

**VEGYIPARI ELFOLYÓVIZEK
ÖKOTOXIKOLÓGIAI VIZSGÁLATA**

TÉZISEK

**ECOTOXICOLOGICAL EXAMINATION OF
EFFLUENTS PRODUCED BY CHEMICAL INDUSTRY**

THESES

Szalay Tímea

Pannon Egyetem
2006.

ÖSSZEFOGLALÓ

A vegyipari működés során gyakran olyan vegyületek kerülnek ki a környezetbe, melyek jelentős hatással lehetnek az élővilág bizonyos egységeire, rendszerére. Ezen komplex elegyek bár gyakran jelentős toxikus tulajdonsággal bírnak, ökológiai kockázatbecslésük mára még nem bevett gyakorlat. Pedig az ökológiai kockázatbecslés révén lehetőség adódik az elfolyóvíz okozta kockázat kezelésére, a várható hatások mérséklésére.

A disszertáció célja vegyipari elfolyóvizek komplex elegyeinek ökotoxikológiai vizsgálata, mely alapját képezheti az ökológiai kockázatbecslésnek.

Ezen cél elérése érdekében az elfolyóvizek ökotoxicitásán túlmenően fontos vizsgálni azon környezeti paraméterek szerepét, amelyek befolyásolhatják az elfolyóvíz környezetben várható toxicitásának alakulását. Így került sor újszerű elemként a degradáció okozta toxicitás-változás nyomon követésére, a fotolízis, a hőmérséklet és a befogadó iszap toxicitásra gyakorolt szerepének vizsgálatára.

A vegyipari üzemekből a szennyvíztisztítóba kerülő elfolyóvíz ökotoxikológiai vizsgálatával a szennyvíztisztításban aktívan tevékenykedő eleveniszap védelmére is lehetőség adódik. Ezáltal közvetetten csökkenthető a befogadóba kikerülő szennyvíz környezetre gyakorolt hatása is.

A vizsgálatok során három tesztorganizmus került alkalmazásra, törekedve a trofikus szintek reprezentáltságára és az állatkísérletek kiváltására. Így a tesztorganizmusok a *Vibrio fischeri*, a *Lemna minor* és a

Thamnocephalus platyurus voltak. Ezen tesztszervezetek vegyipari elfolyóvizek esetén való alkalmazhatóságának vizsgálata is a disszertáció céljai között szerepel.

A vizsgálatok eredményeként megállapítható, hogy a vegyipari elfolyóvizek egyébként is magas ökotoxicitási értékei a kibocsátást követően akár jelentős mértékben is megnőhetnek, köszönhetően elsősorban a degradációs folyamatoknak, a hőmérséklet és az iszapminőség jellemzőinek.

A tesztszervezetek vegyipari elfolyóvizekre érzékenynek mutatkoztak, főként a *Thamnocephalus platyurus* és a *Vibrio fischeri*. A *Lemna minor* alkalmazása körültekintést igényel, mivel erősen élőhelyfüggő érzékenység volt tapasztalható az esetében. Az állatkísérletek (haltesztek) kiváltása alternatív tesztekkel (*Vibrio fischeri*) is fokozott körültekintést igényel, mivel egyértelművé vált, hogy bizonyos szennyezőanyagokra az alternatív teszt nem mutatta a halaknál megszokott mértéket.

Summary

The objective of the thesis is the eco-toxicological examination of the flowing waters of chemical industry, in special consideration of the effect on toxicity carried out by environmental parameters (such as degradation, photolysis, temperature, quality of the recipient's mud).

The examinations were realised by using three test-organisations (*Thamnocephalus platyurus*, *Lemna minor*, *Vibrio fischeri*), which were chosen in consideration of the representation of various trofic levels as well as the replacement of animal tests with alternative tests.

As a result of the experiments it can be stated that the toxicity of the flowing waters of chemical industry can increase significantly due to environmental parameters. This is especially true of degradation, temperature, and quality of the recipient's mud).

The sensitivity of the test-organisations proved to be suitable for examining the flowing waters of chemical industry, but the habitat-dependence of *Lemna minor* requires careful area-extrapolation.

Tézisek

1. tézis: Az elfolyóvizek bomlás közben megváltozott ökototoxicitása környezeti kockázatot jelent mind a befogadóra, mind a szennyvíztisztító élőlényekre

Az elfolyóvizek degradációs folyamatai a vizsgálatok jelentős többségében a minta toxicitásának emelkedésével jártak. Ennek következményeként megállapítható, hogy nem elegendő a kibocsátandó elfolyóvizek ökototoxicitását meghatározni, hanem szükségesek vizsgálatok, melyek a környezetben végbemenő bomlási folyamatok ökototoxicitásra gyakorolt hatását is feltérképezik.

