"	kolektor o. "Dębogórze"	kolektor o. w Jastarni	kolektor o. w Helu
		Mediana stężeń w badanych próbkach osadów dennych [ng/g s.m.]	Mediana stężeń w badanych próbkach osadów dennych [ng/g s.m.]	Mediana stężeń w badanych próbkach osadów dennych [ng/g s.m.]	Mediana stężeń w badanych próbkach osadów dennych [ng/g s.m.]
Benzo(a)antracen	1500	7	11	6	1
Benzo(b)fluoranten	1500	6	9,5	4,5	1,5
Benzo(k)fluoranten	1500	6,5	8	3,5	<LOQ
Benzo(g,h,i)perylen	1000	5	9	5	<LOQ
Benzo(a)piren	1000	4	7	3	1
Dibenzo(a,h)antracen	1000	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Indeno(1,2,3-cd)piren	1000	4	6	3,5	1
∑ 16 oznaczanych WWA	brak	174	242	108	22

Porównując wyniki oznaczania WWA w osadach dennych z dopuszczalnymi wartościami przewidzianymi w Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498, można wnioskować, że nawet najwyższe oznaczone stężenia w próbkach są znacznie niższe niż wartości dopuszczalne.

W badaniach prowadzonych w 2002 i 2007 roku w pobliżu obecnego miejsca zrzutu kolektora z oczyszczalni „Dębogórze” (kolektor powstał w 2009 r.), stężenie związków z grupy WWA w osadzie dennym wynosiło 447 ng/g i 100 ng/g. Są to wyniki o wartościach zbliżonych do otrzymanych w ramach tej pracy. Pazdro również wykazała wyższą zawartość indeno[1,2,3-cd]pirenu względem pozostałych ciężkich WWA [190]. Zawartość materii organicznej oraz wysortowanie jest istotnym parametrem wpływającym na rozkład hydrofobowych zanieczyszczeń w osadach dennych [191]. Tak jak w wodach morskich, w osadach dennych zidentyfikowano podwyższone stężenia WWA w punkcie GB4 („Gdańsk-Wschód”) oraz w punktach XB3 i XA3 (Jastarnia). Należy zwrócić uwagę na fakt, że w osadach dennych z tych punktów oznaczono także najwyższe stężenia metali. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że obciążenie osadów dennych związkami z grupy WWA zmniejsza się w następujący sposób: „Gdańsk-Wschód” > „Dębogórze” \approx Jastarnia > Hel. W przypadku wód przybrzeżnych Zatoki Gdańskiej, prawdopodobnym źródłem związków z grupy WWA jest sąsiedztwo rafinerii oraz transport lądowy i morski, który rośnie z roku na rok, szczególnie w okresie letnim [102]. Ponadto istotnym źródłem związków z grupy WWA (szczególnie ciężkich), jest rzeka Wisła. Według danych literaturowych dopływ tej rzeki stanowi 50% całkowitego ładunku WWA docierającego do akwenu. Pewien wkład w zanieczyszczenie osadów dennych Zatoki związkami z grupy WWA ma również depozycja atmosferyczna, czyli pył zawieszony (z zaadsorbowanymi WWA) transportowany z dalszych i bliższych odległości.

Oznaczone poziomy stężenie WWA w osadach dennych wokół kolektorów można uznać za niskie (maksymalne stężenie sumy WWA w próbce osadu wynosiło 431 ng/g), podczas gdy w badaniach osadu dennego z Głębi Gdańskiej oznaczono 3570 ng WWA/g [191]. Porównując mediany uzyskanych wyników można stwierdzić, że najbardziej obciążonymi związkami z grupy WWA są osady denne, w dalszej kolejności ścieki oczyszczone, a najniższe stężenia oznaczano w wodach morskich.

Związki z grupy WWA pochodzenia antropogenicznego przedostają się do środowiska w wyniku dwóch głównych procesów:

- pirolitycznego (np. procesy spalania paliw kopalnych, piroliza materii organicznej, transport)
- petrogenicznego (np. wycieki i rozlewy ropy naftowej).

Pozostałości pochodzące z ropy naftowej zawierają stosunkowo wysokie stężenia 2-3 pierścieniowych związków z grupy WWA, podczas gdy ciężkie formy powstają w wyniku spalania w wysokiej temperaturze (5-6 pierścieni) [192].

Dane literaturowe wskazują na możliwość wykorzystania kilku sposobów identyfikacji źródeł pochodzenia związków z grupy WWA. W metodach tych:

- porównuje się iloraz sumy stężeń związków cechujących się małymi (LMW) i dużymi masami molowymi (HMW);
- porównuje się stężenia wybranych związków.

W Tabeli 62 przedstawiono zastosowane metody w celu identyfikacji źródeł pochodzenia związków z grupy WWA w badanym obszarze.

Tabela 62. Wskaźniki wykorzystywane do identyfikacji źródła – pirolitycznego (piro) lub petrogenicznego (petro) związków z grupy WWA – dane literaturowe

Wskaźnik	Źródło pochodzenia		Literatura
	pirolityczne	petrogeniczne	
LMW/HMW	<1	>1	[193,194]
fenantren/antracen	<10	>15	[193,194,195,196]
fluoranten/piren	>1	<1	[193,194,195,196]
fluoranten/(fluoranten+piren)	>0,5	<0,5	[192,193,194]
chryzen/benzo(a)antracen	<1	>1	[193,194]
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	>0,5	<0,5	[192,193]

Powyższe wskaźniki zastosowano do identyfikacji źródła pochodzenia związków z grupy WWA w ściekach surowych i oczyszczonych oraz w wodach i osadach dennych wokół kolektorów zrzutowych z czterech oczyszczalni. W Tabelach 63-69 zostały przedstawione otrzymane wyniki dla wybranych wskaźników.

Analiza związków z grupy WWA wskazuje, że we wszystkich matrycach występuje model mieszany. W ściekach surowych i oczyszczonych obserwuje się znaczny udział substancji pochodzenia petrogenicznego. Natomiast w wodach i osadach dennych dominują WWA pochodzenia pirolitycznego. Dane literaturowe wskazują, że istotnym źródłem zanieczyszczeń osadów dennych tymi związkami może być depozycja atmosferyczna zanieczyszczeń pochodzących z procesów spalania. Przeprowadzone przez Pazdro badania wskazują, że zanieczyszczenie osadów dennych w Zatoce Gdańskiej jest pochodzenia pirolitycznego, jednak w próbkach pobranych w okolicy zrzutu oczyszczalni „Dębogórze” obserwuje się model mieszany [190,191].

Podsumowując, związki z grupy WWA, podobnie jak metale mają tendencję do wiązania się z materią organiczną i osadzają się w materiale drobnoziarnistym, o słabym wysortowaniu. Współczynnik korelacji Pearsona między stężeniem związków z grupy WWA, a metali jest wysoki i wynosi (0,71), przy poziomie istotności 0,05. Dane literaturowe

wskazują Wisłę jako jedno z najistotniejszych źródeł zanieczyszczenia związkami z grupy WWA wód Zatoki Gdańskiej i Puckiej (50%) oraz podają znaczący wpływ depozycji atmosferycznej. Pomimo wyższych stężeń w osadach dennych, wyniki oznaczeń w ściekach oczyszczonych, wodach i osadach dennych, należy uznać za niskie. Badania wskazują na znacznie większe obciążenie badanych matryc lekkimi WWA. Stosunek LMW do HMW wynosił:

- ścieki surowe (76% LMW; 24% HMW)
- ścieki oczyszczone (77% LMW; 23% HMW)
- woda morska (72% LMW; 28% HMW)
- osady denne (78% LMW; 22% HMW).

Na podstawie przedstawionych danych trudno wskazać oczyszczalnię jako znaczące źródło związków z grupy WWA.

Tabela 63. Wskaźniki wykorzystywane do identyfikacji źródła – pirolitycznego (piro) lub petrogenicznego (petro) związków z grupy WWA w ściekach surowych

Wskaźnik	Wschod sur18-19.02.14	Wschod sur23-24.02.14	Wschod sur 3-4.03.14	Jastarnia sur 9.5.14	Jastarnia sur 22.08.14	Jastarnia sur 28.08.14	Jastarnia sur 3.9.14	Jastarnia sur 11.09.14	Hel sur 9.05.14	Hel sur 22.08.14	Hel sur 28.08.14	Hel sur3.09.14	Hel sur 11.09.14
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro		piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	petro	piro	petro	piro	petro	piro	petro	piro	piro	piro	piro	petro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	petro	piro	petro	piro	petro	piro	petro	piro	piro	piro	piro	petro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	piro	piro	petro	petro	petro	petro	petro	piro	piro	petro	piro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	piro		piro							piro		piro	

Tabela 64. Wskaźniki wykorzystywane do identyfikacji źródła – pirogenicznego (piro) lub petrogenicznego (petro) związków z grupy WWA w ściekach oczyszczonych

Wskaźnik	Wschód ocz 12-13.02.14	Wschód ocz 18-19.02.14	Wschód ocz 23-24.02.14	Wschód ocz 3-4.03.14	Dębogórze ocz 17-18.07.13	Dębogórze ocz 5-6.08.13	Dębogórze ocz 8-9.01.14	Debogorze ocz 21-22.01.14	Jastarnia ocz 09.05.14	Jastarnia ocz 22.08.14	Jastarnia ocz 28.08.14	Jastarnia ocz 3.09.14	Jastarnia ocz 11.09.14	Hel ocz 09.05.14	Hel ocz 22.08.14	Hel ocz 28.08.14	Hel ocz 3.09.14	Hel ocz 11.09.14
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro	petro	piro	petro	petro	petro	petro	petro	piro	petro	petro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	petro	petro	petro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	petro	petro	petro	piro	piro	petro	petro	piro	piro	piro	petro	piro	piro	petro	petro	petro	petro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	petro	petro	petro	piro	piro	petro	petro	piro	piro	piro	petro	piro	piro	petro	petro	petro	petro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	petro	petro	petro	petro	piro	petro	petro	petro	petro	petro	piro	petro	petro	petro	petro	petro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	piro	piro	petro	piro	petro	petro		piro	petro	piro	piro	petro	petro	piro	petro	petro	petro	piro

Tabela 65. Wskaźniki wykorzystywane do identyfikacji źródła – pirolitycznego (piro) lub petrogenicznego (petro) związków z grupy WWA w wodzie morskiej, w pobliżu ujścia kolektora oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”

Wskaźnik	G0P	GA1P	GA2P	GA3P	GA4P	GB1P	GB2P	GB3P	GB4P
LMW/HMW	petro	petro	petro	piro	petro	piro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	petro	petro	petro	petro	piro	petro	petro	piro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	petro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
Wskaźnik	G0S	GA1S	GA2S	GA3S	GA4S	GB1S	GB2S	GB3S	GB4S
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro	piro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro	piro	piro	piro	piro	petro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro	piro	piro	piro	piro	petro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen		petro	piro	piro	piro	petro	petro	petro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
Wskaźnik	G0D	GA1D	GA2D	GA3D	GA4D	GB1D	GB2D	GB3D	GB4D
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	piro	petro	petro	petro	piro	piro	petro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	piro	petro	petro	petro	piro	piro	piro	piro	

Tabela 66. Wskaźniki wykorzystywane do identyfikacji źródła – pirolitycznego (piro) lub petrogenicznego (petro) związków z grupy WWA w wodzie morskiej, w pobliżu ujścia kolektora oczyszczalni „Dębogórze”

Wskaźnik	0P	A1P	A2P	A3P	A4P	B1P	B2P	B3P	B4P
LMW/HMW	petro	piro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro				piro	piro			piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro				piro	piro			piro
chryzen/benzo(a)antracen	piro	piro	piro	piro	piro	petro			piro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	piro	petro			petro			petro	petro
Wskaźnik	0S	A1S	A2S	A3S	A4S	B1S	B2S	B3S	B4S
LMW/HMW	petro	petro	petro			petro		petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro		piro		piro		piro	piro
fluoranten/piren	piro		piro			piro	piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro		piro			piro	piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	petro	piro	piro	piro	petro		petro	piro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene								piro	piro
Wskaźnik	0D	A1D	A2D	A3D	A4D	B1D	B2D	B3D	B4D
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro		petro		petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro			piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro		piro		piro	petro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro		piro		piro	petro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	petro	piro	petro	piro	petro	piro	petro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene		piro		petro					

Tabela 67. Wskaźniki wykorzystywane do identyfikacji źródła – pirolitycznego (piro) lub petrogenicznego (petro) związków z grupy WWA w wodzie morskiej, w pobliżu ujścia kolektora oczyszczalni w Jastarni

Wskaźnik	X0P	brak	brak	XA3P	XA4P	brak	XB2P	XB3P	XB4P
LMW/HMW	petro			petro	petro		petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro			piro	piro		piro		piro
fluoranten/piren	piro			piro	piro		piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro			piro	piro		piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro			petro	piro		petro	piro	piro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	piro			piro	piro		piro	petro	petro
Wskaźnik	X0S	brak	brak	XA3S	XA4S	brak	XB2S	XB3S	XB4S
LMW/HMW	petro			petro	petro		petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro			piro	piro		piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro			piro	piro		piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro			piro	piro		piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	piro			piro	petro		petro	piro	piro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	piro			piro	piro		piro	piro	piro
Wskaźnik	X0D	XA1D	XA2D	XA3D	XA4D	XB1D	XB2D	XB3D	XB4D
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	piro	petro	piro	piro	piro	petro	piro	piro	piro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	piro		piro	piro	piro	petro	piro	piro	piro

Tabela 68. Wskaźniki wykorzystywane do identyfikacji źródła – pirolitycznego (piro) lub petrogenicznego (petro) związków z grupy WWA w wodzie morskiej, w pobliżu ujścia kolektora oczyszczalni w Helu

Wskaźnik	brak	brak	HA2P	brak	HB1P	HB2P
LMW/HMW			petro		petro	petro
fenantren/antracen			piro		piro	piro
fluoranten/piren			piro		piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)			piro		piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen			petro		piro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene			piro		petro	piro
Wskaźnik	brak	brak	HA2S	brak	brak	HB2S
LMW/HMW			petro			petro
fenantren/antracen			piro			
fluoranten/piren			piro			piro
fluoranten/(fluoranten+piren)			piro			piro
chryzen/benzo(a)antracen			petro			petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene			petro			petro
Wskaźnik	H0D	HA1D	HA2D	HA3D	HB1D	HB2D
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro	piro	piro	petro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro	piro	piro	petro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	petro	petro	petro	petro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene		piro	petro	petro	piro	petro

Tabela 69. Wskaźniki wykorzystywane do identyfikacji źródła – pirolitycznego (piro) lub petrogenicznego (petro) związków z grupy WWA w osadzie dennym, w pobliżu ujścia czterech kolektorów

Wskaźnik	GO	GA1	GA2	GA3	GA4	GB1	GB2	GB3	GB4
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro		petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	petro	piro	petro	petro	petro	petro	petro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene		petro	petro	petro	petro			petro	petro
Wskaźnik	O	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	petro	petro	piro	piro	petro	petro	petro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene	petro	petro	petro	petro	petro	petro		petro	petro
Wskaźnik	X0	XA1	XA2	XA3	XA4	XB1	XB2	XB3	XB4
LMW/HMW	petro	petro	petro	piro	petro	petro	petro	petro	petro
fenantren/antracen	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/piren	piro	piro	petro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	piro	petro	piro	piro	piro	piro	piro	piro
chryzen/benzo(a)antracen	petro	petro	petro	piro	petro	piro	petro	petro	petro
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene				piro	petro	petro	petro	petro	petro
Wskaźnik	H0	HA1	HA2	HA3	HB1	HB2			
LMW/HMW	petro	petro	petro	petro	petro	petro			
fenantren/antracen	piro	piro	petro	piro	petro	piro			
fluoranten/piren	piro	petro	piro	piro	petro	petro			
fluoranten/(fluoranten+piren)	piro	petro	piro	piro	petro	petro			
chryzen/benzo(a)antracen	petro	piro	petro		piro	piro			
indeno[1,2,3cd]piren/ indeno[1,2,3cd]piren+benzo[g,h,i]perylene									

Polichlorowane bifenyleny

Polichlorowane bifenyleny (PCB) należą do grupy trwałych związków organicznych pochodzenia antropogenicznego. Ze względu na stabilność cieplną i chemiczną oraz właściwości dielektryczne, substancje te znalazły szerokie zastosowanie jako płyny dielektryczne, płynne wymienniki ciepła, płyny hydrauliczne, plastyfikatory oraz kleje [104,105]. Produkcję tych substancji na skalę przemysłową rozpoczęto w 1929 roku [197]. W wyniku szerokiego spektrum zastosowań, związki z grupy PCB rozprzestrzeniły się zarówno w środowisku biotycznym, jak i abiotycznym, do których mogą być uwalniane, podczas procesów, takich jak spalanie: węgla w elektrowniach, węgla i drewna w celach grzewczych, odpadów oraz w trakcie zdarzeń losowych (np. pożary) [198]. Substancje te mogą pojawiać się również w środowisku w wyniku wycieków z pojazdów, maszyn, wymienników ciepła i transformatorów, migracji ze składowisk odpadów, emisji z niektórych procesów technologicznych, np. wybielania papieru oraz nielegalnego spalania w domowych kominkach/ piecach różnego rodzaju odpadów, a w tym tworzyw sztucznych [199].

Liczne prace wskazują, że ścieki oczyszczane odprowadzane z oczyszczalni są znaczącym źródłem PCB w środowisku wodnym [106,107,108]. Przeprowadzone przez Pham i Proulx badania wykazały, że stopień redukcji związków z grupy PCB wynosił ok. 67% w trakcie konwencjonalnego oczyszczania ścieków, jednocześnie wskazując na większą trudność oczyszczania tych substancji względem związków z grupy WWA [49]. Związki z grupy PCB bardzo wolno ulegają degradacji w środowisku i wykazują tendencję do adsorbowania się na cząstkach materii stałej (w tym organicznej), a co za tym idzie, deponowane są w osadach [110]. Ze względu na ich stabilność, trwałość i charakter lipofilowy, PCB akumulują się w znacznym stopniu w biocie. U ryb narażonych na odpowiednio wysokie stężenia tych związków obserwuje się zmiany skórne, zaburzenia układu odpornościowego, deformacje płetw i uszkodzenia układu rozrodczego. Związki z grupy PCB są także podejrzewane o działanie nowotworowe i inne chroniczne zaburzenia u ludzi, takie jak zmiany skórne – tzw. trądzik chlorowy, dolegliwości wątrobowe, zaburzenia układu rozrodczego, zaburzenia neurologiczne [109]. Badania przeprowadzone przez WHO w 1989 wykazały podwyższone wartości związków z grupy PCB w mleku kobiet z Holandii, Belgii, Niemiec i Wielkiej Brytanii [200].

Na przełomie lat 70. i 80. XX w. w Ameryce Północnej i Europie zostały wydane przepisy zakazujące produkcji tych substancji [201]. W 2001 roku zaliczone zostały przez Konwencję Sztokholmską do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) i do 2025 roku mają zostać całkowicie wyeliminowane z procesów eksploatacji [202]. W Europie związki z grupy PCB znalazły się w „Wykazie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej” Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. L 348 z 24.12.2008 z późn. zm.). Na liście priorytetowych zanieczyszczeń znalazło się 12 dioksynopodobnych polichlorowanych bifenyli: PCB 77, PCB 81, PCB 105, PCB 114, PCB 118, PCB 123, PCB 126, PCB 156, PCB 157, PCB 167, PCB 169 i PCB 189. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki z dnia 24 czerwca 2002 r. w sprawie wymagań w zakresie wykorzystywania i przemieszczania substancji stwarzających szczególne zagrożenie dla środowiska oraz wykorzystywania i oczyszczania instalacji lub urządzeń, w których były lub są wykorzystywane substancje stwarzające szczególne zagrożenie dla środowiska (Dz.U. 2002 nr 96 poz. 860) od 30 czerwca 2010 r. stosowanie urządzeń i instalacji zawierających PCB jest nielegalne.

Oznaczenia zawartości związków z grupy PCB (7 kongenerów) wykonano w ściekach surowych i oczyszczonych, wodach morskich i osadach dennych. W Polsce zgodnie

z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego z 18 listopada 2014 (Dz.U. 2014 poz. 1800) PCB należą do substancji, których produkcja, stosowanie i wprowadzanie do obrotu są zabronione. W związku z tym, w ściekach oczyszczonych nie powinno się wykrywać tych związków. Wyniki oznaczeń związków z grupy PCB w osadach dennych odniesiono do wartości dopuszczalnych zawartych w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498).

Wyniki badań zawartości PCB w ściekach surowych i oczyszczonych oraz w wodzie i osadach dennych pobranych wokół kolektorów wyprowadzających przedstawiono w Tabelach 70-72.

Tabela 70. Porównanie wyników oznaczania związków z grupy PCB w ściekach surowych i oczyszczonych

Parametr	o. "Gdańsk-Wschód"		o. "Dębogórze"		o. w Jastarni		o. w Helu	
	surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone
	n=3	n=4	brak	n=4	n=5	n=5	n=5	n=5
Σ PCB [ng/l] (na podst. mediany)	15	<LOQ	nie oznaczano	14	5	<LOQ	12	<LOQ

Najwyższe wartości PCB odnotowano w ściekach surowych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”, co może być związane z wielkością oczyszczalni i przemysłowo-komunalnym charakterem zlewni. W ściekach oczyszczonych we wszystkich oczyszczalniach oznaczono śladowe ilości PCB, bądź występowały one poniżej granicy wykrywalności. Jedynie w przypadku próbek ścieków oczyszczonych z okresu letniego, w oczyszczalni „Dębogórze” oznaczono wyższe stężenia PCB (maksymalnie ok. 23 ng/l). Podwyższone wartości w tych próbkach odnotowano też dla związków z grupy WWA. Zarówno w ściekach surowych jak i oczyszczonych wykrywano śladowe ilości PCB 101 i PCB 118. Incydentalnie w próbce ścieków z oczyszczalni „Dębogórze” wykryto PCB 52. Próbki ścieków surowych z tej oczyszczalni nie zostały pobrane, w związku z tym nie można tego wyniku odnieść do zawartości PCB na wejściu do oczyszczalni. Na podstawie wyników, wydajność procesu oczyszczania oszacowano na 87-99,9%. Są to wartości zdecydowanie wyższe niż sugerowane w literaturze, przy czym stężenia występujące w ściekach dopływających do oczyszczalni były znacznie niższe [203].

Tabela 71. Wyniki oznaczania związków z grupy PCB w wodach morskich

Parametr	wody morskie wokół kolektora o. "Gdańsk-Wschód" mediana [ng/l]			wody morskie wokół kolektora o. "Dębogórze" mediana [ng/l]			wody morskie wokół kolektora o. w Jastarni mediana [ng/l]			wody morskie wokół kolektora o. w Helu mediana [ng/l]		
	pow.	toń	dno	pow.	toń	dno	pow.	toń	dno	pow.	toń	dno
Σ PCB [ng/l] (na podst. mediany)	8	10	11	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	3	4	8

W próbkach wody morskiej wokół kolektorów oczyszczalni „Dębogórze” i w Jastarni zawartość PCB była na granicy oznaczalności. W wodach morskich odnotowano śladowe ilości tych substancji na wszystkich poziomach głębokości, z czego najwyższe zawartości oznaczano przy dnie. W warstwie powierzchniowej wody morskiej (kolektor wokół oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” i Hel) oznaczono PCB 101 i 118. W warstwie środkowej i przydennej obserwowana jest większa różnorodność – występowały incydentalnie PCB 28, PCB 153 i PCB 138.

