

Ekotoksyczność rękawów impregnowanych żywicami – badania testem Microtox

Agnieszka Trusz¹, Mirela Wolf¹, Agata Siedlecka^{1*}

¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

* Autor do korespondencji: agata.siedlecka@pwr.edu.pl

STRESZCZENIE

Celem badań była ocena ekotoksyczności kształtek rękawów filcowych impregnowanych żywicami. Po zamontowaniu rękawów w kanalizacji doprowadzającej ścieki do oczyszczalni, eksplorator odnotował spadek wydajności pracy bloku biologicznego. Przyczyną zjawiska mógł być wzrost toksyczności ścieków przepływających kanałami wyłożonymi rękawami. W celu potwierdzenia tej hipotezy, pobrano próbki rękawów do badań z zastosowaniem testu toksyczności ostrej Microtox. Zbadano dwa rodzaje kształtek wyciętych z rękawów: jeden rodzaj stanowiły rękawy impregnowane żywicą poliestrową styrenową, drugi zaś – bezstyrenową. Oba materiały inkubowano w różnych mediach (ściekach surowych, ściekach syntetycznych, wodzie destylowanej) w kilku wariantach inkubacji. Na otrzymanych ekstraktach wykonano test screeningowy Microtox 81.9% Screening Test. Toksyczność wybranej próbki wątpliwej została zbadana testem 81.9% Basic Test. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na ekotoksyczność kształtek wyciętych z rękawów impregnowanych żywicą bezstyrenową. Wyniki są zaskakujące, gdyż zastępowanie styrenu w utwardzanych żywicach przez inne komponenty ma na celu zmniejszenie toksyczności produktów. Jednakże, to właśnie żywica bezstyrenowa okazała się być odpowiedzialną za wzrost toksyczności ścieków. Rezultaty przeprowadzonych badań skłaniają do skontrolowania ekotoksyczności materiałów stosowanych do renowacji kanalizacji – zarówno w celu ochrony środowiska naturalnego, jak i zapobiegania ewentualnym problemom eksploatacyjnym w oczyszczalniach ścieków.

słowa kluczowe: żywice poliestrowe utwardzane, ścieki, kanalizacja

Ecotoxicity of liners impregnated with resins – a Microtox bioassay

ABSTRACT

The aim of the study was to evaluate the toxicity of moulders of felt liners impregnated with resins. After the mounting of the liners in sewerage, the explorer has revealed a decrease in the efficiency of treatment in biological units. The putative cause of this phenomenon might have been an increase in the toxicity of the sewage flowing through the pipes with resin impregnated liners. In order to confirm this thesis, the moulders of the liners were taken to the laboratory to investigate their acute toxicity by a Microtox assay. Two types of liners – impregnated with styrene resin and impregnated with styrene-free resin – were tested. Both moulders were incubated in different media (raw wastewaters, synthetic wastewaters, and distilled water) and under several incubation conditions. The obtained extracts were subjected to Microtox 81.9% Screening Test. The chosen, questionable in the terms of screening results, sample was further subjected to 81.9% Basic Test. The obtained results clearly indicate that the ecotoxicity of the moulders of liners impregnated with styrene-free resin is the issue of concern. The results are surprising, as the substitution of styrene by other components in curable resins is aimed at improving their toxicity properties. However, the styrene-free resin revealed to be responsible for an increase in the sewage toxicity. These results prompt undertaking the ecotoxicity monitoring of materials used in sewerage renovations – not only for the environment protection, but also for the prevention of possible problems in wastewater treatment plants exploitation.

