

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

Agata Rosińska

**Emerging pollutants
wyzwaniem dla gospodarki
wodno-ściekowej**

Częstochowa 2022



POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

Agata Rosińska

**Emerging pollutants wyzwaniem
dla gospodarki wodno-ściekowej**

Monografia



Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej

Częstochowa 2022

Recenzenci

prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziak
prof. dr hab. Kazimierz Szymański

Redakcja

Zdzisława Tasarz
Lucyna Żyła

Redakcja techniczna

Dorota Boratyńska

Rysunki

Artur Gąsiorowski

Projekt okładki

Dorota Boratyńska

Monografia finansowana w ramach projektu „Bezpieczeństwo Środowiskowe Biodopadów w Gospodarce Obiegu Zamkniętego” EnviSafeBioC finansowanego przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA) nr PPI/APM/2018/1/00029/U/001

ISBN 978-83-7193-859-7

e-ISBN 978-83-7193-860-3

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2022

© Copyright by Agata Rosińska, Częstochowa 2022



Publikacja udostępniona na licencji Creative Commons Uznanie autorstwa –
Użycie niekomercyjne 4.0 Międzynarodowa (CC BY-NC 4.0)
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, 42-202 Częstochowa, al. Armii Krajowej 36 B
redakcja tel. 34 325 04 80, dystrybucja tel. 34 325 03 93
e-mail: wydawnictwo@pcz.pl, www.wydawnictwo.pcz.pl

Spis treści

Wstęp	7
1. Klasyfikacja zanieczyszczeń organicznych	10
1.1. Wprowadzenie	10
1.2. Rodzaje emerging pollutants	13
1.3. Znaczenie EP dla środowiska i zdrowia ludzi	17
1.4. Problem zanieczyszczania EP środowiska wodnego	17
1.5. Usuwanie EP w procesach oczyszczania ścieków	20
1.6. Analityczne wyzwania dla EP w środowisku wodnym	26
1.7. Przegląd modeli losów i transportu EP w środowisku	34
1.7.1. Zarządzanie EP w środowisku wodnym	34
1.7.2. Znaczenie modelowania losu i transportu EP	36
2. Wybrane zanieczyszczenia organiczne w środowisku wodno-ściekowym	44
2.1. Farmaceutyki i środki higieny osobistej.....	44
2.1.1. Farmaceutyki	46
2.1.2. Środki higieny osobistej	48
2.1.2.1. Środki dezynfekujące	49
2.1.2.2. Syntetyczne środki zapachowe	51
2.1.2.3. Środki odstrasżające owady (repelenty)	53
2.1.2.4. Konserwanty	54
2.1.2.5. Filtry UV	56
2.1.2.6. Inne PCP	58
2.1.3. Źródła i transport PPCP w środowisku	59
2.1.4. Degradacja i transformacja PPCP w środowisku	62
2.1.5. PPCP w środowisku wodno-ściekowym	63
2.1.5.1. PCP w ściekach	63
2.1.5.2. PCP w wodach	66
2.1.5.3. Farmaceutyki w ściekach i środowisku wodnym.....	68
2.1.6. Środowiskowe przepisy dotyczące farmaceutyków – porównanie i analiza	79
2.1.7. Usuwanie PPCP w procesach oczyszczania ścieków i uzdatniania wody	85
2.2. Prefluorowane związki alifatyczne	102
2.2.1. Charakterystyka PFC	104
2.2.2. Źródła, zastosowanie i synteza	105
2.2.3. Regulacje prawne dotyczące PFC w środowisku wodnym	108
2.2.4. Drogi transportu PFC w środowisku	110
2.2.5. Występowanie PFC w środowisku wodnym	111

2.2.6. Występowanie PFC w ściekach	118
2.2.7. Losy i usuwanie PFC w procesach biologicznego oczyszczania ścieków	121
2.2.8. Zastosowanie zaawansowanych technologii do usuwania PFC	124
2.2.8.1. Adsorpcja i adsorbenty	124
2.2.8.2. Praktyczne wykorzystanie adsorpcji i filtracji do usuwania PFC z wody i ścieków	128
2.2.8.3. Metody AOPs	129
2.2.9. PFC – wyzwania i perspektywy	138
2.3. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	139
2.3.1. Charakterystyka WWA	141
2.3.2. Źródła WWA	144
2.3.3. Priorytetowe WWA według US EPA	146
2.3.4. Pochodne WWA	149
2.3.5. WWA w środowisku wodnym i ich transport	149
2.3.6. Transformacja i degradacja WWA w środowisku wodno-ściekowym	154
2.3.7. Metody usuwania WWA ze środowiska wodno-ściekowego	156
2.3.7.1. Koagulacja	157
2.3.7.2. Sorpcja	165
2.3.7.3. Metody AOPs	171
2.3.7.4. Procesy hybrydowe	175
3. Wylaniające się zanieczyszczenia	185
3.1. Nanozanieczyszczenia	185
3.1.1. Charakterystyka i źródła emisji	186
3.1.2. Transport w środowisku	189
3.1.3. Losy i drogi migracji zanieczyszczeń w środowisku	190
3.2. Mikroplastik	192
3.2.1. Charakterystyka, źródła emisji i drogi migracji w środowisku	195
3.2.2. Aktualna wiedza na temat fragmentacji mikroplastiku	204
3.2.2.1. Propozycja mechanizmu fragmentacji mikroplastiku	205
3.2.2.2. Fragmentacja mikroplastiku do nanoplastiku	206
3.2.3. MP nośnikiem zanieczyszczeń i patogenów	207
3.2.4. Wyzwania analityczne związane z nano/mikroplastikami	210
3.2.5. Wpływ na ekosystem i zdrowie ludzi	213
3.2.6. Występowanie mikroplastiku w środowisku wodno-ściekowym	216
3.2.6.1. Źródła i występowanie mikroplastiku w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi	217
3.2.7. Wpływ procesów oczyszczania wody i ścieków na losy mikroplastiku	219
3.2.8. Strategie usuwania mikroplastiku z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi	221

4. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne w wodach i ściekach	226
4.1. Drobnoustroje lekooporne	226
4.2. Wirus SARS-CoV-2	235
5. Koncepcje gospodarki wodno-ściekowej w aspekcie EP	242
5.1. Wyzwania i problemy EP w gospodarce obiegu zamkniętego	242
5.2. Gospodarka obiegu zamkniętego tworzyw sztucznych generujących mikroplastiki	249
Literatura	255

Wstęp

Zanieczyszczeniem nazywa się stan środowiska wynikający z nagromadzenia w powietrzu, glebie i w wodzie energii (czynnik fizyczny) lub substancji stałych, ciekłych albo gazowych (czynnik chemiczny) w takich ilościach lub składzie, że może to ujemnie wpływać na zdrowie ludzkie, klimat i przyrodę ożywioną, a także powodować inne szkody środowiskowe (Traczewska, 2011). Zanieczyszczenie może być zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego, czyli wynikającego z działalności człowieka. Ekspozycja na zanieczyszczenie gleby, wód i powietrza, hałas czy promieniowanie powiązana jest z szeregiem negatywnych skutków dla zdrowia oraz środowiska i stanowi jeden z głównych problemów we współczesnym świecie. Stan środowiska naturalnego jest jednym z najważniejszych wyznaczników zdrowia ludzkiego i jakości życia. W tym aspekcie dużo uwagi poświęca się trwałym zanieczyszczeniom organicznym (TZO), których angielskim akronimem jest POP (*Persistent Organic Pollutants*). TZO to szeroka grupa związków chemicznych, w której wyróżnia się m.in. substancje trwałe, toksyczne i ulegające bioakumulacji określane jako TBT (*Persistent Bioaccumulative, Toxic substances* – PBTs). TZO są substancjami, które pozostają na stałe w środowisku, gromadzą się w organizmach żywych i stanowią zagrożenie dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Zanieczyszczenia te mogą być przenoszone za pośrednictwem powietrza, wody lub gatunków wędrownych, docierając do regionów, w których nigdy nie były produkowane lub wykorzystywane. W zależności od skali mobilności w środowisku TZO mogą stanowić problem lokalny, regionalny lub globalny (Vallack i in., 1998).

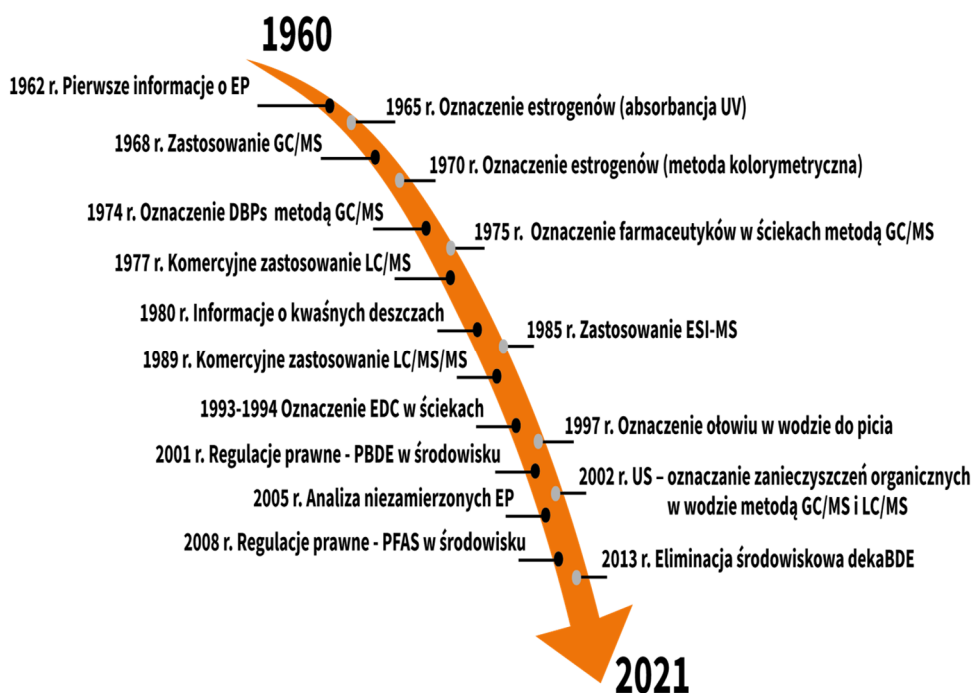
Obecnie w literaturze jest coraz więcej doniesień dotyczących nowo pojawiających się zanieczyszczeń, tj. *Emerging Pollutants* (EP), nazywanych przez naukowców również *Emerging Contaminants* (EC), *Contaminants of Emerging Concern* (CEC), *Micropollutants* (MPs), *Trace Organic Compounds* (TrOCs), *Priority Pollutants* (PPs), *Persistent Toxic Substances* (PTSS) lub *Substances of Very High Concern* (SVHC) (Teodosiu i in., 2018; Rout i in., 2021).

Pomimo że EP nazywane są nowo pojawiającymi się zanieczyszczeniami, to ich obecność w różnych elementach środowiska nie jest nowym zjawiskiem, dlatego niektórzy Autorzy substancje te zaliczają do TZO. W związku z tak zróżnicowaną i nieujednoliconą nomenklaturą w zależności od źródła literatury nowo pojawiające się zanieczyszczenia wymienia się jako grupę TZO lub wyróżnia jako oddzielną grupę związków.

EP zidentyfikowano już 2000 lat temu wraz z pojawieniem się najstarszego globalnego zanieczyszczenia, tj. ołowiu (Sauvé i Desrosiers, 2014). W niektórych przypadkach uwalnianie pojawiających się zanieczyszczeń do środowiska prawdopodobnie miało miejsce przez długi czas, ale mogło nie być rozpoznawane do

momentu opracowania nowych metod ich identyfikacji. W innych przypadkach synteza nowych związków chemicznych lub zmiany w użyciu czy usuwaniu istniejących związków chemicznych może przyczynić się do powstania nowych źródeł EP.

W literaturze specjalistycznej EP podzielono na dwie główne klasy: mikro- oraz nanozanieczyszczenia (Rout i in., 2021). Trend co do rodzaju oznaczanych w środowisku EP stopniowo zmieniał się – od tradycyjnych zanieczyszczeń do współczesnych nanomateriałów, farmaceutyków, produktów higieny osobistej itp. Opóźnienie na przestrzeni lat w wykrywaniu niektórych grup EP można przypisać powolnemu rozwojowi czułych technik analitycznych i/lub nowych metod wykrywania umożliwiających oznaczenie bardzo niskich stężeń EP w próbkach środowiskowych (Noguera-Oviedo i Aga, 2016). Na rysunku 1 przedstawiono „kamienie milowe” w badaniach jakościowo-ilościowych EP w środowisku. Te „kamienie milowe” związane są z rozwojem dokładnych, precyzyjnych i czułych metod instrumentalnych wykorzystywanych do analizy próbek środowiskowych.



DBP – produkty uboczne dezynfekcji, dekaBDE – eter dekabromodifenyłu, EDC – substancje chemiczne zaburzające gospodarkę hormonalną, ESI – jonizacja przez elektrorozpylanie, GC – chromatografia gazowa, LC – chromatografia cieczowa, MS – spektrometria mas, PBDE – polibromowane etery difenyłowe, PFAS – perfluorowane substancje alkilowane

Rys. 1. Najważniejsze wydarzenia w badaniach związanych z EP (Noguera-Oviedo i Aga, 2016; Sauvé i Desrosiers, 2014)

Konwencjonalną metodą stosowaną do analizy EP jest chromatografia gazowa ze spektrometrią mas (GC/MS), jednak większość EP nie była wykrywana za pomocą tej metody. Dlatego wszechobecność EP w środowisku stwierdzono dopiero po wprowadzeniu chromatografii ciekłowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC/MS) (Kolpin i in., 2002). Jak pokazano na rysunku 1, w 1975 roku, stosując po raz pierwszy metodę GC/MS, zidentyfikowano leki w wodach powierzchniowych, a dopiero 27 lat później, wykorzystując LC/MS, stwierdzono powszechne występowanie EP w wodach. Dalsze doskonalenie dokładności i zdolności rozdzielczych metod analitycznych m.in. poprzez wprowadzenie chromatografu ciekłego sprzężonego ze spektrometrem mas wysokich rozdzielczości przyspieszyło w ostatnich latach rozwój badań związanych z EP.

1. Klasyfikacja zanieczyszczeń organicznych

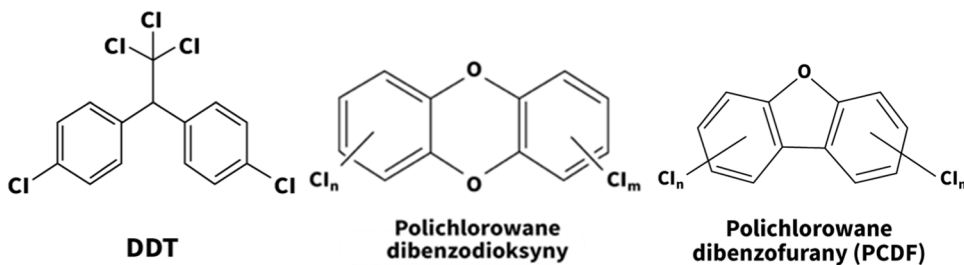
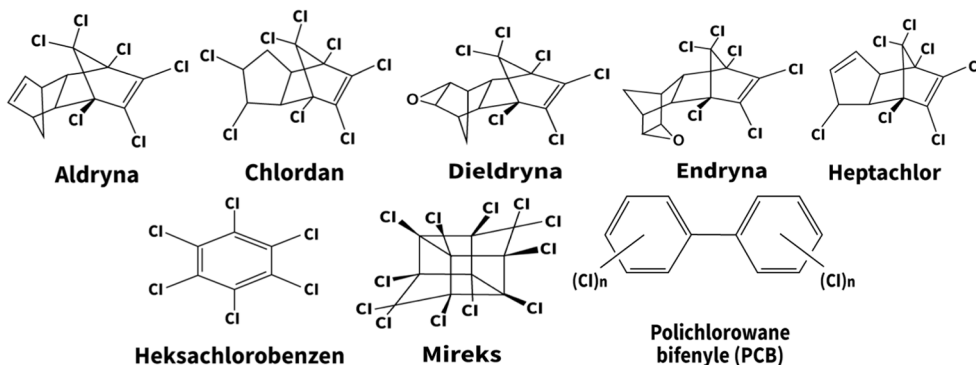
1.1. Wprowadzenie

Światowy rozwój społeczno-gospodarczy nieustannie generuje strumień nowych substancji, które niemal natychmiast pojawiają się w środowisku. Związki chemiczne są obecne we wszystkich elementach środowiska i materiałach, z którymi mamy do czynienia w naszym codziennym życiu, tj. w domu i pracy, żywności itp. Właściwości EP oraz ich wpływ na środowisko i zdrowie człowieka jest często nieznanymi. W ciągu ostatnich 200 lat do naszego codziennego życia wprowadzono ogromną ilość substancji i związków chemicznych bez uwzględnienia ich aspektów toksykologicznych dla zdrowia ludzi i zwierząt, a także środowiska (Geissen i in., 2015). W związku z tak masowym wprowadzaniem do środowiska związków chemicznych od lat 70. do dnia dzisiejszego szeroko badany jest problem tych związków i można zaobserwować podejmowanie wielu działań dotyczących m.in. uaktualniania lub wprowadzania nowych aktów prawnych, monitoringu substancji niebezpiecznych w środowisku czy rozwoju metod eliminujących je ze środowiska. Z inicjatywy Europejskiej Komisji Gospodarczej Organizacji Narodów Zjednoczonych – EKG ONZ (*United Nations Economic Commission for Europe*) w sprawie transgranicznego zanieczyszczania powietrza na dalekie odległości (*Convention on Long-range Transboundary Air Pollution – CLRTAP*) przygotowano protokół dotyczący TZO, w którym TZO zdefiniowano jako zbiór związków organicznych, które posiadają właściwości toksyczne, są trwałe, podatne na bioakumulację, osadzanie się i migrację w atmosferze na duże odległości, co może skutkować niekorzystnym wpływem na ludzi i środowisko w bliskich oraz dalekich lokalizacjach od ich źródła (UNECE, 1998). Substancje te są dobrze rozpuszczalne w tłuszczach i słabo rozpuszczalne w wodzie.

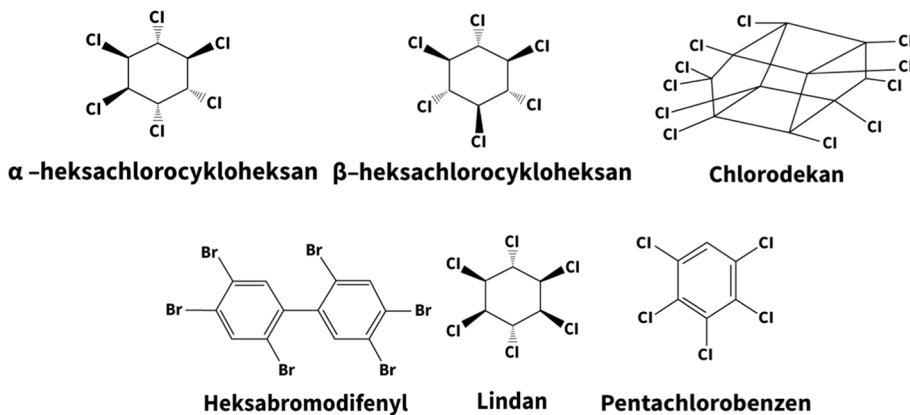
W związku z udokumentowaną toksycznością TZO podjęto działania mające na celu wyeliminowanie lub ograniczenie produkcji i ich stosowania, co zaowocowało globalnym traktatem w ramach Programu Narodów Zjednoczonych ds. Środowiska (*United Nations Environment Programme – UNEP*) i Konwencją Sztokholmską w sprawie TZO. Konwencja Sztokholmska, zwana dalej konwencją, została sporządzona w Sztokholmie 22 maja 2001 roku (Dz.U. 2009 r. Nr 14, poz. 77) i weszła w życie w 2004 roku, a w 2008 roku została ratyfikowana przez Polskę. Opracowano Rozporządzenie WE Nr 850/2004 dotyczące trwałych zanieczyszczeń organicznych i zmieniające Dyrektywę 79/117/EWG. Wstępna lista konwencji w 2004 roku zawierała 12 chemikaliów zwanych „parszywą dwunastką” (*dirty dozen*), do których zaliczono 8 polichlorowanych insektycydów, heksachlorobenzen (HCB) (fungicyd) oraz trzy grupy związków: polichlorowane bifenyle (PCB), polichlorowane dibenzodioxyny (PCDD) i polichlorowane dibenzofurany (PCDF)

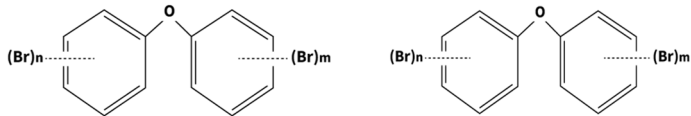
(Dz.Urz. UE seria L Nr 1582, 30.04.2004; Włodarczyk-Makuła, 2011). Lista TZO cały czas jest otwarta i uzupełniana o kolejne związki. Obecnie Konwencja Sztokholmska wymienia ponad 20 TZO (rys. 1.1), a kilka kolejnych związków proponuje się jako potencjalne TZO.

TZO dodane w 2001 roku

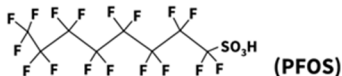


TZO dodane w 2009 roku

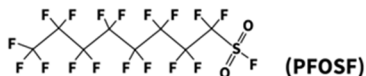




Eter heksabromodifenylowy Eter tetra- i pentabromodifenylowy (BDE)



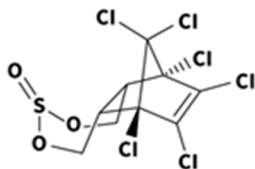
(PFOS)



(PFOSF)

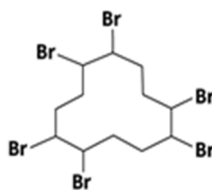
Kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS) i jego sole oraz fluorek sulfonylu perfluoroktanu (PFOSF)

TZO dodany w 2011 roku



Endosulfan

TZO dodany w 2013 roku



Izomery α , β , γ heksabromocyklododekanu (HBCD)

Rys. 1.1. Wykaz TZO według listy Konwencji Sztokholmskiej (Guo i Kannan, 2015)

Environmental Protection Agency (EPA) definiuje EP jako związki chemiczne nieuregulowane prawnie, a ich zachowanie, wpływ na środowisko i zdrowie publiczne jest słabo rozpoznane (EPA, 2017). W literaturze za EP uznaje się wszelkie syntetyczne lub występujące naturalnie substancje chemiczne czy też mikroorganizmy, które nie są w środowisku powszechnie monitorowane lub regulowane, ale mają potencjał przedostawania się do środowiska, powodując znane lub podejrzewane niekorzystne skutki dla środowiska i/lub zdrowia ludzi. EP określane są również jako zanieczyszczenia szczególnie niebezpieczne (*Contaminants of Emerging Concern* – CEC). Zgodnie z definicją podawaną przez amerykańską agencję naukowo-badawczą United States Geological Survey, wszystkie związki z grupy CEC uznawane są za syntetyczne lub naturalne związki chemiczne, które nie są obserwowane w środowisku, ale posiadają potencjał do przedostawania się do niego, wywołując niekorzystne zmiany ekologiczne i/lub negatywnie oddziałując na zdrowie człowieka (Kudek, 2020).

Sauvé i Desrosiers (2014) uznali, że wszystkie zanieczyszczenia, których oddziaływanie na środowisko nie zostało do końca poznane, udokumentowane i zawarte w odpowiednich regulacjach prawnych z zakresu ochrony zdrowia ludzkiego lub środowiska, zasługują na zaklasyfikowanie ich do grupy CECs. W najnowszej literaturze stosowane jest jeszcze inne określenie substancji szkodliwych dla środowiska i ludzi, tj. związki odporne (*recalcitrant compounds*), które definiuje się jako

grupę związków chemicznych odpornych zarówno na naturalne procesy atenuacji, jak i konwencjonalne chemiczne/biologiczne metody oczyszczania (Kurniawan i in., 2006; Zhang i in., 2016; Zhang i in., 2021). Większość opornych związków, takich jak węglowodory, fenole i związki azotu, zwykle powstaje z produkcji przemysłowej i przetwarzania szerokiej gamy produktów, takich jak oleje, polimery, tekstylia, pestycydy i farmaceutyki. Następnie są systematycznie uwalniane w dużych ilościach do środowiska wodnego. Niestety, często procesy oczyszczania ścieków są niewystarczające do ich eliminacji (Zhang i in., 2021).

W związku z szeroko opisanym pojęciem emerging pollutants obecnie zanieczyszczenia te uważa się za substancje budzące obawy. EP stanowią potencjalne ryzyko dla ekosystemów środowiskowych i w takim kontekście były analizowane w niniejszej pracy.

W literaturze badania EP obejmują głównie związki chemiczne występujące w substancjach farmaceutycznych, środkach higieny osobistej, pestycydach, produktach przemysłowych i gospodarstwa domowego, środkach powierzchniowo czynnych, dodatkach przemysłowych i rozpuszczalnikach. Wiele z nich jest używanych i wprowadzanych do środowiska nawet w bardzo małych ilościach, a niektóre mogą powodować toksyczność przewlekłą, zaburzenia endokrynologiczne u ludzi i dzikich zwierząt wodnych oraz rozwój oporności na patogeny bakteryjne (UNESCO, 2017).

Wraz ze wzrostem liczby ludności, mniejszą dostępnością źródeł wody, zmianami klimatycznymi, hydrologicznymi oraz pogorszeniem jakości wody przedsiębiorstwa uzdatniania wody muszą sprostać problemom w zakresie optymalizacji technologii oczyszczania i zapewnienia równowagi środowiskowej.

Jednak wiedza naukowa i zrozumienie potencjalnego zagrożenia EP dla zdrowia człowieka i środowiska są nadal bardzo fragmentaryczne. Większość nowo pojawiających się zanieczyszczeń nie podlega regulacjom prawnym w aspekcie jakości wody czy odprowadzania ścieków. Dlatego istnieje pilna potrzeba poszerzenia i uzupełnienia wiedzy naukowej w zakresie zanieczyszczenia środowiska wodno-ściekowego tymi związkami. Konieczna jest stała kontrola obecności EP w środowisku, poznanie ich rzeczywistych stężeń w środowisku, określenie źródeł oraz śledzenie migracji i przemian, którym podlegają te związki. Zasadne staje się również poszukiwanie skutecznych metod pozwalających na ograniczenie stężeń EP w środowisku (Teodosiu i in., 2018).

1.2. Rodzaje emerging pollutants

EP obejmują zróżnicowaną grupę związków chemicznych, w tym substancje zapachowe, środki zmniejszające palność, chemikalia przemysłowe, syntetyczne hormony i steroidy, produkty do higieny osobistej, pestycydy obecnie stosowane, farmaceutyki, plastyfikatory i środki powierzchniowo czynne. Przykładami EP są: butylohydroksyanizol (BHA), bisfenol A (BPA), polichlorowane bifenylole (PCB),

polibromowane etery difenylowe (PBDE), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), antybiotyki, konserwanty, środki dezynfekujące, antyseptyki, regulatory lipidów we krwi, środki psychostymulujące, leki przeciwbólowe i przeciwzapalne.

Podział EP na grupy jest zróżnicowany. Według danych Organizacji Narodów Zjednoczonych ds. Oświaty, Nauki i Kultury z 2017 (UNESCO, 2017), wyróżnia się następujące grupy EP:

- farmaceutyki: antybiotyki, leki przeciwzapalne, przeciwbólowe, psychiatryczne, regulatory lipidów, β -blokery, kontrasty rentgenowskie, steroidy i hormony;
- produkty higieny osobistej: substancje zapachowe, filtry UV, środki odstraszające owady, środki antyseptyczne, mydła, pasty do zębów, szampony, kremy, dezodoranty, farby do włosów;
- pestycydy: biopestycydy, insektycydy, fungicydy, herbicydy;
- produkty przemysłowe i domowe: preparaty czyszczące, odłuszczacze, aerozole, oleje smarne, powłoki, farby, uszczelniacze, środki bakteriobójcze, środki do obróbki drewna, rozpuszczalniki;
- metale: Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni i Zn;
- środki powierzchniowo czynne: niejonowe, anionowe i kationowe;
- dodatki przemysłowe i rozpuszczalniki: środki dyspergujące, środki zwilżające i modyfikatory powierzchni, środki przeciwpieniące, modyfikatory reologii i środki błonotwórcze, związki z grupy BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny) i rozpuszczalniki chlorowcowane (Vaz, 2018).

Niektórzy Autorzy do EP zaliczają również azbest, materiał dobrze znany jako szkodliwy dla zdrowia. Lista związków nieorganicznych zaliczanych do EP jest o wiele bardziej zróżnicowana niż podana powyżej. Borah i in. (2020) jako przykłady zanieczyszczeń nieorganicznych zaliczanych do EP wymienili tlenki siarki, tlenki azotu, tlenek węgla, amoniak (tab. 1.1). Ponadto Kumar i in. (2020) do nieorganicznych EP zaliczyli: arsen, bar, uran, mangan, selen, fluor. W ostatnich latach wśród EP szczególną uwagę zwraca się na mikroplastiki ze względu na ich toksyczny wpływ na środowisko, głównie morskie.

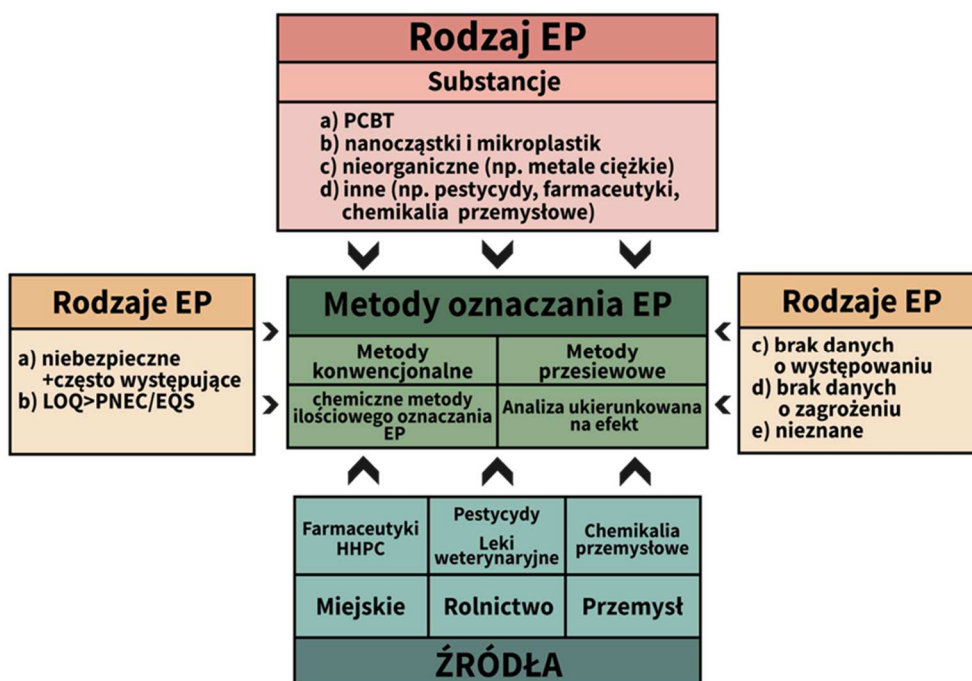
Kryteria klasyfikacji EP mogą być różne. Ze względu na właściwości fizyczno-chemiczne można podzielić je na:

- substancje organiczne, w których wyróżnia się trwałe substancje bioakumulacyjne i toksyczne (*Persistent Bioaccumulative and Toxic substances* – PBTs), takie jak TZO i substancje bardziej polarne (np. pestycydy, farmaceutyki, chemikalia przemysłowe);
- związki nieorganiczne (np. metale);
- oraz nanozanieczyszczenia i mikroplastiki.

Geissen i in. (2015) przedstawili podział EP w zależności od źródeł ich pochodzenia. Według Autorów, EP mogą być uwalniane z punktowych źródeł zanieczyszczeń, np. stacji uzdatniania wody z obszarów miejskich lub przemysłowych, albo ze źródeł rozproszonych poprzez osadzanie atmosferyczne lub z produkcji roślinnej i zwierzęcej (rys. 1.2).

Tabela 1.1. Przykłady zanieczyszczeń nieorganicznych zaliczanych do EP (Borah i in., 2020)

Zanieczyszczenie	Źródło
SO ₂	Wulkany
NO ₂	Wulkany
CO	Transport
NH ₃	Przemysł
H ₂ S	Przemysł, stabilizacja beztlenowa
HCl	Opary z przemysłu
HF	Przemysł
Sole amonowe	Gospodarstwa rolne, fabryki
Sole azotanu(V)	Gospodarstwa rolne, fabryki
Sole azotanu(III)	Gospodarstwa rolne, fabryki
Sole ołowiu	Przemysł ciężki
Sole rtęci	Przemysł
Sole cynku	Przemysł



LOQ – granica oznaczalności, PNEC – przewidywane stężenie niepowodujące zmian, EQS – środowiskowy standard jakości

Rys. 1.2. Rodzaje EP pochodzących z różnych źródeł, które można monitorować za pomocą metod ukierunkowanych i przesiewowych (Geissen i in., 2015)

W tabeli 1.2 przedstawiono podział EP na grupy. Ogromne zróżnicowanie struktury chemicznej EP sugeruje różne mechanizmy ich interakcji oraz skutki dla zdrowia i środowiska (Vaz, 2018).

Tabela 1.2. Podział EP na grupy

Grupy EP	Źródła	Główne występowanie w środowisku
Farmaceutyki	Przemysł farmaceutyczny Pacjenci	Wody powierzchniowe Ścieki
Środki higieny osobistej	Przemysł chemiczny (produkcja) Ludzie	Wody powierzchniowe Ścieki
Pestycydy	Przemysł chemiczny Rolnictwo (zastosowanie końcowe)	Gleba Wody podziemne Powietrze
Produkty z przemysłu i gospodarstw domowych	Przemysł chemiczny Ludzie (zastosowanie końcowe)	Gleba Wody podziemne Powietrze
Metale	Przemysł wydobywczy/ metalurgiczny/chemiczny/ hutnictwo Ludzie (zastosowanie końcowe) Przemysł recyklingowy	Gleba Wody podziemne Wody powierzchniowe Powietrze
Środki powierzchniowo czynne i produkty przemiany	Przemysł chemiczny (produkcja) Ludzie (zastosowanie końcowe)	Wody powierzchniowe Ścieki
Dodatki przemysłowe i rozpuszczalniki	Przemysł chemiczny (produkcja) Przemysł farmaceutyczny Przemysł budowlany Ludzie	Wody powierzchniowe Ścieki Powietrze
Azbest	Uszkodzone powierzchnie płyt na dachach i elewacjach budynków Dziki wysypiska odpadów azbestowych	Powietrze
Nanoprodukty	Przemysł chemiczny/ budowlany/farmaceutyczny Ludzie	Nie zdefiniowano głównego występowania
Mikroplastik	Przemysł tworzyw sztucznych	Morza i oceany

1.3. Znaczenie EP dla środowiska i zdrowia ludzi

Powszechne występowanie EP w środowisku wodnym jest coraz większym problemem ze względu na ich niepożądane efekty synergiczne. Krótkoterminowe badania toksyczności pokazały, że EP w większości nie wykazują toksyczności ostrej lub podejrzanych skutków toksycznych w środowisku, do którego są uwalniane ze względu na ich niskie stężenia. W związku z tym EP są rzadko ujęte w regulacjach prawnych w przeciwieństwie do konwencjonalnych zanieczyszczeń (Pesqueira i in., 2020; Rodriguez-Narvaez i in., 2017). Jednak stałe uwalnianie EP do środowiska, ich trwałość, potencjał bioakumulacyjny mogą prowadzić do poważnych, chronicznych skutków dla flory i fauny wodnej, a także ludzi oraz zwierząt. Niektóre EP zakłócają funkcjonowanie układu hormonalnego i określane są w języku angielskim jako *Endocrine Disruptors* – EDs. Związki te zostały zdefiniowane przez Komisję Europejską (KE) jako „egzogenne substancje lub mieszaniny związków, które zmieniają funkcje układu hormonalnego i w konsekwencji wywołują negatywne skutki zdrowotne w organizmie, jego potomstwie lub (sub)populacji”. Według definicji EPA, są to czynniki pozaustrojowe, które wpływają na syntezę, wydzielanie, transport, wiązanie, działanie lub eliminację endogennych hormonów odpowiedzialnych za utrzymanie homeostazy, zachowanie organizmu i reprodukcję (EPA, 2017). Obserwacje środowiskowe wykazały, że EDs obecne w ściekach wywoływały zaburzenia reprodukcyjne u wielu gatunków zwierząt wolno żyjących, należących do typu stawonogów (skorupiaki), mięczaków (ślímaki, małże) oraz strunowców (ryby, płazy, gady, ptaki i ssaki). Mechanizmy toksycznego oddziaływania EDs są bardzo złożone i nie do końca poznane (Vargas-Berrones i in., 2020).

Ksenobiotyki wywołujące szkodliwe skutki znajdują się w większości produktów wykorzystywanych w życiu codziennym, takich jak plastikowe butelki, zabawki, kosmetyki, pasty do zębów, detergenty, leki (Gavrilescu i in., 2015). Są stosowane głównie w gospodarstwach domowych, weterynarii i szpitalach (Deblonde i in., 2011). Korzystanie z tych produktów zwiększyło występowanie ksenobiotyków w ściekach, wodach podziemnych, powierzchniowych i wodzie do picia.

Szczegółowe rozpoznanie EP w środowisku będzie nadal celem badań ze względu na coraz większą produkcję tych związków, a także dużą różnorodność nowych związków chemicznych pojawiających się w środowisku, proporcjonalną do rozwoju przemysłu i postępu technologicznego. Chociaż niektóre z tych związków są hydrofilowe, rozpuszczalne w wodzie i mają krótki okres półtrwania, to inne mogą być trwałe w środowisku, tym samym ulegają degradacji przez wiele lat (Tijani i in., 2016). Pomimo że ich stężenia w środowisku są często na poziomie śladowym (Pal i in., 2012), to mogą wpływać niekorzystnie na jakość wody i stanowić zagrożenie dla ekosystemów i zdrowia ludzi (Sirés i Brillas, 2012).