Tabela 72. Porównanie wyników oznaczania związków z grupy PCB w osadzie dennym z wartościami dopuszczalnymi w urobku zgodnie z Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498

Parametr	Wartość dopuszczalna w osadach dennych wg Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498 [ng/g s.m.]	kolektor o. "Gdańsk-Wschód"	kolektor o. "Dębogórze"	kolektor o. w Jastarni	kolektor o. w Helu
		Mediana stężeń badanych próbek osadów dennych [ng/g s.m.]	Mediana stężeń badanych próbek osadów dennych [ng/g s.m.]	Mediana stężeń badanych próbek osadów dennych [ng/g s.m.]	Mediana stężeń badanych próbek osadów dennych [ng/g s.m.]
Σ 7 oznaczanych PCB	300	41	83	33	48

Porównując wyniki oznaczeń w osadach dennych z dopuszczalnymi wartościami przewidzianymi w Dz.U. 2002 nr 55 poz. 498, można wnioskować, że nawet najwyższe oznaczone stężenia w próbkach są znacznie niższe niż wartości dopuszczalne. Tak jak w przypadku związków z grupy WWA i metali najwyższe stężenia PCB oznaczono w próbce GB4. We wszystkich próbkach oznaczono PCB 101, jednak w przeciwieństwie do ścieków oczyszczonych, PCB 118 nie występował w większości próbek. Według danych literaturowych PCB 101 jest wyjątkowo trwały w środowisku [202]. Wyższe stężenia oznaczono w większości próbek osadów wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze”, próbkach XA3 i XB4 z Jastarni, oraz z punktów położonych na większych głębokościach w Helu. Oznaczone wartości w rejonie zrzutu oczyszczalni „Dębogórze” są wyższe, niż przedstawione w literaturze, jednakże badania były wykonywane przed wyprowadzeniem kolektora głębokowodnego z tej oczyszczalni [190,191]. Na podstawie uzyskanych wyników

można stwierdzić, że obciążenie osadów dennych związkami z grupy PCB zmienia się w następujący sposób: „Dębogórze” > Hel > „Gdańsk-Wschód” > Jastarnia.

Podsumowując, można stwierdzić, że:

- zawartość związków z grupy PCB jest znacznie niższa niż związków z grupy WWA;
- współczynnik korelacji Pearsona dla WWA i PCB (0,32) i dla PCB i metali (0,37) jest słaby (korelacja niska), a dla PCB i gadolinu (0,5) średni (korelacja umiarkowana) przy poziomie istotności 0,05.

Sytuacja ta może wynikać z niskiej zawartości PCB w próbkach.

Według Wolskiej i in. PCB prawdopodobnie dostaje się do środowiska wodnego zatoki w wyniku depozycji atmosferycznej pyłu zawieszonego w postaci zaadsorbowanej na cząstkach stałych. Badania modelowe przeprowadzone przez Żukowską i in. potwierdzają, że PCB powstają w trakcie procesów spalania i przedostają się do Zatoki Gdańskiej w wyniku depozycji atmosferycznej [204]. Innym, ważnym źródłem związków z grupy PCB w osadach Zatoki, tak jak w przypadku WWA, mogą być wody rzeki Wisły, które niosą zanieczyszczenia wprowadzane przez zrzuty ścieków zlokalizowane wzdłuż rzeki.

Biotesty

Współcześnie do oceny jakości środowiska coraz częściej wykorzystywane są biotesty. W przeciwieństwie do standardowych oznaczeń chemicznych, w których wynik jest informacją o ilości danej substancji, w testach biologicznych oznacza się efekt toksyczny, jako odpowiedź organizmu testowego na całościowy skład próbki. Nawet, jeśli niskie stężenia pojedynczych substancji nie wykazują efektów toksycznych, ścieki dopływające do oczyszczalni stanowią złożoną mieszaninę różnych związków, które współdziałają ze sobą w określony sposób. Ostatecznie o poziomie ich toksyczności decydują ich wzajemne interakcje (np. synergistyczne, addytywne bądź antagonistyczne) zachodzące między zawartymi substancjami [120,121]. Zastosowanie biotestów, jako uzupełnienie badań fizykochemicznych, wydaje się znacząco zwiększać efektywność monitoringu i zarządzania jakością zasobów wodnych [205].

W wielu państwach testy biologiczne stanowią element systemu oceny jakości środowiska [206]. Wiodącym państwem w dziedzinie zintegrowanego podejścia do oceny jakości ścieków oczyszczonych odprowadzanych do środowiska wodnego są Stany Zjednoczone. US EPA stosuje procedurę WET (ang. *Whole Effluent Toxicity*), której celem jest usprawnienie zarządzania strumieniami ścieków dopływających do oczyszczalni w ramach ogólnokrajowego systemu NPDES (ang. National Pollutant Discharge Elimination

System). W ramach regularnego monitoringu kontrolowane są potencjalnie toksyczne zrzuty odprowadzane do systemu kanalizacyjnego z lokalnych zakładów przemysłowych [207,208]. W Niemczech procedury badań jakości urobku i zagrożeń wynikających z obecności w nich substancji niebezpiecznych, obejmują badania chemiczne, uzupełnione o badania ekotoksykologiczne [209].

Toksyczność ścieków, wód morskich i osadów dennych oznaczono wobec bakterii, skorupiaków i roślin. Dokonano klasyfikacji próbek pod względem ich toksyczności, w oparciu o skalę zaproponowaną przez Guido Persoone i in., w trakcie międzynarodowej współpracy [210]. Podstawą tej klasyfikacji jest podział ze względu na procentowy wskaźnik obserwowanego efektu toksyczności wobec organizmów testowych. W Tabeli 73 przedstawiono omawiany system klasyfikacji.

Tabela 73. Klasyfikacja toksyczności próbek według G. Persoone [210]

Procentowy efekt (PE)	Klasa	Toksyczność próbki	Symbol
$\leq 20\%$ *	I	nietoksyczna	
$20\% \leq PE < 50\%$	II	niska toksyczność	
$50\% \leq PE < 100\%$	III	toksyczna	
PE 100% przynajmniej w 1 próbce	IV	wysoka toksyczność	
PE 100% we wszystkich badanych próbkach	V	bardzo wysoka toksyczność	

*w przeprowadzonych badaniach, do klasy pierwszej przyporządkowano także próbki o ujemnych wartościach (obserwowany efekt stymulujący względem próbek kontrolnych)

Tabela 74. Toksyczność (na podst. mediany) próbek ścieków surowych i oczyszczonych z czterech badanych oczyszczalni wobec bakterii, skorupiaków i roślin

Organizmy testowe	o. "Gdańsk-Wschód"		o. "Dębogórze"		o. w Jastarni		o. w Helu	
	ś. surowe	ś. oczyszczone	ś. surowe	ś. oczyszczone - stacja w Mechelinach	ś. surowe	ś. oczyszczone	ś. surowe	ś. oczyszczone
Bakterie								
<i>Vibrio fischeri</i>	82	-23	90	-18	97	-10	87	-25
Skorupiaki								
<i>Daphnia magna</i>	100	0	100	0	90	0	100	0
<i>Thamnocephalus platyurus</i>	100	0	100	0	100	6,7	100	3,3
<i>Brachionus calyciflorus</i>	100	0	nie oznaczano	nie oznaczano	nie oznaczano	nie oznaczano	nie oznaczano	nie oznaczano
<i>Heterocypris incongruens</i>	-241	-198	-57	-8	nie oznaczano	nie oznaczano	nie oznaczano	nie oznaczano
Rośliny								
<i>Sorghum saccharatum</i>	11	-1	29	-18	36	21	nie oznaczano	nie oznaczano
<i>Sinapis alba</i>	17	-9	17	-2	nie oznaczano	nie oznaczano	nie oznaczano	nie oznaczano

Na podstawie uzyskanych wyników badań przedstawionych w Tabeli 74 można stwierdzić, że ścieki dopływające do oczyszczalni wykazywały wysoką i bardzo wysoką toksyczność wobec bakterii *Vibrio fischeri*, skorupiaków *Daphnia magna* i *Thamnocephalus platyurus*. W przypadku roślin, obserwowano niską toksyczność ścieków surowych z oczyszczalni

„Dębogórze” i w Jastarni. Próbkę ścieków z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód” nie były fitotoksyczne. Oznaczono znaczny efekt stymulujący, zarówno próbek ścieków surowych, jak i oczyszczonych, wobec skorupiaka *Heterocypris incongruens*. Taka sytuacja prawdopodobnie wynika z faktu, że w ściekach dopływających znajduje się znaczna ilość substancji odżywczych, dla tego organizmu testowego. We wszystkich próbkach ścieków oczyszczonych nie zaobserwowano efektów toksycznych wobec bakterii i skorupiaków. Jedynie w przypadku roślin obserwowano niską toksyczność w oczyszczalni w Helu.

Do oceny ekotoksykologicznej wód morskich wokół kolektorów zrzutowych z czterech oczyszczalni zastosowano bakterie *Vibrio fischeri*. W efekcie przeprowadzonych badań uzyskano wyniki świadczące, iż wszystkie próbki wód morskich wokół kolektorów zrzutowych nie były toksyczne – obserwowano znaczący wzrost luminescencji bakterii.

Do oceny ekotoksykologicznej osadów dennych wokół kolektorów wyprowadzających zastosowano: bakterie *Vibrio fischeri*, skorupiaka *Heterocypris incongruens* oraz roślinę *Sorghum saccharatum*. Wyniki badań ekotoksykologicznych wskazują, że próbki osadów dennych w Helu wykazywały niską toksyczność wobec skorupiaka *Heterocypris incongruens*. Jednocześnie należy zauważyć, że w próbce pobranej z punktu zrzutu kolektora odnotowano 85% śmiertelność organizmu testowego, która zgodnie z opisaną klasyfikacją, uznawana jest za toksyczną. Natomiast osady denne wokół kolektora oczyszczalni „Dębogórze” i oczyszczalni w Jastarni charakteryzują się niską toksycznością.

Tabela 75. Toksyczność (na podst. mediany) osadów dennych czterech obszarów dna, wokół czterech kolektorów zrzutowych, wobec bakterii, skorupiaków i roślin

Organizmy testowe	kolektor o. "Gdańsk-Wschód"	kolektor o. "Dębogórze"	kolektor o. w Jastarni	kolektor o. w Helu
Bakterie				
<i>Vibrio fischeri</i>	-69	-47	-69	-67
Skorupiaki				
<i>Heterocypris incongruens</i>	-21	-15	-13	25
Rośliny				
<i>Sorghum saccharatum</i>	18	23	41	3

Z przeprowadzonych badań ekotoksykologicznych, z zastosowaniem bakterii, skorupiaków i roślin wynika, że oczyszczalnie skutecznie oczyszczają ścieki i w okresie badań nie wpływały na wzrost toksyczności środowiska wodnego. Należy jednak pamiętać, że w ściekach oczyszczonych mogą występować bardzo niskie stężenia substancji, które akumulowane są nieustannie w środowisku wodnym. Wyniki badań ekotoksykologicznych osadów dennych wskazują, że obszar wokół oczyszczalni „Dębogórze” i oczyszczalni

w Jastarni jest niskotoksyczny wobec roślin, a próbki wokół oczyszczalni w Helu są niskotoksyczne wobec małżoraczka *Heterocypris incongruens*. Efekt stymulacji organizmów testowych w zastosowanej klasyfikacji wg G. Persoone'a kwalifikuje próbkę do kategorii nietoksycznych. Możliwa jest jednak sytuacja, w której odprowadzanie ścieków do wód powierzchniowych wpływa korzystnie na biotę, ale nie na cały ekosystem (np. intensywny rozwój glonów, zaburzenia w łańcuchach pokarmowych środowiska morskiego). W kontekście badań środowiskowych, efekt stymulujący próbki może być potencjalnie traktowany jako zagrożenie dla środowiska. Natomiast rzeczywiście korzystny wynik ekotoksykologiczny uzyskuje się podczas oznaczeń najbardziej zbliżonych do wyników próbki kontrolnej.

W polskim ustawodawstwie brakuje wytycznych do stosowania biotestów, jako narzędzia do oceny jakości ścieków, jak i jakości środowiska. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że testy toksyczności, mogą być stosowane, jako dopełnienie analizy fizykochemicznej i technik analitycznych.

Mikrobiologia

W okresie od 1999/2000 r. zespół badaczy IMMiT w Gdyni przeprowadził badania mikrobiologiczne ścieków surowych i oczyszczonych w oczyszczalniach ścieków „Gdańsk-Wschód” i „Dębogórze”. Stopień redukcji zanieczyszczeń bakteryjnych ścieków w wyniku ich biologicznego oczyszczania określono jako bardzo wysoki. W stosunku do bakterii grupy coli i *E. coli* wynosił ponad 99,999%, a w stosunku do enterokoków jelitowych stopień redukcji, choć wyraźnie niższy, też był wysoki i przekraczał 95%. Bakterie z grupy *Salmonella* wykryto w ściekach surowych, nie stwierdzając ich obecności w ściekach oczyszczonych. [111].

Wyniki oznaczeń liczby: enterokoków jelitowych, bakterii grupy coli i *Escherichia coli* zostały porównane z wartościami dopuszczalnymi przewidzianymi przez polskie prawodawstwo. Wyniki odniesiono do wartości dopuszczalnych zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 8 kwietnia 2011 r. w sprawie prowadzenia nadzoru nad jakością wody w kąpielisku i miejscu wykorzystywanym do kąpieli (Dz.U. 2011 nr 86 poz. 478) oraz w uchylonym Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 16 października 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach (Dz.U. 2002 nr 183 poz. 1530), ze względu na brak odpowiednich przepisów prawnych regulujących liczbę bakterii w osadzie dennym. Najwyższe wartości oznaczeń bakteriologicznych wymienionych w ww. ustawodawstwie przedstawiono w Tabeli 76.

Tabela 76. Wartości dopuszczalne enterokoków, *E. coli* i bakterii grupy coli na kąpielisku

Parametr	Wartość dopuszczalna	Rozporządzenie
Enterokoki (jtk/100 ml lub NPL/100 ml)	≤ 400	Dz.U. 2011 nr 86 poz. 478
<i>Escherichia coli</i> (jtk/100 ml lub NPL/100 ml)	≤ 1000	Dz.U. 2011 nr 86 poz. 478
Liczba bakterii grupy coli/100 ml	≤ 10000	Dz.U. 2002 nr 183 poz. 1530

Porównując uzyskane wyniki mikrobiologiczne z ich wartościami dopuszczalnymi na kąpieliskach, można wnioskować, że:

- w żadnej z analizowanych próbek liczba enterokoków nie została przekroczona (wartość maksymalna 8 jtk/g s. m. w próbce XB2 z Jastarni);
- w 9 z 33 próbek wartości dopuszczalne liczby bakterii coli zostały przekroczone (Rysunek 108 w rozdziale 2.4.3.6. "Analiza mikrobiologiczna osadów dennych")
- w 15 z 33 próbek wartości dopuszczalne dla *E. coli* zostały przekroczone (Rysunek 109 w rozdziale 2.4.3.6. "Analiza mikrobiologiczna osadów dennych").

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że bakterie grupy coli i *E. coli* cechuje wysoka przeżywalność w warunkach zasolenia panującego w osadach Zatoki Gdańskiej i Puckiej. Obserwacje te potwierdzają wyniki badań przeprowadzonych w latach 90. XX w., w których wykazano znikomy wpływ zasolenia wód Zatoki Gdańskiej na przeżywalność *E. coli* [211]. Niemniej jednak, potencjalne przywrócenie monitoringu tego parametru w ściekach oczyszczonych wprowadzanych do wód morskich wydaje się być uzasadnione, ze względu na fakt, że część szczepów bakterii *E. coli* wykazuje właściwości chorobotwórcze.

W Polsce wymagania prawne zobowiązują do kontroli liczby bakterii *Clostridium* w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Nie ma odpowiednich przepisów prawnych regulujących liczbę tych bakterii w ściekach, osadach ściekowych bądź osadzie dennym. Uzyskane wyniki odniesiono do „Metod kontroli stanu sanitarnego osadów ściekowych” Instytutu Medycyny Wsi w Lublinie z 1985 r. Zgodnie z wytycznymi, osady ściekowe mogły być uznane za bezpieczne z punktu widzenia higieny i dopuszczone do wykorzystania w rolnictwie, jeśli miano *Clostridium perfringens* wynosi nie mniej niż 0,0001/g. Porównanie mian uzyskanych wyników mikrobiologicznych z wartością dopuszczalną można wysunąć wnioski, że wskazuje, że próbki osadu dennego GB1 (kolektor oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”) i XA3 (kolektor oczyszczalni w Jastarni) nie są zdatne do zagospodarowania rolniczego. Uzyskane miana wszystkich zanalizowanych próbek przedstawiono w Tabeli 77.

Tabela 77. Miano *Clostridium perfringens* w 1 g próbek osadów dennych – na podstawie „Metod kontroli stanu sanitarnego osadów ściekowych” Instytutu Medycyny Wsi w Lublinie z 1985 r.

Dopuszczalne wykorzystanie w rolnictwie, jeśli miano <i>Clostridium perfringens</i> wynosi nie mniej niż 0,0001/g							
nazwa próbki	miano bakterii	nazwa próbki	miano bakterii	nazwa próbki	miano bakterii	nazwa próbki	miano bakterii
kolektor o. "Gdańsk-Wschód"		kolektor o. "Dębogórze"		kolektor o. w Jastami		kolektor o. w Helu	
GAO	0,00043	A1	0,76923	XO	0,00435	HO	0,04348
GB1	0,00004	B1	0,43478	XA1	0,04348	HA1	0,43478
GB2	0,04348	B2	0,00043	XA2	0,00043	HA2	0,00043
GB3	0,04348	B3	0,43478	XA3	0,00004	HA3	0,04348
GB4	0,00043	B4	0,00435	XA4	0,43478	HB1	0,43478
GC1	0,00043	C1	0,04348	XB1	0,04348	HB2	0,43478
GC2	0,43478	C2	0,01613	XB2	0,04348		
GC3	0,07692	C3	0,04348	XB3	0,00435		
GC4	0,00043	C4	0,16129	XB4	0,00043		

Liczne doniesienia literaturowe dowodzą, że bakterie *Clostridium perfringens* wraz z ich przetrwalnikami mogą stanowić alternatywę dla oznaczeń bakterii kałowych (np. enterokoków jelitowych) jako wskaźnika emisji zanieczyszczeń pochodzących z oczyszczalni ścieków [212,213,214,215,216] i jako wskaźnik zanieczyszczeń osadów ściekowych [212,218]. Jednocześnie nieliczne publikacje dotyczą występowania bakterii *Clostridium* w środowisku wodnym [219,220].

W polskim prawodawstwie brakuje odpowiednich przepisów prawnych regulujących liczbę bakterii w osadzie dennym. Ścieki doprowadzane siecią kanalizacyjną to głównie ścieki komunalne, a co za tym idzie ładunek zanieczyszczeń mikrobiologicznych jest wysoki. Pomimo bardzo wysokiej redukcji tego typu zanieczyszczeń, przeciętna ilość bakterii w ściekach oczyszczonych odprowadzanych do odbiornika szacowany jest na poziomie od 10^4 do $10^6/100 \text{ cm}^3$ (*E. coli*) [221,222,223,224], od 10^7 do 10^8 w 100 cm^3 (liczba bakterie grupy coli), a w odniesieniu do liczby enterokoków jelitowych na poziomie ok. 10^4 w 100 cm^3 [111]. Możliwa jest akumulacja zanieczyszczeń bakteryjnych w środowisku wokół kolektorów zrzutowych, ze względu na ciągłość pracy oczyszczalni. Odprowadzanie ścieków oczyszczonych bezpośrednio w głąb wód morskich, ma na celu m.in. wprowadzanie mikroorganizmów do środowiska „nieprzyjaznego” – zasolonego i stosunkowo/relatywnie zimnego. Jak pokazują uzyskane wyniki badań osadów dennych, występują punkty obciążone mikrobiologicznie. Dane literaturowe wskazują, że kluczowym czynnikiem wpływającym na usuwalność mikroorganizmów w procesie oczyszczania, jak i przeżywalność w środowisku wodnym ma temperatura [111,112]. Biorąc pod uwagę zmiany klimatu wynikające z globalnego ocieplenia prawdopodobne jest wystąpienie zjawisko namnażania się bakterii w środowisku wodnym, a pośrednio będzie się to wiązało z zagrożeniem dla zdrowia człowieka.

Antybiotyki są obecnie stosowane powszechnie stosowane w leczeniu, ale także w obszarze weterynarii do zwalczania zakażeń bakteryjnych, chowu trzody chlewnej, drobiu

oraz ryb [225]. Liczne publikacje wskazują, że oczyszczalnie ścieków nie są przystosowane do oczyszczania szerokiej gamy związków dostarczanych w ściekach surowych takich jak np. antybiotyki. Związki te nie są całkowicie usuwane w procesie oczyszczania ścieków [50,64,66,73,80,90]. Antybiotyki często wprowadzane są w niezmienionej postaci do środowiska wodnego, gdzie mogą pozostawać przez bardzo długi czas. Nadmierne wykorzystywanie tych substancji jest przyczyną gwałtownego rozprzestrzeniania się lekooporności wśród bakterii chorobotwórczych i środowiskowych [225]. Obecność antybiotyków zidentyfikowano w różnych ilościach w glebie, wodach powierzchniowych, gruntowych, osadach dennych, a także w wodzie przeznaczonej do spożycia [226].

Badaniami antybiotykooporności objęto trzy próbki osadów pobranych z punktów zrzutowych oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”, oczyszczalni w Jastarni i w Helu. Antybiotyki zostały wybrane w oparciu o zalecenia zawarte w Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing, January 2012 (Clinical and Laboratory Standards Institute, USA). Wyizolowane z trzech wybranych próbek bakterie *E. coli* były odporne na cefepim, imipenem, cefazolinę, natomiast wykazywały wrażliwość na chloramfenikol i gentamycynę. Chloramfenikol (C30) należy do antybiotyków z grupy amfenikoli, a gentamycyna (CN10) jest antybiotykiem z grupy aminoglikozydowych. Uzyskane wyniki można porównać z badaniami Mudryka [227], który badał antybiotykooporność bakterii obecnych w piasku pobranym z plaży w Sopocie. W przytoczonych badaniach bakterie *E. coli* były również wrażliwe na działanie chloramfenikolu (C30) oraz gentamycyny (CN10).

Nadmierne bądź niedostatecznie kontrolowane zużycie antybiotyków doprowadza do wzrostu oporności mikroorganizmów na te substancje [228]. Antybiotyki są istotnym czynnikiem selekcyjnym i prawdopodobnie odgrywają ważną rolę w regulowaniu składu zbiorowisk bakterii w środowisku morskim [229]. Tym samym obecne w wodach powierzchniowych mogą stanowić zagrożenie dla środowiska, poprzez zaburzenie struktur mikrobiologicznych w ekosystemach wodnych, a następnie w wyższych poziomach troficznych.

Najwłaściwszym sposobem zabezpieczania środowiska wodnego przed skażeniem mikrobiologicznym uznaje się dezynfekcję ścieków: chemiczną (chlorowanie, ozonowanie, stosowanie kwasu nadoctowego lub nadmanganowego) bądź fizyczną (promieniowanie UV, metody membranowe) [230]. Jednocześnie w Polsce brakuje uregulowań dotyczących stanu sanitarnego odprowadzanych ścieków oczyszczonych. Przeprowadzone badania wskazują, że zastosowanie dwóch metod – chemicznej i fizycznej – skutkuje wysokim poziomem redukcji zanieczyszczeń bakteryjnych [230]. Liczba bakterii przedostających się do wód

powierzchniowych jest znaczna, z tego względu należałoby wprowadzić monitoring jakości wód powierzchniowych, także pod kątem występowania w nich bakterii lekoopornych [228].

W Polsce wymagania prawne zobowiązują do kontroli obecności pałeczek *Salmonella* w ściekach przeznaczonych do rolniczego wykorzystania i osadach w przypadku stosowania do rekultywacji gruntów na cele rolne (Dz.U. 2014 poz. 1800, Dz.U. 2015 poz. 257). W obu przypadkach niedopuszczalna jest ich obecność. W badanych próbkach osadów dennych nie wykryto obecności *Salmonella* sp.

Grzyby nitkowate i drożdżoidalne odgrywają ważną rolę w ekosystemach wodnych i glebowych [231,232]. Uczestniczą w rozkładzie różnorodnej materii organicznej oraz w procesie mineralizacji przy udziale innych mikroorganizmów [232,233].

W Polsce nie ma odpowiednich przepisów prawnych regulujących dopuszczalną liczebność grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, w ściekach, osadach ściekowych bądź osadzie dennym. Dane literaturowe na ten temat są ograniczone jedynie do wód powierzchniowych, brak jest tego typu danych dla osadów dennych. Głównymi źródłami mikroorganizmów w ekosystemach wodnych są gleby uprawne, zwłaszcza nawożone obornikiem lub kompostem, ścieki komunalne oraz przemysł rolno-spożywczy i celulozowo-papierniczy [232]. Ścieki po procesie oczyszczania mogą nadal zawierać znaczną ilość grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych [234,235], w tym potencjalnie patogenne gatunki np. *Candida* [236].