Keywords: curable polyester resins, sewage, sewerage

WSTĘP

Konieczność renowacji i budowy kanałów odprowadzających ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe zmusza do opracowywania nowych technologii i poszukiwania niedrogich materiałów o korzystnych właściwościach, łatwych w montażu i eksploatacji, a przy tym przyjaznych dla środowiska. W przypadku bezwykopowej renowacji kanałów, najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest stosowanie rękawów (linerów) impregnowanych odpowiednio dobranymi żywicami utwardzanymi. Żywice poliestrowe wykazują szereg zalet niezbędnych w eksploatacji kanałów, m.in.: trwałość, oporność na wybożenia i uszkodzenia chemiczne – w tym korozję, elastyczność, łatwość montażu [Nurzyński 2016]. Impregnowanie rękawów żywicami określone jest normami, np. PN-EN ISO 11296, a samo wymiarowanie linerów wytycznymi ATV-M 127-2 i DWA-A 143-2 [Przybyła 2017], co powinno sprzyjać ich niezawodności i gwarantować minimalizację negatywnych skutków dla środowiska naturalnego. Utwardzanie żywic może odbywać się za sprawą podgrzania materiału do wymaganej temperatury i utrzymania reżimu temperaturowego przez zadany czas. Rękawy z włókna szklanego mogą być natomiast utwardzane za pomocą promieni UV [Lisewska 2017].

Nienasycone żywice poliestrowe są jednym z najważniejszych poliestrów, które dzięki doskonałym właściwościom mechanicznym, elektrycznym i odporności chemicznej mogą być szeroko stosowane – nie tylko w branży wodociągowo-kanalizacyjnej, ale też m.in. w przemyśle stoczniowym (materiał na kadłuby łodzi), samochodowym (części nadwozi samochodów), budowlanym (do produkcji płyt falistych, poszyc dachów, zbiorników, kontenerów, rur) [Hai i in. 2018]. Składają się z matrycy – monomerów, jakimi mogą być nasycone alkohole (najczęściej glikol), nasycone i nienasycone kwasy i bezwodniki oraz utwardzacza – monomeru winylowego (najczęściej styrenu), a także z dodatków i modyfikatorów (utwardzaczy, wypełniaczy itd.) [Fink 2013].

Pomimo powszechnego stosowania rękawów impregnowanych żywicami jako wykładzin kanałów odprowadzających ścieki, zwłaszcza w kanałach grawitacyjnych, niewiele wiadomo na temat ich wpływu na właściwości i toksyczność przepływającego w nich medium. Potwierdzona toksyczność styrenu [Lithner i in. 2011] – jednego z najczęściej wykorzystywanych utwardzaczy

żywic poliestrowych – przyczyniła się do prób znalezienia bardziej przyjaznych środowisku zamienników [DSM Composite Resins 2013, Cousinet i in. 2015, Liu i in. 2015, Xia i in. 2015]. Stosowanie styrenu jako utwardzacza jest szczególnie niebezpieczne podczas montażu rękawów typu CIPP (cured-in-place pipes) [Sumara i Wilińska 2017] ze względu na jego wysoką lotność [Fink 2013, Cousinet i in. 2015]. Wobec tego poszukuje się żywic bezstyrenowych o właściwościach eksploatacyjnych nieodbiegających od klasycznych żywic ze styrenem.

Wylimitowanie styrenu jako czynnika odpowiedzialnego za toksyczność żywic nie musi jednak oznaczać rozwiązania problemu. W przypadku jednej z oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych, eksplorator odnotował spadek efektywności pracy bloku biologicznego po zastosowaniu w kanałach doprowadzających ścieki rękawów impregnowanych żywicami. Jedną z możliwych przyczyn zaistnienia zjawiska był toksyczny wpływ wykładziny na ścieki docierające do bloku biologicznego oczyszczalni ścieków – zmiana właściwości toksykologicznych ścieków może obniżyć skuteczność oczyszczania biologicznego [Ren 2004, Ratajczyk i in. 2014].

W badaniach ekotoksyczności ścieków najczęściej stosowaną metodą jest test toksyczności ostrej Microtox. Jest to jedna z najczulszych i najbardziej precyzyjnych metod pomiaru toksyczności badanej substancji lub mieszaniny i może być wykorzystywana zarówno w screeningu – określając wystąpienie lub brak efektu toksycznego oddziaływania nierozcieńczonej próbki, jak i w ustaleniu efektywnego stężenia toksycznego (EC_{50}), tzn. najniższego stężenia wywołującego efekt na przynajmniej 50% badanej populacji [Trusz-Zdybek i in. 2012, Weltens i in. 2014].