1.4. Problem zanieczyszczenia EP środowiska wodnego

Z powodu niekontrolowanego rozwoju technologii, przemysłu i zasobów wzrost stężenia i zróżnicowania jakościowego EP występujących w zbiornikach wodnych

od zlewni po oceany jest alarmujący. Obecnie w europejskim środowisku wodnym znajduje się ponad 1000 związków zaliczanych do EP, wymienionych w sieci wspierającej wymianę informacji o pojawiających się substancjach środowiskowych NORMAN Network (2016). Wiadomo, że sposób, w jaki nowo pojawiające się zanieczyszczenia przedostają się do środowiska, zależy od schematu ich użytkowania (Datta i in., 2018).

Szczególnym problemem jest występowanie EP w wodach. Zanieczyszczenie wody to poważny problem ogólnoświatowy, który pilnie wymaga koncepcji monitorowania i wdrażania planów rozwiązań przeciwdziałających ich rozprzestrzenieniu się. Każdego dnia na świecie do wody odprowadzane są 2 miliony Mg ścieków, odpadów przemysłowych i rolniczych (Geissen i in., 2015). Brak odpowiednich warunków sanitarnych powoduje zanieczyszczenie zasobów wodnych na całym świecie, co jest jedną z najważniejszych przyczyn zanieczyszczenia wody. Szacuje się, że 2,5 miliarda ludzi na świecie żyje bez zapewnienia odpowiednich warunków sanitarnych. W niektórych regionach świata ponad 50% rodzimych gatunków ryb słodkowodnych jest zagrożonych wymarciem (Geissen i in., 2015).

Woda słodka stanowi główne źródło wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, przemysł, rolnictwo i do produkcji energii. Wykorzystanie wody morskiej rozważane jest tylko w przypadku niedoboru wody. Wynika to z faktu wysokich wymagań energetycznych i chemicznych podczas obróbki (odsalania) wody morskiej.

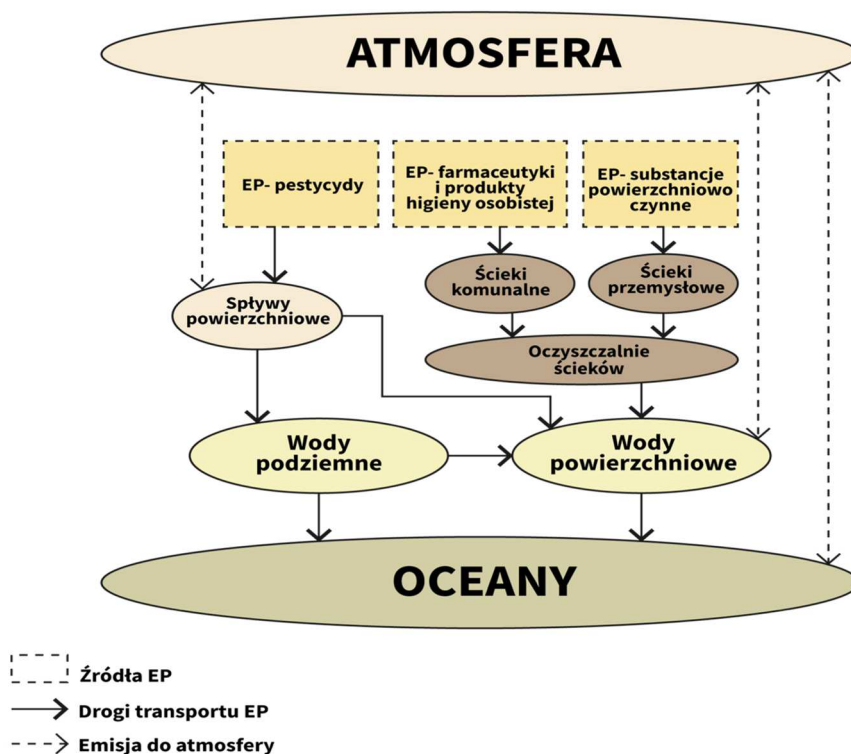
Niestety, EP są bardzo często wykrywane w wodzie słodkiej. W związku z tym przed przedsięwzięciami uzdatniania wody stoją ogromne wyzwania, aby osiągnąć wymaganą jakość wody przeznaczonej do spożycia (Ternes i in., 2015). Podczas procesów stosowanych na stacjach uzdatniania wody zachodzi transformacja EP do związków, które mogą być bardziej toksyczne, trwałe lub biodegradowalne od ich prekursorów (Farré i in., 2008; Guillén i in., 2012; Teodosiu i in., 2018). W związku z tym należy kontrolować jakość wody przeznaczonej do spożycia również pod względem występowania EP i produktów ich przemian.

EP mogą przedostawać się do wód bezpośrednio lub pośrednio. Bezpośrednio z powierzchniowymi wodami śródlądowymi, morskimi wodami przybrzeżnymi, wodą w atmosferze, wodami glebowymi i płytkimi wodami gruntowymi. Wody te mogą zostać zanieczyszczone ściekami przemysłowymi i komunalnymi, różnymi substancjami chemicznymi wyługowanymi z dawnych wysypisk odpadów (obecnie składowisk), opadami pyłów atmosferycznych, nawozami mineralnymi i środkami ochrony roślin. Pośrednio – ścieki komunalne, przemysłowe i kopalniane w bezpośrednim sąsiedztwie powodują wyraźny wzrost stężenia pierwiastków śladowych w wodzie, osadach dennych i organizmach wodnych. Część tych zanieczyszczeń może być przenoszona dalej, w ciekach wodnych. Wody kopalniane, zazwyczaj silnie zasolone, mogą migrować na znaczne głębokości, powodując zanieczyszczenie wód w głębinach.

Uważa się, że jednym z głównych źródeł przedostawania się EP do środowiska są oczyszczalnie ścieków. Standardowe oczyszczalnie ścieków zazwyczaj radzą sobie z usuwaniem substancji organicznych i patogenów, nie są jednak przystosowane do usuwania wszystkich związków z grupy EP. W niektórych przypadkach dobrze zaprojektowane obiekty, szczególnie te, które stosują niekonwencjonalne

technologie oczyszczania, mogą obniżać stężenia EP w ściekach oczyszczonych. Jednak tradycyjne oczyszczalnie ścieków są zazwyczaj mało skuteczne w usuwaniu niektórych nowo pojawiających się zanieczyszczeń. W ten sposób oczyszczone ścieki komunalne wraz z EP trafiają do wód powierzchniowych, a stamtąd mogą przenikać do wód gruntowych. Również osady ściekowe wykorzystywane jako nawóz w gospodarstwach rolnych bądź do rekultywacji terenów mogą być źródłem EP w środowisku wodnym. Innym bardzo ważnym źródłem zanieczyszczenia wód gruntowych przez EP (głównie farmaceutykami i ich metabolitami) są zbiorniki septyczne. Szczególnego zagrożenia upatruje się w tych obiektach budowlanych, w których nie zastosowano wystarczającego uszczelnienia ich dna oraz gdy wody gruntowe są płytko, a warstwy wodonośne mają wysoką transmisyjność (Stepnowski i in., 2010).

Możliwe drogi transportu EP z różnych źródeł do oceanów przedstawiono schematycznie na rysunku 1.3. EP ze źródeł miejskich i przemysłowych są odprowadzane do kanalizacji i oczyszczalni ścieków (Datta i in., 2018).



Rys. 1.3. Drogi transportu EP z różnych źródeł do oceanu (Datta i in., 2018)

Źródła przedostawania się zanieczyszczeń do środowiska można podzielić również na punktowe i rozproszone. Ścieki odprowadzane z oczyszczalni ścieków można uznać za punktowe źródło zanieczyszczenia wody, a produkty rolnicze

zanieczyszczone EP można uznać za źródła rozproszone. EP z różnych źródeł są transportowane w procesach, takich jak spływ, erozja lub ługowanie i ostatecznie trafiają do zbiorników wodnych. Gdy dotrą do zbiorników wodnych, mogą być dalej transportowane do dolnego biegu w postaci roztworu lub zasorbowane na cząstkach stałych.

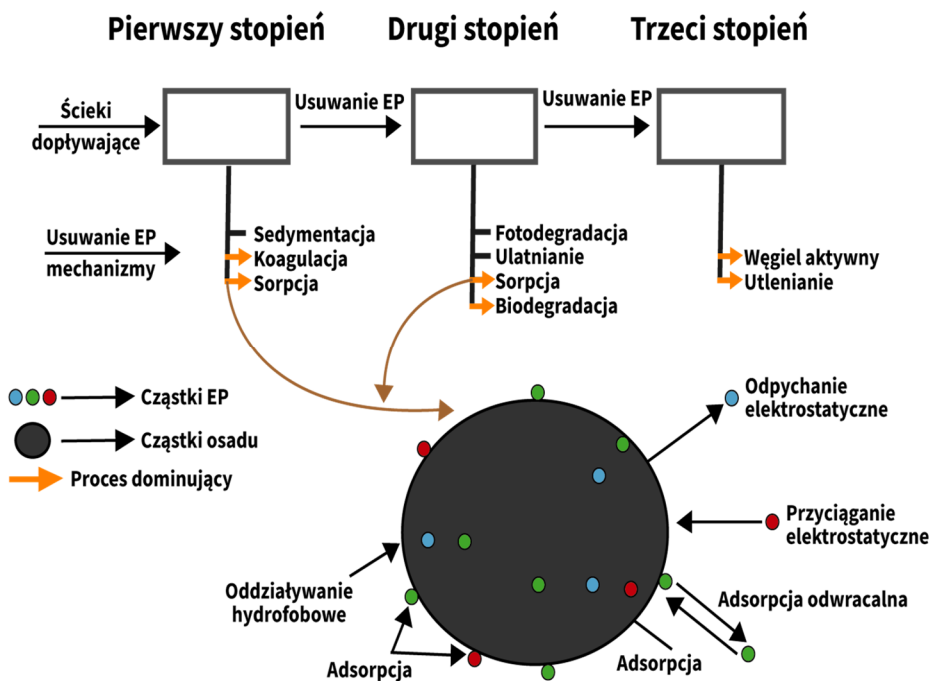
Transport EP ze źródeł rozproszonych do różnych zbiorników wodnych zależy od ich hydrofobowości, polarności, trwałości i interakcji z innymi związkami. Los EP w środowisku wodnym zależy od ich degradacji, sorpcji w osadach oraz właściwości transportowych, np. współczynnika dyfuzji, przewodnictwa.

Stężenie EP w zbiornikach wodnych może się różnić od kilku ng/dm^3 do kilkuset $\mu\text{g/dm}^3$ (Ahmed i in., 2017). Przykładem są zróżnicowane stężenia farmaceutyków w ściekach i wodach powierzchniowych w różnych częściach świata (Deblonde i in., 2011; Gavrilesco i in., 2015; Daghrir i Drogui, 2013; Pal i in., 2010). Stężenia ibuprofenu w rzekach i kanałach w Ameryce Północnej, Europie, Azji i Australii wahają się odpowiednio od 0 do 34; 14 do 44 i 28 do 360 ng/dm^3 (Pal i in., 2010).

1.5. Usuwanie EP w procesach oczyszczania ścieków

Konwencjonalne oczyszczalnie ścieków stosują standardowe technologie usuwania ze ścieków szerokiej gamy zanieczyszczeń, w tym cząstek zawieszonych i koloidalnych, rozpuszczonej materii organicznej, składników odżywczych i patogenów. Jednak w większości nie są one zaprojektowane do skutecznego usuwania EP (Rout i in., 2021; Tran i in., 2018). Skuteczność usuwania EP jest różna i w dużym stopniu zależy od ich trwałości, właściwości fizyczno-chemicznych, stosowanej technologii oczyszczania, warunków pracy oczyszczalni i warunków panujących w środowisku. Generalnie oczyszczalnie ścieków stosują pierwszy oraz drugi i czasami trzeci stopień oczyszczania. Podstawowe etapy oczyszczania są przeznaczone do usuwania zawiesiny i koloidów. Na tym etapie niektóre EP mogą być usuwane głównie poprzez sorpcję na osadzie pierwotnym, jak pokazano na rysunku 1.4 (Rout i in., 2021). Drugi etap oczyszczania ma na celu usunięcie substancji organicznych lub składników odżywczych poprzez degradację biologiczną. W tym etapie EP ulegają procesom, takim jak: biodegradacja, sorpcja, dyspersja, rozcieńczanie, fotodegradacja i ulatnianie, ale dominującymi są biotransformacja lub biodegradacja oraz sorpcja (Barbosa i in., 2016). Mechanizm sorpcji EP jest taki sam na każdym etapie oczyszczania. Trzeci etap oczyszczania wykorzystywany jest do usuwania składników odżywczych, zawiesiny i patogenów. Jak wykazują badania, na tym etapie szczególnie efektywne np. w usuwaniu opornych EP jest ozonowanie (Ahmed i in., 2017).

Dane literaturowe podają, że skuteczność usuwania EP podczas oczyszczania wstępnego waha się od 20 do 50%, z kolei w procesach oczyszczania wtórnego skuteczność jest nieco wyższa i wynosi od 30 do 70% (Tiwari i in., 2017). Z drugiej strony znane są również przykłady, w których stężenie EP w ściekach oczyszczonych jest wyższe od ich stężenia w ściekach doprowadzanych. Można to wyjaśnić faktem, że część EP jest wydalana z kałem i moczem jako mieszanina macierzystych związków chemicznych i koniugatów.



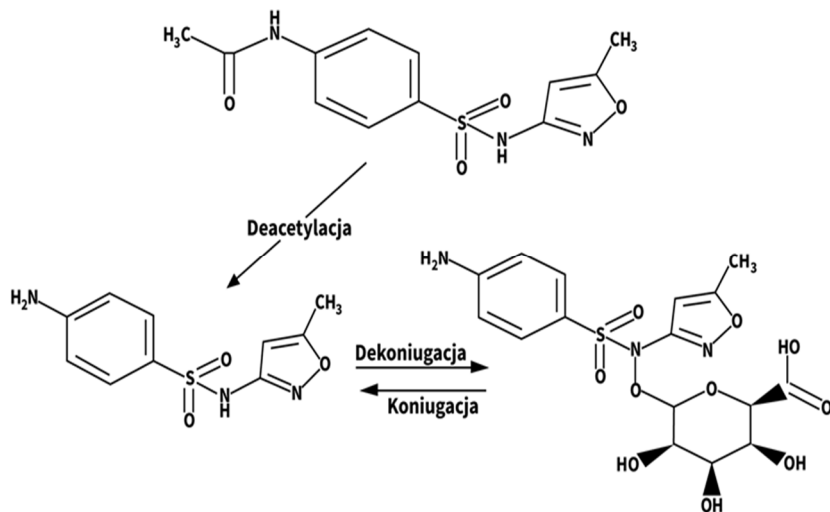
Rys. 1.4. Mechanizm usuwania EP w klasycznej oczyszczalni ścieków (Rout i in., 2021)

Koniugaty mogą przekształcać się w związki macierzyste w wyniku rozszczepienia enzymatycznego podczas biologicznej obróbki, co wpływa na podwyższenie stężenia danych EP. Na przykład wydany koniugat, sulfametoksazolo-glukuronid, po enzymatycznym rozszczepieniu kwasu glukuronowego można przekształcić w związek macierzysty, tj. sulfametoksazol. Ponadto wydany związek, acetylosulfametoksazol, po enzymatycznej deacetylacji może przekształcić się w sulfametoksazol (Noguera-Oviedo i Aga, 2016). Podobnie dekonjugacja acyloglukuronidów diklofenaku (koniugat diklofenaku z kwasem glukuronowym), zachodząca podczas biologicznego oczyszczania ścieków, skutkowała wyższymi stężeniami diklofenaku w ściekach oczyszczonych niż w ściekach wprowadzanych do oczyszczalni (Osorio i in., 2014; Tran i in., 2018). Ponadto produkty przemiany EP (przez transformację biologiczną lub chemiczną) lub produkty uboczne EP po dezynfekcji (reakcje z dezynfektantami, takimi jak chlor, ozon itp.) mogą wykazywać większą toksyczność oraz trwałość od ich związków macierzystych (rys. 1.5) (Gogoi i in., 2018). Na przykład lek przeciwwirusowy acyklowir pod wpływem ozonowania ulega utlenianiu i powstaje bardziej toksyczny produkt karboksyacyklowir (Schlüter-Vorberg i in., 2015).

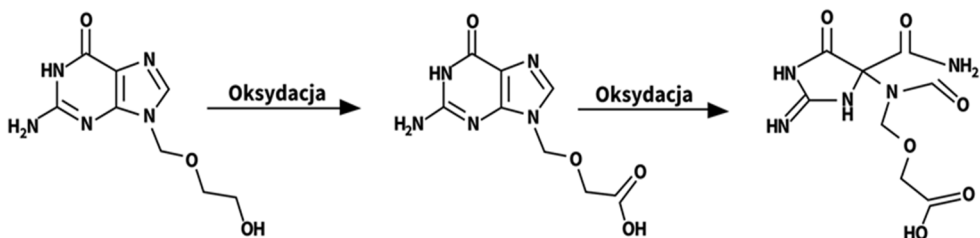
Acyklowir jest nietoksyczny zarówno dla *Daphnia magna*, jak i dla zielonych alg, natomiast karboksyacyklowir jest toksyczny dla *Daphnia magna* (Noguera-Oviedo i Aga, 2016). Podobnie niepełna mineralizacja karbamazepiny, zarówno poprzez zaawansowany proces utleniania, jak i biodegradację przy udziale grzybów,

przyczynia się do utworzenia akrydyny, która również jest bardziej toksyczna i trwała od związku macierzystego.

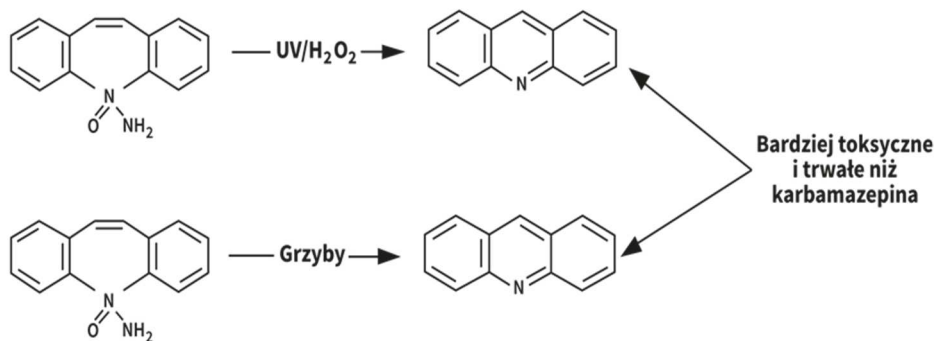
a)



b)



c)



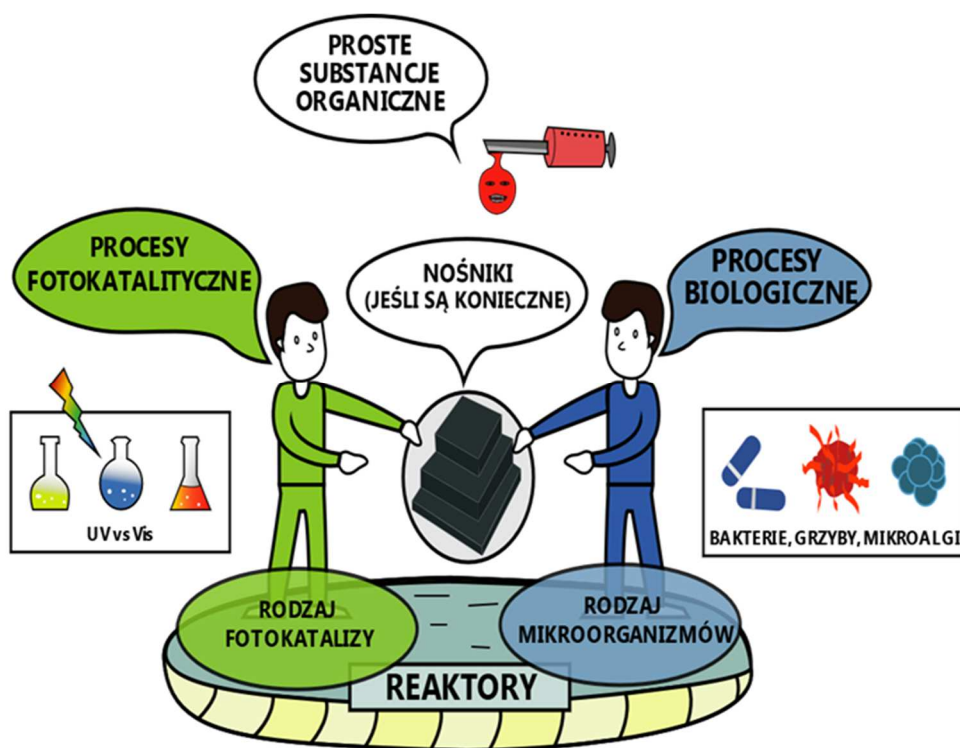
Rys. 1.5. Reakcja sprzęgania-dekoniugacji: a) sulfametoksazolu, b) acyklowiru przez utlenianie, c) przez zaawansowane utlenianie i rozkład mikrobiologiczny (Noguera-Oviedo i Aga, 2016; Rout i in., 2021)

Liczne badania wskazują na skuteczność procesu adsorpcji na węglu aktywnym w usuwaniu EP. Na efektywność adsorpcji mają wpływ właściwości adsorbentu: powierzchnia właściwa, porowatość, polarność itp., a także czynniki, takie jak: temperatura, pH, współobecność innych zanieczyszczeń. Wykazano, że oddziaływania dyspersyjne, np. siły van der Waalsa, między cząsteczkami są dominujące w procesie adsorpcji antybiotyków i innych związków organicznych na węglu aktywnym. W tym procesie usuwane są antybiotyki niepolarne, których $\log K_{ow} > 2$. Antybiotyki jonowe/polarne mogą być usuwane w wyniku oddziaływania elektrostatycznego z powierzchnią węgla aktywnego. Zastosowanie sproszkowanego węgla aktywnego (*Powdered Active Carbon* – PAC) i granulowanego węgla aktywnego (*Granular Activated Carbon* – GAC) ma duży potencjał do adsorpcji EP, zwłaszcza zanieczyszczeń niepolarnych, których $\log K_{ow} > 2$. Schäfer i in. (2011) wykazali, że PAC może być wysoce skuteczny w usuwaniu związków zaburzających funkcjonowanie układu hormonalnego (około 90%). Snyder i in. (2007) badali skuteczność usuwania 66 farmaceutyków i środków higieny osobistej (PPCP), stosując PAC. Autorzy wykazali, że tylko 9 PPCP ulegało adsorpcji, a skuteczność usuwania zanieczyszczeń nie przekroczyła 50%. Jednak zastosowanie procesu adsorpcji do usuwania zanieczyszczeń generuje kolejny problem związany z regeneracją węgla po tym procesie. Zużyty PAC zwykle kierowany jest na składowiska odpadów lub poddany innej technice zarządzania odpadami stałymi. Podobnie zużyty GAC odzyskuje się lub wyrzuca. Metoda termiczna stosowana do odzyskiwania GAC wymaga dużego nakładu energii, w związku z tym jego regeneracja może prowadzić do bardziej znaczących zagrożeń ekologicznych niż zanieczyszczenie EP.

W środowisku obserwuje się zwiększającą się zawartość mikrozanieczyszczeń opornych na klasyczne metody ich usuwania. Większość tych zanieczyszczeń powstaje zwykle podczas produkcji przemysłowej i przetwarzania szerokiej gamy towarów, takich jak oleje, polimery, tekstylia, pestycydy i farmaceutyki. Dzięki temu są stale uwalniane do środowiska wodnego i również w tym przypadku konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są przygotowane do usuwania tej grupy zanieczyszczeń (Duan i in., 2018; Yarahmadi i in., 2018; Zhang i in., 2015). Według najnowszych doniesień literaturowych, obiecującą i alternatywną do dotychczas proponowanych metod usuwania opornych EP ze środowiska jest połączenie procesów fotokatalitycznych i biologicznych z/lub bez wspomaganie za pomocą porowatych nośników. Synergistyczne połączenie procesów chemicznych i biologicznych uważa się za atrakcyjną propozycję dla wydajnego i całkowitego usuwania opornych EP występujących w wodzie. Do kluczowych czynników wpływających na skuteczność eliminacji opornych zanieczyszczeń w procesie jednoczesnego sprzężenia fotokatalitycznego i biologicznego zalicza się: główne komponenty wewnętrzne (tj. fotokatalizatory i mikroorganizmy) oraz środowisko zewnętrzne (w tym nośniki, reaktory i dodatki chemiczne, jeżeli są konieczne) (rys. 1.6).

Pierwsza próba skonstruowania układu jednoczesnego sprzężenia fotokatalitycznego i biologicznego polegała na zastosowaniu najpopularniejszego fotokatalizatora, czyli TiO_2 , i promieniowania UV. W kolejnych badaniach ze względu na ich niski

koszt i wysoką stabilność wykorzystano ZnO. W systemach połączonych do ochrony mikroorganizmów przed inaktywacją światła niezbędny jest nośnik. Jednak w pierwszych badaniach zewnętrzna powierzchnia nośnika była wolna od komórek drobnoustrojów z powodu bakteriobójczego wpływu fotokatalizy i inaktywacji promieniowaniem UV. W związku z tym tylko część drobnoustrojów wewnątrz porowatego nośnika mogłaby przetrwać i degradować znaczną ilość zanieczyszczeń, a tym samym przyczynić się do efektywnej mineralizacji opornych związków w odniesieniu do usuwania w wodzie ChZT lub rozpuszczonego węgla organicznego.

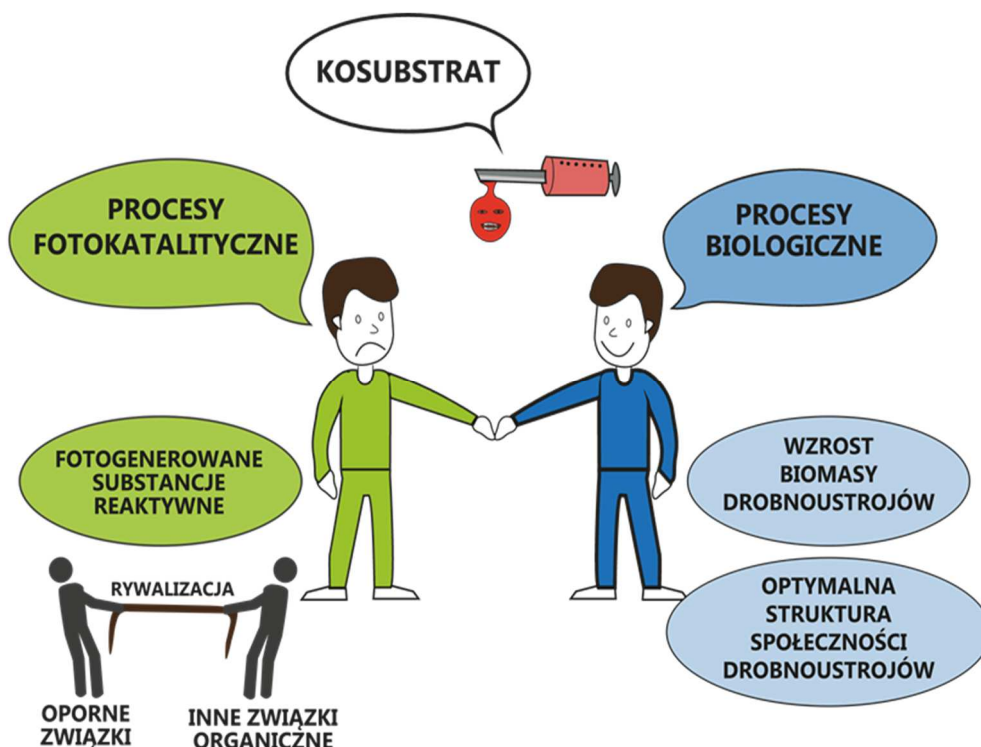


Rys. 1.6. Kluczowe czynniki wpływające na skuteczność eliminacji opornych EP podczas dezynfekcji wody w układzie simultanicznym (Zhang i in., 2021)

Ze względu na szkodliwość dla ludzi światła UV poszukiwano innych rozwiązań. Dodatkowo w celu osiągnięcia jeszcze bardziej efektywnego oczyszczania wody z EP badano szereg fotokatalizatorów reagujących na światło widzialne, w tym zmodyfikowany TiO_2 (np.: $\text{YAlO}_3/\text{TiO}_2$, N-TiO_2 , AgTiO_2 , Cu/N-TiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ i $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$). Do promocji przenoszenia fotogenerowanych elektronów i poprawy efektywności wykorzystania światła większość tych materiałów zawiera metale szlachetne/rzadkie/toksyczne (takie jak np. Ag, Er, Y, Cu, Mn). Pomimo że materiały są

unieruchomione na powierzchni nośnika w układach sprzężonych, ich potencjalne uwalnianie i wymywanie może budzić obawy dla jakości wody uzdatnionej. Niektóre fotokatalizatory (takie jak TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4 , CdS i $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bez metalu) zostały bezpośrednio unieruchomione na powierzchni mikroorganizmów przy jednoczesnym sprzężeniu, dzięki czemu uzyskano wysoką stabilność chemiczną, dobrą biokompatybilność i co najważniejsze – przy łagodnym napromieniowaniu światłem widzialnym/słonecznym nie występowało zjawisko cytotoksyczności. Uważa się, że równoczesne sprzężenie zwykłych fotokatalizatorów światła widzialnego/światła słonecznego (bez zastosowania toksycznych metali) i mikroorganizmów jest bardzo dobrym i praktycznym rozwiązaniem (Zhang i in., 2021).

Należy podkreślić, że w synergistycznym połączeniu procesów chemicznych i biologicznych istotna jest również ilość mikroorganizmów, która jest niezbędna do tworzenia biofilmu. Zhang i in. (2021) zastosowali więc wielofunkcyjne reaktory fotokatalityczno-bioelektrochemiczne w celu intensyfikacji utleniania i redukcji zanieczyszczeń przy jednoczesnej produkcji energii elektrycznej. Sprzężenie procesów fotokatalitycznych i biologicznych w reaktorach elektrochemicznych ma duży potencjał zarówno w rekultywacji środowiska, jak i produkcji czystej energii. Z jednej strony znaczna ilość opornych fotokatalitycznych półproduktów może przeciwdziałać dalszej transformacji biologicznej. Z drugiej strony niektóre fotogenerowane rodniki o długim okresie półtrwania, np. H_2O_2 , mogą przenosić się na duże odległości, atakując mikroorganizmy żyjące w porach. Zaproponowano zatem strategię dla tzw. kosubstratu, który ma za zadanie wzmacniać aktywność drobnoustrojów w układzie sprzężonym. Autorzy wykazali, że dodatek octanu poprawia efektywność usuwania chlorowodoru tetracykliny o około 5%, a ponadto eliminuje prawie wszystkie półprodukty fotokatalityczne. W związku z tym uważa się, że dodatek prostego związku organicznego (np. octanu) jako łatwo biodegradowalnego substratu może dostarczyć dodatkowej energii i elektronów wspomagających syntezę biomasy drobnoustrojów w celu zwiększenia aktywności metabolicznej żywych mikroorganizmów i regulacji struktury społeczności drobnoustrojów, minimalizując toksyczność fotokatalitycznych produktów pośrednich. W konsekwencji proces prowadzi do intensyfikacji biotransformacji i mineralizacji opornych związków. Dodatek łatwo biodegradowalnego kosubstratu może być rozwiązaniem korzystnym ekonomicznie, poprawiającym proces oczyszczania wody. Jednak według innych źródeł literaturowych, dodanie niektórych kosubstratów, np. pirokatechiny, do degradacji 4-chlorofenolu raczej hamuje, niż promuje usuwanie docelowych opornych związków ze względu na efekt konkurencji między nimi z fotogenerowanymi substancjami reaktywnymi. Biorąc pod uwagę ich ewentualne pozytywne lub negatywne skutki w procesie oczyszczania wody z mikrozanieczyszczeń opornych (rys. 1.7), należy ostrożnie podejmować decyzje o dodatku kosubstratu (Zhang i in., 2021). Należy również zwrócić uwagę na fakt, że łączenie procesów chemicznych z metodami biologicznymi może przyczynić się do wtórnego zanieczyszczenia wody.



Rys. 1.7. Rola kosubstratu w równoczesnym sprzęganiu procesów fotokatalitycznych i biologicznych (Zhang i in., 2021)

1.6. Analityczne wyzwania dla EP w środowisku wodnym

Wiadomo, że nowo pojawiające się zanieczyszczenia należą do różnych rodzajów związków chemicznych i mają różne pochodzenie. Niektóre nowe bromowane środki zmniejszające palność (*Brominated Flame Retardants* – BFRs), takie jak np. dekabromowany eter difenyloyowy (DBDPE), są lipofilowe, co sprawia, że procedura analityczna jest znacznie bardziej wymagająca. Szczególne trudności analityczne występują w przypadku oceny ekosystemów wodnych, w których zanieczyszczenia występują w ilościach śladowych. Obecność EP w środowisku w ilościach śladowych dotyczy wielu związków, np. hormonów czy niektórych pestycydów fosforoorganicznych, mikroplastiku, które są niebezpieczne dla środowiska wodnego już w śladowych stężeniach, a ponadto wymagają metod analitycznych o odpowiednio niskich granicach wykrywalności. Dlatego uważa się, że głównym wyzwaniem związanym z EP obecnymi w środowisku wodnym jest dostosowanie i opracowanie procedur analitycznych.

Dla kilku rodzajów związków chemicznych należących do EP opracowano już techniki pobierania i przygotowania próbek oraz analizy jakościowo-ilościowej, jednak nadal pozostaje wiele EP, dla których nie ma procedur analitycznych (Geissen

i in., 2015). Najnowocześniejsze metody pobierania próbek i analizy różnią się w zależności od laboratoriów monitorujących. Zazwyczaj dotyczą one określonych grup EP i zdecydowanie nie obejmują pełnego spektrum tych związków, a także potencjalnych problemów. Ponadto ultraśladowa analiza tych zanieczyszczeń w środowisku wodnym jest problematyczna ze względu na złożoność i różnorodność naturalnych matryc, w tym biotycznych, które są bogate w lipidy, co stanowi tzw. pięć achillesową wydajnej ekstrakcji (Lorenzo i in., 2018).

Zapewnienie jakości (*Quality Assurance* – QA) i kontrola jakości (*Quality Control* – QC) są bardzo ważnymi elementami w procedurze analitycznej próbek środowiskowych. Optymalizacja etapu pobierania, przygotowania, oczyszczania próbek, zminimalizowanie koekstrakcji i koelucji związków występujących w matrycy, takich jak np. naturalna materia organiczna (*Natural Organic Matter* – NOM), oraz optymalizacja rozdziału chromatograficznego wpływają na QA oraz QC (Lorenzo i in., 2018).

Duże znaczenie dla oszacowania ryzyka środowiskowego i rozprzestrzeniania się EP w ekosystemach ma rozwój nowoczesnych metod analitycznych, które pozwalają na wykrycie tych substancji już przy bardzo małych stężeniach (ppt, ppb). Obecnie zastosowanie mają głównie: wysokosprawna chromatografia cieczowa (*High-Performance Liquid Chromatography* – HPLC) oraz chromatografia gazowa (GC) połączona ze spektroskopią mas, które są stosowane zarówno do analizy ilościowej, jak i jakościowej.

Metodyka oznaczania w środowisku EP dopiero się rozwija, a wykorzystywanie procedur analitycznych w tym obszarze badań środowiskowych wymaga walidacji. Należy podkreślić, że rozwój nowoczesnych metod analitycznych jest bardzo ważny, ponieważ umożliwia określenie dróg rozprzestrzeniania się EP, a także pozwala na oszacowanie ich trwałości w środowisku (Koszowska i in., 2015).

Ważną rolę w procedurze analitycznej pełni etap pobierania i transportu próbek, który ma bezpośredni wpływ na jakość uzyskanych wyników. Z ekosystemów wodnych pobiera się zarówno próbki wody, jak i ciał stałych, takich jak osad i/lub fauna oraz flora. Najczęściej próbki osadów do analizy EP pobiera się za pomocą chwytała (pogłębiarki, łopaty, czerpaki itp.). Do pobierania próbek wody wykorzystuje się próbniki z półprzepuszczalnymi membranami (SPMD), które zwykle są stosowane w warunkach *in situ* do oznaczeń stężeń zanieczyszczeń lipofilowych i pomiaru średnich ważonych w czasie stężeń substancji przez cały okres ekspozycji. Próbnik SPMD składa się z ułożonej płasko rurki wykonanej z polietylenu o małej gęstości, otaczającej cienki film z trioleiny. Rurka zamontowana jest w perforowanej obudowie wykonanej ze stali nierdzewnej. Ekspozycja próbnika trwa od 3 do 6 tygodni na głębokości 1-2 m. Za pomocą próbników SPMD można oszacować stężenie związków w wodzie. Do ekstrakcji analitów z fazy zatrzymującej przeprowadzonej metodą dializy stosuje się rozpuszczalniki, takie jak: cyklopentan, heksan lub mieszanina cyklopentan/dichlorometan (95:5).