Wykonane badania są pierwszymi tego typu w rejonie Zatoki Gdańskiej/Puckiej. Na podstawie uzyskanych wyników ogólnej liczby grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych w osadach dennych można stwierdzić, że szczególnie obciążone mykologicznie były punkty XA2 (kolektor oczyszczalni w Jastarni) oraz HA3 (kolektor oczyszczalni w Helu). Podczas gdy w większości (27/33 próbek) osadów dennych liczba grzybów nie przekraczała 3000 jtk w 1 g s.m. W wyżej wymienionych dwóch próbkach oznaczono kolejno 30200 i 16600 jtk w 1 g s.m. Akumulacja grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych w tych punktach może być spowodowana występowaniem płycizn w badanych rejonach (XA2 – 2m, HA3 – 1 m), a co za tym idzie mniej efektywnym mieszaniem i wymianą wód.

Jednym z kryteriów oceny mykologicznej osadów były gatunki wyhodowanych grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych w kontakcie z próbkami. W poszczególnych osadach występowały następujące grzyby nitkowate: *Aspergillus niger*, *Aspergillus nidulans*, *Rhizopus nigricans*, *Penicillium* sp., *Mucor mucedo*, *Phialophora pedrosoi*, *Alternaria alternata* oraz drożdżak *Rhodotorula rubra*. Zbieżne wyniki uzyskała Arvanitidou i in., którzy w badaniach

wyzolowali najczęściej *Penicillium* sp, *Aspergillus* sp. zarówno w wodach morskich, jak i rzecznych w Grecji [237].

Dane literaturowe wskazują na możliwość zastosowania niektórych drobnoustrojów jako bioindykatorów stopnia czystości lub zanieczyszczenia wód powierzchniowych [238,239,240]. W Tabeli 78 przedstawiono gatunki grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych świadczących o poziomie zanieczyszczenia wód wg Niewolaka.

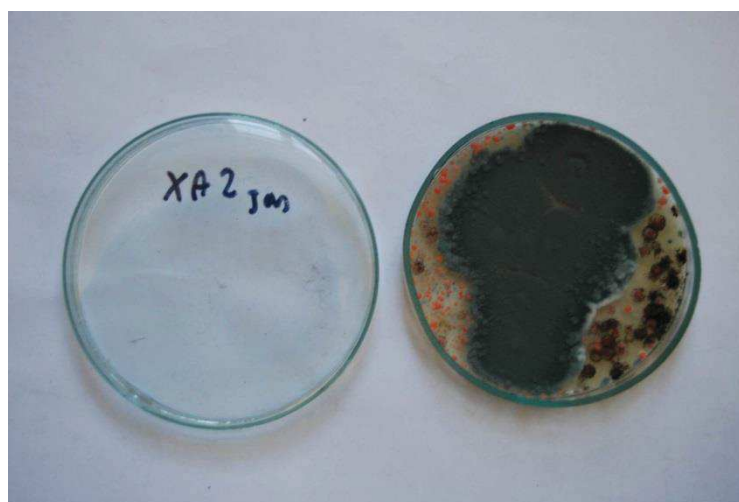
Tabela 78. Grzyby nitkowate i drożdżoidalne jako bioindykatory stanu wód wg Niewolaka

Wody powierzchniowe zanieczyszczone	<i>Candida</i> , <i>Torulopsis</i> , <i>Deuteromyces</i> , <i>Trichosporon</i>
Wody powierzchniowe mniej zanieczyszczone	<i>Cryptococcus</i> , <i>Rhodotorula</i>

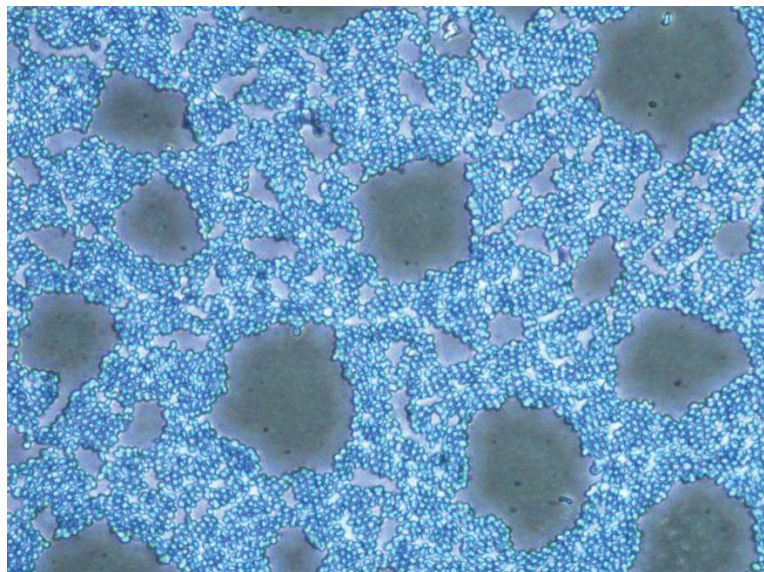
Z powodu braku wytycznych dla osadów dennych, uzyskane wyniki badań odniesiono do zaproponowanej klasyfikacji zawartej w Tabeli 78. Na podstawie występowania drożdżaka *Rhodotorula* próbki osadów dennych z punktów B3 (kolektor oczyszczalni „Dębogórze”), XA2 i XB1 (kolektor oczyszczalni w Jastarni) można uznać jako mniej zanieczyszczone.

Kilkukrotnie opisywano izolację ww. grzyba drożdżoidalnego w różnych ekosystemach, m.in. w morzu Bałtyckim [239,241,242,243,244]. Grzyb ten może być zagrożeniem także dla zwierząt morskich, o czym świadczy wyizolowanie *Rhodotorula* odpowiedzialnego za zmiany skórne u lwa morskiego (Uszatkowate) [245.]

Saprofityczne drożdże *Rhodotorula* występują także w środowisku człowieka. Mają silne powinowactwo do plastiku i według dostępnych danych, zostały wyizolowane ze sprzętu medycznego (sprzęt do dializ, światłowodowe bronchoskopy), zasłon prysznicowych, wanien i szczoteczek do zębów [246,247,248]. Odpowiedzialny jest za infekcje skóry, oczu, opon mózgowych i otrzewnej u osób o obniżonej odporności [249].



Rys. 115. Kolonie *Aspergillus niger*, *Penicillium* sp. i *Rhodotorula rubra* w próbce osadu (fot. W. Ratajczyk)



Rys. 116. Drożdżak *Rhodotorula rubra* wybarwiony błękitem metylenowym w powiększeniu 100x (fot. W. Ratajczyk)

Grzyby nitkowate i drożdżoidalne są wysoce efektywnymi biosorbentami dla różnych metali :

- *Aspergillus niger* adsorbuje i akumuluje Zn, Cd, i Cu,
- *Alternaria alternata* redukuje Fe (III) i Mn (IV),
- *Penicillium* w zależności od rodzaju adsorbuje Cu, Zn, Al., Cd, i Pb [250].

W innych badaniach dowiedziono, że *Mucor mucedo* ma zdolność degradacji WWA - wyniki wskazywały, że 87% pirenu i 81% benzo[a]pirenu jest usuwany w ciągu 12-dniowego kontaktu [251]. Zastosowanie grzybów nitkowatych jako biosorbentów stanowi obiecującą technikę umożliwiającą usuwanie metali ciężkich, tworząc w wodzie kompleksy z metalami [233]. Właściwości te zostały dostrzeżone przez środowisko naukowe i podjęto próby zastosowania grzybów nitkowatych do usuwania metali i farmaceutyków ze ścieków [252].

Podsumowując, przedstawione wyniki mikrobiologicznego zanieczyszczenia osadów w rejonie zrzutu ścieków oczyszczonych do Zatoki Gdańskiej mają charakter nowatorski. Oznaczanie tego typu organizmów nie jest wymagane prawnie, a ich rozpowszechnienie jest bardzo szerokie, przez co trudno jednoznacznie wskazać ich źródło pochodzenia. Brakuje doniesień na temat stanu mykologicznego osadów dennych. Grzyby nitkowate i drożdżoidalne mogą mieć negatywny wpływ na odbiornik. Są potencjalnym zagrożeniem dla organizmów zasiedlających akweny wodne i pośrednio mogą być zagrożeniem dla użytkowników kąpielisk. Z drugiej strony, mogą przyczyniać się do samo-oczyszczania się środowiska wodnego poprzez sorpcję/akumulację zanieczyszczeń wprowadzanych ze ściekami oczyszczonymi, bądź występującymi w ekosystemie wodnym.

Identyfikacja związków organicznych

Każdego dnia przemysł, rolnictwo i gospodarstwa domowe wprowadzają do systemu kanalizacyjnego tysiące związków. Procesy te (prowadzone na całym świecie) budzą zaniepokojenie społeczności lokalnych z powodu ewentualnych, negatywnych skutków dla środowiska wodnego i zdrowia ludzkiego [50,67,70,253]. Śladowe zanieczyszczenia organiczne (ang. *Trace Organic Contaminants* - TrOCs), do których należą m.in. farmaceutyki, środki czystości, produkty do pielęgnacji ciała (pharmaceuticals and personal care products - PPCPs), ale także WWA i PCB uznawane są za substancje mogące zaburzać funkcjonowanie układu hormonalnego (ang. *Endocrine Disrupting Compounds* - EDCs). Ich obecność w środowisku wodnym powoduje zmniejszenie przeżywalności organizmów wodnych oraz problemy z reprodukcją [64,253,254,255]. Liczne badania dowodzą, że konwencjonalne techniki stosowane w oczyszczalniach nie są skuteczne w usuwaniu związków antropogenicznych i w konsekwencji to właśnie oczyszczalnie są głównym źródłem tego typu zanieczyszczeń w środowisku wodnym [50,59,74,82,256]. Substancje występujące w ściekach oczyszczonych wprowadzane są do środowiska w postaci złożonej mieszaniny, co dodatkowo może wzmacniać działanie toksyczne tych związków [121,257]. Ponadto niektóre zanieczyszczenia takie jak np. farmaceutyki, zdolne są do bioakumulacji i biomagnifikacji [258].

Na podstawie danych literaturowych, do najczęściej oznaczanych związków w ściekach oczyszczonych należą: pozostałości farmaceutyków [50,64,65,70,72,76,84,259] (antybiotyki, leki przeciwzapalne/przeciwbólowe, antyepileptyczne, antydepresanty, β -blokery i hormony), środki kontrastowe stosowane w diagnostyce obrazowej [260], środki higieny osobistej [64,69,86,71,75], plastyfikatory [50], bisfenol A [50,68,71,72,85] oraz narkotyki [72,82]. Część doniesień dotyczy także produktów transformacji i metabolitów tych substancji [82,77].

ŚCIEKI

Ekstrakty próbek ścieków surowych i oczyszczonych poddano analizie chromatograficznej z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (w trybie SCAN) w celu wstępnej identyfikacji związków organicznych występujących w ściekach oczyszczonych. Zastosowana metoda pozwoliła na zidentyfikowanie łącznie ok. 800 substancji. W 18 próbkach ścieków surowych wykryto od 52 do 163 związków, ze średnią ok 100 substancji w próbce. W 27 próbkach ścieków oczyszczonych zidentyfikowano od 17 do 150 związków w próbce (średnio ok. 60

substancji). Ponadto 132 substancje wykryto zarówno w ściekach surowych, jak i oczyszczonych. Związki te przedstawiono w Załączniku 1.

We wszystkich oczyszczalniach, zarówno w ściekach surowych, jak i oczyszczonych zidentyfikowano następujące grupy związków: alkany, estry, alkohole, alkeny, związki chloroorganiczne, kwasy alifatyczne, siloksany i silikon, ketony, aldehydy, węglowodory aromatyczne i ich pochodne oraz etery. Odnotowano również obecność: cykloalkenów, związków zawierających siarkę, diketonów, cykloketonów, alkoholi cyklicznych, amidów, fenoli i epoksydów, dioli oraz amin. Związki terpenowe i ich pochodne oraz tiole w przeważającej większości występowały w ściekach surowych, natomiast furany i związki N-organiczne zostały zidentyfikowane tylko w ściekach oczyszczonych. Obecność pozostałych grup związków zarejestrowano incydentalnie. W Tabeli 79 przedstawiono grupy związków występujących w próbkach ścieków surowych i oczyszczonych.

Tabela 79. Porównanie liczebności grup związków zidentyfikowanych w ściekach surowych i oczyszczonych z czterech oczyszczalni

Grupa związków	Liczba zidentyfikowanych związków							
	o. "Gdańsk-Wschód"		o. "Dębogórze"		o. w Jastarni		o. w Helu	
	ś. surowe	ś. oczyszczone	ś. surowe	ś. oczyszczone	ś. surowe	ś. oczyszczone	ś. surowe	ś. oczyszczone
	n=3	n=5	n=1	n=6	n=7	n=8	n=7	n=8
Alkany	27	22	4	42	33	31	17	30
Estry	23	19	14	31	49	36	21	22
Alkohole	20	12	18	22	43	22	32	13
Alkeny	1	8	1	10	23	24	12	22
Związki chloroorganiczne	4	7	2	10	12	15	7	27
Kwasy alifatyczne	12	13	8	13	26	18	15	9
Inne	4	11	1	12	24	7	9	13
Siloksany i silikony	6	12	4	10	7	10	7	9
Ketony	4	8	3	9	7	10	5	5
Aldehydy	6	7	1	10	13	9	8	5
Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	15	9	1	8	26	7	11	6
Etery	2	4	1	4	8	5	4	6
Cykloalkany	5	4		5	3	4		4
Związki zawierające siarkę	3	4		5	10	3	3	3
Diketony		2	1	4		4		4
Cykloketony	2	3		4	4	2	2	4
Alkohole cykliczne	1	8		1	6	2	3	1
Amidy		5	1	2	4	4	2	
Furany		2		5		1		2
Związki terpenowe i ich pochodne	13	1	5	1	22	4	13	2
Fenole	5	3	2	2	7	2	5	1
Epoksydy	2	3		1	3	3	1	1
Związki N-organiczne		2		1		3		2
Diole		2		1	2	2		2
Aminy	3	1	1		6	2	2	1
Sterole				2		2		
Cykloalkeny	1			2				1
Tiole	3				4			1
Kwasy aromatyczne			2					1
Steroidy					1			

Znaczna część związków zidentyfikowanych w ściekach oczyszczonych należy do substancji naturalnych np. cholesterol i jego pochodne (występuje w błonie każdej komórki ludzkiej i zwierzęcej) lub kwas palmitooleinowy (kwas tłuszczowy nienasycony). Substancje tego typu pochodzą z procesów metabolicznych człowieka oraz zwierząt, stanowią pozostałość produktów żywnościowych i ich przemian. Związki naturalne łatwo ulegają rozkładowi i nie stanowią dużego zagrożenia dla środowiska wodnego [261], pod warunkiem, że nie prowadzą do wzrostu substancji biogenych.

W ściekach oczyszczonych zidentyfikowano także zanieczyszczenia antropogeniczne, m.in.:

- składniki ropy naftowej i oleju napędowego – heksadekan;
- ftalany (estry kwasu ftalowego) – należą do syntetycznych związków chemicznych. Stosowane są głównie jako plastyfikatory w produkcji PCV klejów, opakowań spożywczych i wyrobów medycznych (wkłuc dożylnych, sprzętu do transfuzji krwi, rękawiczek), części samochodowych, zabawek dziecięcych i wyrobów winylowych [262]. Pośród 13 oznaczonych ftalanów znalazły się: di-(2-etyloheksylo) izoftalan - DEHP, ftalan di-n-oktylu - DNOP, ftalan dietylu – DEP i ftalan dibutyłu – DBP. Doniesienia literaturowe wskazują, że od 4,5 do 10% DEHP, DEP, DBP przedostaje się wraz ze ściekami oczyszczonymi do środowiska [9]. DEHP jest wymieniony w „Wykazie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej” Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. L 348 z 24.12.2008 z późn. zm.). Ponadto decyzją wykonawczą Komisji Unii Europejskiej z dnia 4 lipca 2017 r. w sprawie identyfikacji ftalanu bis(2-etyloheksylo) (DEHP), ftalanu dibutyłu (DBP), ftalanu benzylu butyłu (BBP) oraz ftalanu diizobutyłu (DIBP) jako substancji wzbudzających szczególnie duże obawy, było uznanie tych substancji jako działające szkodliwie na rozrodczość oraz wykazujące właściwości zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego. Odniesienie tych substancji istnieją naukowe dowody prawdopodobnych poważnych skutków dla zdrowia ludzkiego lub dla środowiska naturalnego. Zidentyfikowane ftalany DEHP, DNOP, DEP i DBP znajdują się także na liście priorytetowych zanieczyszczeń US EPA (United States Environmental Protection Agency);

Ponadto w ściekach oczyszczonych zidentyfikowano:

- pozostałości środków farmaceutycznych:
 - karbamazepina – lek psychotropowy i przeciwdrgawkowy, stosowany w leczeniu epilepsji i choroby afektywnej dwubiegunowej. Liczne doniesienia wskazują na trudności w usuwaniu tej substancji w procesie oczyszczania ścieków. Lek ten

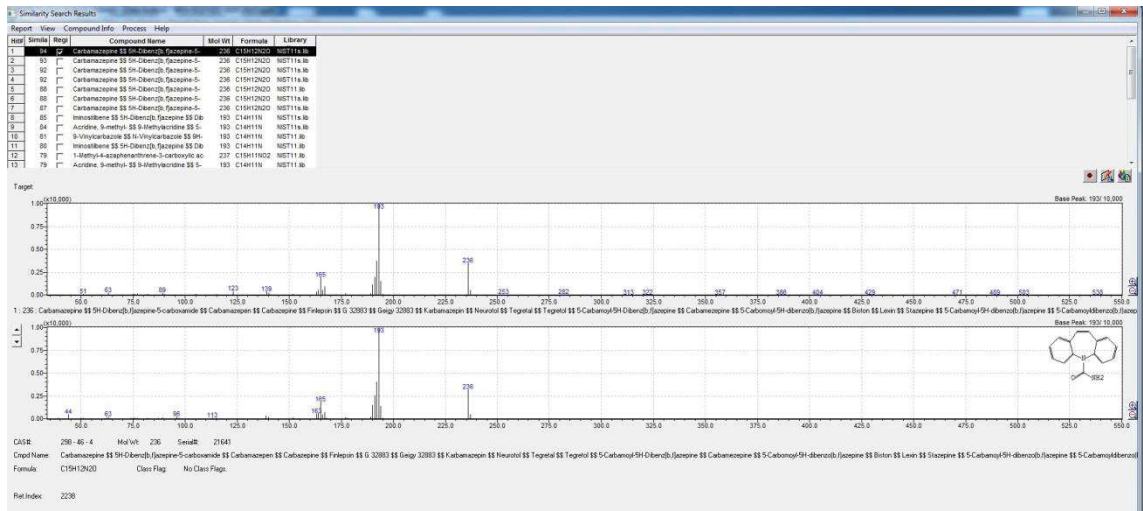
jest słabo biodegradowalny, ponadto zaobserwowano wyższe stężenia tej substancji w ściekach oczyszczonych, niż w ściekach przed procesem oczyszczania biologicznego. Sytuacja ta jest prawdopodobnie wynikiem hydrolizy metabolitu karbamazepiny i odtwarzania jonu macierzystego [72];

- dibenzoazepina (ang. *iminostilbene*) - związek pośredni stosowany do syntezy środków przeciwbólowych i przeciwpsychotycznych, takich jak: imipramina, opipramol i karbamazepina;
- salbutamol - stosowany w leczeniu astmy oskrzelowej oraz przewlekłej obturacyjnej chorobie płuc;
- składniki rozpuszczalników, olejów syntetycznych i smarów – etylobenzen, toluen, mezytylen, bifenył, ksylen, fosforan tributylu. Etylobenzen i toluen znajdują się na liście priorytetowych zanieczyszczeń US EPA;
- pozostałości środków do pielęgnacji ciała i detergentów/środki zapachowe – limonen, liliał, benzaldehyd (którego oznaczanie w środowisku jest zalecane przez US EPA);
- związki chloroorganiczne:
 - tetrachloroetylen – stosowany do czyszczenia na sucho tkanin; jest wymieniony w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. L 348 z 24.12.2008 z późn. zm.) w Załączniku I "Środowiskowe normy jakości dla substancji priorytetowych i niektórych innych substancji zanieczyszczających". Ponadto według International Agency for Research on Cancer WHO substancja ta jest prawdopodobnie rakotwórcza;
 - 1,1,1,2-tetrachloroetan – dawniej stosowany w przemyśle jako rozpuszczalnik tłuszczów, olejów, żywic i wosków oraz w produkcji środków owadobójczych; Substancja znajduje się na liście priorytetowych zanieczyszczeń US EPA i jest uznana za potencjalnie rakotwórczą [263].
 - trichlorometan (chloroform) – stosowany jako rozpuszczalnik w syntezie organicznej, dawniej stosowany w anestezjologii do narkozy; Uznawany przez US EPA za potencjalnie rakotwórczy [264], a według International Agency for Research on Cancer WHO jako substancja rakotwórcza.
 - 1-chloro-2-propanon (chloroaceton) – w trakcie I Wojny Światowej stosowany jako gaz bojowy, obecnie wykorzystywany w produkcji tzw. sprzęgaczy

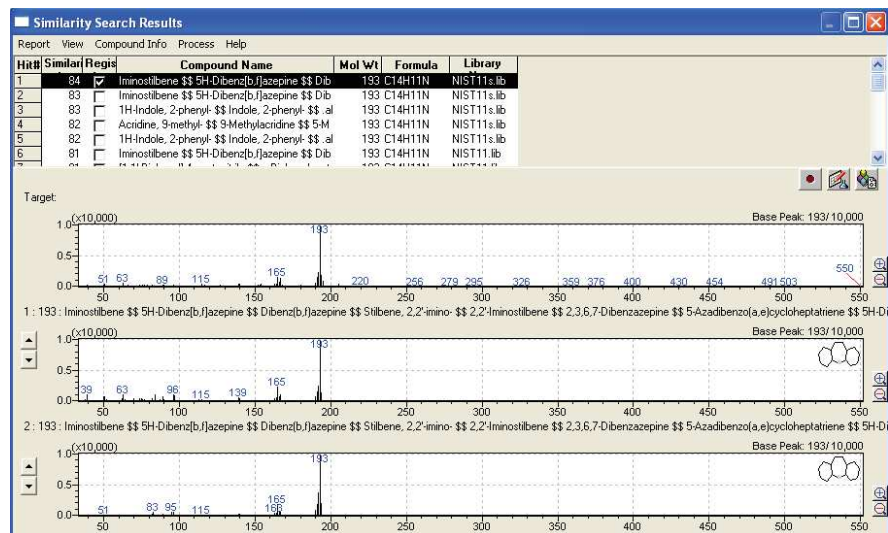
w fotografii kolorowej, pośrednio w produkcji perfum, przeciwutleniaczy, leków, preparatów owadobójczych.

Wykazuje działanie drażniące, toksyczne i mutagenne [265];

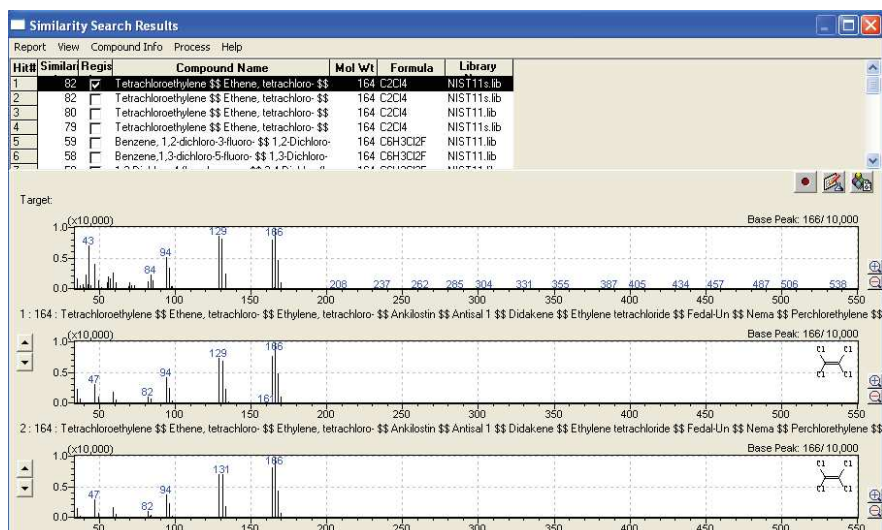
- o fungicydy – 2-fenylofenol. Stosowanie tej substancji jest kontrolowane przez Dyrektywę Rady 91/414/EWG z dnia 15 lipca 1991 roku *dotycząca wprowadzania do obrotu środków ochrony roślin* (Dz.U. L 230, 19.8.1991, p.1, z późn. zm.).