2. tézis: Az elfolyóvizek kibocsátásának ökológiai kockázat nagyban függ a befogadó iszapjának minőségétől, tulajdonságától

Az elfolyóvíz toxikus szennyező anyagaival kevésbé terhelt iszap jelentősen csökkentette a vele kapcsolatba került elfolyóvíz toxicitását. Ez azonban nem mondható el arról az iszapról, mely hosszabb ideje kitett volt az elfolyóvíznek. Ez utóbbi iszap nem járult hozzá az elfolyóvíz toxicitásának csökkentéséhez. Sőt, az is elképzelhető, hogy a korábbi terheléseknek köszönhetően az iszap olyannyira telítődött a szennyezőanyagokkal, hogy a mára már tisztább elfolyóvíz utószennyezését végzi. Fontos tehát annak átgondolása, hogy az elfolyóvízzel kapcsolatba került iszapot rendszeres időközönként cserélődjön. Emellett elképzelhető olyan kockázatsökkentési lehetőség, mely az elfolyóvizet

Theses

Thesis 1: Ecotoxicity of the effluents that has changed during degradation poses an environmental risk both to the recipient and to the microbial community of the sewage treatment plant.

The degradation processes in the effluents were accompanied by the increase of the sample's toxicity in the significant majority of the examinations. As a consequence of this it can be stated that it is not sufficient to determine the eco-toxicity of the effluents to be issued, but examinations are needed to determine also the effect of the degradation processes on ecotoxicity taking place in the environment.

Thesis 2: The ecological risk of effluents depends to a great deal on the quality, property of the recipient's sludge.

The mud which was intact of the toxic polluting materials of the effluent in question could decrease significantly its toxicity. On the other hand, however, this can not be said of the sludge that was exposed to the effluent water for a longer period. This latter mud did not contribute to the reduction of the effluent's toxicity. Even it can be imagined that due to the former burdens the sludge has become so much saturated with the polluting materials that it carries out the secondary pollution of the effluent. So it is important to consider as a management option to replace the sludge exposed to the effluent at regular

szennyezőanyag-mentes iszapon vezeti át. Az iszap így jelentősen hozzájárulhat a toxikus anyagok eltávolításához, az ökológiai kockázat csökkentéséhez.

3. tézis: Az elfolyóvizek környezetbe kerülésekor a hőmérséklet által befolyásolt folyamatok zajlanak le, mely folyamatok termékeinek toxikus hatása meglehetősen eltérő

A 10°C-on és a 25°C-on végbement folyamatok toxikológiai vizsgálata kimutatta, hogy jelentős különbségek mutatkoznak az eltérő hőmérsékleten végbemenő folyamatokban. A különbségek leginkább a vizsgálat első hónapjában mutatkoztak, ezt követően a minták toxicitása között nem volt számottevő különbség. Az első hónapban mutatott toxicitásbeli eltérések okai az eltérő folyamatokban, illetve a reakciósebességi értékek különbségeiben keresendők.

4. tézis: A békalencse által adott toxikológiai válaszok erősen függenek a növény élőhelyétől.

A békalencse számára fontos nyomelem, a réz, hiánya éppúgy a duplázódási idő növekedéséhez vezetett, mint a csökkentett fényviszonyok közti lét. Az érzékenységet tükröző EC₅₀ értékek azonban eltérőek lettek még e két esetben is. Míg a réz hiánya az érzékenységet növelte – a kontrollhoz képest kisebb EC₅₀ érték -, addig az árnyékos élőhelyet szimuláló csökkentett fényviszonyok az érzékenység csökkenéséhez, azaz a kontrollhoz képest nagyobb EC₅₀ értékhez vezettek. Bár mindkét folyamat indokolható élettani folyamatokkal, a laboratóriumi

intervals or to direct the effluent through a polishing pond free of polluting material. This way its sediment may significantly contribute to the removal of toxic materials, to the decrease of ecological risk.

Thesis 3: When the effluents get into the environment degradation processes influenced by the temperature are going on, and the toxic effect of the products of these processes is rather diverse.

The toxicological examination of the processes going on at 10°C and at 25°C has demonstrated that significant differences are manifested in the processes happening at different temperature. The differences were experienced mainly in the first month of the examination, following this there was no considerable difference between the samples' toxicity. The reasons of toxicity divergences shown in the first month are to be found in the different processes, respectively in the differences of reaction speed values.

Thesis 4: The toxicological responses given by the duckweed (*Lemna*) depend strongly on the plant's habitat.