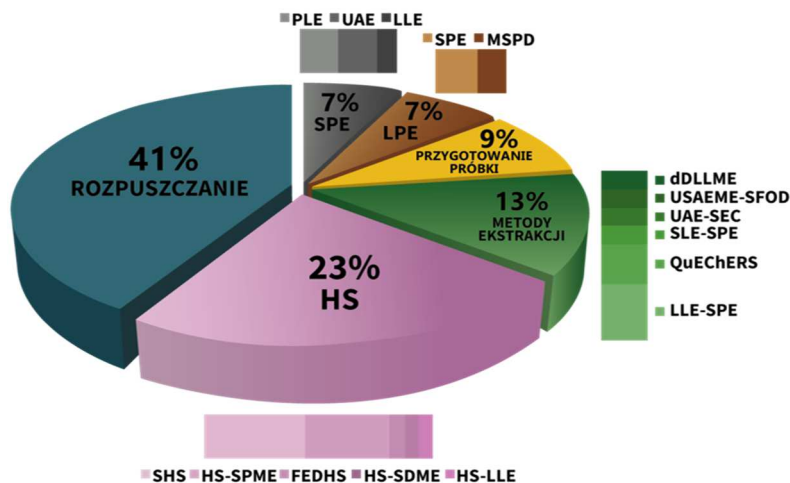
Inny próbnik typu *Polar Organic Chemical Integrative Samplers* (POCISs) przeznaczony jest do pobierania próbek analitów polarnych. Próbnik ten składa się z kilkunastu dysków zamontowanych na wsporniku. Fazę odbierającą stanowi stały

sorbent umieszczony pomiędzy dwoma mikroporowatymi (100 nm) dyskami membranowymi wykonanymi z polieterosulfonu. Następnie sorbent usuwa się z próbnika i umieszcza w kolumnkach SPE lub pustych dyskach. W przypadku środków higieny osobistej, np. filtrów UV, do ekstrakcji najczęściej stosuje się polarne rozpuszczalniki lub ich mieszaniny, np. metanol i metanol/toluen/dichlorometan. Stosując tę metodę ekstrakcji, oznaczono filtry UV od polarnych do średnio polarnych, uzyskując wartości odzysków na poziomie od 70 do 100% (Kozarska, 2017). Dotychczas w literaturze nie podano przykładów badań oznaczania EP w osadach pobranych z głębszych warstw. Próbki zawierające polarne kwasy perfluoroalkilosulfonowe (PFAS) pobiera się za pomocą próbnika z integracją chemiczną (POCISs).

Kolejny etap, tj. przygotowanie próbki, jest często czasochłonny. Stosuje się różne techniki przygotowania próbek, wszystkie mają wspólne cele, tzn. separację analizowanych związków z matrycy próbki na drodze ekstrakcji i w razie potrzeby przekształcenie analitu w bardziej odpowiedni, a także zwiększenie stężenia analitów docelowych oraz zapewnienie powtarzalności metody. Na rysunku 1.8 przedstawiono klasyfikację i procentowy udział różnych metod przygotowania próbek użytych do analizy EP.

Technikę ekstrakcji do fazy stałej (SPE) zazwyczaj prowadzi się w trybie *off-line*, czyli przed separacją i detekcją. Najczęściej stosowana jest do zateżnienia i ekstrakcji próbek wodnych. SPE jest techniką wszechstronną i może być dostosowana do cech analitu (Abedi i in., 2018; Jiang i in., 2013). SPE opiera się na stosowaniu dysków lub kolumniek wypełnionych sorbentami krzemionkowymi z monomerycznymi wiązaniami C18. Sorbenty tego typu zatrzymują główne organiczne anality, występujące w roztworach wodnych, jednak najczęściej stosuje się je do ekstrakcji umiarkowanie polarnych do niepolarnych związków w próbkach wodnych. Ponadto używane są również polimerowe hydrofobowe sorbenty w odwróconym układzie z fazą niezwiązaną lub ligandami alkilowymi, które są zwilżane wodą. Sorbenty te są odpowiednie dla szerokiego zakresu związków o zróżnicowanych właściwościach, w tym filtrów UV. Do ekstrakcji PFAS jako sorbent stosuje się słabe wymiennicze anionów, takie jak Oasis WAX i Strata-X AW. Wykorzystywane są również odwrócone fazy polimerowe lub sorbenty hydrofilowo-lipofilowe, takie jak Oasis HLB i Strata-X (Kozarska, 2017). Główną wadą techniki SPE jest wymagana duża objętość próbki w granicach od 100 cm³ do 10 dm³. Stosując metodę SPE do ekstrakcji PFAS, wymagana objętość próbki wynosi od 100 cm³ do 1 dm³. Do wymywania PFAS z sorbentu, dla zapewnienia jonizacji i zmniejszenia retencji związków w sorbencie, stosuje się głównie metanol i/lub mieszaninę metanolu z dodatkiem 0,1% NH₄OH. W przypadku środków higieny osobistej, tj. filtrów UV, które są względnie polarne, większość metod ekstrakcji opiera się na zastosowaniu rozpuszczalnika o średniej polarności, tj. dichlorometanu lub octanu etylu. Praktykowane jest również stosowanie bardziej polarnego rozpuszczalnika, np. metanolu, co najczęściej podyktowane jest oznaczaniem wieloskładnikowej mieszaniny, zawierającej nie tylko filtry UV (takie jak: kwas sulfonowy 2-fenyl-5-benzimidazolu i kwas 2-hydroksy-4-metoksybenzofenono-5-sulfonowy), lecz również inne związki polarne, takie jak farmaceutyki i herbicydy. Zastosowanie techniki SPE pozwala na

odzysk od 60 do 100%. W celu otrzymania jeszcze lepszych rezultatów SPE łączy się z chromatografią żelowo-permeacyjną (*Gel Permeation Chromatography* – GPC), co podwyższa odzysk do 78-129%. Coraz częściej stosuje się SPE w trybie on-line, sprzężoną on-line z systemem LC lub jako w pełni zautomatyzowany system, który jest bardzo skuteczny w analizie organicznych filtrów UV, ponieważ odzyski wynoszą około 100% (Jiang i in., 2013).



- HS (*Headspace*): pobór analitu z fazy nadpowierzchniowej;
- SHS (*Static Headspace*): statyczna metoda ekstrakcji do fazy nadpowierzchniowej;
- HS-SPME (*Headspace Solid Phase Microextraction*): mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej, gdzie włókno umieszczone jest w gazowej fazie nadpowierzchniowej nad ciekłą lub stałą próbką;
- FEDHS (*Full Evaporation Dynamic Headspace*): dynamiczna wolna przestrzeń nad pełnym odparowaniem;
- HS-SDME (*Headspace-Single Drop Microextraction*): mikroekstrakcja do pojedynczej kropli, kropla w fazie gazowej nad powierzchnią próbki;
- HS-LLE (*Headspace-Liquid-Liquid Extraction*): ekstrakcja ciecz-ciecz, włókno umieszczone jest w gazowej fazie nadpowierzchniowej;
- LLE-SPE (*Liquid-Liquid Extraction coupled with Solid Phase Extraction*): ekstrakcja ciecz-ciecz połączona z ekstrakcją do fazy stałej;
- QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe*): szybka, łatwa, tania, skuteczna, wytrzymała i bezpieczna;
- SLE-SPE (*Supported Liquid Extraction coupled with Solid Phase Extraction*): ekstrakcja ciecz-ciecz z wykorzystaniem złoża stałego sorbentu wspomagana ekstrakcją do fazy stałej;
- UAE-SEC (*Ultrasound-Assisted Extraction coupled with Size Exclusion Chromatography*): ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami połączona z chromatografią wykluczania;
- USAEME-SFOD (*Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction coupled with Solidification of Floating Organic Drop*): mikroekstrakcja z emulgacją rozpuszczalnika wspomagana ultradźwiękami z zestaleniem pływającej kropli rozpuszczalnika;
- dDLLME (*dual Dispersive Liquid-Liquid Microextraction*): podwójna dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz;
- LPE (*Liquid Phase Extraction*): ekstrakcja przy niskim ciśnieniu;
- LLE (*Liquid-Liquid Extraction*): ekstrakcja ciecz-ciecz;
- UAE (*Ultrasound-Assisted Extraction*): ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami;
- PLE (*Pressurized Liquid Extraction*): ciśnieniowa ekstrakcja cieczowa;
- SPE (*Solid Phase Extraction*): ekstrakcja do fazy stałej;
- MSPD (*Matrix Solid Phase Dispersion*): dyspersja matrycy w fazie stałej.

Rys. 1.8. Klasyfikacja i procentowy udział różnych metod przygotowania próbek do analizy EP (Abedi i in., 2018)

Jednym z ważnych trendów w ekstrakcji próbek, ujętym w zasadach „zielonej chemii analitycznej”, jest miniaturyzacja procedury ekstrakcji. Przykładem jest technika mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME), która jest bardziej przyjazna dla środowiska ze względu na niższe zużycie rozpuszczalników organicznych, krótszy czas trwania procesu oraz ograniczenie efektu matrycy. W procesie SPME włókno pokryte fazą stacjonarną zanurzone jest bezpośrednio w badanej próbce. W technice SPME anality można pobierać również z fazy nadpowierzchniowej (HS-SPME).

Technikę HS-SPME wykorzystuje się do złożonych matryc zawierających np. PFAS. Ekstrakcja w trybie headspace charakteryzuje się znacznymi zaletami, głównie w zakresie selektywności, ponieważ do fazy nadpowierzchniowej mogą zostać uwolnione tylko lotne i półlotne związki organiczne, ograniczając w ten sposób efekt matrycowy i zwiększając żywotność włókien SPME. W przeciwieństwie do jednorazowych kolumniek lub dysków SPE włókna te mogą być stosowane wielokrotnie, co przyczynia się do zmniejszenia kosztów analizy. HS-SPME jest prostą, zautomatyzowaną i bezrozpuszczalnikową metodą ekstrakcji, co jest szczególnie korzystne, gdy analizę ekstraktów z matryc wodnych przeprowadza się metodą GC.

Z kolei podczas ekstrakcji z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (SBSE) anality są adsorbowane z roztworu wodnego na mieszańcu magnetycznym pokrytym warstwą sorbentu. Technika ta została z powodzeniem zastosowana do ekstrakcji filtrów UV z wykorzystaniem ruchomych elementów z zewnętrzną powłoką polidimetylosiloksanową (PDMS).

Ekstrakcja LLE jest rzadziej stosowana przede wszystkim dlatego, że wymaga dużej ilości drogich i wysokiej czystości rozpuszczalników organicznych, które, niestety, w większości są toksyczne. Proces ekstrakcji jest długi i żmudny, podatny na tworzenie się emulsji, co może być źródłem strat analitu (Suzuki i in., 2004). Odmianą ekstrakcji ciecz-ciecz jest mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (*Dispersive Liquid-Liquid Microextraction* – DLLME). Technika LPE w odróżnieniu od LLE wykorzystuje niewielkie ilości rozpuszczalników (od kilku do kilkudziesięciu mikrolitrów). Coraz częściej do izolacji związków organicznych z próbek wodnych stosuje się technikę ekstrakcji opracowaną w 2008 roku, tzw. mikroekstrakcję poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME). W metodzie tej niewielka ilość rozpuszczalnika organicznego wprowadzana jest do próbki wody. Taki układ przez kilka minut poddawany jest działaniu ultradźwięków, na skutek czego rozpuszczalnik organiczny ulega rozproszeniu na małe mikrokropelki i przenika do fazy wodnej. Zastosowanie ultradźwięków ułatwia zjawisko emulgacji i przyspiesza proces transferu związków pomiędzy dwie niemieszające się fazy. To prowadzi do wysokiej wydajności ekstrakcji przebiegającej w bardzo krótkim czasie.

W ostatnich latach duże zainteresowanie ze względu na prostotę, niski koszt i cechy przyjazne dla środowiska wzbudziła dyspersyjna mikroekstrakcja ciecz-ciecz (Valarie, 2000). W technice tej do próbki energicznie wstrzykuje się mieszaninę rozpuszczalników: ekstrakcyjnego (najczęściej halogenowany węglowodór, np. tetrachlorek węgla, chloroform, tetrachloroetylen, chlorobenzen) oraz dyspergującego (np. aceton, acetonitryl, etanol lub metanol). Obecność rozpuszczalnika dyspergującego poprawia rozproszenie rozpuszczalnika ekstrahującego w postaci mikroskopijnych kropelek, co znacząco przyspiesza proces ekstrakcji, zwiększa

współczynnik wzbogacenia, przyczynia się do ułatwienia obsługi i uzyskania niższych kosztów wdrożenia techniki DLLME. Technikę DLLME wykorzystano do ekstrakcji PFAS z próbek wodnych oraz filtrów UV, stosując chloroform/aceton i tetrachloroetylen/acetylen jako kombinację ekstrahent/dyspergent.

Modyfikacją techniki DLLME jest mikroekstrakcja dyspersyjna z procesem zestalania pływającej kropli rozpuszczalnika (*Dispersive Liquid-Liquid Micro-extraction method based on Solidification of a Floating Organic drop* – DLLME-SFO), którą zastosowano m.in. do ekstrakcji PFAS (Pavlovic i in., 2007). Technika DLLME-SFO jest oryginalnym i specyficznym układem ekstrakcji opierającym się na zmianie stanu skupienia ekstrahenta w układzie. Wyjątkową zaletą techniki mikroekstrakcji dyspersyjnej i jej modyfikacji jest uzyskanie wysokich współczynników wzbogacenia ekstrahowanych związków, co wskazuje na duży potencjał tych technik w ekstrakcji nowo pojawiających się zanieczyszczeń (Jiang i in., 2013).

Tanią, skuteczną i bezpieczną metodą ekstrakcji pozostałości pestycydów z matrycy złożonych jest metoda QuEChERS. Podstawową zaletą metody jest utrzymanie stałego pH, co jest szczególnie istotne dla analitów zależnych od pH (Schmidt i Snow, 2016). Obecnie metoda ta jest stosowana także do ekstrakcji innych związków. W 2013 roku Homem i in. (2013) oraz Correia i in. (2013) po raz pierwszy wykorzystali QuEChERS do ekstrakcji wybranych środków higieny osobistej, tj. 12 piżm i galaksolidu. Średnia zawartość procentowa dla galaksolidu wynosiła 85%, a dla piżm od 65 do 95% (Abedi i in., 2018).

Znane są również inne, mniej konwencjonalne metody ekstrakcji związków organicznych z próbek wodnych, np. mikroekstrakcja do pojedynczej kropli z zastosowaniem cieczy jonowej (*Ionic Liquid Single Drop Microextraction* – IL-SDME) ze średnim odzyskiem 100%, mikroekstrakcja poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami z zastosowaniem cieczy jonowej (*Ionic Liquid Ultrasound-Assisted Emulsification Microextraction* – IL-USAEME) z odzyskami na poziomie 100%, ekstrakcja membranowa z mikroporowatą membraną w układzie ciecz-ciecz (*Membrane-Assisted Liquid-Liquid Extraction* – MALLE) z odzyskami w zakresie od 60 do 100%. Do mniej konwencjonalnych metod zalicza się także mikroekstrakcję na upakowanym sorbencie (MEPS) z odzyskami od 60 do 115%, ekstrakcję micelną (*Micelle-Mediated Extraction* – MME) o średnich odzyskach 100%, dSPE opartą na dyspersyjnej ekstrakcji do fazy stałej z wykorzystaniem nanocząstek o właściwościach magnetycznych (*Extraction Efficiency of Magnetic Nanoparticles* – MNPs) z odzyskiem od 70 do 103%. Jednak niektóre z wymienionych technik posiadają również wady, np. większość cieczy jonowych nie jest dostępna komercyjnie.

Przygotowanie próbek zawierających EP wiąże się z wieloma wyzwaniami. Wydajność odzysku tych związków zależy od szerokiego zakresu ich właściwości fizycznych i chemicznych. Na przykład podczas ekstrakcji SPE próbek zawierających polarne EP odzysk może być niezadowalający ze względu na niskie powinowactwo tych związków do sorbentów hydrofobowych. Z kolei związki niepolarne są silnie związane na sorbencie i ich desorpcja może być utrudniona (Celerio i in., 2014; Llompert i in., 2013; Martinez-Giron i in., 2010). Niepolarne związki są również bardziej skłonne do adsorpcji na ściankach naczyń, w których prowadzi się

ekstrakcję, co wpływa na obniżenie odzysku analitów (Llompert i in., 2013). Ponadto ekstrakcja związków zjonizowanych wymaga obniżenia pH próbki, co może prowadzić do koekstrakcji niepożądanych substancji, takich jak naturalna materia organiczna (NOM) (Roosens i in., 2007).

Ważnym aspektem jest poziom stężenia EP w próbkach. W przypadku apolarnych EP, czyli substancji bardziej lotnych i mniej rozpuszczalnych lub prawie nierozpuszczalnych w wodzie, ich stężenia w wodzie kształtują się na poziomie pg/dm^3 (Lorenzo i in., 2018). Tak niskie zawartości można oznaczyć, stosując duże objętości próbek. Do analizy fosforoorganicznych środków zmniejszających palność (PFR) w dużych objętościach wody 10-200 dm^3 stosuje się nietradycyjne sorbenty, takie jak SERDOLITH PAC 3 z żywicą hydrofobową. Gu i in. (2017) opracowali metodę oznaczania tetrabromobisfenolu-A (TBBPA) i heksabromocyklododekanu (HBCD) w dużych objętościach wody morskiej, wykorzystując automatyczny system SPE i dyski ekstrakcyjne styrenowo-diwinylbenzenowe (SDB-XC, 3M). Zastosowanie tak dużych objętości próbek warunkuje również wzrost zawartości potencjalnych związków zakłócających matrycę. Wymagany jest wówczas dodatkowy etap oczyszczania. Na przykład we wspomnianej wcześniej metodzie po ekstrakcji współobecne zanieczyszczenia usunięto przez przepuszczenie próbek przez kolumnę z żelazem krzemionkowym eluowaną heksanem, mieszaniną heksan:dichlorometan (1:1, v/v) i aceton:dichlorometan (7:3, v/v). Podobnie, aby wyekstrahować PFAS z doprowadzanych ścieków, Munoz i in. (2015) zastosowali dodatkowy etap oczyszczania z użyciem wkładów grafitowych.

Zazwyczaj identyfikację mikrozanieczyszczeń organicznych przeprowadza się przy użyciu wzorca wewnętrzznego i chociaż jest to proces czasochłonny, metoda dodatku wzorca jest obecnie najbardziej niezawodna i skuteczna. Jednym z najważniejszych sposobów dokładnego pomiaru i oceny ilościowej jest stosowanie wiarygodnego certyfikowanego materiału odniesienia (CRM). Jednak w przypadku EP nadal dostępnych jest bardzo mało certyfikowanych materiałów odniesienia (Brand-sma i in., 2013). Optymistyczny jest fakt, że prowadzone są coraz częściej światowe badania międzylaboratoryjne np. w celu poszerzenia jakości i ilości danych o występowaniu w środowisku PFR i PFAS. Te badania okazały się bardzo pomocne w walidacji metod analizy EP (Lorenzo i in., 2018).

W celu oznaczenia ilościowego i jakościowego EP stosuje się głównie dwie techniki chromatograficzne: chromatografię cieczową sprzężoną ze spektrometrią mas (*Liquid Chromatography – Mass Spectrometry – LC-MS*) lub tandemową spektrometrię mas (*Liquid Chromatography – Tandem Mass Spectrometry – LC-MS/MS*), a także chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (*Gas Chromatography – Mass Spectrometry – GC-MS*) lub tandemową spektrometrią mas (*Gas Chromatography – Tandem Mass Spectrometry – GC-MS/MS*). Do analizy farmaceutyków wykorzystano jonizację elektronową (EI) i monitorowanie wybranych jonów (*Selected Ion Monitoring – SIM*). Optymalizację rozdzielności chromatograficznego uzyskano, stosując kolumnę kapilarną pokrytą 5% difenylo-95% dimetylopolisiloksanem. Dla związków o charakterze obojętnym oraz kwaśnym zastosowano wzorce wewnętrzne, odpowiednio piren i 1-hydroksypiren. Dla większości badanych farmaceutyków odzysk mieścił się od 53 do 99%, granica detekcji wyniosła od

0,4 do 2,5 ng/dm³ w zależności od analizowanego związku, a zmienność dla całej procedury kształtowała się poniżej 15% (Kozarska i Krzyżewska, 2017).

Aktualnie w chromatografii cieczonej rozwinęły się ultrasprawną/ultraszybka chromatografia cieczonej (*Ultra Performance Liquid Chromatography* – UPLC) i wysokosprawną/wysokociśnieniowa chromatografia cieczonej (*Ultra High Performance/Pressure Liquid Chromatography* – UHPLC). UPLC została wprowadzona po raz pierwszy w 2004 roku. Ultrasprawną chromatografią cieczonej wykorzystuje nowy rodzaj porowatych cząstek, odpornych na wysokie ciśnienia. Dla UPLC szybkość przepływu fazy ruchomej jest niższa niż HPLC. Podgrzewając kolumny UPLC do temperatury około 40°C, można obniżyć lepkość roztworów, co umożliwia zwiększenie prędkości przepływu badanej próbki przez układ, co jednocześnie skraca czas analizy.

Chromatografia UHPLC stosowana jest przede wszystkim do analiz próbek zawierających nielotne, wielkocząsteczkowe związki chemiczne, głównie związki organiczne. Metoda ta pozwala na analizę znacznie większej liczby substancji w porównaniu do chromatografii gazowej. Skład fazy ciekłej oraz rodzaj fazy stacjonarnej są uzależnione od składu analizowanych próbek i rodzaju oddziaływań. Do najważniejszych zalet tej techniki zalicza się krótki czas analizy oraz wysoką rozdzielczość.

Ze względu na zastosowanie krótkich kolumn (gdzie następuje rozdział badanych związków) oraz ich odpowiedniego wypełnienia o bardzo małych rozmiarach cząstek (1,7 μm) czas analizy, zarówno techniką UPLC, jak i UHPLC, zajmuje około 5 minut. Dzięki lepszemu rozdziałowi pików znacznie poprawiła się dokładność oznaczanych związków.

Obecnie najczęściej stosowaną techniką oznaczania zanieczyszczeń organicznych występujących w ilościach śladowych jest sprzężenie UHPLC z tandemową spektrometrią mas MS/MS. Większość metod rozwijających się dąży do symultanicznego oznaczania związków z wielu grup farmaceutycznych. Metody te dostarczają zdecydowanie więcej informacji na temat występowania szerokiego spektrum farmaceutyków w porównaniu z analizą jednej grupy tych związków. Rozwój powyższych metod wymaga jednak przyjęcia kompromisu w wyborze warunków eksperymentalnych (w separacji LC, detekcji MS czy na etapie przygotowania próbki). Podczas wyboru metody analitycznej należy brać pod uwagę właściwości fizyczno-chemiczne analitów. Przykładowo, bardziej polarne i mniej lotne związki są zazwyczaj analizowane metodą LC-MS, podczas gdy lotne związki i produkty ich transformacji metodą GC-MS, szczególnie w przypadku konieczności separacji izomerów lub kongenerów. W oznaczeniach niektórych EP, jak np. filtrów UV, wymagany jest dodatkowy proces derywatywacji, ponieważ większość tych substancji posiada grupy polarne, a ich niska lotność i czułość nie jest wskazana dla GC. Proces derywatywacji redukuje polarność analitu, uniemożliwiając koelucję z wysoko polarnym materiałem w badanych matrycach. W wyniku zwiększenia czasu retencji podczas analizy chromatograficznej w odwróconym układzie faz zapobiega się interferencjom (Kozarska i Krzyżewska, 2017).

Oznaczanie związków należących do grupy nowo pojawiających się zanieczyszczeń jest skomplikowanym zadaniem analitycznym, podczas którego natrafia się na szereg problemów, takich jak:

- niskie i bardzo niskie stężenia analitów w próbkach charakteryzujących się złożonym składem matrycy;
- brak wystarczająco czułych metod analitycznych służących do oznaczania EP;
- możliwość interferencji związanych z obecnością innych analitów o podobnych właściwościach fizyczno-chemicznych;
- konieczność oznaczania nie tylko zanieczyszczeń pierwotnych, ale także produktów ich przemian i metabolitów;
- brak informacji dotyczących losów, toksyczności i zachowania analitów z grupy EP w środowisku;
- brak odpowiednich wzorców i certyfikowanych materiałów odniesienia dla większości EP.

1.7. Przegląd modeli losów i transportu EP w środowisku

1.7.1. Zarządzanie EP w środowisku wodnym

Wykrywanie oraz analiza EP w różnych elementach środowiska są niezbędne do zdobycia wiedzy o ich występowaniu oraz losach, co często jest trudne do oceny, głównie z powodu bardzo dużej liczby obecnie znanych, potencjalnych EP, a także produktów ich przemian. Znaczenie EP dla środowiska zmienia się w czasie, z powodu zmian w produkcji, stosowania i utylizacji związków chemicznych oraz nowych informacji o ich występowaniu, losach i zagrożeniach (Geissen i in., 2015).

Zarządzanie EP w środowisku wodnym uwzględnia pięć głównych zadań:

1. Monitorowanie rzeczywistego rozmieszczenia EP w głównych dorzeczach, ujściach rzek i wodach morskich.
2. Określenie właściwości, transportu i przemian EP.
3. Ocena wpływu EP na środowisko oraz ryzyko dla zdrowia.
4. Łagodzenie negatywnych skutków.
5. Opracowywanie przepisów i zasad.

Aktualnie niewiele aktów prawnych uwzględnia kontrolę EP w ściekach odprowadzanych do wód (Bolong i in., 2009; Datta i in., 2018). Konieczne jest przygotowanie i opracowanie programu monitorowania oraz oceny ryzyka ekologicznego dla EP w celu kontroli, a także regulacji EP odprowadzanych do wód. Powyższe cele można osiągnąć poprzez:

- określenie i przygotowanie listy EP występujących w wodach;
- poznanie interakcji i losów EP w glebie, osadach i ekosystemie wodnym;
- ocenę skutków występowania EP w ekosystemie (Gavrilescu i in., 2015).

Realizacja programów monitorowania EP jest trudna nie tylko ze względu na dużą liczbę nowo pojawiających się zanieczyszczeń w środowisku, ale także z powodu braku odpowiednich metod analitycznych do wykrywania niskich stężeń EP

(Geissen i in., 2015). Ponadto często nie są znane dopuszczalne stężenia EP, które byłyby wartościami odniesienia do oceny ich ryzyka w środowisku wodnym. W przypadku szeregu znanych wysoce niebezpiecznych EP, które są monitorowane, granice wykrywalności są nieodpowiednie, aby umożliwić właściwą ocenę ryzyka. Dodatkowo w przypadku EP budzących ostatnio obawy, takich jak: nanomateriały, mikroplastik i ciecze jonowe, metody pobierania próbek i analizy środowiskowe są w fazie opracowywania lub praktycznie nie istnieją. W konwencjonalnych metodach ukierunkowanych na oznaczenie EP wykorzystuje się najnowszej generacji zaawansowane ultraczułe techniki instrumentalne (np. LC-MS/MS), ale jak dotąd rzadko są one stosowane w rutynowym monitorowaniu. Zastosowanie takich metod uprościłoby etap przygotowania próbek, dałoby większe możliwości jednoczesnego oznaczania wielu EP i/lub znacząco poprawiło granice wykrywalności dla EP występujących w stężeniach niższych od przewidywanego, poniżej którego niedopuszczalne/niekorzystne skutki dla organizmu najprawdopodobniej nie wystąpią (*Predicted No-Effect Concentration* – PNEC). Zastosowanie takich instrumentów, pomimo że jest bardzo drogie, byłoby zdecydowanie korzystniejsze pod względem ilościowego określenia priorytetowych EP w wodach, zawiesinie, glebie oraz faunie i florze (Geissen i in., 2015).

Ograniczenie ryzyka związanego z EP jest trudne ze względu na niepewność wynikającą z procesu oceny ryzyka i analizy decyzji. Ocena ryzyka wymaga ilościowych informacji na temat występowania i poziomu stężenia EP w środowisku. Proces analizy decyzji może obejmować różne kryteria, takie jak: obniżenie ryzyka zdrowotnego, opracowanie regulacji dotyczących akceptowalnego poziomu ryzyka i minimalizacji kosztów związanych ze środkami ograniczającymi ryzyko (Datta i in., 2018; Khadam i Kaluarachchi, 2003). Środki łagodzące ryzyko mogą obejmować różne sposoby ograniczania emisji EP w wodach, takie jak: redukcja odpadów środowiskowych, zmniejszenie zrzutów EP do zbiorników wodnych, skuteczniejsze metody oczyszczania itp. (Naidu i in., 2016). Usuwanie EP poprzez stosowanie konwencjonalnych procesów oczyszczania jest bardzo trudne. Czasami kombinacja jednostkowych procesów oczyszczania może być bardziej skuteczna w eliminacji EP (Noguera-Oviedo i Aga, 2016). Tym niemniej techniki te wymagają dalszych badań, aby mogły być wdrażane w oczyszczalniach ścieków.

Dopuszczalne stężenia EP w ściekach nie zostały jeszcze ustalone w większości przepisów dotyczących ochrony środowiska. Rozwój polityki środowiska i przepisy dotyczące kontroli uwalniania EP do wód, a tym samym ograniczanie zagrożeń EP są trudne ze względu na występowanie wielu różnych nowych związków w środowisku oraz brak wiedzy na temat identyfikacji, losu i transportu PE. Ponadto nadal brakuje informacji o potencjalnych zagrożeniach różnych grup EP (Naidu i in., 2016).

W ostatnich latach coraz bardziej popularne są inteligentne strategie testowania (*Intelligent Testing Strategies* – ITS), które naukowcy uważają za obiecujące narzędzie do badania substancji chemicznych w środowisku, ponieważ znacznie redukują koszty badań i minimalizują potrzebę testów na zwierzętach (Geissen i in., 2015).

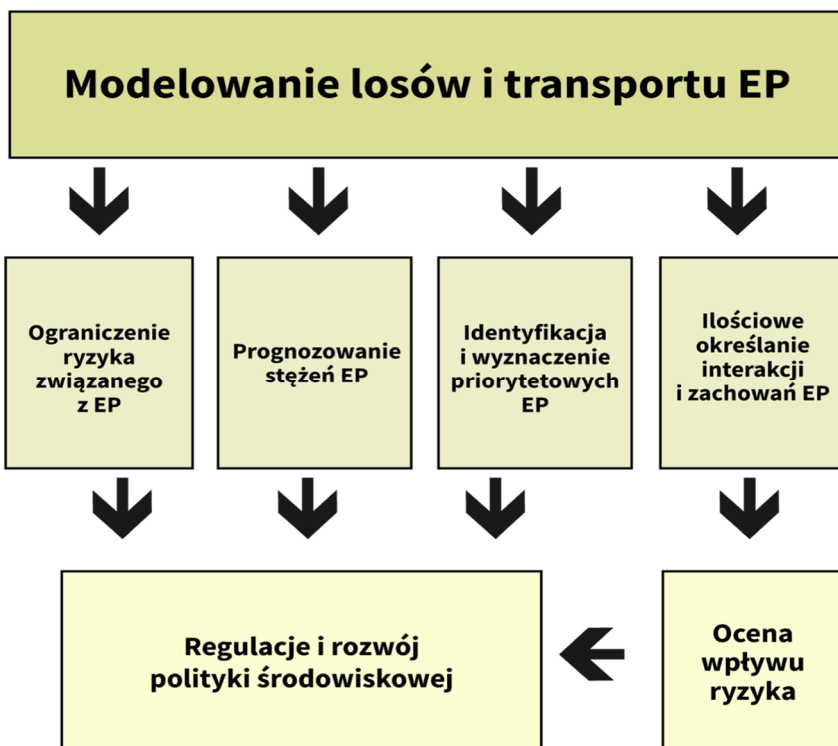
ITS integrują szereg metodologii, takich jak: ilościowe relacje struktura-aktywność (*Quantitative Structure-Activity-Relationships* – QSAR), modele podejścia przekrojowego (lub chemiczna kategoryzacja), progowe zagrożenia toksykologiczne, informacje o narażeniu, metodologie badań *in vitro*, a także inne modele *in silico* (lub modele obliczeniowe). Taka integracja sprzyja minimalizacji słabych stron każdej z metod. Ostatnio obserwuje się rozwój modeli farmakokinetycznych opartych na fizjologii (*Physiologically Based Pharmacokinetic* – PBPK). Modele PBPK służą do opisu biodystrybucji (spożycia, dystrybucji, metabolizmu i wydalania) substancji chemicznych u zwierząt i ludzi (Fàbrega i in., 2014).

Podjęto także nowe działania w celu oceny możliwych niekorzystnych skutków dla zdrowia człowieka w wyniku narażenia na mieszaniny zanieczyszczeń, a nie na pojedyncze substancje lub związki chemiczne (Nadal i in., 2006). Pierwszym krokiem jest porównanie działania substancji i oceny ich agregacji chemicznej (Von der Ohe i in., 2011), kolejnym jest ustalenie niepewności i zmienności danych (Nadal i in., 2008). Do zidentyfikowania zagrożenia metabolitów i produktów przemian EP w porównaniu z ich związkami macierzystymi niezbędne jest ustalenie priorytetów, które są wymagane do ilościowego określenia zagrożeń dla zdrowia człowieka i środowiska. Stanowią one podstawę do opracowania nowych metod oceny skumulowanego ryzyka na działanie EP wynikającego z połączonych ekspozycji na kilka czynników, w tym mieszaniny czynników chemicznych i fizycznych oraz biologicznych (Geissen i in., 2015).

1.7.2. Znaczenie modelowania losu i transportu EP w środowisku

Zanieczyszczenia, które przedostały się do zbiorników wodnych, mogą ulegać takim procesom, jak np. biodegradacja, degradacja chemiczna i fotochemiczna. Każdy z tych procesów należy uwzględnić w modelowaniu losów i transportu, wykorzystując odpowiedni model matematyczny. Przykładowo Szymański i in. (2017) opracowali model matematyczny procesu migracji zanieczyszczeń w ośrodku gruntowym oparty na założeniach hydromechaniki fizyczno-chemicznej, uwzględniający specyfikę środowiska gruntowego i odcieku składowiskowego. Model ten ujmuje tylko niektóre, wybrane parametry składu fizyczno-chemicznego odcieków składowiskowych, rzutujące na procesy migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowym, tym samym wymaga dopracowania. Wpływ różnych procesów środowiskowych, oddziałujących na procesy migracji zanieczyszczeń z grupy EP, można ocenić za pomocą analizy wrażliwości parametrów. Dlatego modelowanie losów i transportu EP można uznać za niezbędne narzędzie do identyfikacji interakcji i losów EP w glebie, osadach oraz ekosystemach wodnych. Modelowanie pozwala zidentyfikować obecność EP w różnych zbiornikach wodnych i określać ich stężenia przy ujściach oraz w różnych miejscach poboru próbek wody do badań (Geissen i in., 2015; La Farre i in., 2008).

Wyniki modelowania losów i transportu EP są wykorzystywane m.in. do identyfikacji i wyznaczenia priorytetowych substancji z grupy EP, prognozowania ich stężeń, ograniczania ryzyka (rys. 1.9).



Rys. 1.9. Znaczenie modelowania losów i transportu EP w środowisku (Datta i in., 2018)

Rezultaty badań modelowania losów i transportu EP w środowisku można wykorzystać do oceny ryzyka w ochronie środowiska wodnego i zdrowia ludzi, a także do opracowywania przepisów środowiskowych w celu kontroli procesów uwalniania EP do wody. Do oszacowania masy wypływających zanieczyszczeń wykorzystuje się np. metodę oceny jakości wody przesączającej się przez warstwę gruntu porowatego (Szymański i in., 2018). Badania modelowania losów i transportu EP w środowisku ułatwią zarządzanie nimi w środowisku wodnym. Do modelowania losów i transportu EP w środowisku można wykorzystać informacje uzyskane z istniejących już programów monitorowania EP jako dane wejściowe do kalibracji i walidacji nowego modelu. Wyniki modelowania byłyby przydatne do identyfikacji docelowych substancji chemicznych w środowisku wodnym.

Jednak ze względu na różnorodność podejść badawczych, czasową/sezonową niespójność eksperymentów, różnice w pozyskiwaniu danych (m.in. planowanie i pobieranie próbek) otrzymane dane mogą być interpretowane tylko w zakresie lokalnym. Nawet najbardziej wyrafinowane bazy danych nie są w stanie rozwiązać problemu braku zharmonizowanego podejścia do pozyskiwania danych (Geissen i in., 2015). W 2017 roku, na zlecenie Generalnej Dyrekcji Ochrony Środowiska, wykonano ekspertyzę na podstawie przeglądu krajowych i zagranicznych aktów prawnych oraz kilkuset polskich i obcojęzycznych publikacji naukowych z ostatnich

10 lat, dotyczących zagadnień modelowania migracji zanieczyszczeń w środowisku gruntowo-wodnym. Wyniki ekspertyzy wykazały, że zarówno w Polsce, jak i w innych krajach brak jest norm i wytycznych regulujących sposób prowadzenia badań modelowych w celu analizy i oceny ryzyka wystąpienia zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska ze strony różnych substancji zanieczyszczających. Świadczy to o tym, że istnieje powszechne przekonanie, że pomimo szybkiego rozwoju metodyki prowadzenia badań i analiz nie można regulować sztywnymi normami. Jednocześnie zwraca się uwagę na konieczność stosowania nowoczesnych narzędzi informatycznych, które cały czas rozwijają się i umożliwiają prowadzenie coraz bardziej zaawansowanych analiz, niemożliwych do wykonania w poprzednich latach. Równolegle prowadzone są intensywne badania mobilności w środowisku substancji powodujących ryzyko dla zdrowia ludzi i stanu środowiska oraz ustalenia dla nich dopuszczalnych zawartości w glebie, ziemi i wodach gruntowych (Generalna Dyrekcja Ochrony Środowiska, 2017).