Rys. 117. Potwierdzenie z 94 % prawdopodobieństwem zidentyfikowania karbamazepiny w ściekach oczyszczonych



Rys. 118. Potwierdzenie z 84 % prawdopodobieństwem zidentyfikowania dibenzoazepiny w ściekach oczyszczonych



Rys. 119. Potwierdzenie z 82 % prawdopodobieństwem zidentyfikowania tetrachlorotetylenu w ściekach oczyszczonych

Codziennie, w strumieniu ścieków oczyszczonych, dostaje się do środowiska szerokie spektrum związków. Substancje zidentyfikowane w ściekach oczyszczonych ulegają rozcieńczeniu w wodach odbiornika. Jednak w pobliżu zrzutu występują specyficzne warunki, które potencjalnie mogą mieć negatywny wpływ na florę i faunę ekosystemu. Niektóre zidentyfikowane substancje wykazują działanie toksyczne, rakotwórcze lub/i teratogenne. Obecne w ściekach pozostałości środków farmaceutycznych, ze względu na swoją aktywność biologiczną, również należy zaliczyć do związków potencjalnie niebezpiecznych dla środowiska naturalnego. Analiza składu mieszaniny ścieków pozwala na zidentyfikowanie szczególnie niebezpiecznych związków wpływających na środowisko wodne oraz zdrowie człowieka. Takie działania mogą pomóc w planowaniu skutecznych metod oczyszczania ścieków. Zarówno dane literaturowe jak i badania własne potwierdzają nieskuteczność eliminacji niektórych substancji w procesie mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków. W związku z tym, wprowadzenie kolejnego stopnia oczyszczania, mającego na celu redukcję śladowych zanieczyszczeń organicznych wydaje się być w niedalekiej przyszłości koniecznością. Problem ten już starają się już rozwiązać w Niemczech i Szwajcarii [266,267]. Jednocześnie należy zwiększać świadomość społeczeństwa w zakresie gospodarki odpadami, w tym w szczególności odpadami farmaceutycznymi.

OSADY

Na przestrzeni wielu lat w obszarze zainteresowania badaczy był problemem depozycji zanieczyszczeń w osadach dennych [268,269,270,271]. Związki uwalniane do ekosystemów wodnych podlegają różnym procesom, takim jak adsorpcja, fotoliza, utlenianie chemiczne

i degradacja mikrobiologiczna [272]. Proces adsorpcji zanieczyszczeń zależy nie tylko od właściwości zanieczyszczeń i ich stężeń, ale w dużej mierze od właściwości fizycznych osadów, ich zdolności do adsorpcji, zawartości materii organicznej i specyficznych zjawisk zachodzących na granicy faz woda-osad [273,274]. Śladowe zanieczyszczenia występujące w wodzie mogą być adsorbowane na cząstkach stałych i ostatecznie deponowane w osadach dennych [275].

Ekstrakty wybranych próbek osadów dennych pobranych wokół kolektorów rzutowych poddano analizie chromatograficznej z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (w trybie SCAN). Zastosowana metoda pozwoliła na zidentyfikowanie łącznie 74 związków. W 11 próbkach osadów dennych wykryto od 9 do 25 związków, ze średnią ok 15 substancji w próbce. Zidentyfikowane związki w poszczególnych próbkach przedstawiono w Tabeli 49 w rozdziale 2.4.3.5. "Identyfikacja zanieczyszczeń organicznych występujących w osadach dennych"

W próbkach osadów dennych zidentyfikowano następujące grupy związków: alkany (21), estry (14), siloksany i silikony (12), alkeny (10), alkohole (5), cykloalkany (4), związki terpenowe (2), aldehydy (1), etery (1), ketony (1), sterole (1) i związki zawierające siarkę (1).

Zidentyfikowano następujące zanieczyszczenia antropogeniczne w osadach dennych:

- 2-chloro-2-metylobutan – kategoria kosmetyków szczególnego zastosowania lub podobne preparaty toaletowe [276];
- oktametylocyklotetrasiloksan i dekametylocyklopentasiloksan – w raportach Environment Canada and Health Canada zostały opisane, jako trwałe, zdolne do bioakumulacji, toksyczne i potencjalnie szkodliwe ekologiczne [277,278].
- ftalan dinonylu i di-n-oktylu (DNOP) – omówione w części dotyczącej ścieków;
- 4-metoksycynamonian-2-etyloheksylu – substancja promieniochronna (wymieniony, jako jeden z najistotniejszych filtrów UV) [279].

Badania osadów potwierdzają obecność związków naturalnie występujących oraz kilku związków antropogenicznych, pochodzących ze ścieków (ftalany, siloksany, filtr UV). Osady stanowią materiał, w którym mogą być deponowane zanieczyszczenia, ale proces akumulacji zależy od właściwości fizykochemicznych związków oraz budowy osadu dennego. Właściwości sorpcyjne osadu rosną ze wzrostem zawartości materii organicznej oraz dyspersji powierzchni osadu. W przypadku morskich osadów dennych, w rejonie Zatoki Gdańskiej/Puckiej, głównym składnikiem mineralnym wszystkich typów osadów jest kwarc. Według Jankowskiej i Łęczyńskiego, w zachodniej części zatoki materia organiczna

występuje w ilości od 1-5 %, natomiast w części wschodniej jej zawartość wzrasta wraz ze stopniem dyspersji (rozproszenia) osadów. Najwyższe koncentracje materii organicznej występują w osadach aleurytowo-pelitowych (muły, ility), co związane jest z ich wysoką porowatością i obecnością minerałów ilastych wykazujących właściwości sorpcyjne. Występowanie większej ilości materii organicznej związane jest też z zakwitami fitoplanktonu [47]. Jednocześnie, na podstawie danych literaturowych, na przestrzeni 30 lat w Zatoce Puckiej zaobserwowano redukcję fito- i zoocenozy [280]. Ponadto należy mieć na uwadze, że substancje przedostające się wraz ze ściekami, zanim ulegną sedymentacji w osadach, podlegają prądom morskim i rozcieńczeniu w wodach Zatoki Gdańskiej.

Metody analityczne mają też pewne ograniczenia. Wybór metody ekstrakcyjnej na etapie przygotowania próbki może wpłynąć na ilość i rodzaj związków oznaczanych w próbkach. Ponadto część związków zawartych w próbkach ścieków i osadów dennych może znajdować się poniżej granicy oznaczalności [281].

Potencjał endokryny ścieków oczyszczonych

Negatywne skutki narażenia na substancje zaburzające funkcje układu hormonalnego (ang. *endocrine disruptors chemicals* - EDCs), stanowią współcześnie jeden z najważniejszych aspektów badań dotyczących środowiska, jak i zdrowia ludzi [282,283,284,285]. Zgodnie z definicją US EPA, EDCs są to związki egzogenne, zakłócające syntezę, wydzielanie, transport, wiązanie, działanie i eliminację naturalnych hormonów w organizmie, które odpowiedzialne są za utrzymanie homeostazy, rozmnażanie, rozwój i zachowanie organizmu. Zgodnie z definicją Komisji Europejskiej substancje te mogą działać za pomocą następujących mechanizmów: bezpośrednie uszkodzenie bądź zmiany funkcji układu endokrynnego, interakcje z receptorami, zmiany metabolizmu naturalnie występujących hormonów, zarówno w narządach, jak i obwodowo w całym organizmie.

Szereg publikacji wskazuje oczyszczalnie ścieków jako główne źródło zanieczyszczenia środowiska wodnego przez EDCs [286,287,288]. Przeprowadzone w Wielkiej Brytanii badania wykazały bezpośredni wpływ zrzutów ścieków zawierających substancje aktywne hormonalnie na feminizację ryb rzecznych z gatunku *Rutilus rutilus* (Jobling i in.). W późniejszym czasie autorzy wykazali również silną korelację pomiędzy zawartością steroidowych estrogenów w rzece, a feminizacją ryb [117,118]. Dane literaturowe opisują także konsekwencje narażenia ludzi na EDCs. Opisane są przypadki wpływu tych substancji na zachorowania na nowotwory związane z gospodarką hormonalną np.: rak jądra i rak piersi [289,290].

Do EDCs zaliczane są m. in.: estrogeny steroidowe, alkilofenole, ftalany, bisfenol A, polibromowane etery difenyłowe (PBDE), PCB, niektóre z pośród WWA, pestycydów i farmaceutyków [291]. Część z wymienionych związków i grup substancji znajduje się w „Wykazie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej” Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. L 348 z 24.12.2008 z późn. zm.). Mając na uwadze fakt, że substancje takie jak, ftalany, PCB i WWA zostały zidentyfikowane w ściekach oczyszczonych i ekosystemie Zatoki Gdańskiej, podjęto badania potencjału endokrynnego ścieków oczyszczonych. W tym celu zastosowano test aktywności estrogenowej i androgenowej Xenoscreen YES/YAS®. Test ten w sposób szybki i niezawodny wykrywa zdolność badanej próbki do zaburzania funkcji układu hormonalnego.

Test Xenoscreen YES/YAS® przeprowadzono na trzech próbkach ścieków oczyszczonych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”, oczyszczalni w Jastarni i Helu. Wyniki badań aktywności hormonalnej wykazały:

- silne właściwości antagonistyczne estrogenne i jednocześnie antagonistyczne androgenne próbki ścieków oczyszczonych z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”;
- nieznaczne właściwości antagonistyczne androgenne próbki ścieków oczyszczonych z oczyszczalni w Helu;
- brak potencjału endokrynnego próbki ścieków oczyszczonych z oczyszczalni w Jastarni.

Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że jedynie próbka z oczyszczalni w Jastarni nie wykazywała zdolności do zaburzania funkcji układu hormonalnego. Specyficzne właściwości antagonistyczne estrogenne i antagonistyczne androgenne przejawiały, tak jak w przypadku próbki ścieków z oczyszczalni „Gdańsk-Wschód”, bromowane środki zmniejszające palność: 2,3,4,5-tetrabromobenzoesan 2-etyloheksylu i bis (2-etyloheksylo) tetrabromoftalan [292]. Czernych i in. również uzyskali taki wynik, w przypadku ftalanu diizononylu (DINP) [293]. W badaniach przeprowadzonych przez Howdeshell i in. zaobserwowano, że mieszanina ftalanów oddziałuje w oparciu o względną siłę działania poszczególnych ftalanów na zahamowanie produkcji testosteronu u młodych szczurów (efekt antagonistyczny androgeny) [294]. Warto zwrócić uwagę, że w badaniach identyfikacji związków organicznych w ściekach oczyszczonych odprowadzonych do Zatoki Gdańskiej, oznaczono również ftalany, a w omawianej próbce wykryto obecność ftalanu diizooktylu.

Dane literaturowe dotyczące zastosowania Xenoscreen YES/YAS® są ubogie (w bazie ScienceDirect do sierpień 2017 dostępnych jest 10 publikacji). Dostępne prace dotyczą aktywności hormonalnej:

- bromowanych środków zmniejszających palność [292];
- wybranych bisfenoli i ich metabolitów [295];
- ftalanów [293];
- farmaceutyków (sól sodowa diklofenaku, chlorowoderek oksytetracykliny, chlorowoderek fluoksetyny, chloramfenikol, ketoprofen, progesteron, androstenedion, gemfibrozil i leki przeciwzapalne z grupy glukokortykoidów) [295,296];
- hormonów (estron i jego pochodne) [297];
- związków stosowanych do produkcji materiałów plastikowych [298];
- kału, moczu, śliny, osocza, i mleka krowiego (Xenoscreen YES/YAS jako odniesienie do wyników testu z zastosowaniem grzybów nitkowatych) [299];
- ścieków przed i po fotokatalitycznym ozonowaniu [300];

Oprócz wyżej wymienionych, dostępna jest jedna praca przeglądowa z zakresu zastosowań testów biologicznych w badaniach środowiskowych [301].

Działania mające na celu eliminację mikrozanieczyszczeń (m.in. EDCs) na etapie oczyszczania ścieków podjęli niedawno Niemcy i Szwajcarzy. Cel ten próbowano osiągnąć poprzez: 1) utlenianie ścieków ozonem, a następnie filtrację z zastosowaniem piasku, 2) adsorpcję na sproszkowanym węglu aktywnym, a następnie ultrafiltrację bądź filtrację piaskową [266].

PODSUMOWANIE

W ostatnich 20-30 latach techniką preferowaną jest wprowadzanie ścieków oczyszczonych bezpośrednio do wód morskich. W Zatoce Gdańskiej cztery oczyszczalnie realizują zrzuty w powyższy sposób. Technologie stosowane w oczyszczalniach nie umożliwiają eliminacji wszystkich zanieczyszczeń zawartych w mieszaninie ścieków, a tym samym do środowiska wodnego mogą przedostawać się substancje o nieokreślonym charakterze ekotoksykologicznym, które mogą ze sobą oddziaływać, wchodząc w różnego rodzaju interakcje. Liczba pojawiających się substancji w wodach morskich wrasta, ze względu na nowo wprowadzane produkty i związki chemiczne z różnych gałęzi gospodarki i przemysłu - w bazie Chemical Abstract Service obecnie zarejestrowanych jest ok. 133 mln związków chemicznych. Dodatkowo ustawodawstwo krajowe nie wymaga identyfikacji i oznaczania takich grup związków jak m.in.: Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne (TZO), substancje zaburzające funkcje układu hormonalnego (ang. *endocrine disrupting compounds*), czy niektóre zanieczyszczenia mikrobiologiczne (w tym patogenne). W związku z powyższym stosowanie i rozwijanie skutecznych metod pozwalających określić całkowite obciążenie ścieków wyżej wymienionymi czynnikami jest uzasadnione, szczególnie biorąc pod uwagę potencjalne negatywne skutki środowiskowe.

Przeprowadzone w pracy, kompleksowe badania w rejonach kolektorów wprowadzających ścieki oczyszczone z czterech oczyszczalni, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Oczyszczalnie w zakresie wskaźników przewidzianych w Dz.U. 2014 poz. 1800 dotyczącym ścieków oczyszczonych spełniają wymagania. Jednak pewien niepokój może budzić fakt stymulacji organizmów testowych (w szczególności wzrostu luminescencji u bakterii *Vibrio fischeri*) wywoływany przez ścieki oczyszczone i wody morskie wokół kolektorów, co w konsekwencji może prowadzić do zachwiania równowagi w ekosystemie.
2. Badania ekotoksyczności osadów wokół kolektorów potwierdziły wyniki oznaczania toksyczności ścieków oczyszczonych, w przypadku oznaczania toksyczności osadów obserwowano także stymulację organizmów wskaźnikowych.
3. Szczególnie niepokojące są pozytywne wyniki oznaczania endokrynności ścieków oczyszczonych. Obecność w ściekach oczyszczonych związków endokrynych takich jak ftalany, siloksany, związki chloroorganiczne, ale także pestycydy, leki, środki

czystości została potwierdzona w przeprowadzonych badaniach nad identyfikacją mikrozanieczyszczeń organicznych.

4. Oznaczenia grzybów nitkowatych i drożdżoidalnych, przeprowadzone po raz pierwszy w Zatoce Gdańskiej w rejonie zrzutu ścieków oczyszczonych, wykazują ich obecność. W niektórych próbkach potwierdzono występowanie drożdżaka *Rhodotorula*, który potencjalnie może wykazywać właściwości chorobotwórcze. Ponadto drożdżak ten może być markerem stopnia zanieczyszczenia środowiska wodnego[232].
5. Wyizolowane z trzech wybranych próbek osadów dennych bakterie *E. coli* były odporne na cefepim, imipenem, cefazolinę, natomiast wykazywały wrażliwość na chloramfenikol i gentamycynę (wyniki potwierdzają badania Mudryk i in.[227], który badał antybiotykooporność bakterii obecnych w piasku pobranym z plaży w Sopocie. W przytoczonych badaniach bakterie *E. coli* były również wrażliwe na działanie chloramfenikolu oraz gentamycyny).
6. Zaobserwowano zależność pomiędzy wysortowaniem materiału do badań i poziomem oznaczanych zanieczyszczeń. Zanieczyszczenia gromadzone są w obszarach o słabym wysortowaniu, czyli większej zawartości materii mulistej, która zawiera zarówno materię organiczną jak i ilastą.
7. Przeprowadzone badania wstępne sugerują, że Gd może być zastosowany jako wskaźnik zanieczyszczenia antropogenicznego osadów dennych, głównie metali, ale także substancji hydrofobowych.

Wnioski te prowadzą do konkluzji, że różnorodność zanieczyszczeń generowana przez współczesną gospodarkę i aktywność społeczeństwa, pomimo stosowania systemów oczyszczania ścieków i spełniania wymogów prawnych przez oczyszczalnie, wywiera presję na środowisko wodne, które stanowi odbiornik ścieków oczyszczonych, prowadząc do:

1. zanieczyszczenia wód, a w szczególności osadów szerokim spektrum związków o różnorodnym działaniu toksycznym,
2. akumulowania w osadach związków endokrynnych,
3. wzrostu lekoopornych mikroorganizmów,
4. potencjalnego zanieczyszczenia osadów przez grzyby nitkowate i drożdżoidalne oraz bakterie o potencjale patogennym.

Powyższe obserwacje sugerują konieczność podjęcia nowych działań zarządczych zmierzających do wdrożenia bardziej efektywnych technologii oczyszczania, zmiany zachowań społeczeństwa, a także zmian w technologiach funkcjonujących w gospodarce i wprowadzających ścieki do sieci kanalizacyjnej.

	- nie wymaga działania
	- wymaga dalszej obserwacji
	- wymaga rozważenia możliwości/konieczności podjęcia działań
	- wymaga natychmiastowego działania
	- nie oznaczono

Tabela 80. Zagrożenia środowiskowe wynikające z odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód morskich

matryca	badany parametr	o. "Gdańsk-Wschód"	o. "Dębogórze"	o. w Jastarni	o. w Helu
ścieki oczyszczone	Wskaźniki fizykochemiczne				
	BZT5				
	ChZT				
	Fosfor ogólny				
	Azot ogólny				
	Zawiesiny ogólne				
	Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne				
	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne				
	Polichlorowane bifenyle				
	Toksyczność (biotesty)				
	<i>Vibrio fischeri</i> (bakterie)				
	<i>Daphnia magna</i> (skorupiak)				
	<i>Thamnocephalus platyurus</i> (skorupiak)				
	<i>Brachionus calyciflorus</i> (skorupiak)				
	<i>Heterocypris incongruens</i> (skorupiak)				
	<i>Sorghum saccharatum</i> (roślina)				
	<i>Sinapis alba</i> (roślina)				
	Ocena potencjału endokrynnego				
	Xenoscreen YES/YAS				

woda morską wokół kolektora zrzutowego	Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne			
	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne			
	Polichlorowane bifenyle			
	Toksyczność (biotesty)			
	<i>Vibrio fischeri</i> (bakterie)			
osady dennego wokół kolektora zrzutowego	Metale			
	metale - (As, Cr, Zn, Cd, Cu, Ni, Pb, Hg)			
	metale – Gd			
	Trwałe Zanieczyszczenia Organiczne			
	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne			
	Polichlorowane bifenyle			
	Toksyczność (biotesty)			
	<i>Vibrio fischeri</i> (bakterie)			
	<i>Heterocypris incongruens</i> (skorupiak)			
	<i>Sorghum saccharatum</i> (roślina)			
	Analiza mikrobiologiczna			
	enterokoki jelitowe			
	liczba bakterii coli			
	liczba bakterii <i>E. coli</i>			
	liczba bakterii <i>Clostridium</i> sp.			
	<i>Salmonella</i> sp.			
	grzyby nitkowate i drożdżoidalne			
	Lekooporność			
lekooporność <i>E. coli</i>				

LITERATURA

- [1]. A. Ziółkowski, Historia Powszechna. Starożytność, *Wydawnictwo Naukowe PWN*, Warszawa 2009
- [2]. E. Klaczyński, Projektowanie i eksploatacja oczyszczalni ścieków – historia, *Wodociągi - Kanalizacja* 12 (2011) s. 32-35
- [3]. B. Avari, Starożytne Indie, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków 2011
- [4]. C. Madras, A. Kolonko, L. Wysocki, Konstrukcje przewodów kanalizacyjnych, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 2002
- [5]. M. Sozański, Z. Dymaczewski, Wodociągi i Kanalizacje w Polsce: tradycja i współczesność, *Polska Fundacja Ochrony Zasobów Wodnych*, Poznań-Bydgoszcz 2002
- [6]. J. Hopkins, The cloaca maxima and the monumental manipulation of water in archaic Rome, *The waters of Rome* 4 (2007) s.1-15
- [7]. D. F. Giovanni, A. N. Angelakis, G. P. Antoniou, F. El-Gohary, B. Haut, C. W. Passchier, X. Y. Zheng, Historical and Technical Notes on Aqueducts from Prehistoric to Medieval Times, *Water* 4 (2013) s. 1996-2025
- [8]. C. T. Simmons, H. Darcy (1803–1858): Immortalised by his scientific legacy, *Hydrogeology Journal* 16 (2008) s. 1023-1038
- [9]. G. V. Levin, J. Shapiro, Metabolic Uptake of Phosphorus by Wastewater Organisms, *Journal of Water Pollution Control* 37 (1965) s. 800-821
- [10]. Z. Sadecka, Ocena efektywności wybranych oczyszczalni hydrobotanicznych, *Ochrona Środowiska* 1 (2003) s. 13-16
- [11]. M. Beard, SPQR. Historia starożytnego Rzymu, *Wydawnictwo Rebis*, Poznań 2016
- [12]. U. Wiesmann, I. S. Choi, E.-M. Dombrowski, Fundamentals of Biological Wastewater Treatment, *John Wiley and Son*, Indianapolis 2006
- [13]. J. R. Kenneth, C. L. Ray, J. C. Sherris, Sherris medical microbiology: an introduction to infectious diseases, *McGraw-Hill*, New York 2004
- [14]. S. Faruque, B. Nair, Vibrio Cholerae: Genomics and Molecular Biology, *Caister Academic Press*, Norfolk 2008
- [15]. P. F. Cooper, Historical aspects of wastewater treatment, *Decentralised Sanitation and Reuse* 1 (2007) s.7-47
- [16]. J. Purcell, Milestones in the development of municipal water treatment science and technology in the 19th and early 20th centuries: part I, *Water and Environment Journal* 19 (2005) s. 404-409
- [17]. W. Reyburn, Flushed With Pride: The Story of Thomas Crapper, Prentice Hall, *Englewood Cliffs*, New Jersey 1971
- [18]. G. Lofrano, J. Brown, Wastewater management through the ages: A history of mankind, *Science of the Total Environment* 408 (2010) s. 5254-5264
- [19]. N. S. Shifrin, Pollution management in twentieth century, *Journal of Environmental Engineering* 131 (2005) s. 676-691
- [20]. H. Seeger, The history of German wastewater treatment, *European Water Management* (1999) s. 51-56
- [21]. H. Aya, Modular membranes for self-contained reuse systems, *Water Quality* 4 (1994) s. 21-22
- [22]. T. Stephenson, S. Judd, B. Jefferson, K. Brindle, Membrane bioreactors for wastewater treatment, *IWA publishing*, London 2000