Celem badań była ocena wpływu rękawów impregnowanych żywicami na toksyczność przepływającego w nich medium – ścieków bytowo-gospodarczych. Próbkami rękawów, po zastosowaniu których odnotowano spadek efektywności bloku biologicznego oczyszczalni ścieków, dostarczone były od producenta. W badaniach zastosowano test toksyczności ostrej Microtox wykorzystujący bakterie *Aliivibrio fischeri*. W pracy symulowano wpływ różnych warunków eksploatacji (materiały nieuszkodzone i uszkodzone rękawów impregnowanych żywicami) na różne media: ścieki bytowo-gospodarcze surowe i syntetyczne o różnych wartościach pH oraz wodę destylowaną. Stwierdzenie zmiany toksyczności

ścieków po kontakcie z próbkami rękawów impregnowanych żywicami może wskazywać na niekorzystny wpływ wykładzin na pracę bloku biologicznego oczyszczalni ścieków.

MATERIAŁY I METODY

Przygotowanie kształtek rękawów impregnowanych żywicami

Materiał do badań stanowiły próbki rękawów (linerów) filcowych z włókniny poliestrowej igłowanej. Były one impregnowane podciśnieniowo odpowiednimi żywicami do utwardzania na gorąco: żywicą poliestrową styrenową oraz żywicą poliestrową bezstyrenową. Z rękawów wycięto kształtki o wymiarach 1,0x0,5 cm. Zewnątrz część kształtek została zabezpieczona teflonem w celu wyeliminowania wpływu zewnętrznej powierzchni rękawów na badane media. W celu symulacji potencjalnych uszkodzeń w trakcie eksploatacji kanałów niektóre kształtki uszkodzono poprzez zarysowanie wewnętrznych powierzchni.

Inkubacja w ściekach surowych i syntetycznych

Próbki materiałów wytrząsano przez 6 dni w temperaturze 22°C przy 100 rpm w dwóch wariantach: w ściekach surowych, pobranych z oczyszczalni ścieków o RLM > 1 000 000 oraz w ściekach syntetycznych, przygotowanych zgodnie z normą PN-72/C-04550/09 [Grosser i in. 2009, Wojnicz 2009] na bazie wody wodociągowej suplementowanej składnikami w odpowiednich ilościach (tabela 1).

Badania wykonano w zakresie pH od 6,13 do 8,72, symulując zmienne pH ścieków dopływa-

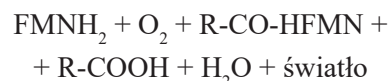
jących do oczyszczalni. Jako próbki kontrolne przygotowano pozbawione kształtek ścieki syntetyczne i ścieki surowe, poddając je tym samym warunkom i czasem wytrząsania.

Ekstrakcja ultradźwiękami

Dodatkowo, kształtki przeznaczone do analiz poddano działaniu ultradźwięków z czasem ekstrakcji równym 30 min. w wodzie destylowanej. Toksyczność ekstraktu analizowano wykorzystując test Microtox.

Badanie toksyczności mediów po inkubacji z kształtkami

Toksyczność ostra została zmierzona testem Microtox zgodnie z normą ISO11348-3. Zasada testu polega na inhibicji bioluminescencji liofilizowanych bakterii *Aliivibrio fischeri*. Każda substancja działająca toksycznie powoduje zmianę metabolizmu badanych mikroorganizmów, którego część wykorzystywana jest na emisję światła, zgodnie z reakcją:



Zmiana poziomu bioluminescencji bakterii (w odniesieniu do kontroli) świadczy o toksycznym działaniu próbki na mikroorganizmy [Hernández-Fernández i in. 2015]. Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą 81.9% Screening Test systemu Microtox Omni Software w analizatorze Microtox Model 500 firmy Tigret Sp. z o.o. (Polska), pełniącym funkcje zarówno inkubatora, jak i fotometru. Spadek bioluminescencji został określony po 5 i 15 minutach w stałej temperaturze 15°C względem kontroli (2% NaCl). Dodatkowo wykonano test 81.9% Basic Test dla próbki o najwyższym wrażliwym wyniku testu screeningowego.