Dane literaturowe potwierdzają, że podejście do oceny ryzyka EP w środowisku jest różne i nadal nie ma „idealnych” rozwiązań. W niektórych sytuacjach podejście do oceny ryzyka uzależnia się od rodzaju matrycy. W Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi występuje termin „ocena ryzyka”, definiowany jako proces polegający na identyfikacji zagrożeń i analizie ryzyka przeprowadzony na podstawie obowiązującej w czasie dokonywania tej oceny normy PN-EN 15975-2 „Bezpieczeństwo zaopatrzenia w wodę do spożycia – Wytyczne dotyczące zarządzania kryzysowego i ryzyka – Część 2: Zarządzanie ryzykiem (Rozporządzenie, 2017). W analizie ryzyka uwzględnia się badania i oceny stanu wód powierzchniowych, stanu wód podziemnych oraz obszarów chronionych dokonane w ramach państwowego monitoringu środowiska określonego w art. 23 ustawy z dnia 20 lipca 1991 r. o Inspekcji Ochrony Środowiska (Dz.U. z 2016 r., poz. 1688 oraz z 2017 r., poz. 1566 i 1567).

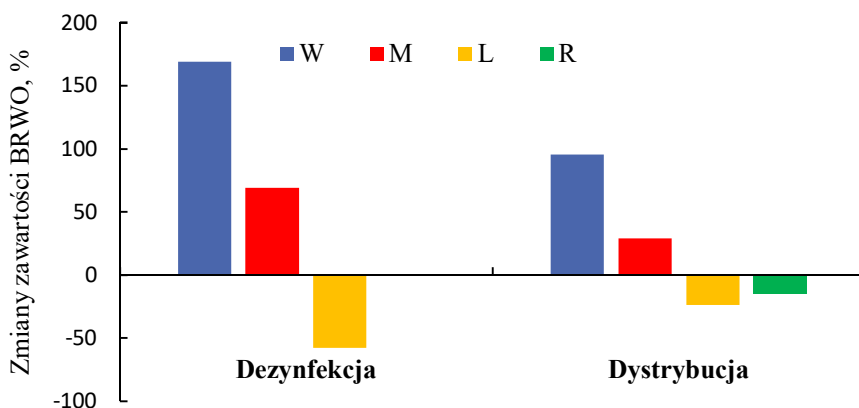
W ramach oceny ryzyka wykaz parametrów wody przeznaczonej do spożycia podlegających monitorowaniu zawarty w części A i w części B załącznika nr 2 do rozporządzenia może zostać rozszerzony w sytuacji, gdy wykaz ten nie jest wystarczający do zapewnienia, że woda dostarczana konsumentom spełnia wymagania określone w rozporządzeniu. Rozszerzenie takie jest również możliwe, gdy niezbędne jest przeprowadzenie dodatkowego monitorowania na zasadzie jednostkowych przypadków w odniesieniu do substancji i mikroorganizmów, dla których nie ustalono żadnych wartości parametrycznych w rozporządzeniu, jeżeli istnieje powód do podejrzeń, że mogą one być obecne w ilościach stwarzających potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego. Zwiększyć liczbę monitorowanych parametrów wody można również w sytuacji, gdy niezbędne jest sprawdzenie, czy istniejące narzędzia kontroli ryzyka dla zdrowia ludzkiego funkcjonują skutecznie oraz czy woda jest zdatna do użycia.

Wprowadzenie w nowym rozporządzeniu oceny ryzyka zdrowia człowieka odpowiada ogólnoswiatowym trendom w zakresie wdrażania planów bezpieczeństwa wodnego (*implementation of Water Safety Plans – WSPs*) (Omar i in., 2017). WHO i Międzynarodowe Stowarzyszenie Wodne (*International Water Association –*

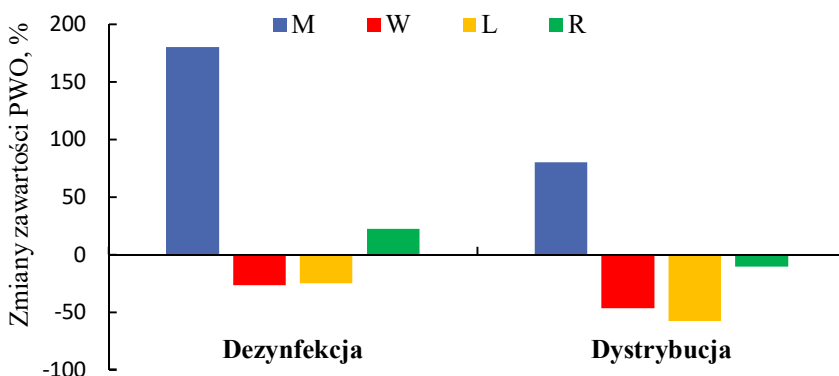
IWA) promują prewencyjne podejście do zarządzania ryzykiem dla zapewnienia bezpiecznej wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. WSPs obejmują wszystkie etapy zaopatrzenia w wodę, a ich cele mają zapobiegać i zminimalizować skażenie wód źródłowych i zapobiegać zanieczyszczeniu podczas przechowywania, dystrybucji i obchodzenia się z wodą przeznaczoną do spożycia. Zawartości biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) i przyswajalnego węgla organicznego (PWO) są wyznacznikami stabilności biologicznej wody. Uważa się, że wskaźniki te można wykorzystać do oceny ryzyka zagrożeń mikrobiologicznych. Frakcją, którą można uznać za bezpośredni wskaźnik związany z wtórnym zanieczyszczeniem mikrobiologicznym podczas dystrybucji wody, jest PWO (Lautenschlager i in., 2013; Wangi in., 2014). PWO jest częścią BRWO i koreluje z występowaniem bakterii typu *coli* i podwyższoną ilością bakterii heterotroficznych (HPC) (Escobar i in., 2001).

Podczas procesu uzdatniania i dystrybucji wody istotna jest ocena zawartości BRWO i PWO, ponieważ substancje te jako biodegradowalne produkty uboczne mogą powstawać na każdym etapie oczyszczania wody. Wymusza to na zakładach oczyszczających wodę takie dostosowanie parametrów uzdatniania, aby wyeliminować z maksymalną skutecznością powstanie produktów ubocznych w postaci biodegradowalnej. Ocena zawartości, prognozowanie i monitorowanie stężenia BRWO i PWO w wodzie po procesie dezynfekcji ma więc bardzo ważne znaczenie prowadzące do zminimalizowania ich niekorzystnego wpływu na skład jakościowy wody przeznaczonej do spożycia oraz ogólny stan sieci wodociągowej (Rakocz i Rosińska, 2013). Ani w Polsce, ani na świecie nie jest standardem oznaczanie zawartości biodegradowalnej materii organicznej. BRWO nie jest parametrem regulowanym przez prawo, a tworzenie się biodegradowalnego węgla organicznego jest często pomijane przez operatorów zakładów uzdatniania wody. Co więcej, nie ma ogólnego zrozumienia, że rozpad środków dezynfekujących jest bezpośrednio związany ze wzrostem BRWO. Biorąc pod uwagę, że frakcje biodegradowalnego węgla organicznego, a tym samym występujące w wodzie organiczne BRWO i PWO można przyjąć za bezpośredni wskaźnik związany z wtórnym zanieczyszczeniem mikrobiologicznym podczas dystrybucji wody, Autorki sugerują, że kontrola zawartości BRWO i PWO jako wyznaczników stabilności biologicznej wody może być nową koncepcją do oceny ryzyka zagrożeń mikrobiologicznych zgodnie z nowym Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rosińska i Rakocz, 2020; Rosińska i Rakocz, 2021). Propozycja nowego podejścia do BRWO i PWO po procesach dezynfekcji ma na celu zachęcenie do rozszerzenia badań oceny ryzyka związanego ze spożyciem wody w zależności od zawartości materii biodegradowalnej, a tym samym obecności sumy organicznych EP. Autorki przeprowadziły badania, których rezultaty są bieżącą odpowiedzią na wymagania stawiane w powyższym rozporządzeniu (Rozporządzenie, 2017). Autorki postawiły hipotezę, że zawartość BRWO i PWO w wodzie po procesie dezynfekcji zależy od rodzaju stosowanej metody dezynfekcji. W związku z tym badania miały na celu równoczesną ocenę zmian zawartości BRWO i PWO w wodzie po procesach dezynfekcji (chlorowanie i proces hybrydowy – UV/chlorowanie), a także porównanie zmian tych wskaźników po dezynfekcji oraz po procesie

dystrybucji (stacja pomp-woda do konsumenta). Otrzymane przez Autorki wyniki wskazują, że na zawartość BRWO i PWO ma wpływ proces dystrybucji wody (Rosińska i Rakocz, 2020). Badania przeprowadzono dla próbek pobranych z czterech ujęć wody oznaczonych W, M, L i R. Największy wzrost zawartości BRWO zaobserwowano dla wody z ujęcia W zarówno po dezynfekcji (o 160%), jak i pobranej u konsumenta (o 95%) (rys. 1.9). Dla wody z ujęcia M po dezynfekcji i po procesie dystrybucji zawartość BRWO wzrosła odpowiednio o 69 i 29% (rys. 1.10). Dla wody z ujęcia L zawartość BRWO po dezynfekcji zmniejszyła się o 58%, a u konsumenta o 24%. Zawartość PWO w wodzie z ujęcia L po procesie dezynfekcji zmniejszyła się o 25% i o 58% po procesie dystrybucji (rys. 1.11). W przypadku wody z ujęcia R zawartość PWO po dezynfekcji wzrosła o 22%, a po procesie dystrybucji zmniejszyła się o 11%.

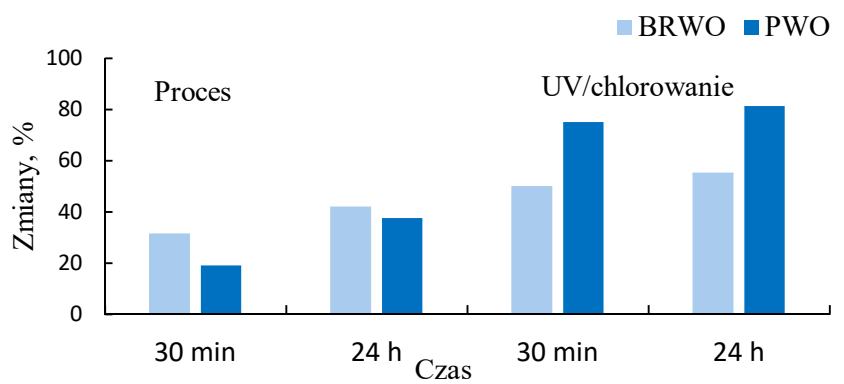


Rys. 1.10. Zmiany zawartości BRWO po procesie dezynfekcji i dystrybucji (W, M, L, R – ujęcia wody)

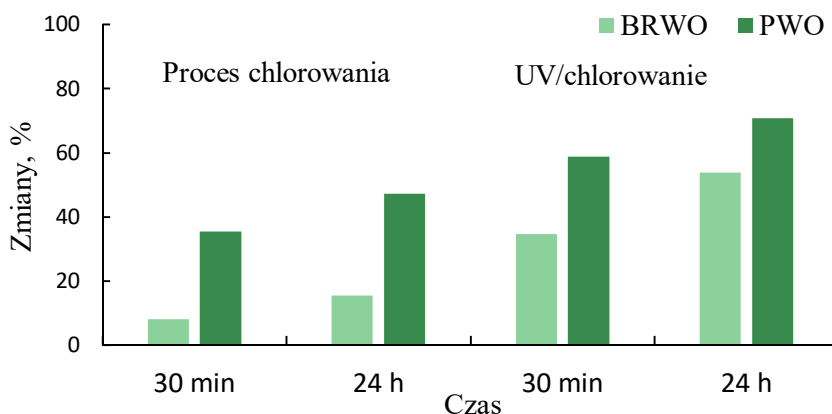


Rys. 1.11. Zmiany zawartości PWO po procesie dezynfekcji i dystrybucji (W, M, L, R – ujęcia wody)

Autorki wykazały, że zawartość BRWO i PWO zależy od stosowanej metody dezynfekcji, ponieważ większe zmiany PWO i BRWO uzyskano dla próbek wody po procesie UV/chlorowania niż dla próbek po chlorowaniu (Rosińska i Rakocz, 2021). Największe zmiany wykazano dla wody ze zbiornika, gdzie uzyskano obniżenie tych wskaźników w zakresie od 55 do 81% (rys. 1.12). Dla wody ze studni po procesie chlorowania wspomaganego UV wykazano znaczące zmiany głównie dla PWO (rys. 1.13). Dla wszystkich analizowanych wód najwyższy spadek zawartości biodegradowalnego węgla organicznego po procesach dezynfekcji wykazano dla PWO. Zróżnicowanie zmian PWO w analizowanych wodach po obróbce UV potwierdza, że skuteczność dezynfekcji UV zależy od rodzaju wody i każdy układ wodny powinien być analizowany osobno w celu oceny rzeczywistego wpływu promieniowania UV.



Rys. 1.12. Zmiany zawartości BRWO i PWO w wodzie ze zbiornika po procesach chlorowania oraz chlorowania wspomaganego UV prowadzonych przez 30 min i 24 h



Rys. 1.13. Zmiany zawartości BRWO i PWO w wodzie ze studni po procesach chlorowania oraz chlorowania wspomaganego UV prowadzonych przez 30 min i 24 h

W badaniach rozważono konieczność rozszerzenia zakresu wskaźników monitorowanych jako rutynowe parametry w praktycznych urządzeniach do przygotowywania wody do picia o BRWO i PWO. Analiza tych wskaźników pozwoli na lepszy wgląd w kontrolę stabilności biologicznej wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Jednak brak regularności w obniżeniu stężenia BRWO i PWO po procesie chlorowania i po chlorowaniu wspomaganym UV wskazuje na konieczność uzupełnienia wiedzy w zakresie danych określających korelację między zawartością BRWO i PWO a stosowaną metodą dezynfekcji. Jest to ważne w aspekcie prognozowania kierunku przyszłych badań. Uwzględniając otrzymane wyniki oraz doniesienia literaturowe, uważa się, że kierunki dalszych badań w zakresie BRWO i PWO po procesach dezynfekcji powinny być kilkutorowe. Z jednej strony powinny uwzględnić narastający problem pojawiających się w wodzie nowych zanieczyszczeń, np. z grupy farmaceutyków, mikroplastików, które wpływają na zmianę zawartości biodegradowalnych form węgla organicznego. W tym przypadku obiecującym kierunkiem może być zastosowanie przed procesem dezynfekcji nowych i tańszych sorbentów, takich jak biowęgiel (Maroušek i in., 2019a). Innym ważnym kierunkiem jest kontrola zawartości BRWO i PWO po procesie dezynfekcji wody jako nowa koncepcja oceny ryzyka zagrożeń mikrobiologicznych. Dlatego proponuje się, żeby w ramach oceny ryzyka zakres parametrów wody przeznaczonej do spożycia podlegających monitorowaniu został rozszerzony o analizę BRWO i PWO.

Do oceny ryzyka mikrobiologicznego na podstawie BRWO i PWO można wykorzystać opracowania literaturowe, które analizują możliwość zaimplementowania pomiaru ryzyka w różnych obszarach i dla szerokiego zakresu wskaźników. Škapa (2012) proponuje zastosowanie bardziej szczegółowej i zaawansowanej metody statystycznej. Ustalenie preferowanej metody do oszacowania wskaźników BRWO i PWO może być trafną propozycją. Zaproponowana ocena ryzyka odpowiada ogólnoswiatowym trendom, w tym również ekonomicznym. Potwierdzają to aktualne plany wdrażania i badania postaw oraz zachowań konsumentów opartych na ekonomii współdzielenia (Scott i in., 2019). Dane literaturowe wskazują, że aby odnieść sukces w zarządzaniu ryzykiem, konieczne jest merytoryczne zaangażowanie w tworzenie WSPs w globalnej skali uwzględniającej kraje o dochodach wysokim, średnim i niskim. W związku z tym indywidualne badania nie mogą być odpowiedzią na problemy związane z globalnym wdrożeniem oceny ryzyka. Niektóre zagadnienia WSPs ściśle wiążą się ze strukturami zarządzania, specyficznymi i odmiennymi dla krajów o wysokim dochodzie w stosunku do krajów o dochodach niskim i średnim.

Połączenie przepisów i środków zarządzania ma fundamentalne znaczenie dla osiągnięcia efektywnego zarządzania zasobami wodnymi (Geissen i in., 2015). W Dyrektywie 98/83/WE w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dyrektywa Rady, 1998) zapobiegawcze plany bezpieczeństwa i elementy oparte na ryzyku były brane pod uwagę tylko w ograniczonym zakresie. Pierwsze elementy oceny ryzyka zostały wprowadzone w 2015 roku Dyrektywą UE 2015/1787 (Dyrektywa Komisji (UE), 2015), która zmieniła Dyrektywę 98/83/WE tak, aby umożliwić państwom członkowskim odstępstwa od ustanowionych przez siebie programów monitorowania oraz przeprowadzić wiarygodną ocenę ryzyka,

opierającą się na wytycznych WHO, dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia. Wytyczne te, określające WSPs, w tym dla małych społeczności, wraz z normą EN 15975-2, dotyczącą bezpieczeństwa zaopatrzenia w wodę przeznaczoną do spożycia, są międzynarodowo uznanymi zasadami, dotyczącymi produkcji, dystrybucji, monitorowania i analizy parametrów wody przeznaczonej do spożycia.

Państwa członkowskie powinny monitorować substancje szkodliwe, takie jak azotany, pestycydy, lub farmaceutyki, określone w Dyrektywie 2000/60/WE (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego, 2000), lub jeśli ich obecność w obszarze zasilania jest pochodzenia naturalnego, jak w przypadku arsenu, lub jeśli otrzymują od dostawców wody informacje dotyczące na przykład nagłego wzrostu stężenia w wodzie surowej określonego parametru. W przypadku wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi pochodzącej z wód powierzchniowych państwa członkowskie powinny zwrócić szczególną uwagę w swojej ocenie ryzyka na zawartość mikroplastiku i substancji zaburzających gospodarkę hormonalną, takich jak nonylofenol i β -estradiol, oraz powinny w razie konieczności wprowadzić wymóg, aby dostawcy wody również monitorowali te i inne parametry umieszczone na liście obserwacyjnej, a w razie konieczności przeprowadzali proces uzdatniania z uwagi na te i inne parametry, jeżeli uznaje się je za potencjalne niebezpieczeństwo dla zdrowia ludzkiego. Na podstawie oceny ryzyka obszarów zasilających dane punkty poboru wody należy zastosować środki zarządzania służące zapobieganiu zidentyfikowanym rodzajom ryzyka lub ich kontroli, aby zagwarantować odpowiednią jakość wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

2. Wybrane zanieczyszczenia organiczne w środowisku wodno-ściekowym

2.1. Farmaceutyki i środki higieny osobistej

W ostatnich dziesięcioleciach farmaceutyki i środki higieny osobistej (*Pharmaceuticals and Personal Care Products* – PPCP) zostały uznane za zanieczyszczenia budzące coraz większe obawy ze względu na ich stałą obecność w różnych elementach środowiska. Świadczy to o globalnym problemie, który niesie za sobą szereg zagrożeń nie tylko dla środowiska wodnego, ale przede wszystkim dla zdrowia i życia ludzi.

Termin PPCP jest szeroko rozumiany, ponieważ odnosi się do produktów przeznaczonych do celów zdrowotnych, medycznych oraz kosmetycznych dla ludzi i/lub zwierząt. PPCP odnosi się do grupy związków odznaczających się znaczną aktywnością biologiczną, które znajdują zastosowanie w takich obszarach, jak: medycyna: leki, środki pomocnicze (np. składniki obojętne i nośniki leków), suplementy, odżywki spożywcze (nutraceutyki) oraz weterynaria: leki dla zwierząt, środki pomocnicze (Yang i in., 2017).

Farmaceutyki są definiowane jako leki i suplementy dostępne na lub bez recepty oraz weterynaryjne leki terapeutyczne. Farmaceutyki są stosowane do zapobiegania lub leczenia chorób ludzi i zwierząt, podczas gdy środki higieny osobistej (PCP) stosowane są głównie do pielęgnacji ciała w celu poprawy jakości codziennego życia ludzi. W Komunikacie KE „Strategiczne podejście Unii Europejskiej do substancji farmaceutycznych w środowisku” stosuje się termin „substancje farmaceutyczne”, który oznacza w tym dokumencie produkty lecznicze dla ludzi lub zwierząt, ponieważ uważa się, że zagrożenie stwarzają zazwyczaj farmaceutyczne składniki czynne, ale istotne znaczenie mogą mieć również ich metabolity i produkty rozpadu, jak też niektóre składniki (substancje pomocnicze), inne niż związki czynne (Yang i in., 2017).

W ciągu ostatnich kilku lat wzrosła świadomość niezamierzonej obecności PPCP w środowisku wodnym (wodzie, osadach, faunie i florze) w stężeniach wywołujących szkodliwe skutki dla organizmów wodnych. PPCP są szeroko rozpowszechnione, w związku z tym środowisko wodne jest systematycznie narażane na te zanieczyszczenia. Szczególnie niepokojące są dane o metabolitach farmaceutyków. Po zaaplikowaniu do organizmu część substancji farmaceutycznej działa leczniczo i ulega metabolizmowi, pozostałość zaś (w zależności od rodzaju farmaceutyku od 10 do 90%) zostaje wydalona praktycznie w niezmienionej formie. Wydalane są także produkty I i II fazy metabolizmu, które po przedostaniu się do środowiska

mogą ulec ponownemu przekształceniu w formę aktywną. Niebezpieczeństwem jest to, że metabolity I fazy mogą być bardziej reaktywne i toksyczne niż związek macierzysty.

Wiadomo, że PPCP są uwalniane do wód różnymi drogami, w tym ze ściekami z domowych instalacji, szpitali, oczyszczalni ścieków (*Sewage Treatment Plants* – STPs), stacji uzdatniania wody (*Water Treatment Plants* – WTPs) czy niewłaściwej utylizacji odpadów (Leung i in., 2012; Liu i Wong, 2013). Ścieki szpitalne zwykle wykazują wyższe stężenia i częstotliwość wykrywania farmaceutyków w porównaniu ze ściekami komunalnymi (Kosma i in., 2010; Oliveira i in., 2015).

PPCP występują w wodach powierzchniowych, podziemnych, wodzie przeznaczonej do spożycia oraz ściekach w szerokim zakresie stężeń od ng/dm^3 do mg/dm^3 (Dai i in., 2015). Jednak skuteczność usuwania PPCP w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków jest niska (Behera i in., 2011) ze względu na złożoną budowę chemiczną tych związków oraz stosowany system oczyszczania we wtórnych procesach oczyszczania ścieków, tj. metoda osadu czynnego, która ma na celu głównie usuwanie materii organicznej (tj. BZT) i zawiesiny (Hua i in., 2008).

PPCP w postaci pierwotnej lub też ich metabolity, trafiając do środowiska wodnego, mogą powodować liczne negatywne skutki zarówno dla człowieka, zwierząt, jak i całego otoczenia. Wywoływać mogą m.in. intensyfikację lub hamowanie aktywności hormonów w organizmie poprzez działanie na układ hormonalny jako tzw. związki endokrynnie aktywne (*Endocrine Disrupting Compounds* – EDC). PPCP wpływają również na występujące w przyrodzie cząstki stałe (np. osady, koloidy glebowe, mikroorganizmy) oraz na składniki dodawane w celu oczyszczania ścieków (np. na węgiel aktywny, koagulanty, osad czynny). W komórkach bakterii na skutek aktywności farmaceutyków dochodzić może do wystąpienia mutacji genetycznych, powodujących np. wytworzenie organizmów lekoopornych.

Pomimo że stężenie PPCP w ściekach jest stosunkowo niskie, to mogą być one toksyczne dla bakterii osadu czynnego, co w rezultacie może pogarszać skuteczność usuwania tych zanieczyszczeń (Thomaidi i in., 2015).

W 2007 roku PPCP, takie jak diklofenak, jopamidol, piżmo i karbamazepina, zostały uznane za priorytetowe zanieczyszczenia, które będą zagrożeniem dla środowiska również w przyszłości. Związki te wpisano na listę zanieczyszczeń opracowaną przez UE oraz US EPA. Kolejne związki, tj. ibuprofen, kwas klofibrynowy, triclosan, ftalany i bisfenol A, są proponowane jako uzupełnienie tej listy. Jednak w przypadku zanieczyszczenia środowiska PPCP głównym problemem jest brak kompleksowego prawodawstwa, które wskazywałoby i regulowałoby problem tych zanieczyszczeń. W literaturze jest wiele przykładów badań profilowania PPCP w środowisku wodnym (Boxall i in., 2012), jednak dane dotyczące ich metabolitów, produktów ubocznych i produktów degradacji są skromne. Również losy i mechanizmy usuwania PPCP w STPs i WTPs nie zostały w pełni zbadane (Blair i in., 2015; Ebele i in., 2016).

2.1.1. Farmaceutyki

Termin „farmaceutyki” odnosi się do ogromnej grupy liczącej niemal 4000 związków chemicznych posegregowanych w klasy różniące się właściwościami fizyczno-chemicznymi (Daughton i Ternes, 1999). Związki farmaceutyczne obejmują zróżnicowaną grupę związków chemicznych wraz z ich metabolitami i produktami przemiany. Liczne leki są hydrolizowane lub metabolizowane do metabolitów. W większości przypadków stężenia tych metabolitów są znacznie niższe niż stężenie substancji pierwotnej, ponieważ ulegają bardziej efektywnym przekształceniom. Jednak stężenia niektórych substancji, takich jak farmaceutyczne substancje pomocnicze, mogą pozostać prawie niezmienione (Yang i in., 2017).

Farmaceutyki ogólnie obejmują antybiotyki, hormony, leki przeciwbólowe, leki przeciwzapalne, regulatory lipidów we krwi, β -blokery i leki cytostatyczne (tab. 2.1.1). Do tej pory w medycynie zastosowano ponad 3000 farmaceutyków do leczenia zarówno ludzi, jak i zwierząt oraz w celu poprawy poziomu życia człowieka. Zagrożenia związane z obecnością substancji farmaceutycznych w środowisku to m.in. zaburzenia równowagi hormonalnej w organizmie człowieka i zwierząt, pojawienie się antybiotykooporności na bakterie i inne.

Przemysł farmaceutyczny w ostatnich kilkudziesięciu latach stał się jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi. Ponadto jest odporny na niekorzystne zmiany związane z globalnym kryzysem finansowym, a postęp w tej dziedzinie nigdy wcześniej nie osiągnął tak zawrotnego tempa. Wartość rynku leków sprzedawanych bez recepty w Polsce lokuje nas na piątym miejscu w Europie po Francji, Niemczech, Włoszech, Wielkiej Brytanii (Mrowiec, 2015). W rankingach spożycia leków przeciwbólowych Polska jest jeszcze wyżej, zajmując trzecie miejsce na świecie po Stanach Zjednoczonych i Francji (Sosnowska i in., 2009). Ponadto analizy wykazały, że Polacy w ciągu roku kupują średnio po 29 opakowań leków, co stawia nas na drugim miejscu tego rankingu (Bochnia, 2010).

Do tej pory odnotowano różne poziomy stężen farmaceutyków w danych matrycach środowiskowych na całym świecie, tj. w wodzie przeznaczonej do spożycia, wodach powierzchniowych, ściekach, osadach, w organizmach fauny i flory. Farmaceutyki występują w ilościach śladowych w całym cyklu życia wielu organizmów wodnych, co jest szczególnie ważne dla organizmów żyjących w wodach, do których odprowadzane są ścieki (np. w rzekach).

Farmaceutyki trudno ulegają biodegradacji w warunkach naturalnych i są w większości rozpuszczalne w wodzie, co tłumaczy ich obecność w ściekach oraz wodach naturalnych. Potencjalnie mogą pełnić podobną funkcję lub powodować skutki uboczne u organizmów niedocelowych, jak w przypadku zamierzonego ich działania u odbiorcy docelowego.

Problem obecności farmaceutyków w środowisku związany jest z ich toksycznością chroniczną a nie toksycznością ostrą. Zaniepokojenie dotyczące farmaceutyków w środowisku nasiliło się w latach 90. XX wieku. W celu poszerzenia wiedzy o losach farmaceutyków w środowisku konieczne są więc szczegółowe badania

oceny poziomu ich stężenia w ściekach oczyszczonych i wodach powierzchniowych oraz skuteczności usuwania tych zanieczyszczeń w procesach oczyszczania ścieków. Obecność farmaceutyków lub ich metabolitów, które są biologicznie czynne, powoduje powstanie mutacji genetycznych mogących doprowadzić do rozwoju szczepów bakterii lekoopornych.

Tabela 2.1.1. Główne farmaceutyki i ich zastosowanie (Ellis, 2006)

Grupa/klasa związków	Związek
Antybiotyki stosowane u zwierząt i ludzi	trimetoprim, erytromycyna, linkomycyna, sulfametaksol, chloramfenikol, amoksycylina
Leki przeciwzapalne i przeciwbólowe	ibuprofen, diklofenak, fenoprofen, acetaminofen, naproksen, kwas acetylosalicylowy, fluoksetyna, ketoprofen, indometacyna, paracetamol
Leki psychotropowe	diazepam, karbamazepina, primidon, salbutamol
Leki przeciwnowotworowe	cyklofosfamid, ifosfamid
Leki sympatykomimetyczne	albuterol
Regulatory gospodarki tłuszczowej	kwas klofibrowy, bezafibrat, fenofibrat, etofibrat, gemfibroz
β -blokery	metoprolol, propranolol, timolol, sotalol, atenolol
Środki kontrastowe stosowane w prześwietlaniu RTG	jopromid, jopamidol, diatrizan
Sterydy i hormony	dihydrotestosteron, progesteron, estradiol, estron, cholesterol, koprostanol, estriol, dietylstilbestrol, etynyloestradiol

Wśród farmaceutyków stosowanych w medycynie wyróżniono kilka grup szczególnie niebezpiecznych dla środowiska przedstawionych w tabeli 2.1.1. Ze względu na trwałość w środowisku wodnym duże zainteresowanie naukowców wzbudzają niesteroidowe leki przeciwzapalne/przeciwbólowe (NLPZ), które są powszechnie stosowane i dostępne głównie bez recepty (Ellis, 2006). Wśród nich można wyróżnić: diklofenak, naproksen, ketoprofen czy kwas acetylosalicylowy. W środowisku pod wpływem mikroflory NLPZ tylko w niewielkim stopniu ulegają procesom rozkładu. Podobnie w organizmach żywych związki te słabo ulegają transformacjom. Dodatkowo, przeterminowane leki trafiają często wprost do ścieków lub na składowiska odpadów. Zatem do środowiska wodnego dostają się różne farmaceutyki, które następnie podlegają biotransformacji w wyniku działania bakterii i grzybów.

Niesteroidowe leki przeciwzapalne również w organizmie człowieka ulegają biotransformacji i w takiej postaci trafiają do środowiska wodnego. Trudność w oznaczeniu farmaceutyków w ściekach polega zatem na występowaniu różnorodnych substancji – od cząsteczki macierzystej po jej szerokie spektrum metabolitów.

Zagrożeniem dla środowiska wodnego są również antybiotyki, głównie z grupy: sulfonamidów (sulfametoksazol, trimetoprim), makrolidów (erytromycyna, klarytromycyna) oraz fluorochinolony (ciprofloksacyna, norfloksacyna).

Kolejną grupą leków są leki psychotropowe, do których należy m.in. karbamazepina, która jest jednym z najczęściej stosowanych leków przeciwpadaczkowych. Obecność karbamazepiny w środowisku stwierdzono już w 1978 roku w Stanach Zjednoczonych i w 1985 roku w Wielkiej Brytanii, a od 1990 roku jej stężenie w wodach jest regularnie monitorowane (Calza i in., 2013). Do grupy regulatorów gospodarki lipidowej należą pochodne kwasu fibrynowego (fibraty) hamujące w wątrobie syntezę kwasów tłuszczowych oraz syntezę cholesterolu. Należą do nich: bezafibrat, gemfibrozil i kłofibrat, który w wątrobie ulega przemianom do formy aktywnej – kwasu kłofibrowego (Janiec, 2005; Szymonik i Lach, 2012).

Ważną grupą farmaceutyków są związki endokrynne, tzw. EDC, nazywane również związkami wykazującymi właściwości endokrynne lub związkami wywołującymi zaburzenia w funkcjonowaniu układu dokrewnego. Od połowy ostatniej dekady wykazano u zwierząt różne niekorzystne skutki oddziaływania EDC (Kudlek i Dudziak, 2017; Monteiro i Boxall, 2010; Ziylan i Ince, 2011). Efekty te mogą kumulować się i prawdopodobnie pojawiać w kolejnych pokoleniach, a wówczas wynikające z nich rezultaty mogą być nieodwracalne, zagrażając zrównoważonemu rozwojowi człowieka. Większość EDC to syntetyczne organiczne substancje chemiczne, które są wprowadzane do środowiska ze źródeł antropogenicznych (np. bisfenol A), ale do EDC zalicza się również hormony estrogenne wytwarzane w sposób naturalny, np. estron (E1).

2.1.2. Środki higieny osobistej

Środki higieny osobistej (PCP) to zróżnicowana grupa związków używana w mydłach, balsamach, pastach do zębów, substancjach zapachowych, kremach przeciwsłonecznych itp. Podstawowe grupy PCP obejmują:

- środki dezynfekujące (np. triclosan),
- substancje zapachowe (np. piżma),
- repelenty owadów (np. N,N-dietylo-m-toluamid – DEET),
- konserwanty (np. parabeny),
- filtry UV (np. 3-(4'-metylobenzylideno) kamfora).

PCP są produktami przeznaczonymi do użytku zewnętrznego przez ludzi, a zatem nie podlegają przemianom metabolicznym i stosowane regularnie przedostają się do środowiska w niezmienionej postaci. Wiele z tych związków jest stosowanych w dużych ilościach. Badania wykazały, że większość z nich jest trwała w środowisku, bioaktywna i wykazuje wysoki potencjał bioakumulacji (Brausch i Rand, 2011; Mackay i Barnthouse, 2010; Peck, 2006).

PCP najczęściej wykrywane są w ściekach i wodach powierzchniowych na całym świecie (Peck, 2006), jednak, w porównaniu z farmaceutykami, wiedza o ich toksyczności i potencjalnym ryzyku uwalniania się do środowiska jest skromna (Daughton i Ternes, 1999).

2.1.2.1. Środki dezynfekujące

W mydłach, dezodorantach, kremach do ciała, pastach do zębów jako środki przeciwbakteryjne najczęściej stosuje się etery bifenyłowe, tj. triclosan (TCS) i triclocarban (TCC) (McAvoy i in., 2002). W ostatnich latach coraz częściej kwestionuje się ich użyteczność. Przykładowo TCS i TCC nie zapewniają właściwości antibakteryjnych mydeł. W 2014 roku w stanie Minnesota (USA) zakazano stosowania TCS w pastach do zębów, kosmetykach, mydłach i żelach do kąpieli (Hopkins i Blaney, 2016).

Mimo że TCS i TCC są hydrofobowe, to dane literaturowe potwierdzają ich wysokie stężenia w ściekach. Podwyższone stężenia tych związków odnotowano również w osadach ściekowych. TCS i TCC znajdują się w pierwszej dziesiątce najczęściej wykrywanych związków organicznych w ściekach (Kolpin i in., 2002; Halden i Paull, 2005). TCS zidentyfikowano w ściekach w stężeniach powyżej $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Lopez-Avila i Hites, 1980). Związki te występują również w środowisku wodnym (Coogan i in., 2007; Kinney i in., 2008). TCS wykryto w wodach powierzchniowych w Stanach Zjednoczonych (Benotti i in., 2009; Boyd i in., 2004; Dougherty i in., 2010), Wielkiej Brytanii (Kasprzyk-Horden i in., 200), Korei Południowej (Kim i in., 2009; Yoon i in., 2008), Szwajcarii (Brausch i Rand, 2011). Badania monitoringowe prowadzone dla wód powierzchniowych na całym obszarze Stanów Zjednoczonych wykazały, że TCS był najczęściej wykrywanym związkiem, jego stężenie nie przekraczało wartości $2,3 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Kolpin i in., 2002).

Często w ściekach równoległe z TCS identyfikowano również pochodne metylowe triclosanu (M-TCS). M-TCS są stosunkowo stabilne i mają właściwości lipofilowe, a zatem prawdopodobnie ulegają bioakumulacji w faunie i florze. Najwyższe stężenia M-TCS (aż do $21\ 000 \text{ ng/g}$ lipidów) stwierdzono u ryb (Buser i in., 2006). Liczne badania dotyczące bioakumulacji wykazały, że w przeciwieństwie do TCS pochodne M-TCS ulegają bioakumulacji (Lindstrom i in., 2002). Ponadto w roślinach wodnych nie zaobserwowano bioakumulacji TCS, natomiast w *Sesbania herbacea* wykazano bioakumulację M-TCS po 28 dniach ekspozycji (Stevens i in., 2009). Jednak inne badania zaprzeczyły tym doniesieniom. Coogan i in. (2007) podali, że w algach większą bioakumulację wykazał TCS w porównaniu do M-TCS. Na podstawie dostępnych danych nie można jednoznacznie wskazać, jakie czynniki wpływają na bioakumulację TCS. Wiadomo, że TCS wykazuje znaczące różnice w bioakumulacji przy różnych wartościach pH (Nakamura i in., 2008). Jednym z możliwych wyjaśnień różnic w bioakumulacji TCS jest jego zdolność do jonizacji. W typowych warunkach środowiskowych TCS może występować od całkowicie sprotonowanego (przy $\text{pH} = 5,4$) do całkowicie zdeprotonowanego związku (przy $\text{pH} = 9,2$) (Young i in., 2008). Również badania Orvosa i in. (2002) potwierdziły,

że na bioakumulację oraz toksyczność TCS ma wpływ stan jonizacji tego związku. Autorzy wykazali, że niezjonizowany TCS przy pH od 8,17 do 8,21 był bardziej toksyczny niż TCS w stanie zjonizowanym przy wyższym pH. Tego efektu nie zaobserwowano dla TCC, ponieważ związek ten ulega jonizacji tylko w ekstremalnych wartościach pH, które nie są typowe dla środowiska naturalnego (Young i in., 2008).