- [23]. K. Barbusiński, Innowacyjne technologie oczyszczania ścieków komunalnych – kierunki rozwoju, *Napędy i Sterowanie* 1 (2016) s. 40–45
- [24]. M. Hangen, Oczyszczanie ścieków: procesy biologiczne i chemiczne, *Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej*, Kielce 2000
- [25]. J. Królikowska, Urządzenia inżynierskie z ruchem wirowym stosowane na sieci kanalizacyjnej do zmniejszenia ładunku zawiesiny w ściekach deszczowych, *Inżynieria Ekologiczna* 26 (2011) s. 148-156
- [26]. E. Grygorczuk, J. Miedziałowski, T. Wierzbicki, Technologia wody i ścieków Cz. 1, Woda pitna i przemysłowa, *Wydawnictwo Politechniki Białostockiej*, Białystok 1988
- [27]. K. Środa, A. Kijo-Kleczkowska, H. Otwinowski, Termiczne unieszkodliwianie osadów ściekowych, *Inżynieria Ekologiczna* 28 (2012) s. 67-81
- [28]. K. Miksch, E. Felis, G. Cema, A. Sochacki, Nowoczesne techniki i technologie inżynierii środowiska, *New Biotechnology* 1 (2015) s. 128-132
- [29]. J. Naumczyk, P. Marcinowski, J. Bogacki, P. Wiliński, Oczyszczanie ścieków z przemysłu kosmetycznego za pomocą procesu koagulacji, *Rocznik Ochrona Środowiska* 15 (2013) s. 873-891
- [30]. L. Przywara, Oczyszczanie ścieków tłuszczowych zastosowaniem procesu koagulacji, *Inżynieria Ekologiczna* 23 (2013) s. 139-146
- [31]. J. Długosz, Selected methods of treatment of leachate from municipal landfills – for review, *Archives of Waste Management and Environmental Protection* 15 (2013) s. 59-68
- [32]. G. Z. Kyzas, J. Fu, K. A. Matis, The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters, *Materials* 11 (2013) 5131-5158
- [33]. M. Pająk, W. Skrzypiński, Jan Przondo, Metody usuwania chlorowcowęglowodorów ze ścieków wodnych, *Przemysł chemiczny*, 73 (1994) s. 64-65
- [34]. M. Kabsch-Korbutowicz, Zastosowanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody, *Ochrona Środowiska* 35 (2013) s.11-18
- [35]. M. Smol, M. Włodarczyk-Makuła, J. Bohdziewicz, K. Mielczarek, D. Włóka, Zastosowanie koagulacji oraz odwróconej osmozy do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych, Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Monografia, Wrocław 2014
- [36]. T. M. Traczewska, Biotyczne i abiotyczne uwarunkowania pęcznienia osadu czynnego, *Ochrona Środowiska* 65 (1997) s. 29-32
- [37]. R. Rheineimer, Stickstoffkreislauf im Wasser, *Oldenbourg Verlag*, Wiedeń 1988
- [38]. R. Knowles, Denitrification, *Microbiological Reviews* 46 (1982) s. 43-70
- [39]. M. Roliński, Elementy prawa wodnego w rozwoju historycznym ze szczególnym uwzględnieniem polskich ustaw wodnych (część I), *Studia Iuridica Lublinensia* 18 (2012) s. 83-91
- [40]. M. Górski, M. Gromiec, T. Jaroszyński, A. Jodłowski, A. Królikowski, J. Łomotkowski, B. Poskrobko, Poradnik dotyczący gospodarki ściekowej w kontekście wykonania krajowego programu oczyszczania ścieków komunalnych, Krajowy Zarząd Gospodarki Wodnej, Warszawa 2010
- [41]. Program Operacyjny Infrastruktura i Środowisko, Gospodarka wodno-ściekowa, Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, Warszawa 2010
- [42]. Internetowa Baza Europejskich Aktów Prawnych, <http://eur-lex.europa.eu> (dostępne 22.05.2017)
- [43]. Komunikat Komisji do Rady, Parlamentu Europejskiego, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów - Uwzględnianie kwestii zrównoważonego

- rozwoju w polityce UE w różnych dziedzinach, Przegląd strategii Unii Europejskiej na rzecz zrównoważonego rozwoju, Komisja Wspólnot Europejskich 400 (2009)
- [44]. J. Kwaśniewski, Z. W. Kundzewicz, K. Juda-Rezler, *Aksjologia zagrożeń*, Nauka 4 (2010) s. 19-22
- [45]. T. Józwiak, Parametryzacja stanu zoologicznego wybrzeża południowego Bałtyku w świetle idei rozwoju zrównoważonego, *Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego*, Gdańsk 2010
- [46]. J. Fabisiak, Zagrożenia ekologiczne Bałtyku związane z zanieczyszczeniami chemicznymi - węglowodory, *Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej* 174 (2008) s. 8-19
- [47]. K. Korzeniowski, Ochrona środowiska morskiego, *Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego*, Gdańsk 1998
- [48]. E. Manoli, C. Samara, The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in the wastewater treatment process: experimental calculations and model predictions, *Environmental Pollution* 51 (2008) s. 477-485
- [49]. T.T. Pham, S. Prolux, PCBs and PAHs in the Montreal urban community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St. Lawrence river, *Water Research* 31 (1997) s. 1887-1896
- [50]. T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 214 (2011) s. 442-448
- [51]. Y. Luo, W. Guo, H. Hao, L. Duc, F. Ibney, J. Zhang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of the Total Environment* (2014) s. 41-619, 473-474
- [52]. J. Namieśnik, W. Chrzanowski, P. Szpinek, Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym, *Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego*, Gdańsk 2003, rozdział 32
- [53]. Ch. Blaise, Microbiotesting: An Expanding Field in Aquatic Toxicology, *Ecotoxicology Environmental Safety* 40 (1998) s. 115-119
- [54]. U. Kotowska, J. Kapelewska, J. Sturgulewska, Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS, *Environmental Science and Pollution Research* 1 (2014) s. 73-660
- [55]. M. J. Gómez, M. M. Gómez-Ramos, A. Agüera, M. Mezcua, S. Herrera, A. R. Fernández – Alba, A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters, *Journal of Chromatography. A* 18 (2009) s. 82-4071
- [56]. M. E. Dasenaki, N. S. Thomaidis, Multianalyte method for the determination of pharmaceuticals in wastewater samples using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 15 (2015) s. 45-4229
- [57]. R. Gibson, E. Becerril-Bravo, V. Silva-Castro, B. Jiménez, Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography. A* 1-3 (2007) s. 9-31
- [58]. S. S. Verenitch, C. J. Lowe, A. Mazumder, Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography. A* 1-2 (2006) s. 193-203
- [59]. S. U. Gerbersdorf, C. Cimatoribus, H. Class, K. H. Engesser, S. Helbich, H. Hollert, C. Lange, M. Kranert, J. Metzger, W. Nowak, T. B. Seiler, K. Steger, H. Steinmetz, S. Wieprecht,

- Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats - Research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management, *Environment International* 79 (2015) s. 85-105
- [60]. R. Loos, G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi, B. M. Gawlik, Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water, *Water Research* 44 (2010) s. 4115–4126
- [61]. M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International* 2 (2009) s. 17-402
- [62]. O. K. Darlymple, D. H. Yeh, M. A. Trotz, Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82 (2007) s. 34-121
- [63]. N. Norihide, T. Toshikatsu, S. Hiroyuki, K. Kentaro, T. Hideshige, Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment, *Water Research* 40 (2006) s. 1-20
- [64]. S.K. Behera, H.W. Kim, J.E. Oh, H.S. Park, Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Science of Total Environment* 409 (2011) s. 4351–4360
- [65]. P. Guerra, M. Kim, A. Shah, M. Alaei, S.A. Smyth, Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes, *Science of Total Environment* 473-474 (2014) s. 235–243
- [66]. T.S. Oliveira, M. Murphy, N. Mendola, V. Wong, D. Carlson, L. Waring, Characterization of Pharmaceuticals and Personal Care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. *Science of Total Environment* 518-519 (2015) s459–478
- [67]. A. Pal, K.Y.H. Gin, A.Y.C. Lin, M. Reinhard, Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: Review of recent occurrences, sources, fate and effects, *Science of Total Environment* 408 (2010) s.6062–6069
- [68]. M.J. Gómez, M.J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A.R. Fernández-Alba, A. Agüera, Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere* 66 (2007) s.993–1002
- [69]. M. Gros, M. Petrović, D. Barceló, Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters, *Talanta* 70 (2006) s. 678–690
- [70]. S.D. Kim, J. Cho, I.S. Kim, B.J. Vanderford, S.A. Snyder, Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Research* 41 (2007) s. 1013–1021
- [71]. B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research* 72 (2014) s.3-27
- [72]. B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, A. J. Guwy, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Research* 43 (2009) s. 363–380
- [73]. M.E. Dasenaki, N.S. Thomaidis, Multianalyte method for the determination of pharmaceuticals in wastewater samples using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407 (2015) s. 4229–4245

- [74]. K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquatic Toxicology* 76 (2006) s. 122–159
- [75]. R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, et al., Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research* 44 (2010) s. 578–588
- [76]. N. Le-Minh, S.J. Khan, J.E. Drewes, R.M. Stuetz, Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research* 44 (2010) s. 4295–4323
- [77]. G. Knopp, C. Prasse, T. Ternes, P. Cornel, Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters, *Water Research* 100 (2016) s. 580–592
- [78]. M. Gavrilescu, K. Demnerova, J. Aamand, S. Agathos, F. Fava, Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology* 32 (2015) s. 147-156
- [79]. M. Papageorgiou, C. Kosma, D. Lambropoulou, Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of Total Environment* 543 (2016) s. 547–569
- [80]. R. Andreatti, R. Marotta, N. Paxéus, Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, 50 (2003) s. 1319–1330.
- [81]. N. Vieno, M. Sillanpää, Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant — A review, *Environment International* 69 (2014) s. 28-29
- [82]. E. N. Evgenidou, I. K. Konstantinou, D. A. Lambropoulou, Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review, *Science of the Total Environment* 505 (2015) s. 905–926
- [83]. J.T. Yu, E.J. Bouwer, M. Coelhan, Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent, *Agricultural Water Management* 86 (2006) s. 72–80
- [84]. D. Bendz, N.A Paxéus, T.R Ginn, F.J. Loge, Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122 (2005) s. 195–204
- [85]. U. Kotowska, J. Kapelewska, J. Sturgulewska, Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification-microextraction followed by GC-MS, *Environmental Science and Pollution Research* 21 (2014) s. 660–673
- [86]. C.I. Kosma, D. A. Lambropoulou, T. A. Albanis, Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) s. 804–817
- [87]. D. Marchese, D. Perret, A. Gentili, R. PF. Curini, Determination of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Surface Water and Wastewater by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *Chromatographia* 58 (2003) s. 263–269
- [88]. A. Lajeunesse, C. Gagnon, Determination of acidic pharmaceutical products and carbamazepine in roughly primary-treated wastewater by solid-phase extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 87 (2007) s. 565–578
- [89]. M.J.Gómez, M.M.Gómez-Ramos, A.Agüera, M.Mezcua, S.Herrera, A.R.Fernández-Alba, A new gas chromatography/mass spectrometry method for the simultaneous analysis of target and non-target organic contaminants in waters, *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) s. 4071-4082

- [90]. N. Vieno, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland, *Water Research* 41 (2007) s. 1001–1012
- [91]. Z. Różańska, Ekologia środowiska morskiego, *Wydawnictwo ART*, Olsztyn 1999
- [92]. H. W. Ryu, H. S. Moon, E. Y. Lee, K. S. Cho, H. Choi, Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET, *Journal of Environmental Quality* 23 (2003) s. 751-759
- [93]. A. Ociepa-Kubicka, E. Ociepa, Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 15 (2012) s. 169-180
- [94]. HELCOM 2000, Baltic Environment Proceedings 1000, Baltic Marine Environment Protection Commission, 2000
- [95]. HELCOM 2007c, Baltic Sea Action Plan – Helcom, Baltic Marine Environment Protection Commission, Ministerial Meeting, Kraków, Poland 2007
- [96]. T. Wenzl, R. Simon, J. Kleiner, E. Anklam, Analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in food and the environment needed for new food legislation in the European Union, *Trends in Analytical Chemistry* 7 (2006) s.716-725
- [97]. I. Greń, U. Guzik, D. Wojcieszńska, S. Łabużek, Molekularne podstawy rozkładu ksenobiotycznych związków aromatycznych, *Biotechnologia* 2 (2008) s. 58-67
- [98]. F. Yang, Q. Zhang, H. Guo, S. Zhang, Evaluation of cytotoxicity, genotoxicity and teratogenicity of marine sediments from Qingdao coastal areas using in vitro fish cell assay, comet assay and zebrafish embryo test, *Toxicology in Vitro* 24 (2010) s. 2003–2011
- [99]. A. K. Haritash, C. P. Kaushik, Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review, *Journal of Hazardous Materials* 1-3 (2009) s. 1-15
- [100]. C. P. Kaushik, A. K. Haritash, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and environmental health, *Our Earth* 3 (2006) s. 1–7
- [101]. M. Włodarczyk-Makuła, Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów, *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej*, Monografie Nr 126, Częstochowa 2007
- [102]. A. Kot-Wasik, J. Dębska, J. Namieśnik, Monitoring of organic pollutants in coastal waters of the Southern Baltic Gulf of Gdansk, *Marine Pollution Bulletin* 49 (2004) s. 76-264
- [103]. G. Kamińska, E. Kudlek, M. Dudziak, J. Bohdziewicz, Usuwanie WWA i ich zachowanie w trakcie mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków, *Proceedings Of Ecopole 2* (2016) s. 653-660
- [104]. G. K. Vasilyeva, E. R. Strijakova, Bioremediation of soils and sediments contaminated by polychlorinated biohenyls, *Microbiology* 76 (2007) s. 639–653
- [105]. M. D. Erickson, R. G. Kaley, Applications of polychlorinated biphenyls, *Environmental Science Pollution Research* 18 (2012) s. 135–151
- [106]. R. C. Barrick, Flux of aliphatic and polycyclic aromatic-hydrocarbons to Central Puget Sound from Seattle (Westpoint) primary sewage effluent, *Environmental Science Technology* 10 (1982) s. 682–692
- [107]. R. P. Eganhouse, I. R. Kaplan, Extractable organic-matter in municipal wastewaters. 2, Hydrocarbons-molecular characterization, *Environmental Science Technology* 9 (1982) s. 51-541
- [108]. E. E. Shannon, F. J. Ludwig, I. Valdmanis, Polychlorinated biphenyls (PCBs) in municipal wastewater: an assessment of the problem in the Canadian lower Great Lakes, Project No. 73-3-8, Environment Canada, Environmental Protection Service Research, Program for the Abatement of Municipal Pollution within the Provisions of the Canada-Ontario Agreement on the Great Lakes Water Quality; Canada 1977

- [109]. M. J. Kennish, Pollution Impacts on Marine Biotic Communities, *CRC Press*, Boca Raton 1997, s. 56
- [110]. J. Rogowska, J. Namieśnik, L. Wolska, A. Mechlińska, Polychlorinated biphenyls (PCBs) in bottom sediments, Identification of sources *Chemosphere* 111 (2014) s. 6-151
- [111]. T. Szumilas, M. Michalska, M. Bartoszewicz, Charakterystyka bakteryjnego zanieczyszczenia ścieków komunalnych z dużej aglomeracji miejskiej i ocena stopnia redukcji tego zanieczyszczenia w procesie biologicznego oczyszczania ścieków, *Roczniki PZH* 52 (2001) s. 155-164
- [112]. Q. Wen, C. Tutuka, A. Keegan, B. Jin, Fate of pathogenic microorganisms and indicators in secondary activated sludge wastewater treatment plants, *Journal of Environmental Management* 90 (2009) s. 1442–1447
- [113]. A. Nowojewski, W. Mniszek, Analiza narażenia zawodowego pracowników na szkodliwe czynniki biologiczne w typowej miejskiej oczyszczalni ścieków, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach* 2 (2006) s. 7-34
- [114]. J. Bolałek, Ochrona środowiska morskiego-od teorii do praktyki, *Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego*, Gdańsk 2016
- [115]. P. Baumard, H. Budzinski, P. Garrigues, J. F. Narbonne, T. Burgeot, X. Michel, J. Bellocq, Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) burden of mussels (*Mytilus* sp.) in different marine environments in relation with sediment PAH contamination, and bioavailability, *Marine Environmental Research* 47 (1999) s. 415–439
- [116]. P. D. Bohem, J. E. Barak, D. L. Fiest, A.A. Elskus, A chemical investigation of the transport and fate of petroleum hydrocarbons in littoral and benthic environments: The TSESIS oil spill, *Marine Environmental Research* 6 (1982) s. 157–188
- [117]. S. Jobling, M. Nolan, C. R. Tyler, G. Brighty, J. P. Sumpter, Widespread sexual disruption in wild fish, *Environmental Science and Technology* 32 (1998) s. 2498–2506
- [118]. S. Jobling, R. Williams, A. Johnson, A. Taylor, M. Gross-Sorokin, M. Nolan, Predicted exposures to steroid estrogens in U.K. rivers correlate with widespread sexual disruption in wild fish populations, *Environmental Health Perspect* 14 (2006) s. 32–39
- [119]. C. T. Vu, C. Lin, Bioaccumulation and potential sources of heavy metal contamination in fish species in Taiwan : assessment and possible human health implications, *Environmental Science and Pollution Research Int.* (2017)
- [120]. W. Ratajczyk, M. Cieszynska, K. Szychowska, L. Wolska, Microtox® Bioassay Application as a Measure of Sewage Treatment Plant Effectiveness, *Ochrona Środowiska* 36 (2014) s. 51–55
- [121]. S. Parvez, C. Venkataraman, S. Mukherji, Toxicity assessment of organic contaminants: Evaluation of mixture effects in model industrial mixtures using 2n full factorial design, *Chemosphere* 73 (2008) s. 1049–1055
- [122]. T. Bednar, A. Starzecka, G. Mazurkiewicz-Boroń, Procesy mikrobiologiczne towarzyszące glonowym i sinicowym zakwitom wody, *Właściwości Botaniczne* 46(2002) s. 45-55
- [123]. L. Wolska, Wynik analizy a jakość informacji środowiskowej. Opracowanie monograficzne z uwzględnieniem prac własnych, Monografia 608, *Politechnika Gdańska*, Gdańsk 2008
- [124]. L. Wolska, Miniaturised analytical procedure of determining polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bottom sediments, *Journal of Chromatography A* 1-2 (2002) s.173-180
- [125]. M. Pogorzelec, K. Piekarska, Wykorzystanie bakterii bioluminescencyjnych do wykrywania substancji toksycznych i mutagennych w środowisku, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*, Wrocław 2013, Tom 3
- [126]. A. Majewski, T. Bogacka, Zatoka Gdańska, *Wydawnictwa Geologiczne*, Warszawa 1990

- [127]. M. Pastuszek, Description of the Baltic Sea catchment area - focus on the Polish subcatchment, *Morski Instytut Rybacki* 2012, Rozdział 1
- [128]. K. Łomniewski, W. Mańkowski, J. Zalewski, *Morze Bałtyckie, Polskie Wydawnictwo Naukowe*, Warszawa 1975
- [129]. L. Kruk-Dowgiałło, P. Ciszewski, *Zatoka Gdańska. Stan środowiska 1992 r.*, *Wydawnictwo Instytutu Ochrony Środowiska*, Warszawa 1995
- [130]. K. E. Skóra, *Ekologia rejonów lądowych, przybrzeżnych i morskich Bałtyku - ochrona i kształtowanie*, Materiały konferencyjne, Sopot 1992
- [131]. <http://www.otwartaoczyszczalnia.pl/> (dostępne 04.01.2017)
- [132]. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska, *Raport o stanie środowiska w województwie pomorskim*, WIOŚ 2011
- [133]. <http://www.giwk.pl/infrastruktura/oczyszczalnia.html> (dostępne 07.12.2016)
- [134]. folder informacyjny PEWIK, 2009
- [135]. Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego miasta Jastarni, Uchwała Nr XXXI/193/2005 Rady Miasta Jastarnia z dnia 28 października 2005 r
- [136]. E. Wiekora, *Oczyszczalnia ścieków w Helu – Skrypt*, ELJOT Sp.C. 2015
- [137]. J. A. Baeza, D. Gabriel, F. J. Lafuente, Effect of internal recycle on the nitrogen removal efficiency of an anaerobic/anoxic/oxic (A2/O) wastewater treatment plant (WWTP), *Process Biochemistry* 39 (2004) s. 1615–1624
- [138]. P. Jikiel, B. Stanisławczyk, Roczne odpływy maksymalne i minimalne w dorzeczach Odry i Wisły w przekroju wieloletnim, *Czasopismo Geograficzne* 3 (2012) s.133–143
- [139]. L. Fan, M. T. Brett, W. Jiang, B. Li, Dissolved organic nitrogen recalcitrance and bioavailable nitrogen quantification for effluents from advanced nitrogen removal wastewater treatment facilities, *Environmental Pollution* 229 (2017) s. 255-263
- [140]. K. Pye, S. J. Blott, Particle size analysis of sediments, soils and related particulate materials for forensic purposes using laser granulometry, *Forensic Science International* 1 (2004) s. 19–27
- [141]. C. F. Carolin, P. S. Kumar, A. Saravanan, G. J. Joshiba, M. Naushad, Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment : A review, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5 (2017) s. 2782-2799
- [142]. F. R. Peligro, I. Pavlovic, R. Rojas, C. Barriga, Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides, *Chemical Engineering Journal* 306 (2016) s. 1035–1040;
- [143]. N. P. Raval, P. U. Shah, N. K. Shah, Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: a review, *Journal of Environmental Management* 179 (2016) s. 1–20
- [144]. Z. Romanowska-Duda, *Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego*, Centrum Badań i Innowacji Pro-Akademia, Baza Wiedzy 2015
- [145]. P. C. Madu, G. D. Akpaiyo, I. Ikoku, Biosorption of Cr³⁺ Pb²⁺, and Cd²⁺ ions from aqueous solution using modified and unmodified millet chaff, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 3 (2011) s. 467–477
- [146]. P. Szefer, G. P. Glasby, J. Geldon, R. M. Renner, E. Bjorn, J. Snell, W. Frech, J. Warzocha, Heavy-metal pollution of sediments from the Polish exclusive economic zone, southern Baltic Sea, *Environmental Geology* 57 (2009) s. 847–862
- [147]. E. Hendożko, P. Szefer, J. Warzocha, Heavy metals in *Macoma balthica* and extractable metals in sediments from the southern Baltic Sea. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 (2010) s. 152-163

- [148]. J. Bełdowski, J. Pempkowiak, Mercury transformations in marine coastal sediments as derived from mercury concentration and speciation changes along source / sink transport pathway (Southern Baltic), *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 72 (2007) s. 370-378
- [149]. G. Muller, P. Konig, D. Schmidt, K. Thurow, A. Kramer, Risk assessment of a former military base contaminated with organoarsenic-based warfare agents: uptake of arsenic by terrestrial plants, *The Science of the Total Environment* 226 (1999) s. 237-245
- [150]. D. B. Stengel, M. J. Dring, Copper and iron concentrations in *Ascophyllum nodosum* (Fucales, Phaeophyta) from different sites in Ireland and after culture experiments in relation to thallus age and epiphytism, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 246 (2000) s. 145-161
- [151]. M. Ollson, A. Bignert, J. I. Eckh ell, P. Jonsson, Comparison of Temporal Trends (1940s-1990s) of DDT and PCB in Baltic Sediment and Biota in Relation to Eutrophication, *AMBIO A Journal of the Human Environment* 29 (2000) s.4-5
- [152]. HELCOM 1993, Second Baltic Sea Pollution Load Compilation. Helsinki, Helsinki Commission - Baltic Marine Environment Protection Commission, 1993, s. 161;
- [153]. HELCOM 2004, The fourth Baltic Sea Pollution Load Compilation. Helsinki, Helsinki Commission - Baltic Marine Environment Protection Commission, 2004 s. 189
- [154]. A. A. L. S. Duarte, S. J. A. Cardoso, A. J. Alçada, Emerging and innovative techniques for arsenic removal applied to a small water supply system, *Sustainability* 4 (2009) s. 1288-1304
- [155]. S. Song, M. Gallegos-Garcia, M Fanun (red.), The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection, Arsenic removal from water by the coagulation process, *Elsevier* (2014) s. 261-277
- [156]. P. V. Nidheesh, T. S. A. Singh, Arsenic removal by electrocoagulation process : Recent trends and removal mechanism, *Chemosphere* 181 (2017) s. 418–432
- [157]. P. Miretzky, A.F. Cirelli, Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: a review, *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) s. 1–19
- [158]. J. Hu, C. Chen, X. Zhu, X. Wang, Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) s. 1542–1550
- [159]. D. J. Ennigrou, M. Ben Sik Ali, M. Dhahbi, Copper and Zinc removal from aqueous solutions by polyacrylic acid assisted-ultra filtration, *Desalination* 343 (2014) s. 82–87
- [160]. V. Purcar, A. L. Radu, R. Ianchis, A. Elvira, A. Sarbu, D. Ion-Ebrasu, A. R. Miron, C. Modrogan, A. I. Ciobotaru, Removal of zinc ions from model wastewater system using bicopolymer membranes with fumed silica, *Journal of Water Process Engineering* 8 (2015) s. 1–10
- [161]. S. Demim, N. Drouiche, A. Aouabed, T. Benayad, O. Dendene-Badache, S. Semsari, Nickel and Cadmium: Assessment of the physiological effects and heavy metal removal using a response surface approach by L. gibba, *Ecological Engineering* 61 (2013) s. 426–435
- [162]. M. Filipi, Mechanisms of cadmium induced genomic instability, *Mutation Research* 733 (2012) s. 69-77
- [163]. D. Mehta, S. Mazumdar, S.K. Singh, Magnetic adsorbents for the treatment of water/wastewater - a review, *Journal of Water Process Engineering* 7 (2015) s. 244–265
- [164]. J. Gao, F. Liu, P. Ling, J. Lei, L. Li, C. Li, A. Li, High efficient removal of Cu(II) by a chelating resin from strong acidic solutions: complex formation and DFT certification, *Chemical Engineering Journal* 222 (2013) s. 240–247