Tabela 1. Skład ścieków syntetycznych
Table 1. Composition of synthetic sewage

Składnik	Stężenie [g/l]
Pepton kazeinowy	0,156
Bulion suchy	0,105
Chlorek amonu	0,020
Chlorek sodu	0,007
Chlorek wapnia	0,008
Siarczan magnezu	0,002
Fosforan potasu monozasadowy	0,020
Fosforan potasu dizasadowy	0,050

WYNIKI I DYKUSJA

Wyniki oceny ekotoksyczności próbek ścieków i wody destylowanej poddanych inkubacji z kształtkami wyciętymi z rękawów impregnowanych żywicami przedstawiono w tabeli 2. Ze względu na podobieństwo wyników uzyskanych po 5 i 15 minutach inkubacji (brak wpływu wydłużenia czasu inkubacji na zahamowanie bioluminescencji), zaprezentowano jedynie wyniki po czasie inkubacji równym 15 min.

Tabela 2. Wyniki testu 81.9% Screening Test**Table 2.** The results of 81.9% Screening Test

Metoda	Materiał	Rodzaj ścieków	pH	Zabezpieczenie teflonem	PE _{15min}
Ekstrakcja ultradźwiękami	kontrola	woda destylowana	-	nie dot.	20,36%
	1	woda destylowana	-	+	24,14%
	1	woda destylowana	-	+	40,20%
	1	woda destylowana	-	-	40,66%
	1'	woda destylowana	-	+	46,31%
	1'	woda destylowana	-	-	24,25%
	2	woda destylowana	-	-	71,85%
	2'	woda destylowana	-	-	73,77%
Wyrząsanie	kontrola	syntetyczne	8,00	nie dot.	18,96%
	kontrola	syntetyczne	8,22	nie dot.	*
	kontrola	syntetyczne	8,57	nie dot.	6,70%
	kontrola	surowe	6,95	nie dot.	-4,77%
	kontrola	surowe	7,57	nie dot.	-3,68%
	kontrola	surowe	8,72	nie dot.	6,64%
	1	syntetyczne	7,95	+	-0,85%
	1	syntetyczne	8,20	+	7,00%
	1	syntetyczne	8,32	+	16,09%
	1	syntetyczne	8,27	-	7,09%
	1	surowe	7,61	+	6,82%
	1	surowe	8,14	+	-25,94%
	1	surowe	8,54	+	12,62%
	1	surowe	8,29	-	-7,24%
	1'	syntetyczne	6,13	+	49,12%
	1'	syntetyczne	6,68	+	22,00%
	1'	syntetyczne	8,52	+	4,62%
	1'	syntetyczne	8,24	-	13,77%
	1'	surowe	6,25	+	27,27%
	1'	surowe	6,93	+	4,68%
	1'	surowe	8,66	+	15,14%
	1'	surowe	8,23	-	-1,08%
	2	syntetyczne	7,00	+	69,55%
	2	syntetyczne	7,49	+	68,89%
	2	syntetyczne	8,05	+	74,21%
	2	syntetyczne	7,13	-	73,20%
	2	surowe	7,36	+	73,40%
	2	surowe	7,62	+	62,12%
	2	surowe	7,74	+	56,99%
	2	surowe	8,04	-	77,00%
	2'	syntetyczne	6,36	+	72,16%
	2'	syntetyczne	7,25	+	72,00%
2'	syntetyczne	7,94	+	67,96%	
2'	syntetyczne	7,33	-	71,29%	
2'	surowe	7,30	+	66,49%	
2'	surowe	7,95	+	58,03%	
2'	surowe	8,14	+	63,65%	
2'	surowe	7,94	-	64,67%	

PE_{15min} – procent efektu (toksycznego) po 15 min testu.

* – brak możliwości obliczenia wartości PE_{15min} (próbka nietoksyczna).

1 – rękawy impregnowane żywicą poliestrową.

1' – rękawy impregnowane żywicą poliestrową, uszkodzone.

2 – rękawy impregnowane żywicą bezstyrenową.

2' – rękawy impregnowane żywicą bezstyrenową, uszkodzone.