The absence of the copper, an important trace element for the duckweed, has led similarly to the increase of duplication time, as the existence under decreased light conditions. However the EC₅₀ values reflecting the sensitivity have become different even in these two cases. While the absence of copper has increased the sensitivity – lower EC₅₀ value compared to the control group –, the

kísérletek terepre való extrapolációjához a békalencse esetén meglehetősen óvatosan kell eljárni.

5. tézis: A *Lemna minor*-ra vonatkozó OECD szabványban előírt nitrogén-koncentráció nem a békalencse számára optimális nitrogén-mennyiséget tartalmazza

A békalencse különböző N-koncentrációjához tartozó duplázódási idők alapján a 2,125 mg/l-es N-koncentráció jobban megközelíti a békalencse számára optimális nitrogén-mennyiséget, mint a szabványban szereplő 13 mg/l-es koncentráció. A duplázódási idő ugyanis a 2,125 mg/l-es koncentrációnál mutatott a legkisebb értéket. Tekintettel arra, hogy az élőlények akkor a leginkább ellenállóak a különféle környezeti hatásoknak, ha optimális körülmények között élnek, a N-koncentrációban mutató eltérés jelentősen befolyásolhatja a békalencsével végzett kísérletek értékelhetőségét.

6. tézis: A ToxAlert teszt meglehetősen rövid expozíciós idejének köszönhetően jól alkalmazható folyamatok nyomonkövetésére

A statikus minták adott időközönkénti vizsgálata ToxAlert-tel lehetővé teszi közepes vagy hosszabb távú folyamatokban a toxicitás nyomonkövetését. A ToxAlert teszt szabványos kivitelezéséhez szükséges idő meglehetősen közeli időpontokból származó minták akár azonnali elemzését teszi lehetővé. Így elemezhetővé válik akár a szennyvíztisztítás egyes szakaszaiban a toxicitás

decreased lighting circumstances simulating shaded habitat led to the decrease of sensitivity that is to a higher EC_{50} value compared to the control group. Although both processes can be justified with biological processes, in extrapolating the laboratory experiments to the field one has to proceed rather carefully in the case of duckweed.

Thesis 5: The nitrogen-concentration prescribed in the OECD Lemna protocol does not provide the optimal nitrogen quantity for the duckweed.

Based on the duplication times belonging to the different N-concentrations of the duckweed, the N-concentration of 2,125 mg/l is closer to the nitrogen quantity optimal for the duckweed, than the concentration of 13 mg/l written in the protocol. Namely the duplication time has shown the smallest value at the concentration of 2,125 mg/l. With regard to the fact that the living beings are the most resistant to the different environmental impacts, if they live among optimal circumstances, the difference manifested in N-concentration may significantly influence how the experiments carried out with the duckweed can be evaluated.

alakulása, vizsgálható a biodegradáció folyamata, de elképzelhetővé válik akár a néhány óránkénti mérési gyakoriságot igénylő folyamatokban a mérgezőképesség folyamatos figyelemmel kísérése is.

7. tézis: Az állatkísérletek kiváltása körütekintést igényel, mivel adódhatnak olyan szennyezőanyagok, melyekre az újonnan kiválasztott tesztszervezet érzékenysége sokkal alacsonyabb az állatokénál

A halakra toxikus ammónia nem váltott ki a *Vibrio fischeri*-nél szignifikánsan értékelhető toxikus hatást. Ez a tény felhívja a figyelmet arra, hogy az állatkísérletek kiváltása alternatív tesztekkel meglehetősen nagy körütekintést, komoly előkísérleteket igényel.

Thesis 6: Due to its rather short exposition time the ToxAlert test may be easily applied to follow processes.

The examination of static samples in given intervals with ToxAlert makes it possible to track the toxicity in medium or longer term processes. The time needed to carry out the ToxAlert test according to the norm makes it possible to analyse even immediately samples originating from rather close times. This way the tendency of toxicity becomes analysable even in the single phases of sewage cleaning, the process of biodegradation can be examined, but the continuous watch of toxicity becomes imaginable as well even in the processes requiring a measuring frequency of a few hours.

Thesis 7: The replacement of animal tests requires caution as polluting materials may present themselves to which the sensitivity of the newly selected test organization is much lower than that of the animals.

The ammonia that is toxic to the fish did not produce a significantly appreciable toxic effect at the *Vibrio fischeri*. This fact calls the attention that the replacement of animal tests with alternative tests requires rather big caution, serious pre-experiments.

Publikációs jegyzék

Közlemények

1. Kiss, I., Kováts, N. és Szalay, T. (2001). Role of environmental factors on the reproducibility of *Lemna* test. *Acta Biologica Hungarica* 52 (1), pp. 179-185.