- [165]. M. R. Awual, T. Yaita, S. A. El-Safty, H. Shiwaku, S. Suzuki, Y. Okamoto, Copper(II) ions capturing from water using ligand modified a new type mesoporous adsorbent, *Chemical Engineering Journal* 221 (2013) s. 322-330,
- [166]. W. W. Tang, G. M. Zeng, J. L. Gong, J. Liang, P. Xu, C. Zhang, B. Bin Huang, Impact of humic /fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: a review, *Science of the Total Environment* 468–469 (2014) s. 1014-1027
- [167]. F. H. Nielsen, D. A. Ollerich, Proceedings: Nickel: a new essential trace element, *Federation Proceedings* 33 (1974) s. 1767-1772
- [168]. S. Yang, J. Li, D. Shao, J. Hu, X. Wang, Adsorption of Ni(II) on oxidized multi-walled carbon nanotubes: effect of contact time, pH, foreign ions and PAA, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) s. 109-116
- [169]. J. Acharya, J. N. Sahu, C. R. Mohanty, B. C. Meikap, Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal* 149 (2009) s. 249-262
- [170]. X. Qu, P. J. J. Alvarez, Q. Li, Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, *Water Research* 47 (2013) s. 3931–3946
- [171]. P. Miretzky, A.F. Cirelli, Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: a review, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) s. 10-23
- [172]. H. Parham, B. Zargar, R. Shiralipour, Fast and efficient removal of mercury from water samples using magnetic iron oxide nanoparticles modified with 2-mercaptobenzothiazole, *Journal of Hazardous Materials* 205–206 (2012) s. 94-100
- [173]. M. Rabiet, F. Brissaud, J. L. Seidel, S. Pistre, F. Elbaz-Poulichet, Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75 (2009) s. 1057-1064
- [174]. P. Möller, T. Paces, P. Dulski, G. Morteani, Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic., *Environmental Science Technology* 36 (2002) s. 2387-2394
- [175]. T. H. Darrah, J. J. Prutsman-Pfeiffer, R. J. Poreda, E. Campbell, P. V. Hauschka, E. Robyn, R. E. Hannigan, Incorporation of excess gadolinium into human bone from medical contrast agents. *Metallomics* 1 (2009) s. 479-488
- [176]. J. Künnemeyer, L. Terborg, B. Meermann, Ch. Brauckmann, I. Möller, A. Scheffer, U. Karst. Speciation Analysis of Gadolinium Chelates in Hospital Effluents and Wastewater Treatment Plant Sewage by a Novel HILIC/ICP-MS Method, *Environmental Science and Technology* 8 (2009) s. 2884-2890
- [177]. V. Hatje, K. W. Bruland, A. R. Flegal, Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year, *Environmental Science and Technology* 50 (2016) s. 4159-4168
- [178]. M G. Lawrence, 2010. Detection of anthropogenic gadolinium in the Brisbane River plume in Moreton Bay, Queensland, Australia, *Marine Pollution Bulletin* 60 (2010) s. 1113-1116
- [179]. Y. Nozaki, D. Lerche, D. S. Alibo, D.S., M. Tsutsumi, Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (2000) s. 3975-3982
- [180]. A. N. Antonina, N. A. M. Shazili, B. Y. Kamaruzzaman, M. C. Ong, Y. Rosnan, F. N. Sharifah, Geochemistry of the rare earth elements (REE) distribution in terengganu coastal waters: A study case from Redang Island marine sediment, *Open Journal of Marine Science* 3 (2013) s. 154-159

- [181]. W. Zhu, M. Kennedy, E. W. B. de Leer, H. Zhou, G. J. F. R. Alaerts, Distribution and modelling of rare earth elements in Chinese river sediments, *Science of the Total Environment* 204 (1997) s. 233-234
- [182]. R. Di Leonardo, A. Bellanca, R. Neri, G. Tranchida, S. Mazzola, Distribution of REEs in box-core sediments offshore an industrial area in SE Sicily, Ionian Sea: evidence of anomalous sedimentary inputs, *Chemosphere* 77, (2009) s. 778–784
- [183]. C. Martino, R. Bonaventura, M. Byrne, M. Roccheri, V. Matranga, Effects of exposure to gadolinium on the development of geographically and phylogenetically distant sea urchins species, *Marine Environmental Research* 128 (2017) s. 98-106
- [184]. G. Purcaro, S. Moret, L. S. Conte, Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons : Occurrence, legislation and innovative determination in foods, *Talanta* 105 (2013) s. 292–305
- [185]. M. Qiao, C. Wang, S. Huang, D. Wang, Z. Wang, Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China, *Environment International* 32 (2006) s. 28–33
- [186]. HELCOM 2013, Core Indicator Report, Polyaromatic hydrocarbons (PAH) and their metabolites, *Baltic Marine Environment Protection Commission*, 2103
- [187]. A. K. Haritash, C.P. Kaushik, Seasonal and spatial occurrence and distribution of respirable particulate-bound atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Hisar City (India) and their potential health-risks, *Asian Journal of Water, Environment and Pollution* 8 (2011) s. 73–80
- [188]. J. N. Edokpayi, J. O. Odiyo, O. E. Popoola, T. A. Msagati, Determination and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Rivers , Sediments and Wastewater Effluents in Vhembe District, South Africa, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 4 (2016) s. 1-12
- [189]. Y B. Man, K. L. Chow, Z. Cheng, W. Y. Mo, Y. H. Chan, J. Chung, Profiles and removal efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons by two different types of sewage treatment plants in Hong Kong, *Journal of Environmental Sciences* 53 (2016) s. 196–206
- [190]. K. Pazdro, Persistent Organic Pollutants in Sediments from the Gulf of Gdańsk, *Rocznik Ochrona Środowiska* 6 (2004) s. 63-76
- [191]. L. Lubecki, G. Kowalewska, Distribution and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in recent sediments from the Gulf of Gdańsk (SE Baltic) *, *Oceanologia* 54 (2010) s. 42-46
- [192]. G. Zhigang, T. Lin, G. Zhang, High-Resolution Depositional Records of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Central Continental Shelf Mud of the East China Sea, *Environmental Science and Technology* 40 (2006) s. 5304-5311
- [193]. A. R. Mostafa, T. L. Wade, S. T. Sweet, A. K. A. Al-alimi, A. O. Barakat, Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen, *Journal of Marine Systems* 78 (2009) s. 1-8
- [194]. J. Xu, Y. Yu, P. Wang, W. Guo, S. Dai, H. Sun, Polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments from Yellow River, China, *Chemosphere* 67 (2007) s. 1408-1414
- [195]. H. Budzinski, I. Jones, J. Bellocq, C. Picard, P. Garrigues, Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary, *Marine Chemistry* 58 (1997) s.85–97.
- [196]. M. Bixian, F. Jiamo, Z. Gan, L. Zheng, M. Yushun, S. Guoying, Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from the Pearl river and estuary, China: spatial and temporal distribution and sources, *Applied Geochemistry* 16 (2001) s. 1429-1445

- [197]. M. Rodziewicz, A. Kaczmarczyk, E. Niemirydz, Polychlorinated biphenyls in the sediments of the Odra River and its tributaries, *Polish Journal of Environmental Studies* 13 (2004) s. 203-208
- [198]. I. Bojakowska, T. Gliwicz, 2005. Chloroorganiczne pestycydy i polichlorowane bifenyle w osadach rzek Polski, *Przegląd Geologiczny* 53 (2005) s. 649-655
- [199]. R. Gioia, S. Eckhardt, K. Breivik, F. M. Jaward, A. Prieto, L. Nizzetto, K. C. Jones, Evidence for major emissions of PCBs in the West African Region, *Environmental Science and Technology* 45 (2011) s. 1349-1355
- [200]. S. L. Schantz, J. J. Widholm, D. C. Rice, Effects of PCB Exposure on Neuropsychological Function in Children, *Children's Health Review* 3 (2003) p. 357-376
- [201]. L. Melymuk, S. A. Csiszar, M. Robson, Estimation of PCB Stocks, Emissions, and Urban Fate: Will our Policies Reduce Concentrations and Exposure ?, *Environmental Science and Technology* 8 (2010) s. 2777-2783
- [202]. I. Grabowska, Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Poland: Occurrence, Determination and Degradation, *Polish Journal of Environmental Studies* 19 (2010) p. 7-13
- [203]. A. Balasubramani, N. L. Howell, H. S. Rifai, Polychlorinated biphenyls (PCBs) in industrial and municipal effluents : Concentrations , congener profiles , and partitioning onto particulates and organic carbon, *Science of the Total Environment* 13 (2014) p. 473-474
- [204]. B. Żukowska, J. Pacyna, J. Namieśnik, Modelling of migration of organic xenobiotics, *Ecological Chemistry and Engineering* 14 (2007) s. 199-216
- [205]. B. Kolwzan, W. Kolwzan, A.M. Dziubek, G. Pasternak, Statistical approach to assessing groundwater pollution from gasworks, *Environment Protection Engineering* 37 (2011) s. 119-126
- [206]. COHIBA WP 3 Participants: Whole Effluent Assessment (WEA), Finnish Environment Institute SYKE, Helsinki 2010
- [207]. EPA/833B-99/002, Toxicity Reduction Evaluation Guidance for Municipal Wastewater Treatment Plants, U.S. EPA, Office of Wastewater Management, Washington 1999;
- [208]. EPA/821B-00/004, Method Guidance and Recommendations for Whole Effluent Toxicity (WET) Testing (40 CFR Part 136)., U.S. EPA, Office of Water, Washington 2000
- [209]. Directives for the Management of Dredged Material from Waters within the Jurisdiction of the German Federal Waterways and Shipping Administration. HABAB-WSV 2000, HABAK-WSV 1999
- [210]. G. Persoone, B. Marsalek, I. Blinova, A. Törökne, D. Zarina, L. Manusadzianas, G. Nałecz-Jawecki, L. Tofan, N. Stepanova, L. Tothova, B. Kolar, A practical and user-friendly toxicity classification system with microbiotests for natural waters and wastewaters, *Environmental Toxicology* 18 (2003) s. 395-402
- [211]. M. Królska, A. Latała, M. Michalska, J. Nowacki, Z. Sobol, Escherichia coli survival in the water from the Gulf of Gdansk under laboratory conditions, *Oceanological Studies* 4 (1997) 133-143
- [212]. C. Skanavis, W.A. Yanko, Clostridium perfringens as a potential indicator for the presence of sewage solids in marine sediments, *Marine Pollution Bulletin* 42 (2001) s. 31-35
- [213]. J. T. Lisle, J. J. Smith, D. D. Edwards, G. A. McFeters, Occurrence of microbial indicators and Clostridium perfringens in wastewater, water column samples, sediments, drinking water, and Weddell seal feces collected at McMurdo Station, Antarctica, *Applied and Environmental Microbiology* 70 (2004) s. 7269-7276
- [214]. D. Byamukama, R. L. Mach, F. Kansiime, M. Manafi, A. H. Farnleitner, Discrimination efficacy of fecal pollution detection in different aquatic habitats of a high-altitude tropical

- country, using presumptive coliforms, *Escherichia coli*, and *Clostridium perfringens* spores, *Applied and Environmental Microbiology* 71 (2005) s. 65-71
- [215]. P. Cox, M. Griffith, M. Angles, D. Deere, C. Ferguson, Concentrations of pathogens and indicators in animal feces in the Sydney watershed, *Applied and Environmental Microbiology* 71 (2005) s.5929-5934
- [216]. A. H. Farnleitner, G. Ryzinska-Paier, G. H. Reischer, M. M. Burtscher, S. Knetsch, A. K. T. Kirschner, T. Dirnböck, G. Kuschnig, R. L. Mach, R. Sommer, *Escherichia coli* and enterococci are sensitive and reliable indicators for human, livestock and wildlife faecal pollution in alpine mountainous water resources, *Journal of Applied Microbiology* 109 (2010) s. 1599-1608
- [217]. J. Vierheilig, C. Frick, R. E. Mayer, A. K. T. Kirschner, G. H. Reischer, J. Derx, R. L. Mach, R. Sommer, A. H. Farnleitner, *Clostridium perfringens* is not suitable for the indication of fecal pollution from ruminant wildlife but is associated with excreta from nonherbivorous animals and human sewage, *Applied and Environmental Microbiology* 79 (16) (2013) s. 5089-5092
- [218]. R. T. Hill, W. L. Straube, A. C. Palmisano, S. L. Gibson, R. R. Colwell, Distribution of sewage indicated by *Clostridium perfringens* at a deep-water disposal site after cessation of sewage disposal, *Applied and Environmental Microbiology* 62 (1996) s. 1741-1746
- [219]. J. R. Matches, J. Liston, Donald Curran, *Clostridium perfringens* in the Environment, *Applied and Environmental Microbiology* 28 (1974) s. 655-660
- [220]. D. D. Edwards, G. A. McFeters, M. Indira, Venkatesan. Distribution of *Clostridium perfringens* and Fecal Sterols in a Benthic Coastal Marine Environment Influenced by the Sewage Outfall from McMurdo Station, Antarctica, *Applied and Environmental Microbiology* 64 (1998) s. 2596-2600
- [221]. S. Stampi, D. D. Luca, F. Zanetti, 2001, Evaluation of the efficiency of paracetic acid in disinfection of sewage effluents, *Journal of Applied Microbiology* 91 (2001) s. 833-888
- [222]. J. Koivunen, H. Heinonen-Tanski, Paracetic acid (PAA) disinfection of primary, secondary and tertiary municipal wastewater, *Water Research* 39 (2005) s. 4445-4453
- [223]. K. Olańczuk-Neyman., H. Stosik-Fleszar, S. Mikołajski, Evaluation of indicator bacteria removal in wastewater treatment processes, *Polish Journal of Environmental Studies* 10 (2001) s. 457-461
- [224]. K. Olańczuk-Neyman, Geneja M., B. Quant, M. Dembińska, K. Kruczalak, E. Kulbat, E. Haustein, S. Mikołajski, M. Gielert, Elimination of the chemical and microbiological pollutants in the modernized wastewater treatment plant "Wschód" in Gdańsk, *Environmental Engineering Studies* (2003) s. 235-258
- [225]. A. Zabłotni, A. Jaworski, Źródła antybiotyków w środowiskach naturalnych i ich rola biologiczna, *Postepy Higieny i Medycyny Doświadczalnej* 68 (2014) s. 1040-1049
- [226]. K. Kümmerer, Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I, *Chemosphere* 75 (2009) s. 417-434
- [227]. Z. J. Mudryk, Occurrence and distribution antibiotic resistance of heterotrophic bacteria isolated from a marine beach, *Marine Pollution Bulletin* 2005; 50: 80-86
- [228]. M. Bartoszewicz, M. Michalska, M. Cieszyńska, Antybiotykooporność bakterii heterotroficznych jako skutek zanieczyszczenia środowiska, *Medycyna Środowiskowa* 17 (2014) s. 38-46
- [229]. Z. J. Mudryk, Occurance and distribution antibiotic resistance of heterotrophic bacteria isolated from a marine beach, *Marine Pollution Bulletin* 50 (2005) 80-86
- [230]. B. Quant, R. Bray, K. Olańczuk-Neyman, K. Jankowska, E. Kulbat, A. Łuczkiwicz, A. Sokołowska, S. Fudala, Badania nad dezynfekcją ścieków oczyszczonych odprowadzanych do

- wód powierzchniowych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk*, Gdańsk 2009, s. 19-29
- [231]. M. Arvanitidou, K. Kanellou, V. Katsouyannopoulos, A. Tsakris, Occurrence and densities of fungi from northern Greek coastal bathing waters and their relation with faecal pollution indicators, *Water Research* 36 (2002) s. 5127–5131
- [232]. S. Niewolak, E. Korzeniewska, A. Gotkowska-Płachta, Grzyby nitkowate i drożdżoidalne w wodzie i osadach dennych czarnej Hańczy jako bioindykatory zanieczyszczeń antropogenicznych, *Water-Environment-Rural Areas* 27 (2009) s. 107-122].
- [233]. H.-P. Grossart, K. Rojas-Jimenez, Aquatic fungi: targeting the forgotten in microbial ecology, *Current Opinion in Microbiology* 31 (2016) s. 140-145
- [234]. W.B. Cooke, On the isolation of fungi from environmental samples, *Environmental Technology Letters* 8 (1987) s. 1-12
- [235]. Z. Filipkowska, A. Gotkowska-Płachta, E. Korzeniewska, Grzyby pleśniowe i grzyby drożdżoidalne w powietrzu atmosferycznym na terenie i w otoczeniu oczyszczalni ścieków z systemem stawów napowietrzanych i stabilizacyjnych, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 22 (2008) s. 69-82
- [236]. M. Dynowska, przyczynek do znajomości grzybów drożdżoidalnych jezior Olsztyna, *Acta Mycologica* 28(1993) s. 61–68
- [237]. M. A. Arvanitidou, K. Kanellou, D. G. Vagiona, Diversity of Salmonella spp . and fungi in northern Greek rivers and their correlation to fecal pollution indicators, *Environmental Research* 99 (2005) s. 278-284
- [238]. M. Dynowska, Yeast-like fungi processing bio-indicator properties isolated from the Łyna, *Acta Mycologica* 32 (1997) s. 279-286
- [239]. A. N. Hagler, L. C. Mendonc, Yeasts from marine and estuarine waters with different levels of pollution in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Applied and Environmental Microbiology* 41 (198) s. 173-178
- [240]. S. Niewolak, R. Brzozowska, K. Czechowska, Z. Filipkowska, E. Korzeniewska, Sezonowe zmiany liczebności promieniowców i grzybów (nitkowatych i drożdżoidalnych) w wodzie, glebie i roślinności śródleśnych mokradeł w okolicy Olsztyna, *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie* 7 (2007) s. 271-291
- [241]. S. Ekendahl, A. H. O'Neill, E. Thomsson, K. Pedersen, Characterisation of yeasts isolated from deep igneous rock aquifers of the Fennoscadian Shield, *Microbiological Ecology* 46 (2013) s. 416–428
- [242]. D. Libkind, S. Brizzio, M. V. Broock, Rhodotorula mucilaginosa, a carotenoid producing yeast strain from a Patagonian high-altitude Lake, *Folia Microbiologica* 49 (2004) s.19-25
- [243]. K. Pavlova, D. Grigorova, T. Hristozova, A. Angelov, Yeast strains from Livingston Island, Antarctica, *Folia Microbiologica*, 46 (2001) s. 397-401
- [244]. L. Butinar, S. Santos, I. Spencer-Martins, A. Oren, N. Gunde-Cimerman, Yeast diversity in hypersaline habitats, *FEMS Microbiology Letters*, 244 (2005) s. 229-234
- [245]. S. Alvarez-Perez, A. Mateos, L. Dominguez, E. Martinez-Nevado, J. L. Blanco, M. E. Garcia, Isolation of Rhodotorula mucilaginosa from skin lesions in a Southern sea lion(Otaria flavescens): a case report, *Veterinarni Medicine* 55 (2010) s. 297-301
- [246]. T. E. Kiehn, E. Gorey, A. E. Brown, F. F. Edwards, D. Armstrong,. Sepsis due to Rhodotorula related to use of indwelling central venous catheters, *Clinical Infectious Diseases* 14 (1992) s. 841-846
- [247]. M. E. Hagan, S. A. Klotz, W. Bartholomew, L. Potter, and M. Nelson, A pseudoepidemic of Rhodotorula rubra: a marker for microbial contamination of the bronchoscope, *Infection Control and Hospital Epidemiology* 16(1995) s. 727-728

- [248]. M. A. Pfaller, D. J. Diekema, Rare and emerging opportunistic fungal pathogens: concern for resistance beyond *Candida albicans* and *Aspergillus fumigatus*, *Journal of Clinical Microbiology* 42 (2004) s. 4419-4431
- [249]. F. Wirth, L. Z. Goldani, Epidemiology of *Rhodotorula*: an emerging pathogen, *Interdisciplinary Perspectives on Infectious Diseases*, 2012 (2012) s. 1-7
- [250]. K. Sterflinger, Fungi as geologic agents, *Geomicrobiology Journal* 17 (2000) s. 97-124
- [251]. C. Jia, X. Li, G. Allinson, Composition and morphology characterization of exopolymeric substances produced by the PAH-degrading fungus of *Mucor mucedo*, *Environmental Science Pollution Research* 23 (2016) s.8421-8430
- [252]. D. Lucas, D. Barceló, S. Rodriguez-Mozaz, Removal of pharmaceuticals from wastewater by fungal treatment and reduction of hazard quotients, *Science of the Total Environment* 571 (2016) s. 909-915
- [253]. A. Boxall, M. Rudd, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?, *Environmental Health Perspectives* 120 (2012) s. 1221-1229
- [254]. J.-L. Liu, M.-H. Wong, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China, *Environment International* 59 (2013) s. 208-224
- [255]. S. D. Melvin, Short-term exposure to municipal wastewater influences energy, growth, and swimming performance in juvenile Empire Gudgeons (*Hypseleotris compressa*), *Aquatic Toxicology* 170 (2016) s. 271-278
- [256]. P. Guerra, M. Kim, A. Shah, M. Alae, S. A. Smyth, Occurrence and fate of antibiotic, analgesic/anti-inflammatory, and antifungal compounds in five wastewater treatment processes, *Science of the Total Environment* 473-474 (2014) s. 235-243
- [257]. F. Potami, S. Castiglioni, E. Zuccato, A. Fanelli, D. Vigetti, C. Rossetti, D. Calamari, Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells, *Environmental Science Technology* 30 (2006) p. 2442-2447
- [258]. A. Zenker, M. Rita, F. Prestinaci, P. Bottoni, M. Carere, Bioaccumulation and biomagnification potential of pharmaceuticals with a focus to the aquatic environment, *Journal of Environmental Management* 133 (2014) s. 378-387
- [259]. R. Gibson, E. Becerril-Bravo, V. Silva-Castro, B. Jiménez, Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1169 (2007) s. 31–39
- [260]. T. Ternes, R. Hirsch, Occurrence and behavior of X-ray contrastmedia in sewage facilities and the aquatic environment, *Environmental Science and Technology* 34,(2000) s. 2741–2748
- [261]. U. Kotowska, M. Jasińska, Analiza jakościowa śladowych zanieczyszczeń organicznych w ściekach komunalnych z miast północno-wschodniej Polski, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 14 (2011) s. 223-232
- [262]. Olkowska E, Ratajczyk J, Wolska L. Determination of phthalate esters in air with thermal desorption technique Advantages and Disadvantages, *Trends in Analytical Chemistry* 91 (2017) s. 77-90
- [263]. U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System (IRIS). Summary on 1,1,1,2-Tetrachloroethane (630-20-6). Available from, as of March 15, 2000: <http://www.epa.gov/iris/> dostępne z PubChem Compounds Database 21.08.2017
- [264]. U.S. Environmental Protection Agency's Integrated Risk Information System (IRIS). Summary on Chloroform (67-66-3). Available from, as of March 15, 2000: <http://www.epa.gov/iris/> dostępne z PubChem Compounds Database 21.08.2017
- [265]. Chloroacetone (CID: 6571) (ang.) w bazie PubChem, United States National Library of Medicine dostępne z PubChem Compounds Database 21.08.2017