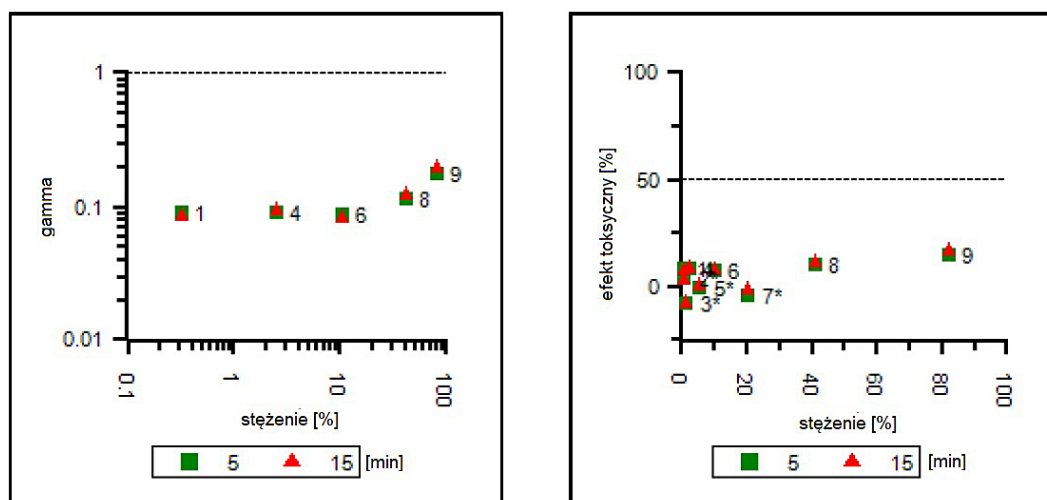
Najczęściej przyjmuje się, iż procent efektu toksycznego (odniesionego do kontroli – 2% NaCl) równy poniżej 20% oznacza, że próbka jest nietoksyczna, w zakresie 20÷50% próbka wykazuje właściwości pośrednie i w pewnych okolicznościach może być uznana za toksyczną, natomiast efekt powyżej 50% świadczy o toksyczności próbki [Nałęcz-Jawecki 2012, trusz-Zdybek i in. 2012]. Do testu 81.9% Basic Test potwierdzającego potencjalną toksyczność próbek wątpliwych (PE_{15min} w zakresie 20÷50%) wybrano próbkę wody destylowanej poddanej 30 minutowemu działaniu ultradźwięków z kształtką impregnowaną żywicą na 1' (naciętą), która wykazała 46,31% efektu toksycznego. Wyniki testu (rys. 1) potwierdziły nietoksyczny charakter próbki – żadne stężenie nie powodowało 50% spadku bioluminescencji.

Przedstawione dane jednoznacznie wskazują na toksyczny charakter substancji wydzielających się do ścieków i wody destylowanej z kształtek rękawów impregnowanych żywicą nr 2 (żywicą bezstyrenową). Niezależnie od zastosowanego wariantu inkubacji, tj.: rodzaju i czasu prowadzenia ekstrakcji (ultradźwięki przez 30 min, wytrząsanie 6 dób), rodzaju ekstrahenta (woda destylowana, ścieki syntetyczne, ścieki surowe), nacięcia kształtki, pH, zabezpieczenia teflonem – wszystkie próbki przygotowane na bazie rękawów impregnowanych żywicą poliestrową okazały się być nietoksyczne, zaś wszystkie próbki przygotowane na bazie rękawów impregnowanych żywicą bezstyrenową wykazały toksyczny charakter. Wyniki testu 81.9% Basic Test potwierdziły brak toksyczności próbek wątpliwych, mieszczących się w zakresie 20÷50%.

Na wahania uzyskanych wartości PE_{15min} wpływ mogły mieć rodzaj oraz pH medium. Zmienne parametry ekstrahentów symulowały niestale warunki panujące w kanałach transportujących ścieki. Rekomendowane przez producenta systemu Microtox wartości pH niewykazujące żadnego efektu toksycznego na bakteriiach *Aliivibrio fischeri* mieszczą się w zakresie 6,00÷8,00. W celu wyeliminowania podejrzenia o toksyczny wpływ samej wartości pH, zbadano PE również w próbkach kontrolnych, niekontaktowanych z kształtkami, których wartość pH przekraczała 8,00. Nie zaobserwowano efektu toksycznego w żadnej z próbek kontrolnych.