2. Szalay, T., Kováts, N., Kiss, I. and Bozó, T. (2001). Factors influencing extrapolation of laboratory *Lemna* tests to field conditions. Proceedings of the Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe. 12-14 September 2000 Prague, No. 468. Published by: Institute for International Cooperative Environmental Research, Florida State University.

3. Kováts, N., Rédey, Á. and Szalay, T. (2001). Hungarian legislation concerning ecological risk assessment of chemical substances. Proceedings of the First International Workshop on Environmental Legislation, Safety Engineering and Disaster Management. 6-8 September 2001 Cluj-Napoca, No.e3. Published by: Babes-Bolyai University, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Cluj-Napoca

4. Kováts, N. and Szalay, T. (2002). Sensitivity of ecotoxicological tests in whole effluent toxicity testing. Proceedings of the 29th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. 27th-31st May 2002, Tatranské Matliare, No 341.

5. Kiss, I., Kováts, N., Szalay, T. (2002). A comparison of some alternative ecotoxicological methods in the pollution surveillance of wetland ecosystems. In. Foth, H. (Ed.), Risk Assessment and Management of

Large Contamination Sites. Proc. of Congress, Halle, Swg4.

6. Kováts, N., Szalay, T., Kiss, I., Kárpáti, Á. and Paulovits, G. (2002). Assessment of degradability in whole effluent toxicity testing using bioluminescent bacteria. (*Hungarian Journal of Industrial Chemistry*)

7. Kiss, I., Kováts, N and Szalay, T. (2002). Evaluation of some alternative guidelines for risk assessment of various habitats. *Toxicology Letters* 140-141: 411-417

8. Szalay, T., Kováts, N. and Kiss, I. (2003). Ecotoxicological testing of waste water samples. 30th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. P306. 26th-30th May 2003, Tatranské Matliare

9. Kováts, N., Szalay, T., Kárpáti, Á. és Paulovits, G. (2003). Természeti folyamatok hatásának vizsgálata tisztított szennyvíznél ToxAlert teszttel. *Labinfo*, 2003/3: 37-40

10. Horváth, E., Kristóf, J., Szalay, T., Kováts, N., Rédey, Á. (2004). Környezeti stresszhatásnak kitett *Lemna minor* vizsgálata FT Raman mikrospektroszkópiai módszerrel. Analitikai Vegyészkonferencia 47. Spektrokémiai Vándorgyűlés Bioanalitika 2004 Szimpózium Kiadványa, p.246-247.

11. Fodor, M., Kárpáti, Á., Kováts, N., Laczó, K., Müllerné, E., Németh, Zs., Pásztor, I., Sulyok, I., Surányi, P., Szalay, T., Thury, P. (2005). Szennyvíztisztítás fejlesztésének, szimulációjának, ellenőrzésének újabb eredményei. Tanulmánygyűjtemény No. 11. Veszprémi Egyetem, Környezetmérnöki és Kémiai Technológia Tanszék, pp. 99.

12. Kováts, N. és Szalay, T. (2004). Toxkitek alkalmazása az ökotoxikológiai gyakorlatban. *Labinfo*, (13): 5, pp. 44-46.

13. Horváth, O., Kováts, N. és Szalay, T. Szennyvíz toxicitásának változása degradációs folyamatok következtében. Proceedings of the 10th International Conference on Chemistry, Cluj November 12-14, published by the Hungarian Technical Scientific Society of Transylvania, pp. 371-377

14. Fodor, M., Kárpáti, Á., Kováts, N., Laczó, K., Müllerné, E., Németh, Zs., Pásztor, I., Sulyok, I., Surányi, P., Szalay, T., Thury, P. (2005). Szennyvíztisztítás fejlesztésének, szimulációjának, ellenőrzésének újabb eredményei. Tanulmánygyűjtemény No. 11. Veszprémi Egyetem, Környezetmérnöki és Kémiai Technológia Tanszék, pp. 99.

15. Kováts N., Szalay T., Kárpáti Á. (2005) Mikrobiotesztek alkalmazása szennyvizek toxicitásának minősítése során. Hírcsatorna, a Magyar Szennyvíztechnikai Szövetség lapja, 4. pp 9-13

Előadások jegyzéke

1.Szalay, T., Kováts, N., Kiss, I. and Bozó, T. Factors influencing extrapolation of laboratory Lemna tests to field conditions. Fifth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe, Prague, 12-14 September 2000

2.Kiss I., Kováts N., Szalay T.: A comparison of some alternative ecotoxicological methods in the pollution surveillance of wetland ecosystems. Risk assessment and management of large contamination sites, Halle, 2002.