- [266]. J. Margot, C. Kienle, A. Magnet, M. Weil, L. Rossi, L. Felipe, Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?, *Science of the Total Environment* 461-462 (2013) s.480-498.
- [267]. Costs of Removal of Micropollutants from Effluents of Municipal Wastewater Treatment Plants, General Cost Estimates for the Netherlands based on Implemented Full Scale Post Treatments of Effluents of Wastewater Treatment Plants in Germany and Switzerland. Stowa, Tapes, *Waterschap de Dommel*, 2015
- [268]. J. A. Dearing, Lake sediment records of erosional processes, *Hydrobiologia* 214 (1991) s. 99-106
- [269]. V.-P. Salonen, T. Gronlund, A. Itkonen, M. Sturm, L. Vuorinen., Geochemical record on early diagenesis of recent Baltic sea sediments, *Marine Geology* 129 (1995) s. 101-109
- [270]. S. C. Johannessen, S.C., R. W. Macdonald, There is no 1954 in the core! Interpreting sedimentation rates and contaminant trends in marine sediment cores, *Marine Pollution Bulletin* 64 (2012) s. 675-678
- [271]. S. Heim, J. Schwarzbauer, Pollution history by sedimentary records: a review, *Environmental Chemistry Letters* 11 (2013) s. 255-270
- [272]. Ch. Lors, D. Damidot, J.-F. Ponge, F. Périé, Comparison of a bioremediation process of PAHs in a PAH-contaminated soil at field and laboratory scales, *Environmental Pollution* 165 (2012) s. 11-17
- [273]. Y.-H. Fei, X.-D. Li, X.-Y. Li, Organic diagenesis in sediment and its impact on the adsorption of bisphenol A and nonylphenol onto marine sediment, *Marine Pollution Bulletin* 63 (2011) s. 578-582
- [274]. P. Bigus, M. Tobiszewski, J. Namieśnik, Historical records of organic pollutants in sediment cores, *Marine Pollution Bulletin* 78 (2014) s. 26-42
- [275]. P. H. Santschi, B. J. Presley, T. L. Wade., B. Garcia-Romero, M. Baskaran, Historical contamination of PAHs, PCBs, DDTs and heavy metals in Mississippi River Delta, Galveston Bay and Tampa Bay sediment cores, *Marine Environmental Research* 52 (2001) s. 51-79
- [276]. 2-Chloro-2-methylbutane (CID: 61143) (ang.) w bazie PubChem, United States National Library of Medicine dostępne z PubChem Compounds Database 21.08.2017
- [277]. Environment Canada and Health Canada, 2008a. Screening Assessment for the Challenge Octamethylcyclotetrasiloxane (D4).
http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_556-67-2.cfm, (dostępne 22.08.2017 r.)
- [278]. Environment Canada and Health Canada, 2008b. Screening Assessment for the Challenge Decamethylcyclopentasiloxane (D5).
http://www.ec.gc.ca/substances/ese/eng/challenge/batch2/batch2_541-02-6.cfm, (dostępne 22.08.2017 r.)
- [279]. T. Poiger, H. Buser, M. E. Balmer, P. Bergqvist, D. M. Markus, Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters : regional mass balance in two Swiss lakes, *Chemosphere* 55 (2004) s. 951-963
- [280]. L. Kruk-Dowgiałło, Relationships Between The Properties Of Bottom Surf Ace Sediments And The Condition Of Phyto- And Zoobenthos Of The Puck Bay (1987-1999), *Bulletin of the Maritime Institute* 2000, s. 45-57
- [281]. M. M. Tfaily, R. K. Chu, J. Toyoda, N. Toli, E. W. Robinson, Sequential extraction protocol for organic matter from soils and sediments using high resolution mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 972 (2017) s. 54-61
- [282]. D. P. Grover, J. Balaam, S. Pacitto, J. W. Readman, S. White, J. L. Zhou, Endocrine disrupting activities in sewage effluent and river water determined by chemical analysis and in

- vitro assay in the context of granular activated carbon upgrade, *Chemosphere* 84 (2011) s. 1512-1520
- [283]. S. Jobling, R. W. Burn, K. Thorpe, R. Williams, C. Tyler, Statistical Modeling Suggests that Antiandrogens in Effluents from Wastewater Treatment Works Contribute to Widespread Sexual Disruption in Fish Living in English Rivers, *Environmental Health Perspectives* 117 (2009) s. 797-802
- [284]. N. Tapia-Orozco, G. Santiago-Toledo, V. Barrón, A.M. Espinosa-García, J.A. García-García, R. García-Arrazola R. Environmental epigenomics : Current approaches to assess epigenetic effects of endocrine disrupting compounds (EDC ' s) on human health, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 51 (2017) s. 94-99
- [285]. S. Safe, X. Li, Endocrine disruption: Relevance of experimental studies in female animals to human studies, *Current Opinion in Toxicology* 3 (2017) s. 12-9
- [286]. S. A. Snyder, S Adham, A. M. Redding, F. S. Cannon, J. DeCarolis, J. Oppenheimer, E. C. Wert, Y. Yoon, Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination* 202 (2007) s. 156-181
- [287]. A. S. Stasinakis, G. Gatidou, D. Mamais, N. S. Thomaidis, T. D. Lekkas, Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants, *Water Research* 42 (2008) s. 1796-1804
- [288]. Y. Zhang, J. L. Zhou, Occurrence and removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater, *Chemosphere* 73 (2008) s. 848-853
- [289]. J. Toppari, J. C. Larsen, P. Christiansen, Male Reproductive Health and Environmental Chemicals with Estrogenic Effects, *Environmental Health Perspectives* 104 (1996) s. 741-803
- [290]. M. Wormke, M. Stoner, B. Saville, S. Safe, Crosstalk between estrogen receptor α and the aryl hydrocarbon receptor in breast cancer cells involves unidirectional activation of proteasomes, *FEBS Letters* 478 (2000) s. 109-112
- [291]. J. Sánchez-Avila, J. Bonet J, G. Velasco, S. Lacorte, 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 (2009) s. 4157-4167
- [292]. A. Fic, B. Žegura, D. Gramec, L. P. Mašič, Estrogenic and androgenic activities of TBBA and TBMEPH, metabolites of novel brominated flame retardants, and selected bisphenols, using the XenoScreen XL YES/YAS assay, *Chemosphere* 112 (2014) s. 362-369
- [293]. R. Czernych, M. Chraniuk, P. Zagożdżon, L. Wolska, Characterization of estrogenic and androgenic activity of phthalates by the XenoScreen YES/YAS in vitro assay, *Environmental Toxicology and Pharmacology* 53 (2017) s. 95-104
- [294]. K. L. Howdeshell, A. K. Hotchkiss, L. E. Gray, International Journal of Hygiene and Cumulative effects of antiandrogenic chemical mixtures and their relevance to human health risk assessment, *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 220 (2017) s. 179-88
- [295]. D. Gramec-Skledar, J. Schmidt, A. Fic, I. Klopčič, L. P. Mašič, Influence of metabolism on endocrine activities of bisphenol S, *Chemosphere* 157 (2016) s. 152-159
- [296]. M. Wiczerzak, B. Kudlak, G. Yotova, M. Nedyalkova, J. Namieśnik, Modeling of pharmaceuticals mixtures toxicity with deviation ratio and best-fit functions models, *Science of The Total Environment* 571 (2016) s. 259-268

- [297]. Y.-L. Chen, Ch.-P. Yu, T.-H. Lee, K.-S. Goh, Y.-R. Chiang, Biochemical Mechanisms and Catabolic Enzymes Involved in Bacterial Estrogen Degradation Pathways, *Cell Chemical Biology* 24 (2017) s. 712-724
- [298]. N. Szczepańska, B. Kudlak, J. Namieśnik, Assessing ecotoxicity and the endocrine potential of selected phthalates, BADGE and BFDGE derivatives in relation to environmentally detectable levels, *Science of The Total Environment* 610-611 (2018) s. 854-866
- [299]. Ch. Zutz, K. Wagener, D. Yankova, S. Eder, J. Strauss, A robust high-throughput fungal biosensor assay for the detection of estrogen activity, *Steroids* 17 (2017) s. 119-128
- [300]. N. F.F. Moreira, J. M. Sousa, G. Mace do, A. R. Ribeiro, A. M.T. Silva, Photocatalytic ozonation of urban wastewater and surface water using immobilized TiO₂ with LEDs: Micropollutants, antibiotic resistance genes and estrogenic activity, *Water Research* 94 (2016) s. 10-22
- [301]. M. Wiczerzak, J. Namieśnik, B. Kudlak, Bioassays as one of the Green Chemistry tools for assessing environmental quality, *Environmental International* 94 (2016) s. 341-36

ZAŁĄCZNIK 1

Identyfikacja związków organicznych w ściekach oczyszczonych w czterech oczyszczalniach

Zidentyfikowane w ś. surowych	NAZWA SUBSTANCJI	Nr CAS	Grupa związków
X	benzaldehyd	100-52-7	Aldehydy
	2-metyloundekanal	110-41-8	Aldehydy
	dekanal	112-31-2	Aldehydy
	2-metylopentanal	123-15-9	Aldehydy
X	oktanal	124-13-0	Aldehydy
X	nonanal	124-19-6	Aldehydy
	2-pentenal	1576-87-0	Aldehydy
	3,5-di-tert-butylo-4-hydroksybenzaldehyd	1620-98-0	Aldehydy
	2,2-dimetylobutanal	2094-75-9	Aldehydy
	2-butylo-2-etylo-5-metylo-3,4-heksadienal	23739-80-2	Aldehydy
X	(2E, 4E)-deka-2,4-dienal	25152-84-5	Aldehydy
X	2,4-dekadienal	25152-84-5	Aldehydy
	2,3-dimetylopentanal	32749-94-3	Aldehydy
	14-oktadekenal	56554-89-3	Aldehydy
	7-heksadekenal	56797-40-1	Aldehydy
	3-metylo-3-cykloheksen-1-karboksyaldehyd	56980-32-6	Aldehydy
	2-heptenal	57266-86-1	Aldehydy
X	heksanal	66-25-1	Aldehydy
	4-oksononanal	74327-29-0	Aldehydy
	lilial	80-54-6	Aldehydy
X	3-etylo-3-metylopentan	1067-08-9	Alkany
X	nonan	111-84-2	Alkany
X	dodekan	112-40-3	Alkany
X	eikozan	112-95-8	Alkany
X	dekan	124-18-5	Alkany
X	2,2,3,3-tetrametyloheksan	13475-81-5	Alkany
X	2-metylotetrakozan	1560-78-7	Alkany
	2-metyloheptadekan	1560-89-0	Alkany
	2-metyloheksadekan	1560-92-5	Alkany
X	2-metylododekan	1560-97-0	Alkany
X	2-metylooktakoza	1560-98-1	Alkany
	2-metyloheksakozan	1561-02-0	Alkany
	4,5-dietylooktan	1636-41-5	Alkany
	3,3,4-trimetyloheksan	16747-31-2	Alkany
	2,3,3,4-tetrametylopentan	16747-38-9	Alkany
	3,7-dimetyloundekana	17301-29-0	Alkany
X	3,7-dimetylodokana	17312-54-8	Alkany
	5-butylononan	17312-63-9	Alkany
	5-metylo-5-propylononan	17312-75-3	Alkany
	2,3,5,8-tetrametylodokana	192823-15-7	Alkany
X	7-metyloheptadekan	20959-33-5	Alkany
X	2,4-dimetyloheptan	2213-23-2	Alkany
	4-metylooktan	2216-34-4	Alkany
	2,4,6-trimetyloheptan	2613-61-8	Alkany
	2,3-dimetyloheptan	3074-71-3	Alkany
X	2,6,11-trimetylododekan	31295-56-4	Alkany
	2,6,10-trimetylododekan	3891-98-3	Alkany
	2,6,10-trimetylopentadekan	3892-00-0	Alkany
	2,6,11,15-tetrametyloheksadekan	504-44-9	Alkany
X	2,3,6,7-tetrametyloktan	52670-34-5	Alkany
X	heksadekan	544-76-3	Alkany
X	dotriakontan	544-85-4	Alkany
	3-etylo-5- (2-etylobutylo) oktadekan	55282-12-7	Alkany

	2,3,3-trimetylopentan	560-21-4	Alkany
	3,3-dimetylopentan	562-49-2	Alkany
	10-metylononadekan	56862-62-5	Alkany
X	tetrapentakontan	5856-66-6	Alkany
	oktadekan	593-45-3	Alkany
X	heptakozan	593-49-7	Alkany
	4,6-dimetylododekan	61141-72-8	Alkany
X	4-metylododekan	6117-97-1	Alkany
	5-etylo-2-metylooktan	62016-18-6	Alkany
	3-etylo-2,7-dimetylooktan	62183-55-5	Alkany
X	5-(2-metylopropylo) nonan	62185-53-9	Alkany
	5-(1-metylopropylo)nonan	62185-54-0	Alkany
X	tetradekan	629-59-4	Alkany
X	pentadekan	629-62-9	Alkany
	heptadekan	629-78-7	Alkany
	nonadekan	629-92-5	Alkany
X	heneikozan	629-94-7	Alkany
X	heksakozan	630-01-3	Alkany
	oktakozan	630-02-4	Alkany
	nonakozan	630-03-5	Alkany
	2,6,10,14-tetrametyloheksadekan	638-36-8	Alkany
	tetrakozan	646-31-1	Alkany
X	tetratetrakontan	7098-22-8	Alkany
X	2,2,3,3,5,6,6-heptametyloheptan	7225-67-4	Alkany
	2,7,10-trimetylododekan	74645-98-0	Alkany
	heksakontan	7667-80-3	Alkany
	2,3,4-trimetylheksan	921-47-1	Alkany
	9-etylo-9-n-heptylooktadekan	55282-27-4	Alkany
	5,5-dietylotridekan	brak	Alkany
	3-etylo-3-metylononadekan	brak	Alkany
	5,5-dietyloheptadekan	brak	Alkany
X	3-etylo-5-metylenoheptan	brak	Alkany
	5-butylo-5-etyloheptadekan	brak	Alkany
	6,6-dietylooktadekan	brak	Alkany
X	3-metylo-2-heksen	10574-36-4	Alkeny
X	2,4,4-trimetylo-1-penten	107-39-1	Alkeny
	1-dodeken	112-41-4	Alkeny
	5-metylo-1-hepten	13151-04-7	Alkeny
	1-pentadeken	13360-61-7	Alkeny
	2,4-dimetylo-1-hepten	19549-87-2	Alkeny
X	3-etylo-2-metylo-1-hepten	19780-60-0	Alkeny
X	3,5,5-trimetylo-2-heksen	26456-76-8	Alkeny
X	3-metylo-3-heksen	3899-36-3	Alkeny
X	2,5,5-trimetylo-2-heksen	40467-04-7	Alkeny
	3-tetradeken	41446-67-7	Alkeny
X	2,4,4-trimetylo-1-heksen	51174-12-0	Alkeny
	2,2,3,3,5,5,6,6-heptametylo-3-hepten	54845-26-0	Alkeny
X	2,2-dimetylo-3-deken	55499-02-0	Alkeny
X	4,4,5-trimetylo-2-heksen	55702-61-9	Alkeny
	2,3,4-trimetylo-2-penten	565-77-5	Alkeny
	8-metylo-1-deken	61142-79-8	Alkeny
X	trans-3-metylo-2-penten	616-12-6	Alkeny
	1-heptadeken	6765-39-5	Alkeny
	2,2,5,5-tetrametylo-3-heksen	692-47-7	Alkeny
	3-oktadeken	7206-19-1	Alkeny
X	4-etylo-2-okten	74630-09-4	Alkeny
	4-metylo-1-undeken	74630-39-0	Alkeny
	6-metylo-3-undeken	74630-52-7	Alkeny
	5-eikozen	74685-30-6	Alkeny

X	3,4-dietylo-3-heksen	868-46-2	Alkeny
X	2,2-dimetylo-3-okten	86869-76-3	Alkeny
	2,6,6-trimetylo-1-hepten	872513-20-7	Alkeny
	4-etylo-4-metylo-1-heksen	90674-67-2	Alkeny
	3-metylo-2-penten	922-62-3	Alkeny
X	2,3,3-trimetylo-1-heksen	brak	Alkeny
X	2,3-dimetylo-3-hepten	brak	Alkeny
	2-metylo-Z-4-tetradeken	brak	Alkeny
	2-sec-butylo-3-metylo-1-penten	brak	Alkeny
	2,4-di-t-butylo-1,3-pentadien	brak	Alkeny
	3,4,5,6-tetrametylo-2,5-oktadien	brak	Alkeny
X	2-etylo-1-heksanol	104-76-7	Alkohole
	3-metylo-1-heptanol	1070-32-2	Alkohole
	4-metylo-2-pentanol	108-11-2	Alkohole
	2-heksylo-1-dodekanol	110225-00-8	Alkohole
X	1-Dekanol	112-30-1	Alkohole
	2-(2-butoksyetoksy) etanol	112-34-5	Alkohole
X	1-dodekanol	112-53-8	Alkohole
X	n-tridekan-1-ol	112-70-9	Alkohole
X	1-tetradekanol	112-72-1	Alkohole
X	2-metylo-3-buten-2-ol	115-18-4	Alkohole
	ginsenol	117591-80-7	Alkohole
	2,2-dimetylo-1-butanol	1185-33-7	Alkohole
X	1-nonadekanol	1454-84-8	Alkohole
	1-heptadekanol	1454-85-9	Alkohole
X	trans-3-penten-2-ol	1569-50-2	Alkohole
X	3-penten-2-ol	1569-50-2	Alkohole
	5-heksadekanol	21078-87-5	Alkohole
	2,6-dimetylo-1,7-oktadien-3-ol	22460-59-9	Alkohole
X	2-heksylo-1-dekanol	2425-77-6	Alkohole
	2-nonen-1-ol	31502-14-4	Alkohole
	3,6-dimetylo-6-hepten-4-yn-3-ol	3601-67-0	Alkohole
X	1-heksadekanol	36653-82-4	Alkohole
X	2-butylo-1-oktanol	3913-02-8	Alkohole
X	2-oktylo-1-dekanol	45235-48-1	Alkohole
X	2-(dodecyloksy)etanol	4536-30-5	Alkohole
	2-oktylododekan-1-ol	5333-42-6	Alkohole
	2,4-dimetylo-1,3-dioksolano-2-metanol	53951-43-2	Alkohole
X	4-Etylo-1-oktyn-3-ol	5877-42-9	Alkohole
	2-metylo-2-pentanol	590-36-3	Alkohole
	2-metylo-4-penten-2-ol	624-97-5	Alkohole
	4-penten-2-ol	625-31-0	Alkohole
X	2-heksanol	626-93-7	Alkohole
X	2-heksanol	626-93-7	Alkohole
X	2-heksanol	626-93-7	Alkohole
	1-dokozaol	661-19-8	Alkohole
X	2-metylo-2-butanol	75-85-4	Alkohole
	2,4-dimetylo-2,6-heptadien-1-ol	80192-56-9	Alkohole
	2-izopropyl-5-metylo-1-heptanol	91337-07-4	Alkohole
	heksahydrocyklopenta [c] izoksazolo-4,5,6-triol	brak	Alkohole
	1,2,5,5,8a-pentametylo-1,2,3,5,6,7,8,8a-oktahydronaftalen-1-ol	brak	Alkohole
	2-tetradeken-1-ol	brak	Alkohole
	2,3-dimetylo-3-undekanol	brak	Alkohole
	2-tert-butylocykloheksanol	13491-79-7	Alkohole cykliczne
	N, N'-metylenodioloamid	10436-16-5	Amidy
	dodekanamid	1120-16-7	Amidy
	oktadekanamid	124-26-5	Amidy
	N, N-dimetylo-9-oktadekanamid	3906-30-7	Amidy

	N, N-dimetylocyklopentanokarbonamid	50484-00-9	Amidy
X	3-dimetyloaminopropylometakrylamid	5205-93-6	Amidy
	heksadekanamid	629-54-9	Amidy
	N, N-dimetylobutyroamid	760-79-2	Amidy
	N,N-dimetylo-9-oktadekenamid	3906-30-7	Amidy
	3-acetoksy-5-cholenamid	brak	Amidy
	N, N-dimetyloheptadecyloamina	3002-57-1	Aminy
X	N, N-dimetylo-1-nonadekanoamina	49859-87-2	Aminy
	didecylometryloamina	7396-58-9	Aminy
	4-cycloheksylododekan	13151-84-3	Cykloalkany
	1-metylo-3-(2-metylopropylo)cyklopentan	29053-04-1	Cykloalkany
	cyklododekan	294-62-2	Cykloalkany
	cycloheksadekan	295-65-8	Cykloalkany
	2-izopropyl-1, 3-dimetylocyklopentan	32281-85-9	Cykloalkany
	1-metylo-2-propylocykloheksan	4291-79-6	Cykloalkany
	1-etylo-1-metylocykloheksan	4926-90-3	Cykloalkany
	1,5-dicyklopentyl-3- (2-cyklopentyl-1-etylo) pentan	55255-85-1	Cykloalkany
	1,1-Di (4-metylocykloheksylo) dodekan	55334-09-3	Cykloalkany
	1,5-dimetylo-6,8-dioksabicyklo (3.2.1) oktan	60478-96-8	Cykloalkany
	2-etylideno-1,7,7-trimetylobicyklo [2.2.1] heptan	62413-60-9	Cykloalkany
X	1,2,3,4,5-pentametylocyklopentan	brak	Cykloalkany
	1,2,3,3,4-pentametylocyklopenten	brak	Cykloalkeny
	1,2,3,4,5-pentametylocyklopenten	brak	Cykloalkeny
	cyklopropylometanol	2516-33-8	Cykloalkohole
	octan 2,6,6-trimetylobicyklo [3.1.1] hept-2-en-4-ol	33522-69-9	Cykloalkohole
	3-metylo-4- (2,6,6-trimetylo-1-cykloheksen-1-yl) 3-buten-2-ol	51595-91-6	Cykloalkohole
	2,2-dimetylo-3- (2-metylopropenylo) cyklopropanometanol	5617-92-5	Cykloalkohole
	2,6,6-trimetylobicyklo (3.1.1) heptano-2,3-diol	18680-27-8	Cykloalkohole
	1,3-oktanodiol	23433-05-8	Cykloalkohole
	1-metylocykloheksano-1, 2-diol	6296-84-0	Cykloalkohole
	2,3,4-trihydroksy-6-metylocykloheksanon	106750-01-0	Cykloketony
	1- [2- (1-hydroksy-1-metyloetylo) cyklopropylo] etanon	62337-92-2	Cykloketony
X	3-acetylocyklopentanon	75359-72-7	Cykloketony
	1-hydroksycykloheksylofenyloketon	947-19-3	Cykloketony
	4- (2,2-dimetylo-6-metylenocykloheksylideno) -3-metylobutan-2-on		Cykloketony
	Cyclopentylacetone	1122-98-1	Cykloketony
	1- (4-butoksy-2,6-dimetylofenylo) etanon	brak	Cykloketony
	4'-etoksy-2'-hydroksyoctadekanofenon	brak	Cykloketony
	2,5-heksanodion	110-13-4	Diketony
X	2,4-pentanodion	123-54-6	Diketony
	3-(1-metylo-2-propenylo)-2,4-pentanodion	29149-83-5	Diketony
	3,3-dimetylo-2,4-pentanodion	3142-58-3	Diketony
	3-acetylo-2,5-heksanodion	42781-07-7	Diketony
	5-metylo-5-izopropyl-3-heptyno-2,6-dion	63922-44-1	Diketony
	3-izopropyl-3-metylo-2,6-heptanodion	63922-59-8	Diketony
	6,10-dimetylo-5,9-undekadien-2-on	689-67-8	Diketony
	2,6-di-tert-butyl-4-benzochinon	719-22-2	Diketony
	4-metylo-2,3-pentanodion	7493-58-5	Diketony
	2,2,4,6-tetrametylo-3,5-heptanodion	brak	Diketony
	alkohol batylowy	544-62-7	Dirole
	2-metylo-2,4-pentanodiol	107-41-5	Dirole
	2,4,7,9-tetrametylo-5-dekan-4,7-diol	126-86-3	Dirole
	3-metylo-1,5-pentanodiol	4457-71-0	Dirole
	1,3,5-trioksan	110-88-3	Epoksydy
	trimetyloksiran	5076-19-7	Epoksydy
	1,2-epoksyoktadekan	7390-81-0	Epoksydy