Ujemne wartości PE_{15min} świadczą o stymulującym działaniu próbki na bakterie – po kontakcie mikroorganizmów z badaną próbką, świecenie uległo wzmocnieniu. Jest to zjawisko obserwowane zwłaszcza w przypadku ścieków oczyszczonych [Butarewicz 2015, Kudłak i in. 2016], ale możliwe również w przypadku ścieków surowych (badania własne). Brak znaczących różnic w wartościach wyników otrzymanych po 5 i 15 min prowadzenia testu świadczy o braku wpływu czasu kontaktu bakterii z próbką, co jest charakterystyczne dla związków organicznych [AZUR Environmental 1998]. Również nacięcie kształtek nie spowodowało istotnych różnic w uzyskanych wartościach PE , co może sugerować typowo chemiczny charakter wydzielania się toksycznych substancji do medium.

Problem ekotoksyczności rękawów impregnowanych żywicami, wykorzystywanych do renowacji i budowy kanałów transportujących ścieki nie został, jak do tej pory, gruntownie zbadany.



Rys. 1. Wyniki testu 81.9% Basic Test dla próbki wykazującej procent efektu toksycznego równy 46,31%
Fig. 1. The results of 81.9% Basic Test of the sample which revealed 46.31% toxicity effect

Toksyczność samych żywic była zwykle rozpatrywana w kontekście żywic płynnych, nieutwardzonych i dotyczyła aspektu narażenia pracownika nakładającego / utwardzającego żywicę. W powszechnej praktyce zakłada się, iż żywice nie stanowią zagrożenia ekotoksykologicznego dla środowiska. Co więcej, jako główny czynnik odpowiedzialny za toksyczność żywic uznawano styren [The European UP/VE Resin Association Safe Handling Guide No. 1], koncentrując się na poszukiwaniu bezpieczniejszego zamiennika. Uzyskane w doświadczeniu wyniki wskazują jednoznacznie na toksyczny charakter substancji wydzielających się do medium z rękawów impregnowanych żywicą bezstyrenową. Może to oznaczać, że stosowanie zamienników nie zapewnia wystarczającej trwałości żywicy utwardzonej lub że w skład żywicy bezstyrenowej wchodzi inne substancje toksyczne.

Wzrost toksyczności ścieków stanowi nie tylko problem środowiskowy (możliwość przedostania się wypłukanych z rękawów toksycznych substancji do środowiska), lecz również eksploatacyjny – spadek efektywności pracy bloku biologicznego, a w konsekwencji oczyszczania ścieków [Ren 2004, Ratajczyk i in. 2014], co zaobserwowano w przypadku badanych rękawów impregnowanych żywicami. Wiąże się to z poniesieniem dodatkowych kosztów eksploatacyjnych związanych z przywróceniem pełnej funkcjonalności bloku biologicznego, a także może narazić oczyszczalnię na zrzut ścieków niewystarczająco oczyszczonych. Należy jednak mieć na uwadze, iż potwierdzenie toksyczności danej substancji wobec bioluminescencyjnych bakterii *Aliivibrio fischeri* nie musi zawsze oznaczać spadku efektywności pracy osadu czynnego – dlatego do kompleksowej oceny zaleca się uzupełnienie testów toksykologicznych pomiarami respirometrycznymi [Gutiérrez i in. 2002].

Niniejsze badania mają charakter wstępny. Aby zaklasyfikować ekstrakty z badanych rękawów impregnowanych żywicą bezstyrenową do odpowiedniej kategorii toksyczności, należy w dalszej kolejności przeprowadzić testy umożliwiające określenie wartości EC_{50} wybranych próbek i wyznaczyć ich jednostki toksyczności TU (ang. *toxicity units*) [Dudziak i in. 2017]. Analiza ekotoksykologiczna może zostać poszerzona o biotesty na organizmach z innych poziomów troficznych. Uzupełnieniem badań może być również analiza toksykologiczna medium przepływającego przez kanały wyścielone badanym rękawem w układzie przepływowym.