TCC jako PCP stosowany jest od 1957 roku. Jego obecność wykazano w ściekach i wodach powierzchniowych, w których stężenie nie przekraczało $6,75 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Halden i Paull, 2005). Zaobserwowano, że TCC wykazał skłonność do bioakumulacji w organizmach wodnych w większym stopniu niż TCS lub M-TCS.

Inne środki dezynfekujące, np. fenol, 4-metylofenol i bifenyloł, są również powszechnie stosowane w gospodarstwach domowych i mogą być uwalniane do środowiska wodnego. Te związki zidentyfikowano w wodach powierzchniowych lub ściekach (Kolpin i in., 2002; 2004; Glassmeyer i in., 2005), przy czym fenol był częściej wykrywany i jego stężenie było wyższe od stężenia 4-metylofenolu i bifenylołu (Kolpin i in., 2002).

W przypadku TCS wykazano toksyczność ostrą dla bezkręgowców, ryb, płazów, glonów i roślin. TCS jest bardziej toksyczny w porównaniu z innymi środkami dezynfekującymi. Dla wszystkich badanych środków dezynfekujących wykazano, że bezkręgowce są tylko nieco bardziej wrażliwe na ten związek niż ryby. Uważa się, że w przypadku długoterminowego narażenia ryby i rośliny naczyniowe są mniej wrażliwe na ekspozycję na TCS, podczas gdy glony i bezkręgowce są bardziej wrażliwe. Prawdopodobnie wynika to z większej wrażliwości alg na właściwości antibakteryjne TCS.

Inne badania wykazały, że podczas krótkotrwałych ekspozycji na TCS najbardziej wrażliwe są algi, następnie płazy i potem ryby. Podobnie w przypadku dłuższej ekspozycji glony wydają się najbardziej wrażliwą grupą troficzną. Rośliny wodne, bezkręgowce i ryby nie były zbyt wrażliwe na przewlekłe narażenie na TCS. Wykazano, że toksyczność M-TCS dla organizmów wodnych (*Daphnia magna* i *Scenedesmus subspicatus*) narażonych na krótkie okresy ekspozycji jest niższa od związku macierzystego TCS.

W literaturze jest bardzo mało danych dotyczących toksyczności TCC dla organizmów wodnych, ale ostatnie badania wykazały, że TCC jest nieco bardziej toksyczny dla bezkręgowców wodnych i ryb zarówno w przypadku krótko-, jak i długoterminowego narażenia niż TCS.

Biorąc pod uwagę możliwość sorpcji na osadach dennych TCS, M-TCS oraz TCC i ich podwyższonego stężenia w tej matrycy, nie wyklucza się wpływu na bezkręgowce bentosowe. Zaobserwowano także, że TCS wpływa na rozwój bakterii opornych na antybiotyki (Braoudaki i Hilton, 2004).

Obecnie uważa się, że potencjalne skutki związane z obecnością w środowisku wodnym środków dezynfekujących są niewielkie, chociaż nie wyklucza się, że związki te mogą mieć poważne skutki dla zdrowia ludzi i akwakultury (Lyndall i in., 2010). Nadal pozostaje wiele niejasności, w tym wpływ tych związków na organizmy bentosowe i skutki jonizacji na ich toksyczność i bioakumulację. Powyższe

kwestie należy nadal dokładnie badać, aby przeprowadzić kompleksową ocenę ryzyka środków dezynfekujących na środowisko i zdrowie człowieka (Brausch i Rand, 2011).

2.1.2.2. Syntetyczne środki zapachowe

Środki zapachowe to wszechobecne zanieczyszczenia środowiska i prawdopodobnie są najczęściej badaną klasą PCP (Daughton i Ternes, 1999). Zapachami powszechnie używanymi są piżma syntetyczne, popularne związki zapachowe, stosowane w rozmaitych produktach perfumowanych i do pielęgnacji osobistej, takich jak: wyroby perfumeryjne, płyny po goleniu, mydła, preparaty do utrzymywania czystości, odświeżacze powietrza, detergenty do prania i zmiękczenia tkanin. Do piżma syntetycznego zalicza się piżmo nitrowe, które wprowadzono pod koniec XIX wieku, oraz piżma policykliczne, wprowadzone w latach pięćdziesiątych (Daughton i Ternes, 1999). Piżma nitrowe są to najczęściej pochodne nitrowe toluenu lub m-ksylenu. Zostały odkryte przypadkowo przez Alberta Bauera w 1888 roku podczas prób otrzymania nowych materiałów wybuchowych, pochodnych TNT. Najczęściej używanymi piżmami nitrowymi są piżmo ksylenowe (MX) i piżmo ketonowe (MK), rzadziej wykorzystuje się piżmo ambretowe (MA), piżmo moskenowe (MM) i piżmo tybetańskie (MT) (Brausch i Rand, 2011; Daughton i Ternes, 1999).

Piżma nitrowe powoli są wycofywane, część z nich ze względu na działanie fotocuczulające, a w niektórych przypadkach rakotwórcze. Zastępowane są innymi związkami chemicznymi, zarówno pochodzenia naturalnego (roślinnego), jak i syntetycznego, które mają zapach piżmowy. Należą do nich piżma policykliczne i makrocycliczne, które nie posiadają w strukturze grupy nitrowej. Piżma policykliczne (*Polycyclic Musk Fragrances* – PMF) są jednymi z ważniejszych grup syntetycznych związków zapachowych. Najczęściej są to pochodne indenu lub tetraliny. Wykorzystuje się je m.in. jako składniki kosmetyków (perfum, kremów, szamponów itp.), odświeżaczy powietrza czy detergentów. Często stosowane są np. HHCB (1,3,4,6,7,8-sześciohydro-4,6,6,7,8,8-sześciometylocyklopenta(g)-2-benzopiran) i AHTN (6-acetylo-1,1,2,4,4,7-sześciometylotetralin) (Daughton i Ternes, 1999). Wśród piżm wielopierścieniowych wykorzystywane są również: kaszmeran (DPMI), celestolid (ABDI), fantolid (AHDI) oraz traseolid (ATII). HHCB znajduje zastosowanie tylko w przemyśle kosmetycznym jako czynnik maskujący lub substancja aromatyczna w kompozycjach zapachowych. W związku z tym, że charakteryzuje się wysoką stabilnością w środowisku alkalicznym i jego zabarwienie nie ulega zmianie pod wpływem światła, jest bardzo popularnym składnikiem kompozycji perfumeryjnych stosowanych w produkcji mydeł, detergentów i innych kosmetyków. Wartość produkcji HHCB i AHTN oszacowano na około 1 milion funtów rocznie i tym samym produkty te umieszczono na „Liście produktów o dużej skali produkcji”, sporządzonej przez US EPA (Peck, 2006).

Po raz pierwszy piżmo nitrowe w środowisku zidentyfikowali Yamagashi i in. (1981; 1983). Autorzy przeprowadzili kompleksowe badania monitorujące MX

i MK w Japonii. MX i MK wykryto w 83-90% badanych próbek ścieków, w około 50% próbek wód powierzchniowych, a także w organizmach ryb słodkowodnych i skorupiaków. Najwyższe stężenia MX i MK wykazano w ściekach z oczyszczalni ścieków w zakresie odpowiednio od 25 do 36 ng/dm³ i od 140 do 410 ng/dm³ (Yamigashi i in., 1981; 1983). Winkler i in. (1998) oraz Moldavan (2006) zidentyfikowali zarówno piżma nitrowe, jak i piżma policykliczne w próbkach wody z rzeki Łaby (Niemcy) i rzeki Somes (Rumunia) w zakresie odpowiednio od 2 do 10 ng/dm³ i 2-300 ng/dm³, przy czym najwyższe stężenie wykazano dla piżma policyklicznego HHCB. Piżma policykliczne, tj. AHTN i HHCB, częściej występowały w wodach powierzchniowych odpowiednio w 78,3 i 84,6% próbek, a ich stężenia również były wyższe od piżma nitrowego.

Współczynnik podziału n-oktanol-woda (P lub K_{ow}) jest jednym z najczęściej stosowanych parametrów fizyczno-chemicznych, który służy do oceny potencjalnych losów środowiskowych substancji zanieczyszczających. Współczynnik podziału oktanol-woda zmierzony dla typowych zanieczyszczeń środowiska mieści się w bardzo szerokim zakresie – od 0,01 dla związków o wysokiej polarności do 1010 dla substancji wysoce hydrofobowych. Z tego względu współczynnik podziału przedstawia się zwykle w formie logarytmicznej. Piżma nitrowe i policykliczne są rozpuszczalne w wodzie, ale mają wysoki współczynnik $\log K_{ow}$ (dla MK $\log K_{ow} = 3,8$, dla piżma policyklicznego 5,4-5,9) (Balk i Ford, 1999), co wskazuje na wysoki potencjał bioakumulacji tych związków (Winkler i in., 1998). Wysoki potencjał bioakumulacji piżma syntetycznego potwierdziły inne dane literaturowe. Wykazano podwyższone stężenia piżma w lipidach ryb słodkowodnych i morskich oraz mięczaków. Dietrich i Hitzfield (2004) wyznaczyli współczynniki biokoncentracji (BCF) i bioakumulacji (BAF) dla piżm syntetycznych. Autorzy podali, że BCF i BAF piżma nitrowego, w szczególności MX, są wyższe od piżma policyklicznego (Brausch i Rand, 2011).

Piżma nitrowe mają stosunkowo niską lub nie wykazują skłonności do wywołowania ostrych objawów toksyczności dla dotychczas badanych organizmów wodnych. MX i MK wykazują toksyczność ostrą przy stężeniach poniżej granic ich rozpuszczalności w wodzie (0,15 mg/dm³ dla MX i 0,46 mg/dm³ dla MK). Uważa się, że piżmo nitrowe jest potencjalnie toksyczne dla organizmów wodnych przy dłuższym czasie ekspozycji.

Dotychczasowe badania wykazały, że ryby słodkowodne z rodziny karpiowatych *D. rerio* są najbardziej wrażliwymi gatunkami na ekspozycje piżma nitrowego (Carlsson i Norrgren, 2004).

Piżma policykliczne są bardziej toksyczne od piżm nitrowych. HHCB i AHTN są toksyczne dla bezkręgowców wodnych już w niskich stężeniach na poziomie ppb i ppm, chociaż nie są toksyczne dla ryb. Przy dłuższym czasie ekspozycji na piżmo policykliczne bezkręgowce są bardziej wrażliwe niż ryby, natomiast piżmo policykliczne nie jest toksyczne dla płazów.

Na podstawie najwyższych odnotowanych stężeń piżma syntetycznego w środowisku wodnym tylko AHTN może potencjalnie wywoływać negatywne skutki u dziwnych zwierząt (Wollenberger i in., 2003).

W literaturze jest znikoma liczba przykładów badań dotyczących wpływu piżma na algi i bezkręgowce bentosowe, w związku z tym nie można określić ich potencjalnego ryzyka na te organizmy. Ze względu na wysoką wartość współczynnika $\log K_{ow}$ piżma syntetyczne mogą kumulować się w osadach dennych, zwiększając poziom stężenia w tym medium, przez co stanowią zagrożenie dla bezkręgowców bentosowych. Jednak, aby szczegółowo określić wpływ środków zapachowych na środowisko wodne, należy przeprowadzić dalsze badania tych mikrozanieczyszczeń (Brausch i Rand, 2011).

2.1.2.3. Środki odstrasżające owady (repelenty)

Najbardziej rozpowszechnionym aktywnym środkiem odstrasżającym owady jest N,N-dietylo-m-toluamid (DEET) – składnik repelentów owadów (Brausch i Rand, 2011; Costanzo i in., 2007). Po raz pierwszy DEET został wprowadzony przez armię amerykańską w 1946 roku do ochrony personelu wojskowego przed komarami i gryzącymi muchami (Hopkins i in., 2016). Zadaniem DEET jest zakłócanie zdolności owadów do wykrywania kwasu mlekowego u człowieka. Obecnie w USA związek ten zarejestrowany jest do użytku w 225 produktach i szacuje się, że roczne zużycie przekracza 1,8 miliona kg. DEET wykryto w ściekach z oczyszczalni ścieków (Glassmeyer i in., 2005; Sui i in., 2010) i wodach powierzchniowych (Kolpin i in., 2002; Glassmeyer i in., 2005; Sandstrom i in., 2005) na całym świecie. DEET jest stosunkowo trwały w środowisku wodnym, ale w przeciwieństwie do wielu innych PCP (np. substancji zapachowych i filtrów UV) związek ten charakteryzuje się niskim współczynnikiem BCF, co wskazuje, że prawdopodobnie nie kumuluje się w organizmach wodnych (Costanzo i in., 2007).

Repelenty przedostają się do środowiska wodnego głównie wraz ze ściekami. W wodzie mogą ulegać bioakumulacji, która zależy od wartości $\log K_{ow}$ i jest specyficzna dla danej substancji chemicznej, a nie całej grupy repelentów. W literaturze jest bardzo niewiele danych dotyczących toksyczności DEET dla organizmów wodnych. Costanzo i in. (2007) podsumowali doniesienia literaturowe dotyczące repelentów opublikowane do 2006 roku, według których tylko DEET wykazywał niewielką toksyczność dla organizmów wodnych. Pomimo że DEET występuje powszechnie w wodach powierzchniowych i jest stosunkowo odporny na rozkład, nie są znane badania dotyczące jego toksyczności przewlekłej dla organizmów wodnych. Na podstawie dostępnych informacji Costanzo i in. (2007) przeprowadzili wstępną ocenę ryzyka i stwierdzili, że DEET prawdopodobnie nie wywołuje skutków biologicznych w ekosystemach wodnych, jednak z powodu braku informacji na temat jego toksyczności przewlekłej nie można dokonać ostatecznej oceny jego wpływu na środowisko.

Inny repelent 1,4-dichlorobenzen jest stosowany jako insektycyd (głównie w środkach przeciwmolowych). Badania 1,4-dichlorobenzenu wykazały jego toksyczność ostrą dla bezkręgowców, w szczególności *D. magna*, natomiast toksyczność przewlekłą dla ryb (Boutonnet i in., 2004). Biorąc pod uwagę obserwowane stężenia tego związku w środowisku wodnym, jest mało prawdopodobne, aby był

toksyczny dla organizmów słodkowodnych. Ponadto ze względu na niski potencjał bioakumulacji 1,4-dichlorobenzenu nic nie wskazuje, że może wywoływać efekty endokrynologiczne u organizmów wodnych (Boutonnet i in., 2004). Hopkins i in. (2016) podają, że po przeglądzie literatury przeprowadzonym przez Constanzo i in. (2007) nie zgłoszono żadnych dodatkowych informacji dotyczących toksyczności repelentów.

2.1.2.4. Konserwanty

Konserwanty stosowane są w żywności, kosmetykach i przyborach toaletowych. Badania koncentrują się głównie na parabenach, które stanowią największą część stosowanych na rynku konserwantów. Parabeny pod względem chemicznym są estrami kwasu 4-hydroksybenzoesowego (PHBA), różniącymi się grupą funkcyjną. Wykazują działanie grzybobójcze i odznaczają się niską aktywnością przeciwbakteryjną. Do grupy parabenów najczęściej zalicza się związki z prostoańcuchowymi grupami alkilowymi (metyloparaben, etyloparaben, propyloparaben, butyloparaben, pentyloparaben, heksyloparaben i heptyloparaben), niektóre z grupami rozgałęzionymi (np. izopropyloparaben czy izobutyloparaben) oraz z grupami aryłowymi (np. benzyloparaben). Czasami stosowane są również ich sole. Parabeny mają postać bezbarwnego lub białego proszku, prawie bez zapachu i smaku (Daughton i Ternes, 1999). Należą do najczęściej stosowanych środków konserwujących z uwagi na ich szerokie spektrum działania przeciwdrobnoustrojowego, a także bezpieczeństwo, ponieważ ich działanie drażniące i uczulające jest nieznaczne. W UE dozwolone jest stosowanie w kosmetykach metyloparabenu i etyloparabenu (oraz ich soli) w stężeniu do 0,4%, natomiast zawartość wszystkich tych substancji nie może w produkcie przekroczyć 0,8%. Dla propyloparabenu i butyloparabenu zawartości te wynoszą odpowiednio 0,14 i 0,8%, przy czym parabenów tych nie można stosować w produktach niespłukiwanych przeznaczonych dla dzieci poniżej trzeciego roku życia nakładanych na skórę na obszarze przykrytym pieluchą. Zabronione jest natomiast stosowanie izopropyloparabenu, izobutyloparabenu, fenyloparabenu, benzyloparabenu i pentyloparabenu. Jednak zwykle stężenia te w kosmetykach nie przekraczają 0,3%. Według danych *Food and Drug Administration* (FDA), parabeny są obecne w ponad 22 tys. formuł kosmetyków (Cosmetic Ingredient Review, 2008). Do stosowania w żywności dopuszczone są etyloparaben (E 214) i metyloparaben (E 218) oraz ich sole sodowe (odpowiednio E 215 i E 219). Dopuszczalne stężenie parabenów w preparacie enzymów spożywczych to 2 g/kg, w gotowej żywności – 2 mg/kg, a w napojach – 1 mg/dm³.

Aktualnie wykorzystuje się siedem rodzajów parabenów: benzyloparaben, butyloparaben, etyloparaben, izobutyloparaben, izopropyloparaben, metyloparaben i propyloparaben. W 1987 roku zużyto ponad 7000 kg parabenów w kosmetykach oraz przyborach toaletowych (Soni i in., 2005) i wartość ta systematycznie wzrasta (Brausch i Rand, 2011).

Parabeny są związkami stabilnymi chemicznie. Wykazują aktywność przeciwdrobnoustrojową w szerokim zakresie pH od 4 do 8 (Bojarowicz i in., 2012; Doron

i in., 2001). Substancje te mają charakter lipofilowy i w zależności od długości łańcucha alkilowego w cząsteczce estru słabo lub bardzo słabo rozpuszczają się w wodzie. Parabeny nie wykazują właściwości konserwujących w fazie olejowej, dlatego w celu zwiększenia ich rozpuszczalności w fazie wodnej dodaje się do glikolu propylenowego glicerynę lub etanol. Wraz ze zwiększeniem masy cząsteczkowej parabenów oraz wydłużeniem bocznego łańcucha alkilowego wzrasta współczynnik $\log K_{ow}$ oraz zwiększa się jego aktywność przeciwdrobnoustrojowa, zarówno przeciwbakteryjna, jak i przeciwgrzybicza (Golden i in., 2005). Jako środki konserwujące poszczególne parabeny wykazują zróżnicowaną aktywność, dlatego aby zwiększyć efektywność działania, stosuje się ich mieszaniny, co jednocześnie pozwala zminimalizować zawartości poszczególnych konserwantów w danym produkcie. Parabeny wykazują silniejsze działanie przeciwbakteryjne wobec bakterii Gram-dodatnich. W celu zwiększenia skuteczności przeciwko bakteriom Gram-ujemnym dodawane są inne konserwanty, np. pochodne formaldehydu, z którymi parabeny wykazują synergizm działania. Obecność niektórych związków powierzchniowo czynnych, w wyniku tworzenia wiązań wodorowych lub włączania cząsteczek w micelle, może zmniejszyć aktywność przeciwdrobnoustrojową parabenów.

Udowodniono skuteczność oraz bezpieczeństwo stosowania parabenów. Wykazano, że są nietoksyczne, niekancerogenne, niegenotoksyczne, nieteratogenne. Nie ulegają kumulacji ze względu na bardzo szybki metabolizm (Gomez i in., 2005; Lakerman i in., 2006; Ross, 2006). Szacuje się, że sumaryczna dobowo ekspozycja osoby dorosłej na parabeny wynosi ok. 76 mg, z czego ok. 50 mg pochodzi z kosmetyków, ok. 25 mg – z leków, a z produktów spożywczych – ok. 1 mg (Soni i in., 2005). Szerokie zastosowanie parabenów wynika z faktu, że związki te są postrzegane jako substancje bezpieczne dla zdrowia człowieka. Jednak zaobserwowano, że może wystąpić indywidualna nadwrażliwość na daną substancję czy też niewłaściwe użycie. W związku z tym istnieje ryzyko pojawienia się takich niepożądanych efektów, głównie w postaci uczuleń. Wynika to z działania parabenów jako alergenów kontaktowych. Obawy wywołuje także ich aktywność imitująca działanie estrogenów i związane z tym następstwa (Bojarowicz i in., 2012).

Badania dotyczące występowania parabenów w wodach powierzchniowych i ściekach wykazały, że największe ich stężenia były charakterystyczne dla wód powierzchniowych, w zakresie od 15 do 400 ng/dm³, w zależności od parabenów, podczas gdy w ściekach stężenia były niższe – od 50 do 85 ng/dm³ (Ebele i in., 2017).

Dane literaturowe podają, że parabeny mogą wykazywać toksyczność ostrą dla organizmów wodnych. Spośród siedmiu różnych typów parabenów obecnie stosowanych benzyloparaben wydaje się najbardziej toksyczny (Madsen, 2009). Uważa się, że wraz ze wzrostem długości łańcucha podstawników parabenów może zwiększać się ich toksyczność ostra dla bakterii (Dymicky i Huhtanen, 1979; Eklund, 1980). Dobbins i in. (2009) wykazali toksyczność parabenów dla *D. magna* i *Pimephales promelas* (ryba słodkowodna ze stawu rybnego). Autorzy stwierdzili, że benzyloparaben i butyloparaben były najbardziej toksyczne dla bezkręgowców i ryb, podczas gdy metyloparaben i etyloparaben najmniej toksyczne, co potwierdza

wcześniejsze doniesienia, że toksyczność wzrasta wraz ze zwiększaniem się długości łańcucha. Pomimo że Dobbins i in. (2009) podali, że parabeny stanowią jedynie ograniczone zagrożenie dla organizmów wodnych, sugeruje się, że związki te, w szczególności benzyloparaben, butyloparaben i propyloparaben, mogą wywoływać niskopoziomowe zmiany estrogenowe. Inui i in. (2003) oraz Bjerregaard i in. (2008) podali, że krótkotrwała ekspozycja parabenów może potencjalnie powodować skutki estrogenne w stężeniach istotnych dla środowiska.

Dane literaturowe wskazują na potencjalny wpływ parabenów na organizmy wodne, ale nadal brakuje informacji na temat chronicznego działania parabenów na organizmy wodne. Dane dotyczące stężeń parabenów w środowisku sugerują jedynie minimalne ryzyko dla organizmów wodnych, ponieważ stężenia powodujące negatywne skutki są na ogół 1000 razy wyższe od oznaczanych w wodach (Brausch i Rand, 2011).

2.1.2.5. Filtry UV

Rosnące zaniepokojenie negatywnymi skutkami promieniowania ultrafioletowego (UV) u ludzi spowodowało zwiększone stosowanie filtrów UV. Filtry UV (UVF) są szeroko wykorzystywane w produktach ochrony przeciwsłonecznej, kosmetykach, farmaceutykach i preparatach higieny osobistej. Filtry UVF są stosowane w celu ochrony skóry przed promieniowaniem UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) i/lub UVC (100-280 nm).

Produkty te zazwyczaj zawierają związki aromatyczne z grupami metoksy- i/lub karbonylowymi, które zapewniają wysoką absorbancję światła UV w zakresie długości fal 280-400 nm. Jako filtry UV stosowane są:

- benzofenon (BP) i pochodne benzofenonu: 2-hydrokso-2-metoksybenzofenon (BP3) oraz kwas 2-hydrokso-4-metoksybenzofenono-5-sulfonowy (BP4);
- pochodne kwasu p-aminobenzoesowego: benzoesan 4-etyloheksyl-4-(dimetyloamino) (EDP) i etyl 4-aminobenzoesowy (Et-PABA);
- pochodne kamfory: 3-(4'-metylobenzylideno) kamfora (4-MBC);
- pochodne benzotriazolu: metylen bis-benzotriazolotetrametylo-butylofenol (MBBT);
- pochodne salicylanów: salicylan etyloheksylu (ES) i homosalat (HMS);
- pochodne triazyny: dietyloheksylo butamido triazon (DBT);
- pochodne dibenzoilometanu: 4-tert-butyl-4'-metoksydibenzoilometan (BMDM);
- pochodne benzimidazolu: kwas sulfonowy 2-fenilo-5-benzimidazolu (PBSA);
- pochodne krylenu: oktokrylen (OC) (Kozarska, 2017).

Powszechnie stosowane filtry UVF to HMS, oktinoksat (OMC) i BP3 (Poiger i in., 2004). Filtry UV w zależności od mechanizmu działania można podzielić na blokery organiczne (chemiczne) i nieorganiczne (fizyczne). Filtry organiczne absorbują promienie UV, przechodzą w stan wzbudzony, a następnie wydzielają ciepło. Filtry nieorganiczne (ZnO, TiO_2) działają przez odbijanie oraz rozpraszanie promieniowania UV. Autorka skoncentrowała się głównie na filtrach organicznych

ze względu na ich zdecydowanie większe wykorzystanie w porównaniu z filtrami nieorganicznymi.

Filtry UV są głównie stosowane w kosmetykach, takich jak: preparaty przeciwsłoneczne, kosmetyki do pielęgnacji skóry i makijażu, pomadki ochronne, występują także w szerokim zakresie produktów, np. w tworzywach sztucznych, klejach, lakierach i gumach w celu zapewnienia im ochrony przed degradacją UV. Ponadto występują w produktach farmaceutycznych, w kosmetykach samochodowych i innych wyrobach przemysłowych (Clavijo i in., 2016; Ferrero-Gago i in., 2013; Kozarska, 2017; Ramos i in., 2015). W celu zwiększenia wartości wskaźnika ochrony przeciwsłonecznej (SPF) stosuje się mieszaniny filtrów (zarówno organicznych UVA i UVB, jak i nieorganicznych), co przyczynia się do zwiększenia ogólnego stężenia w produkcie końcowym. Filtry chemiczne prawie zawsze używane są w mieszaninach, gdyż żaden związek pojedynczo zastosowany w kosmetyku w dopuszczalnych stężeniach nie zapewnia odpowiedniej ochrony, tzn. zabezpieczenia przed promieniowaniem UVA i UVB.

Właściwości fizyczno-chemiczne filtrów UV determinują ich losy i przemiany w środowisku oraz decydują o możliwości wyboru odpowiedniej techniki analitycznej oznaczania powyższych związków w matrycach środowiskowych.

Filtry UV nie są uważane za związki lotne, ponieważ średnia wartość ich punktu wrzenia wynosi 400°C . Do lotnych zalicza się Et-PABA, BP (temperatura wrzenia w zakresie $300\text{-}350^{\circ}\text{C}$). Do mniej lotnych związków zalicza się benzimidazol i pochodne triazyny (Ramos i in., 2015). Większość pochodnych benzofenonu, jak również pochodne kamfory charakteryzują się umiarkowaną rozpuszczalnością ($1,0 \cdot 10^3 \text{ mg/dm}^3 > S \geq 1,0 \cdot 10^2 \text{ mg/dm}^3$). Inne związki kamfory, benzofenonu i kwasu p-aminobenzoesowego, pochodne salicylanów i cynamonianów są nieznacznie rozpuszczalne w wodzie ($1,0 \cdot 10^2 \text{ mg/dm}^3 > S \geq 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mg/dm}^3$). Grupy triazyn, benzotriazoli i pochodnych krylenu nie rozpuszczają się w wodzie (Kozarska, 2017; Ramos i in., 2015).

Oceniając wartość współczynnika $\log K_{ow}$ związków zaliczanych do filtrów UV, wykazano, że pochodne benzimidazoli i benzofenonu BP4 i BP5 charakteryzują $\log K_{ow} < 1$ i związki te są hydrofilowe oraz bardzo dobrze rozpuszczają się w wodzie. Większość związków o $\log K_{ow} > 4$ uważa się za hydrofobowe, tj. krylen, dibenzoilometan, cynamoniany, kwas p-aminobenzoesowy i pochodne salicylanów. Związki o $\log K_{ow} > 8$ (np. BEMT) nie są łatwo biodostępne, a te o $\log K_{ow} > 10$ (np. EHT, DBT, MBBT i DTS) nie wykazują dostępności biologicznej (Kozarska, 2017; Ramos i in., 2015). Analizując wartości współczynnika podziału węgiel organiczny-woda ($\log K_{oc}$), stwierdzono, że ma zbliżony rozkład zależności jak współczynnik $\log K_{ow}$ dla wymienionych związków. Substancje, takie jak pochodne benzofenonu BP4 i BP5, pochodne benzimidazolu, PBSA i DPDT charakteryzują się niskimi wartościami $\log K_{ow}$ i są bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie, w związku z tym prawdopodobieństwo zidentyfikowania ich w wodzie jest wysokie w przeciwieństwie do triazyny i benzotriazoli o wysokich wartościach $\log K_{ow}$, a więc związkach bardzo słabo rozpuszczalnych w wodzie. Dlatego $\log K_{oc}$ triazyny i benzotriazoli można oznaczać w glebach/osadach rzecznych.

Filtry UV przedostają się do środowiska dwiema drogami, pośrednio ze ściekami z oczyszczalni ścieków lub bezpośrednio z osadów dennych czy też uwalniane ze środków kosmetycznych zawierających filtry UV – podczas pływania i innych zajęć rekreacyjnych ludzi (Brausch i Rand, 2011). Analizy przeprowadzone w Szwajcarii wykazały, że do oczyszczalni ścieków wprowadzano aż 118 g 2-etyloheksylo-4-trimetoksycynamonianu (EHMC), 49 g 4-MBC, 69 g BP3 i 28 g OC na 10 000 osób/dzień w okresie intensywnego stosowania filtrów UV (Balmer in., 2004). Z kolei Poiger i in. (2004) obliczyli, że w wyniku dziennego stosowania do 1263 mg UVF/osobę do małego jeziora w Szwajcarii bezpośrednio wprowadzano do 966 kg UVF/rok. Balmer i in. (2004) zbadali obecność 4-MBC, BP3, EHMC i OC w ściekach, wodach powierzchniowych i tkankach ryb w Szwajcarii. Największe stężenie wykazano dla 4-MBC, w ściekach wynosiło ono 2,7 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, w wodach powierzchniowych 35 ng/dm^3 , a w tkance ryb 123 ng/g tkanki lipidowej. Poiger i in. (2004) uzyskali podobne wyniki dla wybranych filtrów UV w szwajcarskich jeziorach, w których najwyższe stężenia (5-125 ng/dm^3) wykazano dla BP3.

Dane literaturowe potwierdzają bioakumulację filtrów UVF w organizmach ryb na poziomach podobnych do PCB i dichlorodifenylotrichloroetanu (DDT) (Daughton i Ternes, 1999; Balmer i in., 2004; Poiger i in., 2004). Stężenia UVF w tkance lipidowej ryb wynosiły do 2 ppm (Nagtegaal i in., 1997). Ponadto stwierdzono, że współczynnik ich bioakumulacji w organizmach ryb jest powyżej 5000. W badaniach laboratoryjnych prowadzonych przez Kunz i in. (2006) wyznaczono współczynnik biokoncentracji kamfory 3-benzylidenowej (3BC) u ryb z gatunku *P. promelas*, który po 21 dniach ekspozycji wynosił 313.

Według Fent i in. (2009), UVF nie wykazują toksyczności ostrej dla organizmów wodnych. Autorzy zaobserwowali, że *D. magna* przy krótkotrwałym narażeniu (48 godz.) była najbardziej wrażliwa na EHMC, natomiast najmniej wrażliwa na BP4. Większość badań dotyczących UVF była prowadzona przy ekspozycjach długoterminowych. Schmitt i in. (2008) badali skutki oddziaływania filtrów UV (3BC i 4-MBC) na organizmy bezkręgowców bentosowych i zaobserwowali znaczące zmniejszenie reprodukcji wodożytki nowozelandzkiej (*P. antipodarum*) oraz znaczący spadek rozrodczości i zwiększoną śmiertelność dżdżowniczki (*Lumbriculus variegatus*). Testy in vitro z użyciem czterech filtrów przeciwsłonecznych UVA i UVB (BP3, HMS, 4-MBC i oktylo-dimetylo-PABA) pokazały, że związki te wykazują potencjał do wywoływania efektów estrogennych (Schlumpf i in., 2001).

2.1.2.6. Inne PCP

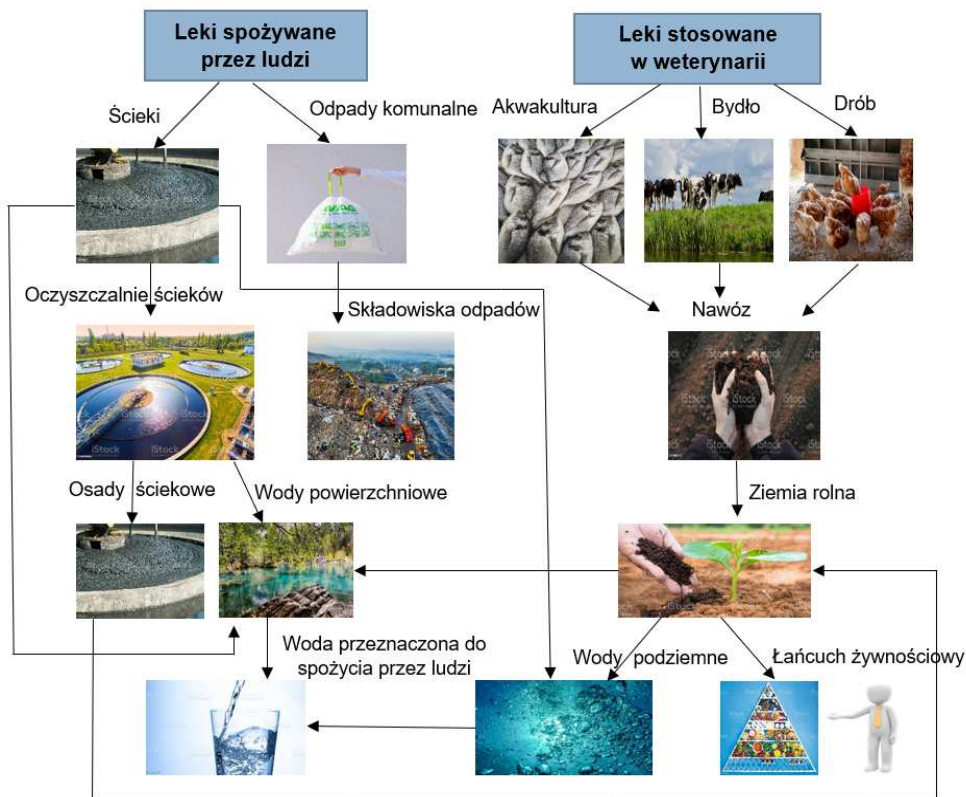
Poza wyżej wymienionymi rodzajami PCP w środowisku występują inne środki higieny osobistej, które wymagają uwagi ze względu na ich toksyczność. Związki te obejmują alkilofenole, takie jak 4-tert-oktylofenol (4tOP) i nonylofenol (NP), cyklosiloksany (D3-D6) i polidimetylosiloksany (L3-L16). Alkilofenole i cyklosiloksany są stosowane głównie w balsamach i kremach do pielęgnacji skóry, dezodorantach oraz detergentach (Horii i Kannan, 2008; Mottaleb i in., 2009). Siloksany są dodawane do produktów w dużych dawkach. W związku z tym codzienne stosowanie

siloksanów w szamponach, odżywkach do włosów i balsamach do ciała wynosiło odpowiednio około 500, 754 i 206 $\mu\text{g}/\text{osobę}$ (Lu i in., 2011). Zakres stężeń siloksanów oznaczanych w wodzie wynosił od 0,009 do 0,027 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenia cyklotetrasiloksanu (D4) były poniżej wartości uznanych za niebezpieczne dla środowiska (Wang i in., 2013), jednak jeśli siloksany będą konsekwentnie odprowadzane do ekosystemu w stężeniach opisanych w literaturze, należy oczekiwać szkodliwych oddziaływań na środowisko (Lu i in., 2011). Przykładowo Sousa i in. (1995) ustalili, że przetrwanie *D. magna* zmniejszyło się o 16% po 21 dniach ekspozycji na 15 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ D4. Uważa się, że alkilofenole są toksyczne dla organizmów żyjących w wodzie. White i in. (1994) wykazali estrogenne działanie alkilofenoli na ryby, ptaki i ssaki. Biorąc pod uwagę potencjalny ostry wpływ alkilofenoli na bakterie, bezkręgowce i kręgowce, dalsze badanie oceny ich stężeń środowiskowych jest w pełni uzasadnione (Hopkins i Blaney, 2016).

2.1.3. Źródła i transport PPCP w środowisku

PPCP przedostają się do środowiska różnymi drogami (rys. 2.1.1). Największe źródło PPCP trafiających do środowiska pochodzi z ich użytkowania, a sposób przedostawania się do środowiska różni się w zależności od tego, czy są stosowane przez ludzi czy u zwierząt (Ebele i in., 2017). Stabilność chemiczna lub metaboliczna niektórych substancji farmaceutycznych oznacza, że do 90% składnika czynnego jest wydalane (lub wyflukiwane) w pierwotnej postaci. Weterynaryjne produkty lecznicze przedostają się do środowiska z nieoczyszczonych, rozproszonych źródeł, na przykład przez nawożenie obornikiem (Komunikat Komisji, 2019). Głównym źródłem PPCP w środowisku są ścieki oczyszczone odprowadzane z oczyszczalni ścieków komunalnych, ścieki oczyszczone odprowadzane z zakładów produkcyjnych, nawożenie obornikiem zwierzęcym oraz akwakultura, w ramach której substancje farmaceutyczne są często dodawane do paszy. Do kolejnych źródeł PPCP w środowisku można zaliczyć osady ściekowe zawierające substancje farmaceutyczne, wypasanie zwierząt gospodarskich, leczenie zwierząt domowych, niewłaściwe składowanie niezużytych PPCP i skażonych odpadów. PPCP mogą ulegać procesowi infiltracji z wód powierzchniowych do wód podziemnych oraz przenikać ze składowisk odpadów.