3.Muskotál, A., Szalay, T., Kováts, N. (2002). Ecotoxicological tests on higher plants (Dicotyledonopsida), Risk assessment and management of large contamination sites, Halle, 2002.

4.Kováts, N. and Szalay, T. (2002). Sensitivity of ecotoxicological tests in whole effluent toxicity testing. 29th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. 27th-31st May 2002, Tatranské Matliare

5.Kováts, N., Szalay, T., Kiss, I., Kárpáti, Á. and Paulovits, G. (2002). Assessment of degradability in whole effluent toxicity testing using bioluminescent bacteria. Alternatives 2002. International Workshop on Promotion of the Three Rs Concept in Relation to Animal Experimentation in Hungary, Bulgaria, Romania and Slovenia. 27-30 October 2002, Balatonfüred

6.Kiss, I., Kováts, N., Szalay, T. (2002). Bioindication in water quality assessment. Alternatives 2002. International Workshop on Promotion of the Three Rs Concept in Relation to Animal Experimentation in Hungary, Bulgaria, Romania and Slovenia. 27-30 October 2002, Balatonfüred

7.Szalay, T., Kováts, N., Kiss, I. (2002). Ecotoxicological tests on higher plants (Dicotyledonopsida). Alternatives 2002. International Workshop on Promotion of the Three Rs Concept in

Relation to Animal Experimentation in Hungary, Bulgaria, Romania and Slovenia. 27-30 October 2002, Balatonfüred

8. Kiss, I., Kováts, N and Szalay, T. (2002). Evaluation of some alternative guidelines for risk assessment of various habitats. ECOTOX

9. N. Kováts, T. Szalay, E. Spilioti, Y. Koliou and Á. Kárpáti. Assessment of waste water discharges using Microtox test. 30th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. May 2003, Tatranské Matliare

10. T. Szalay, N. Kováts, I. Kiss. Ecotoxicological testing of waste water samples. 30th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. May 2003, Tatranské Matliare

11. Szalay, T., Kováts, N., Kárpáti, Á., Balogh, M., Paulovits, G. (2003). ToxAlert alkalmazása szennyvíz toxicitásának minősítésére. ToxAlert Nap, Veszprém, május 14.

12. Kováts, N., Szalay, T., Reichel, A. (2003). ToxAlert alkalmazása talajszennyezettség minősítésére. ToxAlert Nap, Veszprém, május 14.

13. Kováts, N., Szalay, T., Balogh, M., Spilioti, E., Koliou, Y. and Kárpáti, Á (2003). : Assessment of waste water discharges using Microtox test. 30th Conference of Slovak Society of Chemical Engineering. 26th-30th May 2003, Tatranské Matliare

14. Kiss, I., Kováts, N. és Szalay, T. (2003). Ökotoxikológiai tesztek minőségbiztosítása. VEAB Állatélettani és Toxikológiai Munkabizottság előadóülése, 2003. dec. 10, Veszprém

15. Paulovits, G., Kováts, N., Szalay, T. és Korponai, J. (2003). Üledékszennyezettségi vizsgálatok a Kis-Balaton vízminőségvédelmi Rendszer I. ütemén. VEAB Állatélettani és Toxikológiai Munkabizottság előadóülése, 2003. dec. 10, Veszprém

16. Horváth, E., Szalay, T., Kováts, N. és Rédey, Á. (2003). Raman mikrospektroszkópia alkalmazásának lehetőségei ökotoxikológiai szempontból lényeges biológiai minták vizsgálatában. VEAB Állatélettani és Toxikológiai Munkabizottság előadóülése, 2003. dec. 10, Veszprém

17. Horváth, E., Kristóf, J., Szalay, T., Kováts, N., Rédey, Á. (2004). Környezeti stresszhatásnak kitett *Lemna minor* vizsgálata FT Raman mikrospektroszkópiai módszerrel. Analitikai Vegyészkonferencia 47. Spektrokémiai Vándorgyűlés Bioanalitika 2004 Szimpózium. 2004 június 30-július 2. Balatonföldvár

18. Horváth, O., Kováts, N. és Szalay, T. (2004). Szennyvíz toxicitásának változása degradációs folyamatok következtében. 10th International Conference on Chemistry, Cluj November 12-14

19. T. Szalay, N. Kováts, I. Kiss: Ecotoxicological assessment of industrial waste water samples using different test organisms. Sixth International Symposium & Exhibition on Environmental Contamination in Central & Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States 1-4 September 2003, Prague, Czech Republic