Rękawy filcowe impregnowane żywicami utwardzanymi na gorąco są coraz częściej zastępowane rękawami szklanymi, utwardzanymi za pomocą promieni UV [Lisewska 2017, Sumara i Wilińska 2017], choć każdy z materiałów cechuje się zarówno zaletami, jak i wadami, a dobór technologii uzależniony jest od potrzeb danej instalacji [Wójtowicz 2017].

WNIOSKI

Ze względu na coraz powszechniejsze wykorzystanie rękawów impregnowanych żywicami, zarówno do utwardzania na gorąco, jak i za pomocą promieniowania UV, problem wymywania substancji toksycznych lub o właściwościach niekorzystnych w procesie oczyszczania ścieków może dotyczyć wielu oczyszczalni. Ze względu na możliwe maskowanie negatywnego wpływu materiałów, z jakich wykonane są wewnętrzne powierzchnie kanałów przez inne czynniki, charakterystyczne dla ścieków (jak np. ich silnie zmienny skład i właściwości), zjawisko wydzielania toksycznych substancji może pozostawać niezauważone. Przed wprowadzeniem do obiegu nowatorskie materiały przechodzą szereg testów [Lisewska 2017], jednak pewne ich cechy mogą pozostać niewykryte. Dopiero rzeczywista analiza toksykologiczna ujawnia ich negatywny i niepożądany charakter.

Poszukiwanie zamienników substancji toksycznych, takich jak styren, jest słusznym kierunkiem pod warunkiem kompleksowej oceny toksykologicznej materiałów zawierających zamienniki. Brak (lub niższa) toksyczność danej substancji nie musi oznaczać pożądanego efektu obniżenia toksyczności gotowego materiału. Wobec tego rekomenduje się testy toksykologiczne zarówno na obecnie używanych, jak i nowych materiałach do wyrobu kanałów transportujących ścieki. Takie podejście pomoże zminimalizować ryzyko ponoszenia strat związanych z eksploatacją materiałów o nieodpowiedniej jakości i niepożądanym wpływie na przepływające medium.

BIBLIOGRAFIA

1. AZUR Environmental 1998. Microtox Acute Toxicity Test. DOI: 10.1007/1-4020-3120-3_2.
2. Butarewicz A. 2015. Toksyczność ścieków z wybranych komunalnych oczyszczalni ścieków. Inżynieria Ekologiczna, 43, 30–34.