Za główne źródło farmaceutyków w środowisku uważa się szeroko rozumiany przemysł farmaceutyczny. Innym, niezwykle istotnym źródłem leków w środowisku są placówki ochrony zdrowia (w głównej mierze szpitale), a także nieumiejętne gospodarowanie lekami przeterminowanymi, które często trafiają do toalety (Fudala-Książek i in., 2019; Staniszevska i in., 2015). Leki stosowane w celach terapeutycznych wydalane są wraz z moczem i/lub kałem, a następnie systemem kanalizacji trafiają do oczyszczalni ścieków. Istotnym źródłem leków może być także ich nieprawidłowa utylizacja. Z badań statystycznych przeprowadzonych w Stanach Zjednoczonych wynika, że aż 54% społeczeństwa wyrzuca niewykorzystane leki do śmieci.



Rys. 2.1.1. Źródła zanieczyszczenia środowiska PPCP (Ebele i in., 2017)

Standardowe technologie oczyszczania ścieków nie eliminują farmaceutyków w 100%, dlatego ścieki stanowią główny nośnik tych zanieczyszczeń. Dotyczy to ścieków z produkcji leków, ścieków komunalnych w przypadku spożywania leków przez ludzi i ich wydalania, odcieków z wysypisk odpadów. Dominujące ilości leków i ich metabolitów ze ściekami odprowadzają szpitale. Ponadto w gospodarstwach domowych niezużyte lub przeterminowane leki często są wyrzucane do toalet (Mrowiec, 2015). Problemem jest także obornik zwierzęcy, ponieważ nie tylko ludzie, ale również zwierzęta leczone są różnego rodzaju lekami, które wydalone trafiają do odbiorników naturalnych. Najczęściej chodzi o antybiotyki, które wydalone są w takiej formie, że zawarta w nich substancja jest nadal czynna. W różnych rejonach świata obowiązują odmienne systemy zarządzania i używania farmaceutyków, dlatego na rodzaj źródła farmaceutyków w środowisku wodnym ma wpływ region geograficzny (Boxall i in., 2012). Ograniczenie przedostawania się farmaceutyków do wód to nie tylko działania związane z doczyszczaniem ścieków, lecz także zmiany gospodarcze, czyli wprowadzenie pewnych ograniczeń dotyczących stosowania tych leków. Stały nadzór oraz monitorowanie środowiska wodnego jest zatem bardzo ważnym zadaniem laboratoriów analitycznych zajmujących się

ochroną środowiska. Kluczowe jest poznanie i zrozumienie sposobów rozprzestrzeniania oraz zachowywania się farmaceutyków w środowisku (Yang i in., 2015).

Po uwolnieniu do środowiska niektóre PPCP mogą być transportowane na duże odległości w zależności od ich właściwości fizyczno-chemicznych i właściwości komponentu środowiska, do którego trafiają. Generalnie PPCP charakteryzują się słabą zmiennością oraz wysoką polarnością i hydrofilowością, dlatego ich dystrybucja w środowisku może odbywać się głównie drogą wodną oraz poprzez rozproszenie w łańcuchu pokarmowym (Caliman i Gavrilesu, 2009). Obecność w wodzie naturalnych substancji organicznych (NOM), a szczególnie substancji humusowych, może zmieniać właściwości chemiczne PPCP i przyczyniać się do ich migracji na znaczne odległości. Wykazano, że substancje humusowe mają zdolność wiązania hydrofobowych domieszek wód poprzez wiązania kowalencyjne, wiązania wodorowe lub siły van der Waalsa. Mogą również zwiększać rozpuszczalność w wodzie związków niepolarnych, powodować hydrolizę niektórych PPCP, powodować fotodegradację substancji organicznych i ograniczać bioprzyswajalność przez organizmy wodne. Właściwości te w istotny sposób zależą od tego, czy mikrozanieczyszczenia organiczne występują w stanie wolnym, czy też są zaadsorbowane na innych substancjach (Bodzek, 2013).

Transport PPCP między różnymi komponentami środowiska zależy od ich sorpcji w ściekach, glebie i osadach dennych. Udokumentowana obecność kilku grup PPCP w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków wskazuje na możliwość przedostawania się PPCP do środowiska poprzez bezpośrednie uwolnienie z osadów stosowanych jako nawóz gruntów rolnych (Van Wieren i in., 2012). Badania potwierdzają transport PPCP do wód gruntowych, kiedy nawozy organiczne aplikowano do gruntów rolnych (Heberer, 2002) lub nawadniano pola oczyszczonymi ściekami (Pedersen i in., 2005). Spływy PPCP ze składowisk lub gruntów rolnych mogą być dalej transportowane do zbiornika wodnego lub wymywane do wód podziemnych, stwarzając tym samym zagrożenie dla fauny i flory wodnej oraz zdrowia ludzi. W przypadku PPCP zaabsorbowanych na osadach dennych związki te mogą być uwalniane z powrotem do środowiska wodnego (Zhao i in., 2013), a niektóre pozostawać zasorbowane na cząstkach osadu. Z prowadzonych badań wynika, że sulfametoksazol, karbamazepina, triclosan i cyprofloksacyna charakteryzowały się większą trwałością w osadach niż w wodzie (Chenxi i in., 2008; Conkle i in., 2012). Osenbrück i in. (2006) zidentyfikowali główne źródła karbamazepiny, galaksolidu i bisfenolu A w wodach podziemnych pod miastem Halle (Niemcy). Do źródeł tych zaliczyli infiltrację wód rzecznych, eksfiltrację ścieków i miejskie ścieki deszczowe.

Pomimo że sorpcja PPCP na osadzie lub zawiesinie może wpływać na ich stężenie w odbiorniku wodnym, to nie musi zmniejszać biodostępności lub toksyczności tych substancji. W związku z tym, że niektóre PPCP występują i są nagromadzone w różnych elementach środowiska, w tym w osadach (Ebele i in., 2017; Silva i in., 2011), to istnieje możliwość ciągłego uwalniania tych substancji z osadów do powierzchniowych warstw wody. Może to powodować niekorzystny wpływ na organizmy bentosowe stale narażone na PPCP, a także na środowisko wodne

na różnych głębokościach. Tamura i in. (2013) oszacowali, że łączny udział triclosanu, triclocarbanu i galaksolidu w całkowitej toksyczności osadów rzecznych wynosił około 8,2%.

2.1.4. Degradacja i transformacja PPCP w środowisku

Wiadomo, że biodegradacja oraz fotodegradacja oraz inne procesy abiotyczne, takie jak np. hydroliza, mogą wpływać na obniżenie stężenia PPCP w środowisku i powodować częściową redukcję i mineralizację tych związków (Ebele i in., 2017). Stopień fotodegradacji PPCP zależy od intensywności nasłonecznienia, głębokości w słupie wody, składu materii organicznej, warunków eutroficznych, szerokości geograficznej i sezonowości. Chiron i in. (2006) zasymulowali fotodegradację karbamazepiny w sztucznym estuarium. Wykazali oni, że produktem reakcji była toksyczna, mutagenna i rakotwórcza akrydyna. Według Tollsa (2001), tetracyklina, antybiotyk szeroko stosowany w hodowli zwierząt, nie ulega fotodegradacji z powodu jego adsorpcji na osadzie. Z kolei lek przeciwbólowy diklofenak może łatwo i szybko ulegać rozkładowi w procesie bezpośredniej fotolizy. Badania dotyczące fotodegradacji propranololu w rzekach USA oraz w rzece Aire w Wielkiej Brytanii w okresie letnim wykazały, że degradacja tego związku wynosiła odpowiednio 11-68% i 27% (Boreen i in., 2003). Podobne wyniki uzyskano dla ibuprofenu, metronidazolu, acetaminofenu i kilku innych PPCP, co sugeruje, że fotoliza jest jedną z głównych dróg degradacji PPCP w wodach powierzchniowych (Boreen i in., 2003; Carlson i in., 2015).

Biodegradacja jest wynikiem reakcji PPCP z naturalnymi mikroorganizmami występującymi w środowisku. Wiele PPCP ulega biodegradacji podczas procesów zachodzących w oczyszczalniach ścieków lub w środowisku wodnym. Onesios i in. (2009) przedstawili kompleksowy przegląd biodegradacji i usuwania PPCP w systemach oczyszczania ścieków. Podali oni, że dokładne przewidywanie podatności na biodegradację konkretnych związków należących do PPCP nie jest możliwe, ponieważ biodegradacja obejmuje reakcje enzymatyczne specyficzne dla określonych struktur chemicznych. W procesie tym należy spodziewać się wzrostu mikroorganizmów wykorzystujących substraty PPCP jako źródło węgla lub energii. Jednak przy podwyższonym stężeniu PPCP biodegradacja może ulec zahamowaniu i związki mogą stać się toksyczne dla naturalnie występujących mikroorganizmów. Znane są również PPCP, które ulegają biodegradacji przy wyższych stężeniach, przykładowo dla 4-izopropyl-3-metylofenolu, p-chloro-m-ksylenolu, gemfibrozylu, ketoprofenu wykazano wzrost ich degradacji przy stężeniu 100 mg/dm^3 , a w przypadku fenytoiny najwyższy stopień degradacji uzyskano przy 1000 mg/dm^3 .

W procesach oczyszczania ścieków przemiana PPCP zależy od właściwości fizyczno-chemicznych danego związku i warunków zachodzących procesów. PPCP mogą ulec całkowitej degradacji lub zostać częściowo przekształcone w metabolity, a w niektórych przypadkach pozostają niezmienione (Wu i in., 2015). Dlatego też rozpad lub usunięcie związku macierzystego podczas oczyszczania ścieków nie zawsze są tożsame z eliminacją toksyczności. Uważa się, że w ściekach oczyszczonych może tworzyć się duża liczba produktów o nieznannej toksyczności i trwałości

(Hughes i in., 2013). Przykładem są przemiany ibuprofenu, diatrizolu i leku przeciwnadciśnieniowego walsartanu.

Zwiener i in. (2002) zastosowali reaktor z biofilmem w celu zbadania przemiany ibuprofenu w osadzie czynnym. Badania wykazały, że głównym produktem w warunkach tlenowych był hydroksyibuprofen (OH-Ibu), natomiast w warunkach beztlenowych kwas hydratopowy (CA-HA). Ponadto zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych głównym produktem był także karboksyibuprofen (CA-Ibu). Powstałe produkty przemiany generowane przez mikroorganizmy występujące w ściekach na oczyszczalniach ścieków oraz w środowisku naturalnym mogą zwiększać prawdopodobieństwo ich obecności w ekosystemie (Ferrando-Climent i in., 2012). Diatrizol wykazuje trwałość w warunkach tlenowych, co tłumaczy jego podwyższone stężenie w ściekach, wodach powierzchniowych, podziemnych, a nawet wodzie do picia (Ebele i in., 2017; Redeker i in., 2014).

2.1.5. PPCP w środowisku wodno-ściekowym

2.1.5.1. PCP w ściekach

Po użyciu PCP są wprowadzane do systemów odprowadzania ścieków. Z danych literaturowych wynika, że w ściekach surowych wykryto co najmniej 68 różnych PCP. Należy zauważyć, że stężenia PCP zmieniały się w szerokim zakresie – od około 1 ng/dm^3 do prawie 1 mg/dm^3 . To zróżnicowanie może wskazywać na geoprzestrzenne trendy w użyciu PCP (Hopkins i Blaney, 2016).

Obecność PCP w ściekach surowych to zjawisko globalne, ponieważ związki te są wykrywane na całym świecie, np. we Francji, Hiszpanii, Stanach Zjednoczonych, Chinach i Austrii (tab. 2.1.2). Stężenia parabenów w tych regionach wahały się od $0,02$ do $5,49 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ i były niższe od wartości medialnego stężenia śmiertelnego (*Lethal Concentration* – LC_{50}), co sugeruje, że parabeny występujące w ściekach stanowią minimalne zagrożenie. Wśród 13 rodzajów filtrów UVF wykrytych w ściekach surowych najczęściej identyfikowano: 4-MBC, BP1, BP3, BP4, OC i OMC, a ich stężenia wynosiły od $0,0324$ do $20,2 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Stężenie BP3 było znacznie powyżej poziomu powodującego blaknięcie koralowców, tj. $2,28 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ (Downs i in., 2016), co wiąże się z nieskutecznością usuwania filtrów UV w procesach oczyszczania ścieków. Pomimo że wśród PCP szeroko stosowane są substancje zapachowe, to z danych literaturowych wynika, że tylko cztery policykliczne piżma, tj. ADBI, AHTN, ATII i HHCb, były regularnie wykrywane w ściekach surowych. Dla AHTN i HHCb ($0,043$ - $13,7 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$) wykazano względnie wyższe stężenia w porównaniu z ADBI i ATII ($0,0048$ - $0,723 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$). Zakresy stężeń tych związków przekraczały profile toksyczności wyznaczone dla piżm policyklicznych. W ściekach surowych regularnie wykrywano alkilofenole, 4tOP i NP, w przeciwieństwie do metabolitów tych związków. Najrzadziej w ściekach surowych identyfikowano repelenty owadów i siloksany, jednak wyznaczone stężenia DEET i siloksanów były podwyższone i wynosiły odpowiednio $0,102$ - $1,23$ i $0,01$ - $10,8 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$.

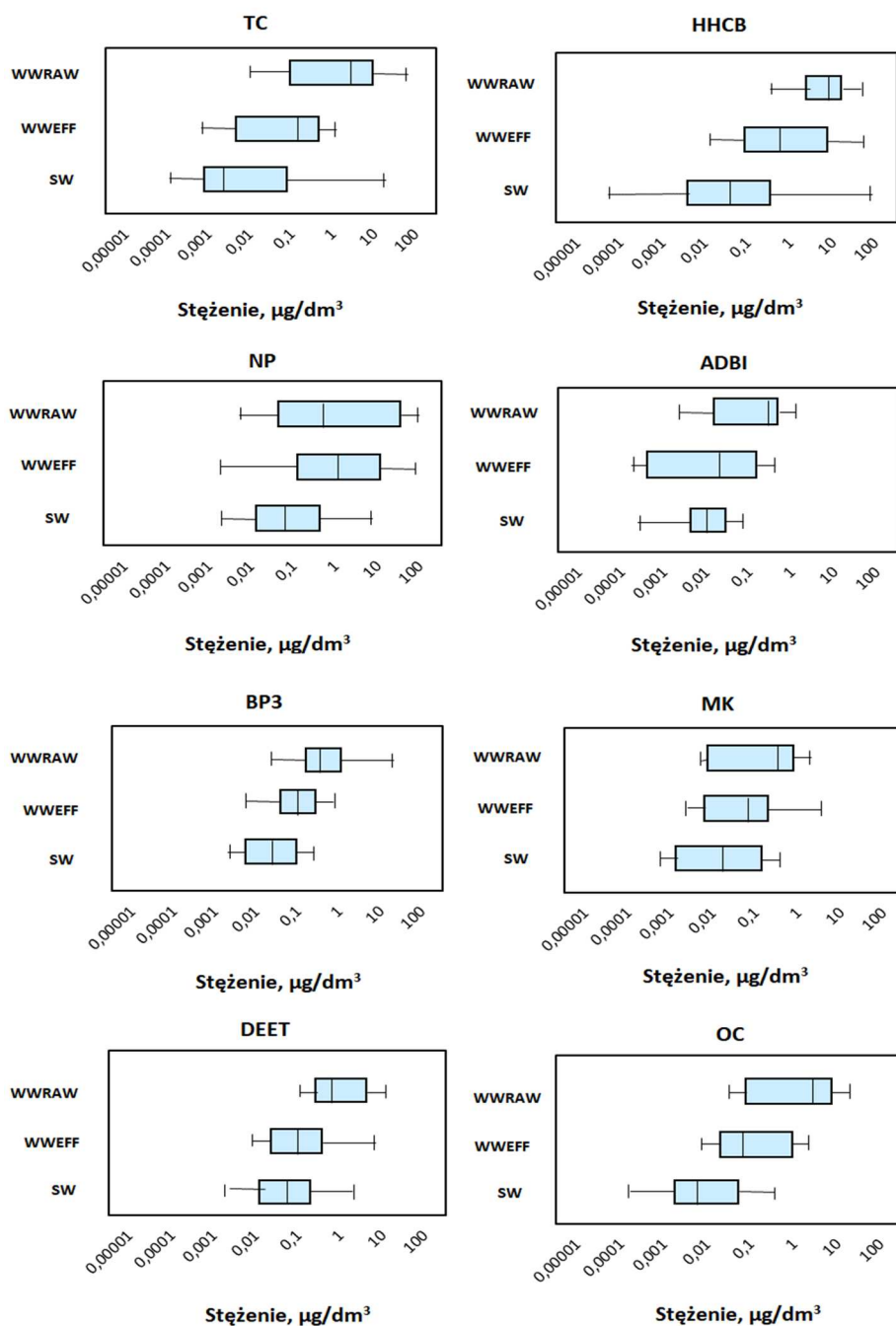
Tabela 2.1.2. Maksymalne stężenia wybranych PCP ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) w ściekach surowych (Hopkins i Blaney, 2016)

Państwo	NP	BP3	AHTN	TC
Australia	b.d.	0,44	b.d.*	b.d.
Austria	b.d.	b.d.	1,82	b.d.
Kanada	27,20	b.d.	2,00	4,01
Chiny	b.d.	0,72	1,04	0,12
Francja	b.d.	b.d.	1,69	0,38
Niemcy	2,13	0,57	4,40	0,87
Grecja	b.d.	b.d.	b.d.	1,00
Hiszpania	343	0,45	1,69	0,087
Szwajcaria	1,24	7,80	2,23	5,84
Wielka Brytania	199	0,97	b.d.	0,070
USA	0,34	10,40	10,70	16,60

* b.d. – brak danych

Dane literaturowe podają, że w ściekach odprowadzanych wykryto więcej PCP w porównaniu ze ściekami surowymi. W ściekach odprowadzanych zidentyfikowano 20 rutynowo oznaczanych PCP, przy czym większość tych związków (75%) wykryto również w ściekach surowych. Zrzut ścieków oczyszczonych zawierających PCP do odbiorników wodnych wpływa na rozcieńczenie tych związków. Hopkins i Blaney (2016) przedstawili tendencje zmiany zakresu stężeń w ściekach i wodach powierzchniowych wybranych PCP (rys. 2.1.2). Obniżenie mediany stężenia PCP w ściekach surowych i oczyszczonych wpływających do wód powierzchniowych jest wyraźne, jednak percentyl jest dość podobny i wykazuje wysoki stopień nakładania się stężeń na siebie (dla MK i NP).

Filtry UVF zidentyfikowano w ściekach surowych i często wykrywano w ściekach oczyszczonych, ich stężenie mieściło się od 0,001 do 16,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenia środków zapachowych w ściekach oczyszczonych były wyższe od wartości granicznej toksyczności i dla AHTN oraz HHCb wynosiły odpowiednio 0,0451-1,65 i 0,07-6,66 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. DEET był regularnie wykrywany w ściekach (95% analizowanych próbek) i wodach powierzchniowych (65% wszystkich analizowanych próbek). Oprócz DEET kolejnym zidentyfikowanym w ściekach i wodach powierzchniowych środkiem odstraszającym owady był 1,4-dichlorobenzen. Obecność 1,4-dichlorobenzenu stwierdzono w 40% próbek ścieków oczyszczonych oraz w dopływach ścieków w całym Stanach Zjednoczonych w stężeniach do 0,28 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Glassmeyer i in., 2005). W ściekach oczyszczonych wykazano również obecność alkilofenoli oraz NP2EO. Stężenia alkilofenoli wahały się od 0,0022 do 289 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Brausch i Rand, 2011).



Rys. 2.1.2. Porównanie stężeń wybranych PCP wykrytych w ściekach surowych (WWRAW), ściekach oczyszczonych (WWEFF) i wodach powierzchniowych (SW) (Hopkins i Blaney, 2016)

2.1.5.2. PCP w wodach

Wody powierzchniowe i podziemne

W wodach powierzchniowych wykryto 59 różnych PCP i, podobnie jak w ściekach, stężenia PCP zmieniały się w szerokim zakresie o ponad sześć rzędów wielkości. Średnie stężenia różniły się o kilka rzędów wielkości, np. 4 ng/dm³ dla BP i 144 ng/dm³ dla BP4. Najczęściej wykrywanymi PCP były: 4-MBC, BP, BP1, BP3, BP4, HMS, OC, OMC i UV328, UVF.

W wodach powierzchniowych Japonii, Niemiec i Stanów Zjednoczonych stężenia BP3 odnotowano odpowiednio na poziomach: 0,5-1260, 18-76, 30-360 ng/dm³ (Tashiro i Kameda, 2013). W wodach powierzchniowych wykazano również obecność szerokiej gamy filtrów UVF (np. 4-MBC, BMDBM, BP, BP1, BP2, BP4, BZS, EC, HMS, OC, OD-PABA, OMC, OS, PBSA, UV120, UV326-329 i UVP). Ich stężenia były w zakresie od 0,0001 do 7,30 µg/dm³ (Gago-Ferrero i in., 2013; Gracia-Lor i in., 2012; Matamoros i in., 2009; Langford i Thomas, 2008; Tashiro i Kameda, 2013).

W przypadku badań substancji zapachowych zidentyfikowano dziesięć związków, jednak tylko trzy, tj. AHTN, HHCB i MK, były wykrywane dostatecznie często. W 175 badanych próbkach wykazano obecność policyklicznego piżma HHCB, a stężenia różniły się o sześć rzędów wielkości, tj. 0,06-14,9 ng/dm³. Podobnie stężenia AHTN (n = 157) wahały się od 0,031 do 8000 ng/dm³ (Hu i in., 2011; Lee i in., 2010). Powyższe wyniki sugerują, że konsumpcja PCP ma wpływ na ich geoprze-strzenny rozkład, co skutkuje wykrywaniem wysokich stężeń (10-100 µg/dm³) w niektórych regionach i niskich (0,1-1,0 ng/dm³) w innych.

W środowisku wodnym wykazano istotne toksykologicznie stężenia TCS (0,1-60 000 ng/dm³) (Boyd i in., 2004). TCS był zidentyfikowany w 56,8% badanych próbkach wody powierzchniowej, a mediana stężenia wynosiła 50 ng/dm³ (tab. 2.1.3). W wodach powierzchniowych Szwajcarii zidentyfikowano nie tylko TCS, ale również metylotriclosan (M-TCS). Stężenie TCS (74 ng/dm³) w wodach powierzchniowych było wyższe od stężenia M-TCS (Lindstrom i in., 2002), natomiast w ściekach z oczyszczalni ścieków stężenia obydwu związków były znacznie wyższe (do 650 ng/dm³ TCS i 11 ng/dm³ M-TCS). Inne środki dezynfekujące, takie jak PP i TCC, wykryto w stężeniach odpowiednio 6,9-2510 i 0,29-0,94 ng/dm³. W wodzie powierzchniowej wykryto również DEET, jego stężenie wynoszące 0,002-2,1 µg/dm³ było poniżej określonych progów toksyczności. Zawartość alkilofenoli wahała się od 2·10⁻⁵ do 644 µg/dm³ dla 4tBP, 4tOP, 4tPP i NP. W wodach powierzchniowych wykazano również obecność siloksanów D3-D6 w stężeniach 0,022-1,48 µg/dm³, jednak nie były one często wykrywane (Hopkins i Blaney, 2016).

W związku z tym, że mało jest badań dotyczących występowania PCP w wodach podziemnych, to nadal brakuje danych o poziomach ich stężeń. Ograniczenie badań wynika prawdopodobnie z braku bezpośrednich dopływów PCP, które zanieczyszczałyby wody podziemne. PCP wykryto w hiszpańskich wodach podziemnych. Do zidentyfikowanych PPC należały: UVF (4DHB, 4HB, 4MBC, BP1, BP3, BP4 i OMC) i syntetyczne środki zapachowe HHCB, w stężeniach odpowiednio 2,9·10⁻⁴-0,132 i 0,002-0,359 µg/dm³ (Gago-Ferrero i in., 2013a; Hopkins i Blaney, 2016).

W związku z powyższym zagadnienia identyfikacji, transportu i toksyczności śladowych zawartości PCP w wodach podziemnych wymagają dalszych badań.

Tabela 2.1.3. Stężenie PCP w wodach powierzchniowych (Brausch i in., 2011)

Związek chemiczny	Rodzaj PCP	n ^a	Zakres stężenia (ng/dm ³)	Mediana (ng/dm ³)
TC	Środek dezynfekujący	710	< 0,1-2300	48
Metylotriclosan	Środek dezynfekujący	4	0,5-74	-
TCC	Środek dezynfekujący	29	19-1425	95
Piżmo ketonowe	Syntetyczny środek zapachowy	178	4,8-390	11
Piżmo ksylenowe	Syntetyczny środek zapachowy	93	1,1-180	9,8
ABDI	Syntetyczny środek zapachowy	73	3,1-520	3,2
HHCB	Syntetyczny środek zapachowy	282	64-12 470	160
AHTN	Syntetyczny środek zapachowy	245	52-6780	88
DEET	Środek odstraszający owady	188	13-660	55
Paraben ^b	Konserwant	6	15-400	-
4MBC	Filtr UV	19	2,3-545	10,2
BP3	Filtr UV	18	2,4-175	20,5
EHMC	Filtr UV	21	2,7-224	6,1
OC	Filtr UV	22	1,1-4450	1,9

^a liczba próbek

^b suma wszystkich parabenów

Woda przeznaczona do spożycia

PCP prawdopodobnie zawsze były obecne w wodach przeznaczonych do spożycia, ale dopiero ostatnie postępy w analityce chemicznej, np. obniżenie granicy wykrywalności (*Limit Of Detection* – LOD), pozwoliły na oznaczanie związków występujących w ilościach śladowych. Obecne i przyszłe badania przy coraz lepszej detekcji niskich stężeń mogą przesunąć wyznaczone rozkłady stężeń PCP w środowisku do niższych wartości. W wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi zidentyfikowano UVF, siloksany, konserwanty, środki odstraszające owady, środki dezynfekujące. Rodil i in. (2012) w wodzie w Galicji (Hiszpania) oznaczyli dwa repelenty: DEET i BR, stężenia tych związków wynosiły odpowiednio 0,12

i 0,01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Również w wodzie w Hiszpanii wykryto środek konserwujący MeP w stężeniach od 0,037 do 0,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Blanco i in., 2009). W wodzie w Kanadzie wykryto siloksan D5, którego stężenie wynosiło 0,0692 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Parrott i in., 2013). Stosunkowo wysokie stężenie TC (0,734 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$) oznaczono w wodzie w południowej Kalifornii (Loraine i Pettigrove, 2006). Z kolei w wodach w Stanach Zjednoczonych i Hiszpanii zaobserwowano powszechne występowanie takich UVF, jak: 4MBC, BP, BP3, BP4, oktokrylen (OC), OMC i PBSA, zakres stężeń tych związków wynosił od 0,0015 do 0,87 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ (Diaz-Cruz i in., 2012; Loraine i Pettigrove, 2006; Rodil i in., 2012). Stężenia UVF w wodzie przeznaczonej do spożycia były około jeden rząd wielkości niższe niż ich odpowiednie stężenia w wodach powierzchniowych. W związku ze zwiększającym się zużyciem UVF i w konsekwencji coraz częstszymi doniesieniami o obecności tych związków w wodzie przeznaczonej do spożycia należy kontynuować badania w kierunku wpływu tych związków na zdrowie ludzi (Hopkins i Blaney, 2016).

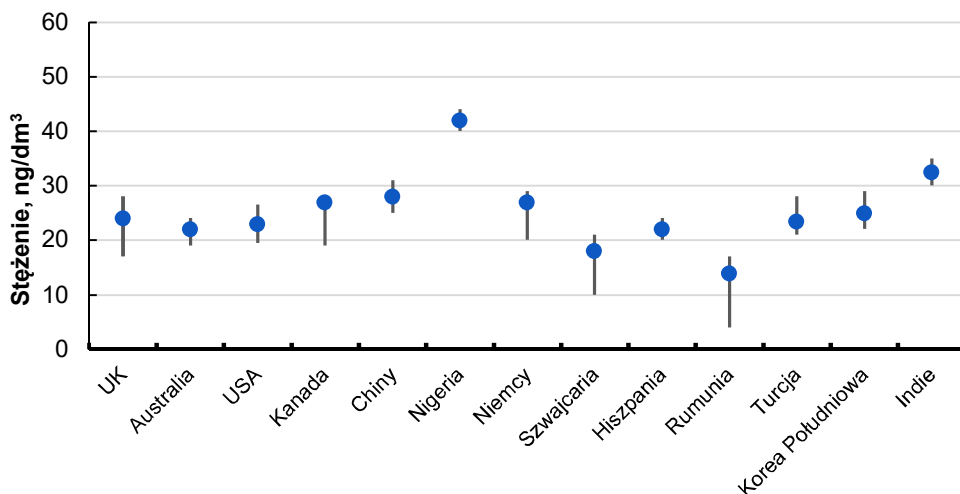
2.1.5.3. Farmaceutyki w ściekach i środowisku wodnym

Zużyte przez człowieka leki przed dotarciem do oczyszczalni ścieków ulegają bardzo różnicowanym transformacjom. Określa się je akronimem LADME, które kolejno oznaczają: uwolnienie (*Liberation*), wchłanianie (*Absorption*), dystrybucję (*Distribution*), metabolizm (*Metabolism*) oraz wydalenie (*Excretion*). Przemiany leków związane ze zmianą ich właściwości fizycznych i chemicznych, które zachodzą tuż po spożyciu w organizmie człowieka, określa się mianem metabolizmu lub biotransformacji. Największy rozkład leku zachodzi w wątrobie (około 2/3 dawki), w której następuje zmiana formy z liofilowej na hydrofilową, proces ten pozwala na wydalenie pozostałości z organizmu (Zajac, 2017). Droga przedostawania się farmaceutyków i ich metabolitów do środowiska jest różna dla leków stosowanych w medycynie i leków weterynaryjnych. W przypadku farmaceutyków spożywanych przez człowieka istotny ładunek leków skumulowany jest w ściekach. Leki weterynaryjne używane w gospodarstwach hodowlanych ostatecznie są wydalane na powierzchnię gleb, z których poprzez spływy powierzchniowe i infiltrację w głąb gleb trafiają do wód podziemnych i powierzchniowych (Miksch i in., 2016).

Po raz pierwszy obecność farmaceutyków w środowisku odnotowano w Kansas City w USA w 1976 roku (Fent i in., 2006). Następnie Richardson i Brown (1985) wykazali obecność 25 farmaceutyków w rzece Lee (źródło wody do picia dla północnej części Londynu), ich stężenia nie przekroczyły 1 mg/dm^3 . Od tego czasu w literaturze jest coraz więcej danych o występowaniu i stężeniach PPCP w różnych elementach środowiska na całym świecie (Hirsch i in., 1999; Ramirez i in., 2009). Pomimo faktu, że oznaczone stężenia PPCP są niskie, wiele z tych związków utrzymuje się w środowisku naturalnym od miesięcy do lat (Ebele in., 2016).

Wykazano znaczący wpływ kulturowy na stosowanie określonych farmaceutyków. Zidentyfikowane w środowisku farmaceutyki różnią się nie tylko między krajami, ale także regionami tego samego kraju. Oznacza to, że wykryte w danym

kraju farmaceutyki mogą nie występować w innych krajach czy regionach, w których nie są one stosowane. Fakt ten uniemożliwia globalne porównanie stężeń PPCP. Różnice pomiędzy stosowanymi związkami macierzystymi a zidentyfikowanymi w środowisku utrudniają opracowanie bilansu PPCP w otoczeniu. Na rysunku 2.1.3 porównano zakresy stężeń niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) w skali światowej. Badania prowadzone w różnych krajach wykazały obecność szerokiej gamy związków z grupy NLPZ, w tym: ibuprofenu, naproksenu, diklofenaku, ketoprofenu i acetaminofenu. W związku z tym występowanie i zakresy stężeń PPCP w poszczególnych rejonach świata i rodzajach wód omówiono poniżej.



Rys. 2.1.3. Stężenia (ng/dm³) niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) w próbkach wód powierzchniowych z różnych krajów (Ebele i in., 2016)

Ameryka Północna i Południowa

Obecność farmaceutyków w USA odnotowano w 1976 roku w Kansas City, gdzie w ściekach oczyszczonych zidentyfikowano kwas klofibrynowy (0,8-2 mg/dm³) (Fent i in., 2006). W Rio de Janeiro (Brazylia) Stumpf i in. (1999) wykryli pozostałości leków w ściekach i wodach naturalnych. W wodzie powierzchniowej wykorzystywanej do produkcji wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi oznaczyli oni kwas klofibrynowy, diklofenak i naproksen, stężenia tych związków były niskie – w zakresie od 0,01 do 0,06 mg/dm³.

Huang i Sedlak (2001) w ściekach pobranych z miejskich oczyszczalni ścieków w Kalifornii (USA), a także w wodach powierzchniowych, do których odprowadzono ścieki oczyszczone (z rzek Kolorado i Sacramento) wykryli obecność hormonów estrogenowych. Mediana stężeń w ściekach dla 17β-estradolu (E2) wynosiła 1,9 ng/dm³, dla 17α-etynyloestradolu (EE2) – 0,6 ng/dm³. Mediana stężeń związków w wodach powierzchniowych wynosiła 0,08 ng/dm³ (E2) i > 0,05 ng/dm³ (EE2).

Kolpin i in. (2002) w latach 1999 i 2000 przeprowadzili kompleksowe badania dotyczące występowania farmaceutyków w próbkach pobranych ze strumieni podatnych na zanieczyszczenia. Najczęściej wykrywanymi związkami były: koprostanol (steroid), cholesterol (steroid roślinny i zwierzęcy), N,N-dietylotoluamid (środek odstraszający owady), kofeina (środek pobudzający), triclosan (przeciwbakteryjny środek dezynfekujący), fosforan tris (2-chloroetylu) (środek zmniejszający palność) i 4-nonylofenol (niejonowy środek powierzchniowo czynny). Stężenia wymienionych związków były niskie i rzadko przekraczały wartości graniczne dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Boyd i in. (2004) wykazali obecność PPCP w ściekach, wodach powierzchniowych i wodzie uzdatnionej w Luizjanie (USA) i Ontario (Kanada). W ściekach z oczyszczalni ścieków w Luizjanie oraz wodach rzek Missisipi i Detroit wykryli oni naproksen ($81-106 \text{ ng/dm}^3$). W próbkach wody pobranych w Montanie (USA) odnotowano obecność sulfametoksazolu, atrazyny, karbamazepiny, dilantyny i diklofenaku. Maksymalne stężenia tych związków wynosiły odpowiednio: 490, 130, 420, 22 i 46 ng/dm^3 (Ebele i in., 2016).

Badania prowadzone w USA w stanach Missisipi i Luizjana (Nowy Orlean) wykazały zanieczyszczenie środowiska wodnego PPCP. W próbkach oznaczono: kwas klofibrynowy ($3-27 \text{ ng/dm}^3$), ibuprofen ($<1-34 \text{ ng/dm}^3$), acetaminofen ($25-65 \text{ ng/dm}^3$), kofeinę ($<1-38 \text{ ng/dm}^3$), naproksen ($<1-135 \text{ ng/dm}^3$), triclosan ($9-26 \text{ ng/dm}^3$), bisfenol A ($<1-147 \text{ ng/dm}^3$), karbamazepinę ($43-114 \text{ ng/dm}^3$), estron ($<1-5 \text{ ng/dm}^3$) i 17β -estradiol ($<1-5 \text{ ng/dm}^3$). Rzeka Choptank w Maryland (USA) była zanieczyszczona hormonami oraz antybiotykami, tj. sulfametoksazolem i sulfadimetoksyną, ich stężenia wynosiły od 0,005 do $0,007 \text{ mg/dm}^3$ (Arikan i in., 2008).

Wu i in. (2009) wykazali obecność wybranych farmaceutyków w zachodniej części jeziora Erie w północnym Ohio. W próbkach najczęściej wykrywano kofeinę, karbamazepinę, ibuprofen i paraksantynę w stężeniach odpowiednio: 4,2, 1,2, 2,8 i $1,8 \text{ mg/dm}^3$.

Hedgspeth i in. (2012) badali dystrybucję i zmiany w czasie 19 PPCP, w tym 11 hormonów w próbkach pobranych z dwóch oczyszczalni ścieków w Charleston, Karolina Południowa (USA). Najwyższe stężenia zaobserwowano dla acetaminofenu, kofeiny i ibuprofenu, a następnie triclosanu i triclocarbanu. W wodach powierzchniowych portu Charleston wykryto kofeinę, kotyninę i paracetamol odpowiednio w 98,6, 33,3 i 22,2% badanych próbek.

PPCP zidentyfikowano również w ściekach pobranych z kanadyjskich oczyszczalni ścieków. Metcalfe i in. (2003) wykazali obecność regulatorów lipidów w ściekach dopływających i odprowadzanych z oczyszczalni ścieków. Verenitch i in. (2006) badali występowanie farmaceutyków w ściekach komunalnych i wodzie powierzchniowej w zachodniej części Vancouver (Kanada). W próbkach ścieków oraz wody pobranej w pobliżu wylotu STP zidentyfikowano ibuprofen, naproksen i kwas salicylowy. Obecność farmaceutyków i herbicydów s-triazynowych wykazano w ściekach oraz wodach powierzchniowych pobranych z górnego biegu rzeki Detroit w Kanadzie. W ściekach z oczyszczalni ścieków wykryto 15 farmaceutyków, w tym karbamazepinę, kotynina, kofeinę, trimetoprim, fluoksetynę, ich stężenia były w zakresie od 1,7 do 1244 ng/dm^3 .

Gibson i in. (2010) podczas badań dotyczących możliwości ponownego wykorzystania ścieków do nawadniania Doliny Tula w Meksyku wykazali, że w ściekach wykorzystywanych do nawadniania występowały takie farmaceutyki, jak: ibuprofen (742-1406 ng/dm³), naproksen (7267-13589 ng/dm³) i diklofenak (2052-4824 ng/dm³), natomiast gemfibrozyl, kwas klofibrynowy i ketoprofen były poniżej LOD.