X	epoksyd trans-Z- α -bisabolenu	brak	Epoksydy
	dodekarian izopropylu	10233-13-3	Estry
	adypinian bis(2-etyloheksylu)	103-23-1	Estry
	4,8,12-trimetylotridekarian metylu	10339-74-9	Estry
	dodekarian etylu	10471-28-0	Estry
	octan geranylu	105-87-3	Estry
	izowalerianian geranylu	109-20-6	Estry
	oktadekarian oktylu	109-36-4	Estry
X	mirystynian izopropylu	110-27-0	Estry
	acetylooctan alilu	1118-84-9	Estry
	arachidian metylu	1120-28-1	Estry
	octan 2-butoksyetylu	112-07-2	Estry
	octan oktylowy	112-14-1	Estry
	palmitynian metylu	112-39-0	Estry
	tetradekarian metylu	124-10-7	Estry
X	palmitynian izopropylu	142-91-6	Estry
X	dekarian decylu	1654-86-0	Estry
	palmitynian (2,2-dimetylo-1, 3-dioksolan-4-ylo) metylu	18418-21-8	Estry
	9-oksononian metylu	1931-63-1	Estry
	propanian 2-hydroksy-2-metylometylowy	2110-78-3	Estry
	oktarian heksadecylu	29710-31-4	Estry
X	mirystynian mirystylu	3234-85-3	Estry
	oktadekarian (2,2-dimetylo-1,3-dioksolan-4-ylo) metylowy	32852-69-0	Estry
	1-acetylocyklopropanokarboksylan etylu	32933-03-2	Estry
	7-metylooctan 4-oktanolu	33933-81-2	Estry
	palmitynian laurylu	42232-29-1	Estry
	akrylan pentadecylu	43080-23-5	Estry
	palmitynian mirystylu	4536-26-9	Estry
	14-metylopentadekarian metylu	5129-60-2	Estry
	Octan 1,2-dimetylopropylu	5343-96-4	Estry
X	palmitynian cetylu	540-10-3	Estry
	octan etoksy-1-metyloetylu	54063-13-7	Estry
	benzoesan 2-etyloheksylowy	5444-75-7	Estry
X	4-metoksycynamonian-2-etyloheksylu	5466-77-3	Estry
	oleinian benzylu	55130-16-0	Estry
	heptakozarian metylu	55682-91-2	Estry
	dekarian alilu	57856-81-2	Estry
	butanian heptylowy	5870-93-9	Estry
	izomaślan izopropylu	617-50-5	Estry
	triakotarian metylu	629-83-4	Estry
X	propanian 2-metylo-2,2-dimetylo-1-(2-hydroksy-metyloetylo) propylu	74367-33-2	Estry
X	isobutanian 3-hydroksy-2,2,4-trimetylopentylu	74367-34-3	Estry
	mrówczan tert-butylu	762-75-4	Estry
	cytrynian trietylu	77-93-0	Estry
	cytrynian butylu	77-94-1	Estry
	propanian 2-hydroksy-2-metyloetylowy	80-55-7	Estry
	octan 1-butoksy-2-propanolu	85409-76-3	Estry
	octan mentylu	89-48-5	Estry
	10-undekarian propylu	94230-80-5	Estry
	heksarian heksadecylu	14331-11-4	Estry
	octan tetrahydrofurfurylowy	637-64-9	Estry
	mrówczan decylu	5451-52-5	Estry
	trilaurynian glicerolu	538-24-9	Estry
X	ftalan di-n-oktylu	117-84-0	Estry
X	ftalan ditridecylu	119-06-2	Estry
	di-(2-etyloheksylo) izoftalan	137-89-3	Estry
	ftalan butyloizobutylowy	17851-53-5	Estry

X	ftalan diizooktylu	27554-26-3	Estry
X	ftalan diizononylu	28553-12-0	Estry
X	ftalan dietylu	84-66-2	Estry
	ftalan izobutyłu	84-69-5	Estry
	ftalan dibutyłu	84-74-2	Estry
	ftalan butylooktylu	84-78-6	Estry
	Di-n-2-propylo-pentyloftalan	70910-37-1	Estry
	ftalan izobutylooktadecylowy	brak	Estry
	ftalan butyloundecylu	brak	Estry
	cyklobutanokarboksylan tridecylu	brak	Estry
	szczawian 2-etyloheksylooktadecylowy	brak	Estry
	szczawian butyloizoheksylowy	brak	Estry
	9-oktadekenian oktadecylowy	brak	Estry
	octan 9-metylo-Z-10-tetradeken-1-olu	brak	Estry
	szczawian izobutyloheksadecylu	brak	Estry
	szczawian 2-etyloheksyloizoheksylowy	brak	Estry
X	octan 11,13-dimetylo-12-tetradecen-1-olu	brak	Estry
	szczawian 6-etylooktylo-3-izobutyloowy	brak	Estry
	octan 13-tetradeken-1-olu	brak	Estry
	benzenooctan 4-pentadecylu	brak	Estry
	octan 1-tert-butylobutyłu	brak	Estry
	octan 4-dodekanolu	brak	Estry
	metoksyoctan 4-tridecylowy	brak	Estry
X	szczawian heksadecyloizoheksylowy	brak	Estry
	szczawian dodecyloheksylowego	brak	Estry
	1,3-bis (oktadecyloksy) propan	17367-38-3	Etery
	eter tert-butylo-metylo-	1634-04-4	Etery
X	eter monododecylowy glikolu dietylenowego	3055-93-4	Etery
	eter izoamylowy	544-01-4	Etery
	2,2'-oksybispentan	56762-00-6	Etery
	3-acetoksydodekan	60826-26-8	Etery
	eter dioktylo-	629-82-3	Etery
	2-(tetrahydrofurfuryloksy)tetrahydropiran	710-14-5	Etery
	2-etoksy-2-metylobutan	919-94-8	Etery
X	eter oktadecylowinylo-	930-02-9	Etery
	2-metoksy-2-metylobutan	994-05-8	Etery
	2-pentadecylo-1,3-dioksepan	41563-29-5	Etery
	2,4-di-tert-pentylofenol	120-95-6	Fenole
	2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol	128-37-0	Fenole
	4,6-di-tert-butylo-m-krezol	497-39-2	Fenole
	2-fenylofenol	90-43-7	Fenole
	4-tert-butylofenol	98-54-4	Fenole
	2,4-dimetylofuran	3710-43-8	Furany
	4,5-dihydro-2-metylofuran	1487-15-6	Furany
	3-acetylo-2,4-dimetylofuran	32933-07-6	Furany
	2,2,4,4-tetrametylotetrahydrofuran	3358-28-9	Furany
	2-pentylofuran	3777-69-3	Furany
	2,5-dihydro-2,2-dimetylo-5- (1-metyloetylo) -3- (1-metyloetylo)furan	brak	Furany
	4-acetylookta-1,2-dien	brak	Ketony
	4-metylo-4-penten-2-on	3744-02-03	Ketony
	4-metylo-2-heksanon	105-42-0	Ketony
	3-hydroksy-3-metylo-2-butanon	115-22-0	Ketony
X	4-hydroksy-4-metylo-2-pentanon	123-42-2	Ketony
	4-metylopent-3-en-2-on	141-79-7	Ketony
	3-nonen-2-on	14309-57-0	Ketony
X	2-heptadekanon	2922-51-2	Ketony
	3-izobutylo-5-metylo-2-heksanon	40264-43-5	Ketony
	Spiro [4.5] dekan-1-on	4728-91-0	Ketony

X	3-metylo-2-butanon	563-80-4	Ketony
	4-metylo-2-heptanone	6137-06-0	Ketony
	3-penten-2-on	625-33-2	Ketony
	diacetyloaceton	626-53-9	Ketony
	6-metylo-6- [3-metylo-3- (1-metyloetylo) -1 - cyklopropen-1 -ylo]-2-heptanon	69296-87-3	Ketony
	3,3-dimetylo-2-butanon	75-97-8	Ketony
X	3-metylo-3-buten-2-on	814-78-8	Ketony
	2,5-dimetylo-4-hydroksy-3-heksanon	815-77-0	Ketony
	acetofenon	98-86-2	Ketony
	(E)-5,9-dimetylo-5,8-dekadien-2-on	brak	Ketony
	6-metylo-5- (1-metyloetylideno) 6,8-nonadien-2-on	brak	Ketony
	6-hydroksy-4-oktanon	brak	Ketony
	3,6-dimetylo-2-oktanon	brak	Ketony
X	kwasy pentadekanowy	1002-84-2	Kwasy alifatyczne
X	kwasy nonanowy	112-05-0	Kwasy alifatyczne
X	kwasy undekanowy	112-37-8	Kwasy alifatyczne
X	kwasy oleinowy	112-80-1	Kwasy alifatyczne
X	kwasy erukowy	112-86-7	Kwasy alifatyczne
X	kwasy kaprylowy	124-07-2	Kwasy alifatyczne
X	kwasy laurylowy	143-07-7	Kwasy alifatyczne
X	kwasy 9-heksadekenowy	2091-29-4	Kwasy alifatyczne
X	kwasy 5-dodekenowy	2430-94-6	Kwasy alifatyczne
X	Kwasy 8-fenylotkanowy	26547-51-3	Kwasy alifatyczne
	kwasy 10-heptadekenowy	29743-97-3	Kwasy alifatyczne
X	kwasy n-dekanowy	334-48-5	Kwasy alifatyczne
	kwasy palmitooleinowy	373-49-9	Kwasy alifatyczne
X	kwasy wakcenenowy	506-17-2	Kwasy alifatyczne
X	kwasy arachidowy	506-30-9	Kwasy alifatyczne
X	kwasy tetradekanowy	544-63-8	Kwasy alifatyczne
X	kwasy palmitynowy	57-10-3	Kwasy alifatyczne
X	kwasy oktadekanowy	57-11-4	Kwasy alifatyczne
	kwasy octowy	594-61-6	Kwasy alifatyczne
X	Kwasy linolowy	60-33-3	Kwasy alifatyczne
X	kwasy walerianowy	7152-15-0	Kwasy alifatyczne
	kwasy metakrylowy	79-41-4	Kwasy alifatyczne
	kwasy 4-metylo-2-oksowalerianowy	816-66-0	Kwasy alifatyczne
	L - (+) - 2,6-diheksadekaniowy kwasu askorbinowego	brak	Kwasy alifatyczne
	Kwasy 3,4-bis (metoksykarbonylo) benzoowy	54699-35-3	Kwasy aromatyczne
	heksadekaniowy trimetylosililowy	55520-89-3	Siloksany i silikony
X	tetradekametylocykloheptasiloksan	107-50-6	Siloksany i silikony
	eikozametylocyklodekasiloksan	18772-36-6	Siloksany i silikony
	tetrakozametylocyklodekasiloksan	18919-94-3	Siloksany i silikony
	1H,15H-heksadekametylooktasiloksan	19095-24-0	Siloksany i silikony
X	dodekametylocykloheksasiloksan	540-97-6	Siloksany i silikony
X	heksadekametyloheptasiloksan	541-01-5	Siloksany i silikony
X	dekametylocyklopentasiloksan	541-02-6	Siloksany i silikony
X	heksametylocyklotrisiloksan	541-05-9	Siloksany i silikony
X	heksametylocyklotrisiloksan	541-05-9	Siloksany i silikony
X	oktametylocyklotetrasiloksan	556-67-2	Siloksany i silikony
	heksadekametylocykloheksasiloksan	556-68-3	Siloksany i silikony
	oktadekametylocyklononasiloksan	556-71-8	Siloksany i silikony
	izoftalan allilosililowy	brak	Siloksany i silikony
	cholesterol	57-88-5	Sterole
	N-propionian cholesterolu	633-31-8	Sterole
	cholest-8-en-3-ol	7199-91-9	Sterole
	masłan 3-cykloheksylocholesterylu	brak	Sterole
	1-propanotiol	107-03-9	Tiole
X	etylobenzen	100-41-4	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne

	p-ksylen	106-42-3	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
X	1,3-dimetylobenzen	108-38-3	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	mezytylen	108-67-8	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
X	toluen	108-88-3	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	antracen	120-12-7	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	1,3,4,6,7,8-heksahydro-4,6,6,7,8,8-heksametylocyklopenta [g] -2-benzopiran	1222-05-5	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	2,3,4,5,6-pentaetylo-1-winylobenzen	2715-34-6	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	1,2,3-trimetylobenzen	526-73-8	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	(3,3-dimetylodecylo) benzen	55134-09-3	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	1,3-diacetylobenzen	6781-42-6	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	acetyloetylotetrametylotetralina	88-29-9	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	bifenyl	92-52-4	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	1,2,4-trimetylobenzen	95-63-6	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	1-(1,5-dimetyloheksylo) -4-metylobenzen	brak	Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
X	3-metylo-3-chloro-1-buten	2190-48-9	Związki chloroorganiczne
	5-chloro-2-pentanon	5891-21-4	Związki chloroorganiczne
	2-chloro-3-metylopentan	4325-48-8	Związki chloroorganiczne
	3-chloro-3-metylopentan	918-84-3	Związki chloroorganiczne
	1-chloro-2-pentyn	22592-15-0	Związki chloroorganiczne
	pentachlorocyclopropan	6262-51-7	Związki chloroorganiczne
	chlorek 2-chlorobutanoilu	7623-11-02	Związki chloroorganiczne
	2,3-dichloro-2-metylopropanal	10141-22-7	Związki chloroorganiczne
	chlorooctan izopropylu	105-48-6	Związki chloroorganiczne
	2-chlorometylo-1,3-dichloro-2-metylopropan	1067-09-0	Związki chloroorganiczne
X	chlorek izowalerylu	108-12-3	Związki chloroorganiczne
X	tetrachloroetylen	127-18-4	Związki chloroorganiczne
	1,1-dimetylo-3-chloropropanol	13401-56-4	Związki chloroorganiczne
	1,1,2,3,3-pentachloropropan	15104-61-7	Związki chloroorganiczne
	1,2,3-trichloro-2-metylopropan	1871-58-5	Związki chloroorganiczne
	2,2,2-trichloro-1-fenyletanol	2000-43-3	Związki chloroorganiczne
	1,4-dichloro-2-butanol	2419-74-1	Związki chloroorganiczne
	1-chloroeikozan	42217-02-7	Związki chloroorganiczne
	1-chloro-3-metylo-2-buten	503-60-6	Związki chloroorganiczne
	2,3-dichloro-2-metylobutan	507-45-9	Związki chloroorganiczne
	1,1-dichloro-2-propanon	513-88-2	Związki chloroorganiczne
X	3-chloro-2-metylo-1-buten	5166-35-8	Związki chloroorganiczne
	15-chloro-4-pentadekyn	56554-70-2	Związki chloroorganiczne
	chlorobutanol	57-15-8	Związki chloroorganiczne
X	2-chloro-2-metylobutan	594-36-5	Związki chloroorganiczne
	1,2-dichloro-2-metylo-propan	594-37-6	Związki chloroorganiczne
	1,1,2-trichloropropan	598-77-6	Związki chloroorganiczne
	1-chloroheptakozan	62016-79-9	Związki chloroorganiczne
	1,1,1,2-tetrachloroetan	630-20-6	Związki chloroorganiczne
X	trichlorometan	67-66-3	Związki chloroorganiczne
	1,1-dichloro-2-winylocyklopropan	694-33-7	Związki chloroorganiczne
	1-chloro-2-propanon	78-95-5	Związki chloroorganiczne
	chlorek 2-metylopropanoilu	79-30-1	Związki chloroorganiczne
	1,1,2,2-tetrachloroetan	79-34-5	Związki chloroorganiczne
	2-chloro-1-etylo-1-metylocyklopropan	brak	Związki chloroorganiczne
	3-chloropropionian tridecyłu	brak	Związki chloroorganiczne
	4-chlorobutanian pantadecylowy	brak	Związki chloroorganiczne
	pirolidyn-2-ylometanol	498-63-5	Związki N-organiczne
	azotan izopropylu	1712-64-7	Związki N-organiczne
	trimetyloacetonitryl	630-18-2	Związki N-organiczne
	2,2,4-trimetylopentanonitryl	69462-10-8	Związki N-organiczne
	7-nonanian dimetyloamidu	brak	Związki N-organiczne
	skwalen	111-02-4	Związki terpenowe i ich pochodne
	alfa-ocymen	502-99-8	Związki terpenowe i ich pochodne

X	d-limonen	5989-27-5	Związki terpenowe i ich pochodne
	cedrol	77-53-2	Związki terpenowe i ich pochodne
	3-merkaptopropionian laurylu	6380-71-8	Związki zawierające siarkę
X	di-n-decylosulfon	111530-37-1	Związki zawierające siarkę
	2,4-Di-tert-butylotiofenol	19728-43-9	Związki zawierające siarkę
	disiarczek Di-tert-dodecyłu	27458-90-8	Związki zawierające siarkę
	2- (metylotio) benzotiazol	615-22-5	Związki zawierające siarkę
	siarczan butyloundecylowy	brak	Związki zawierające siarkę
	siarczan oktadecylo-2-propylowy	brak	Związki zawierające siarkę
	siarczan butylodecylowy	brak	Związki zawierające siarkę
	siarczan heksylononylu	brak	Związki zawierające siarkę
	2-amino-4-metoksyfenol	20734-76-3	Inne - Fenole/Aminy -
	4-(dietyloaminometylo)-2,5-dimetylofenol	69286-57-3	Inne - Fenole/Aminy
	chlerek izopropylsulfonylu	10147-37-2	Inne - Związki Cl,S-organiczne
X	chlerek 1-oktadekanosulfonylu	10147-41-8	Inne - Związki Cl,S-organiczne
	oktadecylotrichlorosilan	112-04-9	Inne - Związki Cl,Si-organiczne
	fosforan tributyłu	126-73-8	Inne - Związki P-organiczne
	tri (2-chloroizopropyl) fosforan	13674-84-5	Inne - Związki Cl,P-organiczne
	8-metylokumaryna	1807-36-9	Inne - Benzopirony/Laktony
	salbutamol	18559-94-9	Inne - Alkohole/Związki N-organiczne
	2'-O-metyladenozyna	2140-79-6	Inne - Nukleozydy
	(4-tert-butylfenoksy) (trimetylo) silan	25237-79-0	Inne - Związki Si-organiczne
	2-[(dimetyloamino) metylo]-1-(3-metoksyfenylo) cykloheksanol	2914-77-4	Inne - Związki N-organiczne/Estry
	bis (trimetylosililo) dietylokrzemian	3555-45-1	Inne - Związki Si-organiczne
X	2,3-dimetylo-2,3-dinitrobutan	3964-18-9	Inne - Związki N-organiczne
	bicyklo [4.2.0] okta-1,3,5-trien	694-87-1	Inne - Cykloalkeny
	3,5,5-trimetylofurano-2-on	50598-50-0	Inne - Ketony/Furany
	kwasy 2-cyjanobenzoesowy	3839-22-3	Inne - Związki N-organiczne/Kwasy aromatyczne
	1,4-bis (trimetylosililo) benzen	13183-70-5	Inne - Związki Si-organiczne/Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	5,6-epoksycholestan	20230-22-2	Inne - Sterole/Etery
	karbamazepina	298-46-4	Inne - Związki N-organiczne/Lek psychotropowy
	dibenzazepina	256-96-2	Inne - Węglowodory aromatyczne i ich pochodne/ Pochodna karbamazepiny
	3-dezoksyestradiol	brak	Inne - Steroidy
	1-decylosulfonylo-D-mannitol	brak	Inne - Związki zawierające siarkę/Alkohol cukrowy
	octan 3-hydroksycholestan-5-ylu	brak	Inne - Sterole/Estry
	fosforan dipropylononylowy	brak	Inne - Związki P-organiczne
	selina-3,7 (11) -dien	brak	Inne - Dieny
	metylo (tripropyl) silan	brak	Inne - Związki Si-organiczne
	N-butoksykarbonylopropyloglicyna	brak	Inne - Pochodne aminokwasów
	3,5-dichloro-4-dodecylo-2,6-lutydyna	brak	Inne - Związki Cl,N,S-organiczne/Węglowodory aromatyczne i ich pochodne
	chlorodietyloheptyloksylosilan	brak	Inne - Związki Cl,Si-organiczne

STRESZCZENIE

Szacuje się, że 42% wszystkich zanieczyszczeń morskich pochodzi z bezpośredniego lub pośredniego odprowadzania ścieków z lądowej działalności przemysłowej i gospodarki komunalnej. Znaczna część związków obecnych w ściekach nie jest całkowicie eliminowana w procesach oczyszczania, ponadto ich identyfikacja i oznaczanie nie jest objęte obowiązującym monitoringiem. W związku z powyższym, wprowadzanie i rozwijanie skutecznych wskaźników pozwalających na oszacowanie całkowitego obciążenia ścieków substancjami toksycznymi jest uzasadnione, szczególnie, że mogą one powodować negatywny wpływ na środowisko i pośrednio na zdrowie człowieka.

Tematem niniejszej pracy było wskazanie zagrożeń wynikających z odprowadzania ścieków oczyszczonych do wód morskich. W ramach prowadzonych prac badawczych pobrano próbki ścieków surowych i oczyszczonych z czterech oczyszczalni odprowadzających ścieki oczyszczone do Zatoki Gdańskiej i Puckiej. Następnie pobrano wodę morską i osady dennego wokół kolektorów zrzutowych tych oczyszczalni. Kompleksową ocenę przeprowadzono w oparciu o wykorzystanie metod chemicznych, biotestów i badań mikrobiologicznych. Badania obejmowały:

- ocenę skuteczności procesów oczyszczania ścieków w obrazie parametrów fizykochemicznych wymaganych przez ustawodawstwo krajowe,
- oznaczanie Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych (WWA i PCB) w ściekach, wodach morskich i osadach dennych,
- identyfikację związków organicznych w ściekach i osadach dennych,
- ocenę jakości ekotoksykologicznej ścieków, wód morskich i osadów dennych wobec wybranych mikroorganizmów (bakterii, skorupiaków i roślin),
- ocenę potencjału endokrynnego ścieków oczyszczonych,
- ocenę zawartości wybranych metali w osadzie dennym,
- analizę mikrobiologiczną osadów dennych.

Pomimo stosowania mechaniczno-biologicznego procesu oczyszczania ścieków i spełniania przepisów prawnych wymaganych przez ustawodawstwo krajowe, ścieki oczyszczone odprowadzane z oczyszczalni mogą:

- być źródłem zanieczyszczenia wód, a w szczególności osadów, szerokim spektrum związków o różnorodnym działaniu toksycznym,
- przyczyniać się do akumulowania w osadach związków o działaniu zaburzającym funkcje układu endokrynnego,
- prowadzić do wzrostu lekooporności bakterii,
- wpływać na zanieczyszczenie wód i osadów dennych bakteriami i grzybami nitkowatymi oraz drożdżoidalnymi (w tym chorobotwórczymi).

W celu ograniczenia powyższych efektów powinny zostać podjęte działania zmierzające do wdrażania bardziej efektywnych technologii oczyszczania, zwiększania świadomości społecznej oraz zmian w technologiach stosowanych w gospodarce.

ABSTRACT

Over 42% of all marine pollution is generated as a result of direct or indirect discharge of sewage from industrial and municipal activities. A significant part of the compounds present in wastewater is not completely eliminated during treatment process or detected and determined under the existing monitoring. Thus, the development and placing of effective indicators allowing for estimation of total load of hazardous (toxic) substances in wastewater is justified, which is all the more significant due to the potential negative impact on water environment and implicitly on human health.

The theme of this dissertation was to identify risks resulting from the discharge of treated wastewater into marine waters. As part of the research work, samples of raw and treated sewage from four wastewater treatment plants discharging sewage to the Gulf of Gdansk and Puck Bay were collected. Then seawater and bottom sediments were collected around the wastewater collector' outlets of these treatment plants. The comprehensive assessment was based on the simultaneous use of chemical methods, bioassays and microbiological tests:

- evaluation of the effectiveness of wastewater treatment processes on the basis of physicochemical parameters required by national legislation,
- determination of Persistent Organic Pollutants (PAHs and PCBs) in wastewater, marine and bottom sediments,
- identification of organic compounds in wastewater and bottom sediments,
- assessment of ecotoxicological quality of wastewater, marine waters and bottom sediments toward selected microorganisms (bacteria, crustaceans and plants),
- endocrine disruption assessment of effluents,
- assessment of selected metals contents in bottom sediments,
- microbial condition of bottom sediments.

Despite the use of mechanical-biological sewage treatment process and compliance with national legislation, effluent discharged from a treatment plant may:

- be a source of a wide spectrum of contaminants with various toxic effects in water and especially in bottom sediments,
- contribute to accumulation of endocrine disrupting compounds in sediments,
- lead to increased bacterial resistance to antibiotics,
- influence on the contamination of water and bottom sediments by bacteria, filamentous and yeast-like fungi (including pathogenic).

In order to reduce the above effects of wastewater treatment plants activities, efforts should be made to implement more effective wastewater treatment technology, raise public awareness and changes in the technologies used in industry.