3. Cousinet S., Ghadban A., Fleury E., Lortie F., Pascault J.P., Portinha D. 2015. Toward replacement of styrene by bio-based methacrylates in unsaturated polyester resins. *European Polymer Journal*, 67, 539–550.
4. DSM Composite Resins 2013. Styrene-free, cobalt-free resin with bio content. *Reinforced Plastics*, 57(3), 12.
5. Dudziak M., Kudlek E., Łaskawiec E., Felis E., Kowalska K., Garbaczewski L. 2017. Ultrafiltracyjne doczyszczanie odpływów z oczyszczalni ścieków komunalnych. *Inżynieria Ekologiczna*, 18(4), 40–46.
6. Fink J.K. 2013. *Unsaturated Polyester Resins. Reactive Polymers Fundamentals and Applications*. William Andrew, Elsevier Inc.
7. Grosser A., Kamizela T., Neczaj E. 2009. Oczyszczanie ścieków z produkcji płyt pilśniowych wspomagane polem ultradźwiękowym w reaktorze SBR. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 12(4), 295–305.
8. Gutiérrez M., Etxebarria J., de las Fuentes L. 2002. Evaluation of wastewater toxicity: Comparative study between Microtox and activated sludge oxygen uptake inhibition. *Water Research*, 36, 919–924.
9. Hai Y., Jiang S., Qian X., Zhang S., Sun P., Xie B., Hong N. 2018. Ultrathin Beta-Nickel hydroxide nanosheets grown along multi-walled carbon nanotubes: A novel nanohybrid for enhancing flame retardancy and smoke toxicity suppression of unsaturated polyester resin. *Journal of Colloid and Interface Science*, 509, 285–297.
10. Hernández-Fernández F.J., Bayo J., Pérez de los Ríos A., Vicente M.A., Bernal F.J., Quesada-Medina J. 2015. Discovering less toxic ionic liquids by using the Microtox® toxicity test. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 116, 29–33.
11. Kudłak B., Wiczerzak M., Yotova G., Tsakovski S., Simeonov V., Namieśnik J. 2016. Environmental risk assessment of Polish wastewater treatment plant activity. *Chemosphere*, 160, 181–188.
12. Lisewska J. 2017. Pierwsza taka renowacja sieci wodociągowej w Polsce. *Inżynieria Bezwykopowa*, 67(3), 46–47.
13. Lithner D., Larsson A., Dave G. 2011. Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition. *Science of the Total Environment*, 409, 3309–3324.
14. Liu W., Xie T., Qiu R. 2015. Styrene-free unsaturated polyesters for hemp fibre composites. *Composites Science and Technology* 120, 66–72.
15. Miah R. and Minges B., 2016. Composite pipes. *Reinforced Plastics*, 60(3), 136–137.
16. Nałęcz-Jawecki G. 2012. *Ekotoksykologia*. Kosmos. *Problemy Nauk Biologicznych*, 61(3), 377.
17. Nurzyński P. 2016. Renowacja Kanałów metodą rękawa Aarsleff w Białymstoku i Lublinie. *Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne*, 94–97.
18. Przybyła B. 2017. Wytyczne ATV-M 127-2 i DWA-A 143-2. Podstawowe zmiany w zasadach wymiarowania linerów na potrzeby renowacji technicznej rurociągów. *Inżynieria Bezwykopowa* 67(3), 48–56.
19. Ratajczyk W., Cieszyńska M., Szychowska K., Wolska L. 2014. Zastosowanie testu biologicznego Microtox® do oceny skuteczności działania oczyszczalni ścieków bytowo-przemysłowych. *Ochrona Środowiska*, 36(1), 51–55.
20. Ren S. 2004. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: Recent research and developments. *Environment International*, 30, 1151–1164.
21. Sadler J.M., Toulou F.R., Nguyen A.P.T., Kayea R. V., Ziaee S., Palmese G.R., La Scala J.J. 2014. Iso-sorbide as the structural component of bio-based unsaturated polyesters for use as thermosetting resins. *Carbohydrate Polymers*, 100, 97–106.
22. Sumara A. i Wilińska J. 2017. Renowacja w Grudziądzu zakończona. Nie obyło się bez problemów. *Inżynieria Bezwykopowa*, 67(3), 38–39.
23. The European UP/VE Resin Association Safe Handling Guide No. 1. Bezpieczna praca z nienasyconymi żywicami poliestrowymi. Cefic Sector Group / EuCIA. http://www.upresins.org/wpcontent/uploads/2017/09/170710_UPR_SHG1_PL.pdf
24. Trusz-Zdybek A., Szymczycha-Madeja A., Traczewska T.M., Piekarska K. 2012. Zastosowanie systemu Microtox w bioindykacji próbek środowiskowych. *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, 61(3), 417–423.
25. Weltens R., Deprez K., Michiels L. 2014. Validation of Microtox as a first screening tool for waste classification. *Waste Management*, 34, 2427–2433.
26. Wojnicz M. 2009. Wpływ modyfikacji układu faz procesowych na efektywność oczyszczania ścieków przemysłu mleczarskiego w reaktorze SBR. *Monografie Polskiej Akademii Nauk Komitetu Inżynierii Środowiska*, 59(2), 282–292.
27. Wójtowicz B. 2017. Rękawy filcowe i szklane. Wady i zalety. *Inżynieria Bezwykopowa*, 67(3), 44–45.
28. Xia Y., Zhou C., Wang W., Wen X., He S., Chen W. 2015. Developing a Novel Environmental Friendly Polyester-imide Impregnating Resin. *Electrical Insulation Conference*, 551–554.