Ferreira (2014) wykazał obecność ibuprofenu w ściekach dopływających i odprowadzanych z oczyszczalni ścieków w Penha i Ilha do Governador, Rio de Janeiro (Brazylia). Autor zwrócił uwagę na nieskuteczność procesów oczyszczania ścieków, ponieważ we wszystkich analizowanych próbkach wykryto ibuprofen.

W badaniach porównawczych przeprowadzonych przez Agencję Kontroli Zanieczyszczeń w Minnesocie, dotyczących występowania farmaceutyków w jeziorach, wykazano obecność DEET, kotyniny, lopamidolu, bisfenolu A, metforminy i androstendionu, a stężenia tych związków wynosiły odpowiednio: 103, 42, 510, 36, 18 i 5 ng/dm³. Generalnie w wodach powierzchniowych zidentyfikowano 16 związków, w tym niektóre leki przeciwdepresyjne, antybiotyki i leki na nadciśnienie. W wodach za oczyszczalnią ścieków wykryto osiem z 56 analizowanych PPCP, takich jak: bisfenol A, karbadoks, fluoksetyna, sulfametozylna, wirginiamicyna, metyloprednizolon, moksyflokscyna i triclosan (Ferey, 2015).

Spongberg i in. (2011) analizowali 34 farmaceutyki w próbkach wód powierzchniowych i przybrzeżnych Kostaryki. Najczęściej zidentyfikowano cztery związki, tj. doksycyklinę (77%), sulfadimetoksynę (43%), kwas salicylowy (41%) i triclosan (TCS) (34%). Wyższe stężenia oznaczono dla: doksycykliny (74 µg/dm³), ibuprofenu (37 µg/dm³), gemfibrozylu (17 µg/dm³), acetaminofenu (13 µg/dm³) i ketoprofenu (10 µg/dm³).

Dane literaturowe potwierdzają również występowanie PPCP w osadach dennych. Obecność PPCP wykazano w osadach dennych: rzek (Missisipi, Sauk, South Fork of the Crow i Grindstone), potoku Okabena, a także jezior (Pepin, Superior, Shagawa) w Minnesocie (USA), gdzie dominującym związkiem był triclocarban (do 822 ng/g). Yang i in. (2015) przeprowadzili badania dotyczące występowania farmaceutyków i pestycydów chloroorganicznych w osadach rzeki Alafia na Florydzie (USA). Najczęściej wykrywanymi związkami były: karbamazepina, acetaminofen, difenhydramina, trimetoprym, kofeina, nikotyna, lidokaina i efedryna w stężeniach od 0 do 33 ng/g. Analiza próbek wód powierzchniowych, osadów i omułek pobranych z Zatoki San Francisco w Kalifornii, do której odprowadzane są ścieki oczyszczone, wykazała, że dominującymi związkami były: triclocarban w osadach, walsartan w wodach powierzchniowych i DEET w małżach w stężeniach odpowiednio: 33 ng/g, 92 ng/dm³ i 14 ng/g (Ebele i in., 2016).

W badaniach pilotażowych przeprowadzonych w USA oceniano kumulację PPCP w organizmach ryb. próbki pobrano z pięciu rzek, do których odprowadzane są bezpośrednio zrzuty z oczyszczalni ścieków w Illinois, Teksasie, na Florydzie, w Arizonie i Pensylwanii. W filetach ryb zidentyfikowano galaksolid i tonalid, których maksymalne stężenie wynosiło odpowiednio 300-2100 ng/dm³ i 21-290 ng/dm³. Zarówno w wątrobie, jak i filetach ryb wykryto difenhydraminę, norfluoksetynę, sertralinę, diltiazem, karbamazepinę, fluoksetynę i gemfibrozyl. Mottaleb i in.

(2009) zastosowali dwie metody przesiewowe w celu oznaczenia w filetach ryb w wodach w Teksasie 10 szeroko stosowanych PCP oraz surfaktantów alkilofenolowych. W próbkach wykazano obecność benzofenonu, galaksolidu, tonalidu i triclosanu, ich stężenia wynosiły odpowiednio: 37-90, 234-970, 26-97 i 17-31 ng/g. W północnej części Teksasu stwierdzono kumulację środków farmaceutycznych w rybach ze strumieni zanieczyszczonych ściekami. Badania wykazały, że w próbkach dominowały selektywne inhibitory wychwytu zwrotnego serotoniny (SSRI), fluoksetyna i sertralina oraz ich metabolity, takie jak norfluoksetyna i desmetylosertralina. Oznaczone stężenia w organizmach wszystkich ryb były poniżej 0,1 ng/g. Inne badania wykazały obecność farmaceutyków stosowanych przez ludzi w organizmach żarłaczy tępogłowych (*Carcharhinus leucas*) żyjących w ściekach wpływających do rzeki Caloosahatchee (USA). W osoczu żarłaczy tępogłowych zidentyfikowano: 17 α -etynyloestradiol, citalopram, fluoksetynę, fluwoksaminę, paroksetynę, sertralinę i wenlafaksynę (Ebele i in., 2016).

Azja

W wodzie w delcie rzeki Mekong w Wietnamie wykazano występowanie i dystrybucję 12 środków przeciwdrobnoustrojowych. Oznaczone stężenia związków porównano z ich stężeniem w rzece Tamagawa w Japonii. W próbkach z rzeki Mekong zidentyfikowano sulfametoksazol, sulfametazynę, trimetoprim i erytromycynę, ich stężenia były w zakresie od 7 do 360 ng/dm³, natomiast w próbkach z rzeki Tamagawa stężenia badanych farmaceutyków były wyższe i wynosiły od 4 do 448 ng/dm³ (Managaki i in., 2007). W ściekach z oczyszczalni położonej w pobliżu Hyderabad w Indiach wykazano niezwykle wysokie stężenie cyprofloksacyny, wynoszące 31 mg/dm³. Ponadto Fick i in. (2010) wykazali duże zanieczyszczenie wody powierzchniowej, podziemnej i wody przeznaczonej do spożycia w strefie przemysłowej Patancheru w Indiach. W próbkach zidentyfikowano cetyzynę (1,2 mg/dm³) i cyprofloksacynę (6,5 mg/dm³). Choi i in. (2008) zbadali stężenia kilku pozostałości farmaceutycznych w wodach powierzchniowych rzeki Han w Korei. Stężenia związków docelowych, takich jak cymetydyna, kofeina, acetaminofen i sulfametoksazol, wynosiły odpowiednio: 281, 268,7, 34,8 i 26,9 ng/dm³. Kim i in. (2009) badali występowanie farmaceutyków w wodach powierzchniowych rzeki Mankyung w Korei Południowej. W niektórych próbkach nie zidentyfikowano (nd) tych zanieczyszczeń, ale w większości próbek stężenia były stosunkowo wysokie. Autorzy wykryli następujące związki: ibuprofen (nd-414 ng/dm³), karbamazepinę (nd-595 ng/dm³), atenolol (nd-690 ng/dm³), klarytromycynę (nd-443 ng/dm³), kwas mefenamowy (nd-326 ng/dm³), erytromycynę (nd-37 ng/dm³), propranolol (nd-40,1 ng/dm³), indometacynę (nd-33,5 ng/dm³), flukonazol (nd-111 ng/dm³), lewofloksacynę (nd-87,4 ng/dm³) oraz ifenprodil (nd-35,4 ng/dm³). Kim i in. (2007) badali zawartość 22 farmaceutyków w 3 głównych rzekach Korei Południowej, do których odprowadzane są ścieki oczyszczone. PPCP zidentyfikowano we wszystkich punktach pobierania próbek zarówno w górnych, jak i dolnych biegach rzek. Wykazano, że stężenia jopromidu i kofeiny były stosunkowo wysokie. Ponadto w próbkach wód powierzchniowych często występowały (> 80%) tris (2-chloroetylo) fosforan (TCEP), jopromid, naproksen, karbamazepina i kofeina. Sim i in.

(2011) zbadali występowanie farmaceutyków w ściekach odprowadzanych w pobliżu głównych dorzeczy w Korei. W próbkach dominowały niesteroidowe leki przeciwzapalne, kofeina i karbamazepina, a ich rozkład był zależny od miejsc i okresów pobierania próbek.

Wang i in. (2015) wykazali występowanie 36 PPCP w próbkach wody rzecznej pobranych w Pekinie, Changzhou i Shenzhen (Chiny), w których zidentyfikowali 28 związków, a najwyższe średnie stężenia wyznaczono dla: sulfadimetoksyny (164 ng/dm^3), sulpirydu ($77,3 \text{ ng/dm}^3$), atenololu ($52,9 \text{ ng/dm}^3$) i indometacyny ($50,9 \text{ ng/dm}^3$).

Lin i in. (2005) oznaczyli w wodzie podziemnej, wodociągowej, wodzie z rzeki Fu-Hsing oraz w ściekach w oczyszczalniach (Chiny) niektóre farmaceutyki, takie jak: kwas klonowy, ibuprofen, karbamazepinę, naproksen, ketoprofen i diklofenak. W wodach wodociągowej oraz podziemnej nie wykryto badanych związków, natomiast w wodzie rzecznej oznaczono naproksen (30 ng/dm^3). W ściekach wykazano obecność ibuprofenu, karbamazepiny i naproksenu, których stężenia wynosiły odpowiednio: 30, 420 i 170 ng/dm^3 . Xu i in. (2007) przeprowadzili badania dotyczące występowania antybiotyków w wodzie morskiej w pobliżu portu Victoria Harbour (Hong Kong) i rzece Pearl w południowych Chinach. W próbkach wody morskiej stężenia badanych związków były poniżej LOD, natomiast w próbkach wody z rzeki Pearl zidentyfikowano wszystkie badane antybiotyki z wyjątkiem amoksycyliny. Stężenia antybiotyków mieściły się w zakresie od 11 do 460 ng/dm^3 . Badania wody w delcie rzeki Pearl w Guangzhou w południowych Chinach wykazały obecność hormonu estronu (65 ng/dm^3) oraz kwasu salicylowego, klofibrynu i ibuprofenu, których maksymalne stężenia wynosiły odpowiednio: 2098, 248 i 1417 ng/dm^3 (Pojana i in., 2007). W Tianjin (Chiny) przeprowadzono badania dotyczące obecności antybiotyków w wodzie przeznaczonej do nawadniania pól uprawnych oraz możliwości ich akumulacji w roślinach. W warzywach zidentyfikowano sulfametoksazol, sulfadoksynę, sulfachloropirydazynę, choramfenikol, tetracyklinę, linkomycynę, chlortetracyklinę, ofloksacynę i pefloksacynę, stężenia tych związków wynosiły od 0,1 do 532 mg/kg (Ebele i in., 2016; Hu i in., 2010).

Badania występowania farmaceutyków w jeziorze Taihu w Chinach wykazały obecność roksytromycyny, erytromycyny, ibuprofenu, diklofenaku, propranololu, karbamazepiny, E2 i EE2 w próbkach wody i osadów dennych, ich maksymalne stężenia były w zakresie od 0,78 do 118 ng/dm^3 (Xie i in., 2015). W północnym Tajwanie w próbkach ścieków oraz wody morskiej pobranych wokół obszaru zrzutu ścieków wykazano obecność czterech farmaceutyków. Wyznaczone stężenia mieściły się od $104\text{-}109 \text{ ng/dm}^3$ dla kwasu klofibrynowego do $724\text{-}2200 \text{ ng/dm}^3$ dla ibuprofenu (Fang i in., 2012).

Lei i in. (2009) przeprowadzili badania dotyczące występowania estrogenów w trzech rzekach w mieście Tianjin w północnych Chinach. Autorzy w próbkach wody i osadów dennych oznaczyli dietylostilbestrol (DES), E1, E2, E3, EE2 i 17-walerianian β -estradiolu (EV). Stężenia wszystkich sześciu estrogenów w osadach wahały się od 0,98 do $51,6 \text{ ng/g}$. Yang i in. (2010) badali cztery klasy antybiotyków: sulfonamidy, makrolidy, fluorochinolony i tetracykliny w osadach rzeki Pearl w Chinach. Najwyższe stężenie oznaczono dla ofloksacyny, której stężenie

wynosiło 1560 mg/kg. Natomiast Zhou i in. (2011) w wodach i osadach dennych rzek Yellow, Hai i Liao w północnych Chinach badali obecność powszechnie stosowanych antybiotyków, w tym sulfonamidów, fluorochinolonów, tetracykliny i makrolidów. Najczęściej zidentyfikowanymi antybiotykami były: norfloksacyna, ofloksacyna, cyprofloksacyna i oksytetracyklina, w stężeniach odpowiednio: 5770, 1290, 653 i 652 ng/g.

W Pakistanie przeprowadzono badania, które wykazały katastrofalny spadek populacji sępów, czego częściową przyczyną była ekspozycja pokarmowa sępów na zwierzęta domowe leczone diklofenakiem. W nerkach sępów wykazano stężenie diklofenaku na poziomie 0,051-0,643 mg/g (Oaks i in., 2004). Z kolei Li i in. (2012b) zidentyfikowali antybiotyki w roślinach hydrofitowych oraz w organizmach wodnych w Chinach, takich jak: krab (*Eriocheir sinensis*), ślimak rzeczny (*Viva parus*), krewetki (*Macrobrachium nipponense*) i homary (*Palinuridae*), ryby: czebcezek amurski (*Pseudorasbora parva*), bochenek stawowy (*Misgurnus anguillicaudatus*), sum żółtopłetwy (*Pelteobagrus fluvidraco*). Liu i in. (2011) w jeziorze Dianchi w południowych Chinach wykazali obecność estrogenów steroidowych w następujących rybach: karaś, karp, srebrzysta rybka.

Europa

W wodnym środowisku europejskim już w latach 80. wykazano obecność farmaceutyków. Według danych literaturowych, antybiotyki stanowią około połowy zanieczyszczeń środowiska farmaceutykami. Trwałe farmaceutyki, takie jak: sulpiryd i karbamazepina, wykorzystywane są do śledzenia źródeł zanieczyszczeń w rzekach. W próbkach wody pobranych w 1981 roku z rzeki Lee (Wielka Brytania) zidentyfikowano dekstropropoksyfen, erytromycynę, sulfametoksazol, tetracyklinę i teofilinę (Richardson i Brown, 1985). Badania w niemieckich komunalnych oczyszczalniach ścieków i rzekach potwierdziły obecność w tych matrycach leków przeciwzapalnych, psychotropowych, przeciwpadaczkowych, regulatorów lipidów, β -blokerów i β 2-sympatykomimetyków w odprowadzanych ściekach, wodach rzecznych. Ponad 80% badanych narkotyków zidentyfikowano w ściekach w co najmniej jednej z miejskich oczyszczalni ścieków. Stężenie karbamazepiny w ściekach odprowadzanych do wód wynosiło do 6,3 mg/dm³. Najwyższe stężenie w próbkach wody rzecznej (około 3,5 mg/dm³) odnotowano dla bezafibratu (regulator lipidowy). Stężenia ibuprofenu w próbkach ścieków doprowadzanych i odprowadzanych z różnych niemieckich oczyszczalni ścieków wynosiły odpowiednio 3,5 i 0,3 mg/dm³. Hirsch i in. (1999) zbadali ścieki z oczyszczalni ścieków i losowe próbki wody rzecznej w Niemczech na obecność pozostałości antybiotyków. W próbkach dominowały: erytromycyna, roksyromycyna i sulfametoksazol, ich stężenie wynosiło ≤ 6 mg/dm³. Inne badania ścieków i wód powierzchniowych prowadzone w Niemczech (Ferrari i in., 2004) potwierdziły obecność pięciu farmaceutyków: karbamazepiny, kwasu klofibrynowego, diklofenaku, propranololu i sulfametoksazolu, ich stężenia wynosiły odpowiednio: 6,3; 1,6; 2,1; 0,29 i 2 mg/dm³ (ścieki) oraz: 1,1; 0,55; 1,2; 0,59 i 0,48 mg/dm³ (wody powierzchniowe). Ponadto w wodach pobranych z rzeki Łaby zidentyfikowano karbamazepinę, diklofenak, ibuprofen oraz antybiotyki i regulatory w stężeniach od 20 do 140 mg/dm³. W wodach powierzchniowych Szwajcarii oznaczono β -blokery w stężeniach na poziomie ng/dm³ (Wang i in., 2015).

Hilton i Thomas (2003) w Wielkiej Brytanii wykryli kwas mefenamowy, diklofenak, propranolol, erytromycynę, trimetoprim i acetylosulfametozol zarówno w próbkach ścieków, jak i wodach powierzchniowych pobieranych za zrzutem ścieków. Podobnie Ashton i in. (2004) analizowali próbki ścieków i wód powierzchniowych w Wielkiej Brytanii. W próbkach ścieków wykryto: propranolol, diklofenak, ibuprofen, kwas mefenamowy, dekstropropoksyfen, trimetoprim, erytromycynę, acetylosulfametoksazol, sulfametoksazol, tamoksifen. Inne badania próbek wody pobranych w dolnym biegu rzek Tyne, Tees, Mersey, Tamiza oraz Belfast Lough (Wielka Brytania) wykazały obecność kwasu klofibrynowego, klotrimazolu, dekstropropoksyfenu, diklofenaku, ibuprofenu, kwasu mefenamowego, propranololu, tamoksyfenu i trimetoprimu (Thomas i Hilton, 2004). Najczęściej wykrywany był klotrimazol (w 59% wszystkich pobranych próbek), maksymalne stężenie wynosiło 22 ng/dm^3 , a średnie stężenie 7 ng/dm^3 . W próbkach ścieków i wód powierzchniowych pobranych w dolnym biegu rzeki Tyne zidentyfikowano 9 farmaceutyków, w tym w ściekach surowych: sulfametoksazol i acetylosulfametoksazol (od 11 do $69\,570 \text{ ng/dm}^3$), w próbkach wód powierzchniowych: klotrimazol, dekstropropoksyfen, erytromycynę, ibuprofen, propranolol, tamoksifen i trimetoprim (od 4 do 2370 ng/dm^3). W Południowej Walii (Wielka Brytania) wykazano zanieczyszczenie rzeki Taff i Ely farmaceutykami, w tym nielegalnymi narkotykami i innymi substancjami zaburzającymi gospodarkę hormonalną, co głównie przypisywano rozległym zrzutom ścieków oczyszczonych do rzek (Kasprzyk-Hordern i in., 2008). Na podstawie badań wykazano, że średnie dzienne ilości amfetaminy, kokainy i jej głównego metabolitu benzoiloeogoniny wynosiły odpowiednio 8,1 i 39 g/dzień. Do najczęściej wykrywanych farmaceutyków należały leki szeroko stosowane wśród społeczeństwa Południowej Walii, tj. leki przeciwzapalne/przeciwbólowe (tramadol, kodeina, paracetamol, naproksen, ibuprofen i diklofenak), leki przeciwbakteryjne (erytromycyna, trimetoprim i amoksycylina) oraz leki przeciwpadaczkowe (gabapentyna i karbamazepina). Niektóre z farmaceutyków (np. kodeina, erytromycyna, walsartan, gabapentyna i karbamazepina) były wszechobecne i charakteryzowały się trwałością w środowisku wodnym.

W innych badaniach wykazano obecność propranololu, sulfametoksazolu, karbamazepiny, indometacyny i diklofenaku w ściekach pobranych z trzech oczyszczalni w Wielkiej Brytanii oraz wodzie z rzeki Ouse (UK). Najwyższe stężenie odnotowano dla karbamazepiny (do 2336 ng/dm^3) w ściekach dopływających na oczyszczalnię. W rzece Tamiza stwierdzono obecność glukokortykoidu (GC), którego stężenie wahało się od 30 do 850 ng/dm^3 . Stężenia GC były znacznie wyższe od stężeń estrogenów, zwłaszcza etynyloestradiolu i innych hormonów steroidowych. Baker i Kasprzyk-Hordern (2013) badali obecność narkotyków w wodzie rzecznej oraz ściekach nieoczyszczonych i oczyszczonych w UK. Autorzy zidentyfikowali dziesięć narkotyków, a najwyższe średnie stężenia wykazano w ściekach dopływających do oczyszczalni dla: kofeiny ($23\,778,4\text{-}1744,2 \text{ ng/dm}^3$), 1,7 dimetyloksantyny ($20\,400,4\text{-}1219,8 \text{ ng/dm}^3$), nikotyny ($3919,3\text{-}85,7 \text{ ng/dm}^3$), kodeiny ($1255,9\text{-}372,2 \text{ ng/dm}^3$), tramadolu ($1122,6\text{-}738,7 \text{ ng/dm}^3$), efedryny ($476,2\text{-}35,0 \text{ ng/dm}^3$), nortramadolu ($397,0\text{-}144,8 \text{ ng/dm}^3$), morfiny ($371,2\text{-}59,1 \text{ ng/dm}^3$), dihydrokodeiny ($226,6\text{-}118,2 \text{ ng/dm}^3$) i amitriptyliny ($206,3\text{-}66,3 \text{ ng/dm}^3$).

Buser i in. (1998a) w szwajcarskich jeziorach oraz rzekach wykazali obecność kwasu klofibrynowego w zakresie od 1 do 9 ng/dm³. Stężenia tego związku w jeziorach wahały się od < 1 do 12 ng/dm³, podczas gdy najwyższe stężenia (11-310 ng/dm³) wykazano w rzece Aabach, jednym z głównych dopływów jeziora Greifensee (Buser i in., 1998b). W 1999 roku ta sama grupa badawcza zbadała obecność i losy ibuprofenu w próbkach wód powierzchniowych i ścieków. Próbki wody pobrano z jezior i rzek w Szwajcarii oraz z Morza Północnego, natomiast próbki ścieków ze szwajcarskich oczyszczalni ścieków w Gossau, Pfaffikon i Uster. Stężenie ibuprofenu w ściekach dopływających wynosiło 3 mg/dm³, zaś w rzece i jeziorach będących odbiornikami ścieków oczyszczonych było wyższe i wynosiło 8 ng/dm³.

Loos i in. (2009) przeprowadzili kompleksowe badania około 100 pojedynczych próbek wody z ponad 100 europejskich rzek z 27 krajów europejskich. W próbkach najczęściej identyfikowano benzotriazol, kofeinę i karbamazepinę. Badania przeprowadzone w Katalonii (Hiszpania) wykazały obecność 11 PPCP zarówno w wodach powierzchniowych rzek Ebro i Llobregat, jak i ściekach, w których najwyższe stężenie wykazano dla benzofenonu-3 równe 7 ng/dm³ (Pedrouzo i in., 2009). W innym badaniu w próbkach pobranych w dorzeczu rzeki Ebro (Hiszpania) stwierdzono obecność i dystrybucję farmaceutyków oraz ich aktywnych metabolitów i produktów przemiany. Spośród 77 badanych związków wszechobecne były karbamazepina, klarytromycyna, sulfadiazyna, propranolol, tamoksyfen i kwas salicyłowy. W dopływie rzeki Zadorra (Hiszpania) najwyższe stężenie równe 1667 ng/dm³ wykazano dla metabolitu karbamazepiny (Lopez-Serna i in., 2012).

Calamari i in. (2003) wykazali obecność farmaceutyków, np. atenololu, linkomycyny, erytromycyny, klarytromycyny, bezafibratu i furosemidu, w rzekach Pad i Lambro w północnych Włoszech, ich stężenie wynosiło od 0,1 do 250 ng/dm³.

W przypadku farmaceutyków i narkotyków trudno zaobserwować i ustalić prawidłowość oraz okresowość zmian ich stężenia. Wpływ na obecność tych substancji w wodach powierzchniowych ma nie tylko zaludnienie i odsetek osób uzależnionych od narkotyków, ale także warunki pogodowe i położenie danego obszaru w strefie klimatycznej. W badaniach prowadzonych w jednym z miasteczek studenckich w USA przez cały rok akademicki kontrolowano stężenia sześciu substancji. Do badań wybrano azytromycynę i klarytromycynę, czyli antybiotyki najczęściej przepisywane w USA, roksytromycynę, reprezentującą faktor nielegalnego importu leków, a także dwa narkotyki, tj. metamfetaminę i ecstazy, najwyższe stężenia antybiotyków odnotowano w miesiącach zimowych (53 i 112 ng/dm³), co wskazywało na możliwe powiązanie ze wzrostem zachorowań. Stężenie metamfetaminy wahało się od poziomu poniżej granicy detekcji aż do 35 ng/dm³ (Próba, 2013). Zależność między poziomem zanieczyszczeń a porą roku wykazały również badania prowadzone w Wielkiej Brytanii. Zaobserwowano, że w okresie zimowym stężenie antybiotyków, leków na grypę i przeziębienie oraz środków przeciwgorączkowych w wodach powierzchniowych wzrastało, natomiast w okresie letnim wykazano podwyższone stężenie narkotyków. Badania prowadzone w Kalifornii potwierdziły wpływ pory roku na stężenia farmaceutyków w wodach. Stężenia monitorowanych leków wahały się od kilkunastu µg/dm³ w okresie letnim do 200-220 µg/dm³ zimą.

Korelację między zanieczyszczeniem a klimatem zauważono w krajach nordyckich. Badania prowadzone w Szwecji wykazały sezonowe wahania przepływu masowego leków w rzekach. W okresie letnim przepływ masowy najczęściej wykrywanych β -blokerów nie przekraczał 100 $\mu\text{g/s}$, natomiast zimą wzrósł maksymalnie do 210 $\mu\text{g/s}$. Wyniki te mogą mieć związek z temperaturą wody i ładunkiem chlorofilu (Próba, 2013).

Badanie ścieków dopływających i odprowadzanych z oczyszczalni w Portugalii potwierdziły obecność farmaceutyków, głównie niesteroidowych leków przeciwzapalnych, ich stężenia były w zakresie od 0,050 do 100 mg/dm^3 (ścieki dopływające) oraz do 50 mg/dm^3 (ścieki odprowadzane). Badania dotyczyły również sezonowych zmian farmaceutyków wzdłuż zanieczyszczonej ściekami rzeki Rakkolanjoki i w jeziorze Haapajarvi we wschodniej Finlandii. Stężenia farmaceutyków wahały się od 0 do 556 ng/dm^3 . Spośród 15 badanych związków niezależnie od pory roku najwyższe stężenia odnotowano dla karbamazepiny (Ebele i in., 2016).

Obecność farmaceutyków wykazano nie tylko w wodach, ale również osadach dennych. Löffler i Ternes (2003) w osadach pobranych z potoku Wickerbach (Frankfurt, Niemcy) zidentyfikowali farmaceutyki i ich metabolity, takie jak: kwas klofibrynowy, diklofenak, fenoprofen, gemfibrozyl, ibuprofen, 2-hydroksy ibuprofen, indometacynę, ketoprofen, naproksen, klarytromycynę, erytromycynę, roksytromycynę, sulfadiazynę, sulfametazynę, sulfametoksazol, trimetoprim oraz leki na pasożyty. Inne badania wykazały obecność farmaceutyków w próbkach osadów pobranych wzdłuż czterech reprezentatywnych dorzeczy iberyjskich: Llobregat, Ebro, Jucar i Guadalquivir. Najbardziej rozpowszechnionymi występującymi w wysokich stężeniach były: hydrochlorotiazyd (3 ng/g), gemfibrozyl (6 ng/g), tetracyklina (6 ng/g), kodeina (12 ng/g), azytromycyna (24 ng/g) i ibuprofen (13 ng/g) (Osorio i in., 2016). Varga i in. (2010) badali wybrane farmaceutyki: ibuprofen, naproksen, ketoprofen i diklofenak w Dunaju (Węgry), zarówno w wodzie, jak i osadach dennych. W wodzie oznaczano ibuprofen, naproksen i diklofenak, ich stężenia wynosiły odpowiednio: 8-50; 2-30; 7-90 ng/dm^3 , natomiast zawartość ketoprofenu była zawsze poniżej LOQ. W osadach wykazano obecność tylko naproksenu i diklofenaku w zakresie odpowiednio: 2-20 i 5-38 ng/g . Badania dotyczące występowania farmaceutyków w osadach dennych w Szkocji potwierdziły obecność leków, narkotyków i środków bakteriobójczych. W próbkach nie zidentyfikowano nielegalnych narkotyków i metabolitów, ale oznaczono triclosan (do 5940 ng/g) i triclocarban (do 2829 ng/g) (Langford i in., 2011). Według Autorów, zawartość danego leku w osadzie zależy od jego stężenia w fazie wodnej i zawartości całkowitego węgla organicznego w osadach.

Badania prowadzone na całym świecie wykazały, że narażenie na ścieki zawierające PPCP wiąże się z szeregiem szkodliwych skutków dla organizmów wodnych (Ebele i in., 2016). Pojana i in. (2007) zbadali występowanie EDC w wodach, osadach oraz faunie i florze przybrzeżnej laguny w Wenecji. Większość badanych EDC zidentyfikowano w wodach i osadach, ich stężenie wynosiło odpowiednio: od 2,8 do 211 ng/dm^3 oraz od 3,1 do 289 mg/kg s.m. EDC wykryto również w małżach śródziemnomorskich (*Mytilis galloprovincialis*), w których dominował 17 α -etynyloestradiol i nonylofenol w zakresie od 7,2 do 240 ng/g s.m. Subedi i in.

(2011) oznaczyli galaksolid i tonalid w próbkach tilapii i leszcza z rzeki Ren w Niemczech, w stężeniach odpowiednio 81 i 5,5 ng/g. Alvarez-Munoz i in. (2015) zbadali obecność farmaceutyków w próbkach ostryg, małży i omułków pobranych z delty rzeki Ebro (Hiszpania), w których wykryto lek psychiatropowy wenlanfaksynę i antybiotyk azytromycynę. Najwyższe stężenia stwierdzono w małżach (2,7 ng/g) i ostrygach (3,0 ng/g). Obecność farmaceutyków wykazano również w wiernozwinie, cielęcinnie, jagnięcinie i kurczaku, łososiu, okoniu morskim, a także w soli zakupionej w lokalnym supermarkecie. Najczęściej identyfikowanymi farmaceutykami były hormony: estron i 17 β -estradiol oraz leki antybakteryjne: florfenikol i pirymetamina (Ebele i in., 2016).

W Polsce w latach 2016-2017 prowadzono monitoring występowania w wodzie farmaceutyków z grupy hormonów (17 α -etynyloestradiolu, 17 β -estradiolu oraz estronu), a także diklofenaku oraz bardzo popularnych antybiotyków makrolidowych, takich jak: erytromycyna, klarytromycyna i azytromycyna. Badania przeprowadzono w 15 rzecznych punktach pomiarowo-kontrolnych. Stężenia wszystkich badanych substancji odnotowano powyżej granicy oznaczeń. Świadczy to o tym, że substancje są już wykrywalne, jednak ich obecność w tym stężeniu nadal nie powoduje żadnych niekorzystnych konsekwencji ani zagrożenia dla zdrowia i życia człowieka. W określonej części próbek, w skali całego kraju, najwyższe były stężenia diklofenaku, który jest składnikiem maści przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Nie dziwi zatem fakt, że w starzejącym się społeczeństwie jego zużycie rośnie, jednak stężenie diklofenaku w wodzie nadal nie jest groźne. Kolejny monitoring przeprowadzono w latach 2018-2019, a badania rozszerzono o inne antybiotyki, takie jak amoksylicyna i cyprofloksacyna. We wszystkich seriach pomiarowych, czyli na 1200 oznaczeń w 50 przypadkach otrzymano wyniki powyżej granicy oznaczalności. Zanotowano je dla następujących związków: 17 α -etynyloestradiolu (3 wyniki), 17 β -estradiolu (23 wyniki) i estronu (24 wyniki). Najwyższe zmierzone stężenie dla 17 α -etynyloestradiolu wynosiło 0,10 ng/dm³, dla 17 β -estradiolu 0,48 ng/dm³, a dla estronu 1,07 ng/dm³ (Kopczyńska, 2020). W próbkach wody pobranych z Odry i Kanału Gliwickiego oznaczono estron w stężeniach odpowiednio 1,3 i 1,1 ng/dm³. W wodach Wisły obecny był estradiol w stężeniu równym 1,3 ng/dm³ (Wanot i Domagała, 2019).

W Polsce badania zawartości farmaceutyków w wodach podziemnych nie są rozpowszechnione, co wynika głównie z dwóch powodów: braku uregulowań prawnych oraz wysokich kosztów analizy tych związków. Nieliczne jeszcze badania potwierdzają celowość ich kontynuacji. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy w 2016 roku przeprowadził badania pilotażowe, których celem było zdiagnozowanie skali problemu zanieczyszczenia farmaceutykami wód podziemnych na terenie całego kraju. Substancje czynne farmaceutyków wykryto w 63% badanych punktów, co wskazuje, że obecność tych związków w płytkich poziomach wodonośnych jest zjawiskiem dość powszechnym, jednak poziomy stężeń były bardzo niskie, w większości przypadków kilka ng/dm³ lub poniżej tego poziomu (Kuczyńska, 2017). Przy tak niskich stężeniach trudno jest ocenić znaczenie obecności farmaceutyków w wodach podziemnych. Badania naukowe nie wskazują na ich ostrą toksyczność przy tych stężeniach. Pozostaje jednak trudna do

zbadań kwestia długotrwałej ekspozycji i skutków ewentualnej akumulacji farmaceutyków w organizmie. Otrzymane wyniki można potraktować jako markery presji i wykorzystać do skutecznej identyfikacji obszarów obciążonych oddziaływaniem presji antropogenicznej. Jak widać z dokonanego porównania wyników badań z wynikami klasyfikacji jakości wód podziemnych, przeprowadzonej zgodnie z obowiązującymi regulacjami prawnymi, uwzględnienie informacji o obecności farmaceutyków w próbkach wody mogłoby znacząco wpłynąć na klasyfikację jakości wód podziemnych w punktach monitoringowych.

Biorąc pod uwagę obecność w środowisku farmaceutyków, to w Polsce temat diklofenaku jest obecnie najistotniejszy. Nie można go nadal uznać za zagrożenie, aczkolwiek jest on faktycznie wykrywany również w badaniach Morza Bałtyckiego. W związku z tym dokonano aktualizacji wstępnej oceny stanu środowiska wód polskich, co wynika z Dyrektywy w sprawie Strategii Morskiej (2008). Diklofenak uznano jako wskaźnik przy diagnozowaniu zanieczyszczenia Bałtyku. Jego obecność w środowisku morskim oznaczono w trzech akwenach: Basenie Bornholmskim, Basenie Gdańskim oraz Basenie Gotlandzkim. Stężenie, które tam wykryto, nie przekracza wartości granicznej. W związku z tym na dzień dzisiejszy uważa się, że lek ten nie przeszkadza w osiągnięciu dobrego stanu ekosystemu morza i nie zaburza stanu chemicznego Morza Bałtyckiego. Polskie środowisko naukowe jest zdania, że należy nadal prowadzić badania w celu pozyskania większej liczby danych. Konieczna jest również promocja gospodarki o obiegu zamkniętym, mająca na celu ułatwienie recyklingu zasobów, takich jak woda czy odpady ściekowe i obornik, ponieważ to właśnie w tych mediach występują farmaceutyki. Ważne są także innowacje, rozwój oraz projektowanie działań na przyszłość uwzględniające korzyści i straty dla środowiska. Kluczowy jest też dostęp do bezpiecznych terapii farmaceutycznych dla ludzi i zwierząt. Innowacje powinny prowadzić do powstawania takich leków, które pomogą człowiekowi i jednocześnie nie zaszkodzą środowisku (Główny Inspektor Ochrony Środowiska, 2020).

2.1.6. Środowiskowe przepisy dotyczące farmaceutyków – porównanie i analiza

Monitorowanie lub stosowanie skutecznych metod usuwania farmaceutyków po ich uwolnieniu do środowiska nie jest powszechną praktyką na całym świecie. Jednak znanych jest kilka inicjatyw regulacyjnych, które powstały w celu rozwiązania tego problemu. Inicjatywy te można sklasyfikować według intensywności działań podjętych w celu uregulowania zanieczyszczeń farmaceutycznych w środowisku:

- poziom 1 (kompleksowe interwencje) – w przypadku danego kraju/stanu systematycznie wprowadza się uregulowania prawne w celu zmniejszenia ilości farmaceutyków w środowisku (np. w Szwajcarii, Kalifornii);
- poziom 2 (umiarkowane interwencje), w których monitorowanie farmaceutyków jest prowadzone na bieżąco, bez uregulowań prawnych. Zwykle działania te mają charakter globalny lub lokalny (np. w Australii i Singapurze);
- poziom 3 (ograniczone interwencje) – pozostałości farmaceutyków monitorowane są sporadycznie, bez żadnych regulacji prawnych.

W przypadku ponownego użycia wody stosowanej do nawadniania regulacje prawne w Kalifornii nie wymagają, aby środki farmaceutyczne były w niej rutynowo monitorowane. Niemniej jednak przy ponownym wykorzystaniu wody monitorowanych jest wiele związków chemicznych, w tym należących do farmaceutyków zgodnie z przepisami kalifornijskimi. W Kalifornii, zgodnie z polityką dotyczącą wody z recyklingu, oczyszczalnie ścieków, które ponownie wykorzystują wody podziemne (zastosowanie powierzchniowe lub podpowierzchniowe), zobowiązane są do monitorowania w nich 17β -estradiolu, gemfibrozylu i jopromidu. W 2008 roku powołano System Zaopatrzenia Wód Podziemnych (*Groundwater Replenishment System* – GWRS) w Kalifornii. GWRS prowadzi między innymi badania efektywności nowo zastosowanego trzystopniowego systemu oczyszczania ścieków, które wcześniej były odprowadzone do Pacyfiku. Proces oczyszczania składa się z mikrofiltracji (MF), odwróconej osmozy (RO) i napromieniowania UV w połączeniu z nadtlenkiem wodoru (H_2O_2). Pomimo że zaleca się monitorowanie tylko dwóch środków farmaceutycznych i jednego hormonu w wodzie pochodzącej z recyklingu, w praktyce GWRS dodatkowo monitoruje szerszy zakres substancji farmaceutycznych, takich jak: 17α -estradiol, 17α -etynyloestradiol, 17β -estradiol, atenolol, diklofenak, dietylostilbestrol, dilantin, epitestosteron, equilin, estriol, estron, fluoksetyna, joheksol, jopromid, meproamat, naproksen, progesteron, testosteron, trimetoprim, acetyaminofen (paracetamol), azytromycyna, karbamazepina, erytromycyna, gemfibrozyl, ibuprofen, sulfametoksazol i triclosan. Raporty z prowadzonego monitoringu sugerują, że nowo wprowadzony przez GWRS system oczyszczania skutecznie eliminuje zanieczyszczenia farmaceutyczne z wody, ponieważ stężenia wyżej wymienionych związków były poniżej granicy detekcji lub jeżeli je wykryto, to poniżej poziomów, które uważa się za stanowiące jakiegokolwiek istotne zagrożenie dla zdrowia publicznego (Miarov i in., 2020).

W przeciwieństwie do podejścia kalifornijskiego, które ogranicza się do monitorowania wybranych farmaceutyków w wodach ponownie wykorzystywanych, Szwajcaria posiada bardziej kompleksowy program środowiskowy, który obejmuje monitorowanie farmaceutyków w kilku mediach wodnych. W pierwszych badaniach pilotażowych przeprowadzonych w 2013 roku w ramach programu monitorowania jakości wody (*Quality Monitoring Program*) oznaczano kilka grup farmaceutyków. Począwszy od 2018 roku, monitoring uzupełniono o regularne analizy dodatkowych mikrozanieczyszczeń, w tym takich farmaceutyków, jak: atenolol, azytromycyna, bezafibrat, karbamazepina, klarytromycyna, diklofenak, kwas mefenamowy, metoprolol, naproksen, sotalol, sulfadimidyna, sulfametoksazol i trimetoprim. W Szwajcarii w ramach dodatkowego programu *Swiss National Groundwater Monitoring* (NAQUA) regularnie w wodzie oznacza się karbamazepinę i sulfametoksazol. W tym kraju nie poprzestano na monitorowaniu mikrozanieczyszczeń, ale podjęto działania zmierzające do obniżenia ich stężenia w środowisku i uruchomiono 20-letni plan inwestowania w modernizację oczyszczalni ścieków. Szwajcarskie ustawodawstwo dotyczące ochrony wód ma na celu zapewnienie czystości wód podziemnych, które stanowią podstawowe zasoby wody do picia. Na początku 2016 roku wprowadzono nowe regulacje, które obligują miejskie oczyszczalnie ścieków

do modernizacji w ciągu najbliższych 20 lat, tak aby wyeliminować mikrozanieczyszczenia, takie jak farmaceutyki, ze ścieków odprowadzanych (Miarov i in., 2020).

Nowe przepisy wymagają przejścia na procesy AOPs z wykorzystaniem ozonu jako czwarty etap trzystopniowego oczyszczania ścieków w celu obniżenia stężenia mikrozanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych o 80%. Szwajcaria jest więc przykładem kraju o wysokiej świadomości zarządzania gospodarką wodno-ściekową. Program NAQUA, wraz z planem modernizacji głównych oczyszczalni ścieków, reprezentuje ambitne i kompleksowe podejście do monitorowania, ograniczania i eliminowania mikrozanieczyszczeń w środowisku.

W ramach inicjatyw drugiego poziomu w Australii i Singapurze wprowadza się wytyczne dotyczące pozostałości farmaceutycznych w wodzie, ale nie są one usankcjonowane prawnie. Wprowadzono programy: *Western Australian Scheme*, który koncentruje się na wodach podziemnych, oraz *Queensland-Western Corridor Scheme*, mający na celu poprawę jakości wód powierzchniowych.

W Australii za monitorowanie i zgłaszanie zanieczyszczeń związanych z produkcją ścieków poddanych recyklingowi odpowiedzialne jest państwo lub samorząd terytorialny. Obecnie w żadnym stanie Australii wody odzyskanej nie wykorzystuje się do picia. W większości wody poddane recyklingowi używane są do nawadniania (w bezpośrednim użyciu), dlatego główne problemy zanieczyszczenia wody skoncentrowane są na metalach, zasoleniu, składnikach odżywczych i pH, które mogą mieć wpływ na nawadniane uprawy.

Australijski Departament Zdrowia (*Australian Department of Health*) zbagatelizował problem farmaceutyków w ściekach i nie wprowadził w tej kwestii żadnych regulacji prawnych, uzasadniając, że nie jest to powszechna praktyka na arenie międzynarodowej. Niemniej jednak australijskie wytyczne dotyczące recyklingu wody odzwierciedlają proaktywne podejście, które dostarcza wskazówek dotyczących kontynuacji działań w celu zwiększania recyklingu ścieków komunalnych. Ogólne zalecenia wytycznych utrzymują, że w większości przypadków jakość chemiczna wody z recyklingu nie stanowi problemu zdrowotnego ze względu na stosunkowo niski poziom narażenia ludzi, nawet biorąc pod uwagę i inne śladowe związki organiczne występujące w większości systemów recyklingu wody. Wytyczne dotyczące farmaceutyków w wodzie przeznaczonej do spożycia były wyznaczone w oparciu o podzielenie najniższej dziennej dawki terapeutycznej przez współczynnik bezpieczeństwa 1000. Uznano, że ten margines daje wystarczającą pewność, że jakiegokolwiek niekorzystne skutki zdrowotne, zarówno farmakologiczne, jak i toksyczne, są mało prawdopodobne. W wytycznych dla wody do picia uwzględniono w sumie 86 leków i farmaceutyków stosowanych przez ludzi oraz wykorzystywanych w rolnictwie i weterynarii.

W zachodniej części Australii wprowadzono modernizację procesów oczyszczania wody poddawanej recyklingowi, która obejmuje wiele etapów: ultrafiltrację, odwróconą osmozę, dezynfekcję UV. W wodach, zgodnie z wytycznymi, regularnie

monitorowane są trzy wskaźniki farmaceutyczne: karbamazepina, estron i diklofenak. Karbamazepina i diklofenak monitorowane są co miesiąc, a estron co kwartał. Częstotliwość badań określana jest przez ministerstwo zdrowia na podstawie szacowania poziomu ryzyka. Pełen zestaw hormonów i farmaceutyków jest badany raz w roku zgodnie ze standardowymi testami jakości wody. Substancje obejmują: estriol, 17 α -estradiol, 17 β -estradiol, testosteron, androstenedion, etiocholanolon, equilenin, etynyloestradiol, estron, equilin, mestranol, noretysteron i progesteron (Miarov i in., 2020).

Singapurska narodowa agencja wodna stworzyła podobny do australijskiego programu *Public Utilities Board* (PUB), w ramach którego prowadzi się kompleksowe monitorowanie wody, między innymi pod kątem obecności farmaceutyków w oczyszczonych ściekach i odciekach. Otrzymywanie wysokiej jakości odzyskanej wody, określanej jako „NEWater”, jest częścią singapurskiej strategii zrównoważonego rozwoju. Zgodnie z zaleceniami programu, ścieki poddawane są dodatkowej obróbce, w tym mikrofiltracji, odwróconej osmozie i dezynfekcji UV. Do tej pory było monitorowanych ponad 330 parametrów fizycznych, mikrobiologicznych, chemicznych i radiologicznych oraz kilka farmaceutyków. Farmaceutyki wybrano na podstawie listy substancji priorytetowych *Global Water Research Coalition* (GWRC) oraz informacji dostarczonych przez ministerstwo zdrowia o lokalnym spożyciu narkotyków. Od 2007 roku regularnie monitorowane jest sześć farmaceutyków: ibuprofen, naproksen, ketoprofen, triclocarban, gemfibrozil i diklofenak. Lista monitorowanych farmaceutyków jest poszerzana i obecnie obejmuje również karbamazepinę, trimetoprim, kwas salicylowy i paracetamol. Wyniki badań wstępnych wskazują, że związki te nie występują w wodzie przeznaczonej do spożycia. Pomimo że zidentyfikowano i usunięto wiele pozostałości farmaceutyków, powyższe projekty mają zasięg lokalny i brakuje w nich programu badań kompleksowych oraz długoterminowego planu zarządzania farmaceutykami w środowisku.

Zgodnie z wytycznymi US EPA, w celu zbierania danych dotyczących zanieczyszczeń podejrzanych o obecność w wodzie do spożycia powstał monitoring zanieczyszczeń *Unregulated Contaminant Monitoring Rule* (UCMR), jednak nie podlega on żadnym regulacjom prawnym. Działanie UCMR jest w dużej mierze oparte na *Contaminant Candidate List* (CCL). Listę CCL tworzy się na podstawie przewidywań występowania potencjalnych zanieczyszczeń w wodzie wodociągowej. Zanieczyszczenia wymienione w CCL mogą w przyszłości być uwzględnione w regulacjach prawnych dotyczących wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. W latach 2013-2015 w Nowym Jorku, a także w innych stanach w stacjach uzdatniania były monitorowane pozostałości farmaceutyczne, takie jak: 17 β -estradiol, etynyloestradiol, estriol, ekwilina, estron, testosteron (EPA, 2012). Zgodnie ze sprawozdaniem *New York City 2016 Drinking Water Supply and Quality Report*, powyższych substancji nie wykryto w wodzie przeznaczonej do spożycia. W nowym programie monitoringu UCMR w latach 2017-2021 nadal nie uwzględniono substancji farmaceutycznych (EPA, 2017). Niemniej jednak na liście CCL4 znalazło się kilka

leków i hormonów, takich jak: 17α -estradiol, 17β -estradiol, equilenin, equilin, erytromycyna, estriol, estron, etynyloestradiol, noretyndron i chinolina (EPA, 2016). W Wielkiej Brytanii firmy produkujące odpady medyczne/farmaceutyczne lub prowadzące działalność, w której mogą odprowadzać takie odpady do cieków wodnych w postaci płynnej, zazwyczaj muszą uzyskać pozwolenie Brytyjskiej Agencji Środowiska (*UK Environmental Agency* – UK-EA). Agencja regularnie monitoruje i testuje takie zrzuty. Oczekuje się, że obiekty odprowadzające ścieki zawierające odpady kliniczne będą je oczyszczać przed zrzutem.

W Danii obowiązuje zdecentralizowana polityka regulacji farmaceutyków w wodzie. Zgodnie z duńską ustawą o ochronie środowiska z 2016 r., szpitale mogą wystąpić do lokalnych gmin o pozwolenie na odprowadzanie ścieków, które będzie obejmować warunki odprowadzania ścieków zawierających rozpuszczone farmaceutyki.

Lista zanieczyszczeń opracowana przez UE zawiera szeroką gamę związków chemicznych występujących w ściekach i spływach burzowych, które mogą stanowić zagrożenie dla zbiorników wodnych, w tym wody powierzchniowej. W 2000 roku wstępna lista zawierała 33 substancje priorytetowe uwzględnione również w europejskiej Dyrektywie Wodnej (WFD) 2000/60/WE. Pod koniec 2013 roku Parlament Europejski zatwierdził Dyrektywę 2013/39/UE, która zmieniła zapisy dyrektyw 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej, wprowadzając obowiązek monitorowania w wodach powierzchniowych związków chemicznych z tzw. listy obserwacyjnej. Lista ta dotyczy substancji, w przypadku których dostępne informacje wskazują, że mogą one stanowić ryzyko dla środowiska wodnego UE. Pierwsza lista obserwacyjna obejmowała: 8 pestycydów, 4 leki (diklofenak, azytromycyna, klarytromycyna i erytromycyna), 3 estrogeny (hormony naturalne: E1 i E2 i syntetyczny hormon EE2), filtr 1UV (2-etyloheksylo-4-metoksycynamonian, EHMC) oraz przeciwutleniacz powszechnie stosowany jako dodatek do żywności (2,6-di-tert-butylo-4-metylofenol, BHT). Na drugiej liście obserwacyjnej pięć substancji zostało wyłączonych z pierwszej listy obserwacyjnej (diklofenak, oksadiazon, triallat, EHMC i BHT), natomiast włączono trzy nowe substancje: dwa antybiotyki (amoksycylinę i cyprofloksacynę) oraz pestycyd (metaflumizon). Niestety, w odniesieniu do wód podziemnych nie opracowano jeszcze listy obserwacyjnej, ale KE rozpoczęła prace nad przygotowaniem takiej listy. Prace realizowane są przez ekspertów grupy roboczej *Groundwater* powołanej przez KE w ramach Wspólnej Strategii Wdrażania RWD (*Common Implementation Strategy*) i w pierwszej kolejności dotyczą farmaceutyków (Kuczyńska, 2017).

W 2010 roku KE zaleciła, aby nie stosować preparatów zawierających DEET u dzieci w wieku poniżej dwóch lat oraz ograniczać stosowanie w przypadku dzieci w wieku od dwóch do dwunastu lat (Dyrektywa Komisji UE, 2010). W 2014 roku KE określiła dopuszczalne stężenie triclosanu w produktach gotowych do użycia (pasty do zębów, mydła do rąk, dezodoranty) w wysokości 0,3%, zaś w płynach do

płukania ust 0,2% (Rozporządzenie Komisji UE, 2014). W 2008 roku 4-t-oktylofenol i 4-n-nonylofenol zostały wpisane na listę substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej zawartej w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (2008/105/WE). Dodatkowo 4-n-nonylofenol został zidentyfikowany jako priorytetowa substancja niebezpieczna (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady, 2008). W 2012 roku Komisja Europejska zaproponowała dodanie 15 produktów chemicznych do wykazu substancji zanieczyszczających podlegających monitorowaniu i kontroli w wodach powierzchniowych UE. W 2019 roku wydano Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady i Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego „Strategiczne podejście Unii Europejskiej do substancji farmaceutycznych w środowisku” określający sześć obszarów działania. Obszary te obejmują wszystkie etapy cyklu życia produktów farmaceutycznych, od projektowania i produkcji po składowanie i gospodarkę odpadami. Monitorowanie farmaceutyków w środowisku jest bardzo ograniczone, chociaż wybrane substancje są monitorowane w wodach powierzchniowych i podziemnych zgodnie z Ramową Dyrektywą Wodną (RDW). Strategia dla Europy, dotycząca farmaceutyków obecnych w środowisku, ma na celu m.in. zmniejszenie wpływu leków na środowisko i rozwiązanie problemu oporności na środki przeciwostrójowe. W związku z tym, że monitoring tak zwanych hotspotów, czyli miejsc, w których następuje zrzut ścieków o wysokim stężeniu substancji, jest prowadzony na małą skalę, w pierwszej kolejności należy uzupełnić luki wiedzy w tym zakresie, aby ocenić zakres stężeń niektórych farmaceutyków oraz poziom ich ryzyka dla środowiska. Niewiele też jest danych o stężeniach farmaceutyków w glebie i wodzie oraz o organizmach opornych na środki przeciwdrobnoustrojowe. KE podkreśla, że nieznanne są efekty skumulowane nazywane „efektem koktajlu”, wynikające z połączenia wielu środków farmaceutycznych. Rekomenduje również, żeby w pierwszej kolejności zidentyfikować te substancje, które zagrażają środowisku poprzez indywidualną obecność. W ten sposób będzie można ukierunkować wysiłki związane z zarządzaniem ryzykiem, ponieważ od kilku lat leki wprowadzane na europejski rynek muszą posiadać ocenę ryzyka środowiskowego. W ocenie tej ujmowane są również kwestie związane z przedostawaniem się substancji niebezpiecznych do środowiska wodnego. Jednak cały czas pozostają w użyciu farmaceutyki, które nie podlegają takiej ocenie, dlatego Komisja postuluje przebadanie pozostałych związków pod tym kątem. KE zwraca uwagę, że nie można doprowadzić do antybiotykooporności wszystkich antybiotyków, które znajdują się na rynku. Według Komisji, na razie nie ma bezpośredniego zagrożenia, jednak jest to poważny problem, który narzuca konieczność prowadzenia dalszych badań oraz analiz (Kapelewska, 2018).

WHO nie zaproponowała zalecanych wartości dla związków zaburzających funkcjonowanie układu hormonalnego (EDC), zasugerowała jednak, aby w celu ochrony organizmów wodnych umożliwić stosowanie ostrożnościowych poziomów odniesienia, które byłyby zbliżone do obecnych lub przyszłych środowiskowych norm jakości. Zaproponowane przez WHO trzy reprezentatywne EDC oraz wartości odniesienia są następujące:

- β -estradiol: 0,001 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$;
- nonylofenol: 0,3 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$;
- bisfenol A: 0,01 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

WHO wskazała, że obecnie nie ma dowodów na istnienie zagrożeń dla zdrowia związanych z wodą przeznaczoną do spożycia oraz że są one mało prawdopodobne. W związku z tym zdecydowano o uwzględnieniu tych parametrów w dyrektywie zgodnie z zasadą ostrożności.

WHO nie zaleca uwzględniania pełnego zakresu EDC w wykazie parametrów w załączniku I do dyrektywy, ponieważ jest zdania, że rutynowe monitorowanie pełnego zakresu tych związków byłoby obecnie trudne, kosztowne i nieskuteczne pod względem zapobiegania zanieczyszczeniu wody przeznaczonej do spożycia. Trzy powyższe substancje zostały wybrane jako wartości odniesienia, ponieważ wiadomo, że występują w wodach powierzchniowych, do których spływają oczyszczone ścieki i inne zrzuty (Kapelewska, 2018).

Jak dotąd, nie zostały jeszcze wprowadzone regulacje prawne dotyczące wymagań obniżania mikrozanieczyszczeń, w tym PPCP, i/lub ich maksymalnych stężeń na odpływie z oczyszczalni. Jednak zgodnie ze stanowiskiem Komisji Europejskiej i innych organizacji, istnieje potrzeba ich monitoringu oraz dopracowania metod usuwania mikrozanieczyszczeń w celu poprawy jakości wód będących odbiornikiem ścieków oczyszczonych. W związku z tym podejmuje się działania zachęcające oczyszczalnie ścieków do przeprowadzania wstępnych analiz obecności mikrozanieczyszczeń na wejściu i wyjściu z oczyszczalni oraz w wodach odbiornika w celu uzyskania szerokiej charakterystyki i losów mikrozanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków. Podjęcie działań związanych z implementacją zaawansowanych metod oczyszczania ścieków wymaga nie tylko analizy aspektów technologicznych, ale również socjoekonomicznych, dlatego ważne są konsultacje społeczne i wzrost świadomości zagrożeń związanych z obecnością i stałą emisją mikrozanieczyszczeń, w tym farmaceutyków, do środowiska. Wdrożenie w pełnej skali dodatkowych technologii, np. ozonowania czy adsorpcji na węglu aktywnym, spowoduje bowiem wzrost kosztów eksploatacji oczyszczalni ścieków, a tym samym prawdopodobnie również opłat za wodę i ścieki. Z kolei efekt długoterminowego wdrożenia zaawansowanych metod oczyszczania ścieków wpłynie na podniesienie jakości życia mieszkańców oraz stworzenie ekologicznych podstaw do zrównoważonego rozwoju pobliskich środowisk (Fudala-Książek i in., 2019).

2.1.7. Usuwanie PPCP w procesach oczyszczania ścieków i uzdatniania wody

W ściekach odprowadzanych do środowiska z konwencjonalnych oczyszczalni obecne są PPCP, które mogą wywoływać niekorzystne zmiany w ekosystemach wodnych. W związku z tym, że problem obecności farmaceutyków i środków higieny osobistej w ściekach został odkryty stosunkowo niedawno, a więc na ogół później niż miała miejsce budowa wielu obecnie istniejących oczyszczalni ścieków, stąd technologie w nich stosowane nie są specjalnie nastawione na usuwanie tego

rodzaju zanieczyszczeń. W przypadku substancji farmaceutycznych ze względu na ich złożoną budowę i zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne często są one odporne na procesy biodegradacji i dlatego nie ulegają całkowitej eliminacji w trakcie procesów oczyszczania ścieków w konwencjonalnych systemach. W związku z tym możliwości eliminowania pozostałości farmaceutycznych w procesach oczyszczania ścieków są różne, w zależności od substancji i metody oczyszczania – w niektórych przypadkach usuwane są znaczne ilości, w innych tylko niewielki odsetek pozostałości. Jednak nawet najlepsze i najdroższe współczesne systemy oczyszczania nie są w 100% skuteczne. Tradycyjne oczyszczalnie ścieków nie radzą sobie ze skutecznym usuwaniem substancji PPCP. Przykładowo, wiele grup leków i ich metabolitów występuje w osadach ściekowych, które stanowią niebezpieczeństwo ekologiczne ze względu na fakt, że są one często wykorzystywane do rekultywacji terenów lub jako nawóz w gospodarstwach rolnych.

Nieobojętą rolę w podwyższaniu stężeń pozostałości farmaceutyków w postaci wyjściowej leków, jak również ich metabolitów w środowisku stanowią szpitale, gabinety dentystyczne oraz ośrodki weterynaryjne (Zajac, 2017). W tabeli 2.1.4 przedstawiono stężenia wybranych środków farmaceutycznych w ściekach dopływających do oczyszczalni i w ściekach oczyszczonych oraz efektywność ich usuwania w procesie oczyszczania ścieków (Wontorska i Wąsowski, 2018).

Przeprowadzone w 2008 roku w Waszyngtonie badania skuteczności usuwania wytypowanych 172 związków wykazały, że jedynie ok. 20% analitów zostało zredukowanych w klasycznej dwustopniowej oczyszczalni do poziomów poniżej limitów detekcji. Nieznacznie lepsze efekty zaobserwowano, stosując bardziej wydajne techniki oczyszczania (usunięcie ok. 32% PPCP). Dodatkowym utrudnieniem dla klasycznych metod oczyszczania było zatrzymanie ok. 20% badanych związków na powierzchni osadów ściekowych (Wontorska i Wąsowski, 2018).

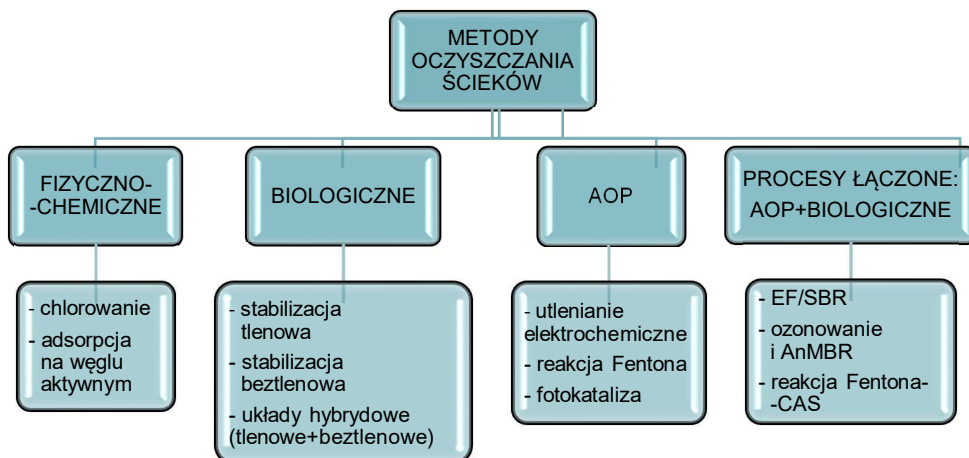
Największa trudność w usuwaniu PPCP związana jest z ich dużym rozcieńczeniem i aktywnością biologiczną oraz brakiem podatności na rozkład biologiczny. W ostatnich latach przebadano liczne metody usuwania PPCP z wód i ścieków: metody biologiczne, procesy membranowe z wykorzystaniem bioreaktorów, zastosowanie węgla aktywnego, UV, chlorowania, ozonowania, metody AOPs. W przypadku ścieków pochodzących z przemysłu farmaceutycznego procesy oczyszczania strumieni dobiera się w zależności od rodzaju zakładu produkcyjnego oraz składu i stężenia farmaceutyków w odprowadzonym strumieniu. Do usuwania farmaceutyków ze ścieków stosuje się: oczyszczanie fizyczno-chemiczne, biologiczne w warunkach tlenowych/beztlenowych, elektrochemiczny proces zaawansowanej obróbki oraz technologie hybrydowe (rys. 2.1.4) (Tiwari i in., 2020; Wontorska i Wąsowski, 2018). Procentowy udział wykorzystania technik do usuwania farmaceutyków przedstawiony na rysunku 2.1.5 wskazuje, że dominującą metodą jest adsorpcja.

Tabela 2.1.4. Średnie (maksymalne) stężenia farmaceutyków w ściekach komunalnych dopływających i odpływających z oczyszczalni ścieków (ng/dm³) (Wontorska i Wąsowski, 2018)

Grupa leków	Nazwa substancji	Miejsce	Polska	Niemcy	Austria	Hiszpania	Francja	Szwajcaria	Finlandia
Niesteroi- dowe leki przeciwza- palne (NLPZ)	Diklofenak	dopływ	1750 (2000)	3500 (28000)	3100 (6000)	n.w. ¹	b.d. ²	1400 (1900)	350 (480)
		odpływ	b.d.	810 (2100)	1500 (2000)	n.w.	295 (300)	950 (1140)	250 (350)
	Ibuprofen	dopływ	2250 (2800)	5000 (14000)	1500 (7200)	2750 (5700)	b.d.	1980 (3480)	13000 (19600)
		odpływ	b.d.	370 (3400)	22 (2400)	970 (2100)	92 (110)	< 50 (228)	1300 (3900)
Leki hipoli- pemiczne	Bezafibrat	dopływ	780 (1000)	4900 (7500)	2565 (8500)	n.w.	b.d.	b.d.	420 (970)
		odpływ	b.d.	2200 (4600)	103 (611)	n.w.	96 (190)	b.d.	205 (840)
Leki psy- chotropowe	Diazepam	dopływ	b.d.	n.w.	n.w.	n.w.	b.d.	n.w.	n.w.
		odpływ	b.d.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.	n.w.
	Karbamaze- pina	dopływ	1150 (1600)	2200 (3000)	912 (2640)	b.d.	b.d.	690 (1900)	750 (2000)
		odpływ	b.d.	2100 (6300)	960 (1970)	b.d.	1050 (1400)	480 (1600)	400 (600)
Antybiotyki	Sulfameto- ksazol	dopływ	1550 (2000)	1370 (1700)	n.w. (470)	600	b.d.	425 (570)	b.d.
		odpływ	b.d.	400 (2000)	31 (234)	250	n.w.	290 (860)	b.d.
	Roksytro- mycyna	dopływ	n.w.	830 (1000)	43 (350)	n.w.	b.d.	20 (35)	b.d.
		odpływ	b.d.	100 (1000)	66 (290)	n.w.	n.w.	15 (30)	b.d.
Środki kon- trastowe	Jopromid	dopływ	1330 (2700)	13000 (22000)	n.w. (3840)	6600	b.d.	810 (7700)	b.d.
		odpływ	n.w.	750 (11000)	n.w. (5060)	9300	n.w.	790 (2000)	b.d.
Środki ochrony osobistej	Tonalid	dopływ	n.w.	400 (450)	970 (1400)	1530 (1690)	b.d.	545 (940)	200 (230)
		odpływ	b.d.	90 (180)	140 (230)	160 (200)	b.d.	410 (500)	40 (50)
	Galaksolid	dopływ	610 (1200)	1500 (1800)	2800 (5800)	3180 (3400)	b.d.	1660 (2200)	750 (980)
		odpływ	b.d.	450 (610)	470 (920)	500 (600)	b.d.	1150 (1720)	120 (160)

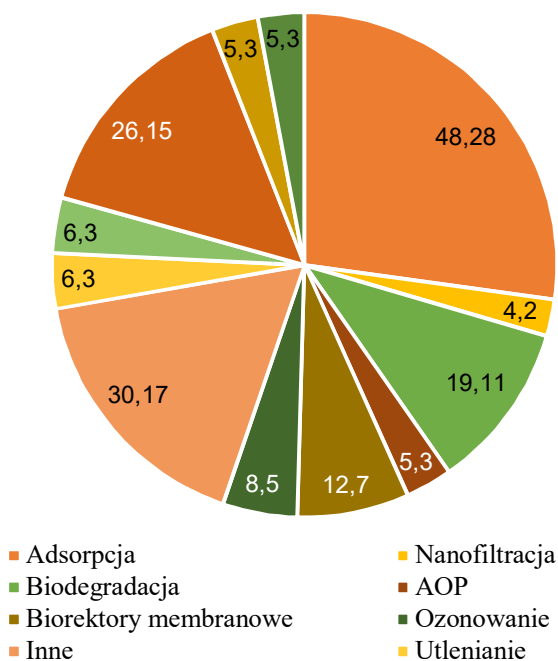
¹ n.w. – nie wykryto

² b.d. – brak danych



AnMBR (*Anaerobic Membrane Bioreactor*) – beztlenowy bioreaktor membranowy; CAS (*Conventional Activated Sludge*) – konwencjonalna metoda osadu czynnego; EF (*Electro-Fenton process*) – proces elektro-Fentona; SBR (*Sequencing Batch Reactor*) – reaktor porcjowy

Rys. 2.1.4. Metody oczyszczania ścieków z przemysłu farmaceutycznego (Tiwari i in., 2020)



Rys. 2.1.5. Procentowy udział technik wykorzystywanych do usuwania farmaceutyków (Taufiki i in., 2020)

Z dotychczasowych badań wynika, że metoda mechanicznego oczyszczania ścieków z zastosowaniem osadników wstępnych usuwa raczej niewielkie ilości farmaceutyków ze ścieków (tab. 2.1.5). Efektywność usuwania związków farmaceutycznych i ich metabolitów oraz środków higieny osobistej na zawieszinach ściekowych uzależniona jest głównie od właściwości fizyczno-chemicznych, takich jak: hydrofilowość, rozpuszczalność, lotność, biodegradowalność, zdolność do adsorpcji PPCP na osadzie czynnym oraz oddziaływań elektrostatycznych, które występują między cząsteczką PPCP a zawiesiną. Farmaceutyki o cechach lipofilowych (hydrofobowych) oraz posiadające dodatkowo naładowane grupy czynne są zazwyczaj lepiej adsorbowane na zawieszinach ściekowych i mikroorganizmach niż substancje lipofobowe. Chociaż w niektórych oczyszczalniach stężenie PPCP wzrasta po procesach oczyszczania, większość PPCP jest tylko częściowo usuwana w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków (Yang i in., 2017).

Tabela 2.1.5. Efektywność (%) usuwania wybranych farmaceutyków w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków (Wontorska i Wąsowski, 2018)

Grupy leków	Farmaceutyk	Mechaniczne oczyszczanie ścieków z zastosowaniem osadników wstępnych	Biologiczne oczyszczanie ścieków w komorach osadu czynnego	Metoda z zastosowaniem reaktorów SBR	Koagulacja chemiczna
NLPZ	Ibuprofen	9-27	65-90	88-100	-
	Diklofenak	10-38	15-50	54-75	-
	Ketoprofen	19-28	69	80-100	5-36
	Kwas mefenamowy	-	-	-	21-36
	Naproksen	8-33	45-66	-	-
Leki psychotropowe	Karbamazepina	-	0-7	-	-
	Diazepam	12-24	-	-	-
	Atenolol	27-45	-	-	-
Leki hipolipemiczne	Kwas klofibrowy	-	34-51	-	-
Hormony steroidowe i środki antykoncepcyjne	Estradiol	36-45	> 95	-	-
Środki kontrastowe	Jopamidol	-	-	50-74	-
	Jopromid	-	-	45-90	-
Antybiotyki	Sulfametoksazol	-	0-90	80-91	-

Możliwości podstawowych procesów oczyszczania w usuwaniu PPCP są bardzo ograniczone ze względu na hydrofilowy charakter większości związków (Carballa i in., 2005; Luo i in., 2014) i zwykle skuteczność usuwania środków farmaceutycznych w tych etapach jest niższa niż PCP. Na przykład w wyniku sedymentacji efektywność usuwania diklofenaku i E3 wynosiła < 28% (Behera i in., 2011), natomiast dla estronu, ibuprofenu i sulfametoksazolu nie odnotowano znaczącej redukcji (Carballa i in., 2004). Wang i in. (2014) badali efektywność usuwania sześciu PPCP, a mianowicie: kofeiny, DEET, karbamazepiny, metoprololu, TMP i sulpirydu. Ze względu na mały współczynnik K_{ow} badanych PPCP ogólna skuteczność usuwania tych związków w osadnikach pierwotnych wyniosła 20%. Często oczyszczanie przed zastosowaniem osadu czynnego może być niewystarczające do skutecznego usuwania PPCP. Jednak ze względu na wysokie współczynniki podziału między cieczą a ciałem stałym niektórych substancji zapachowych (np. AHTN i HHCB) wykazano, że podczas tego etapu oczyszczania można skutecznie usunąć do 40% tych związków (Stamatis i Konstantinou, 2013).

W przypadku biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego odnotowuje się wyższe efektywności usuwania farmaceutyków niż na drodze oczyszczania mechanicznego. Ten etap oczyszczania umożliwia usuwanie PPCP poprzez podział, adsorpcję, biotransformację i biodegradację (Miao i in., 2005; Jelić i in., 2012; McClellan i Halden, 2010). Konwencjonalne biologiczne oczyszczalnie ścieków opierają się na rozwiązaniach technologicznych składających się z reaktora biologicznego, w którym wydzielone są dwie lub trzy strefy: anoksydacyjna (denitryfikacji) i tlenowa (nitryfikacji) lub beztlenowa (pierwszy etap defosfatacji), anoksydacyjna i tlenowa. Środki farmaceutyczne wskutek działania osadu czynnego w takich warunkach ulegają następującym przemianom:

- leki i ich metabolity mogą ulec mineralizacji dzięki mikroorganizmom do CO_2 i H_2O , np. aspiryna;
- leki i ich metabolity mogą stać się bardziej lub mniej podatne na degradację, co jest zależne m.in. od liofilowości i wiązań jonowych występujących w cząsteczce;
- leki i ich prostsze formy, które są trwałe, nie są zatrzymywane ani nie ulegają degradacji w oczyszczalni ścieków, tym samym przedostają się do środowiska wodnego (Jelić i in., 2012; Mrowiec, 2015; Zając i in., 2012).

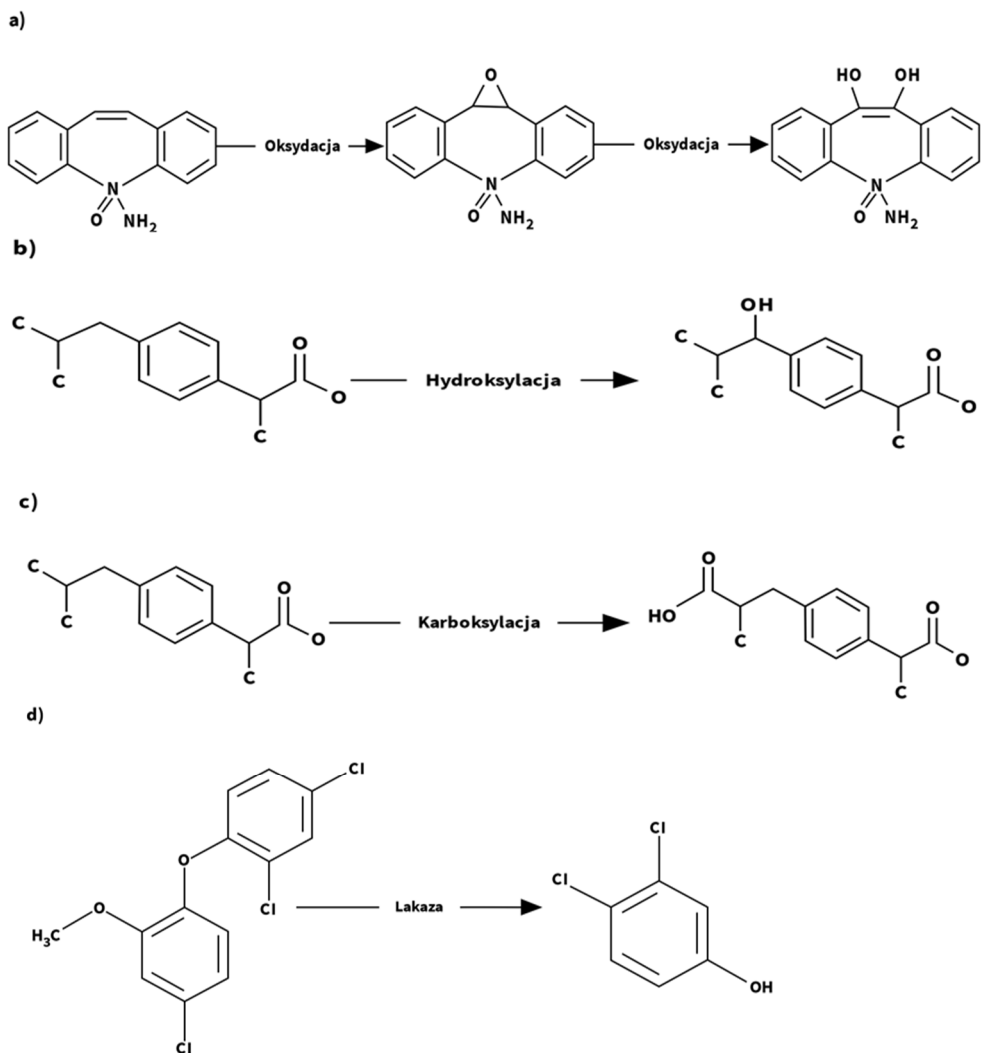
Przykładowo, w metodzie osadu czynnego skuteczność usuwania estronu (E1), 17β -estradiolu (E2) i 17α -etynyloestradiolu (EE2) wynosiła odpowiednio: 83; 99,9 i 78%. Andersen i in. (2003) wykazali, że, stosując metodę osadu czynnego, można uzyskać obniżenie stężenia E1 i E2 do około 90%. Skuteczność usuwania ECD na poziomie > 99% opisali Leusch i in. (2006). Suzuki i Maruyama (2006) sugerują, że początkowo E1 i E2 ulegały adsorpcji na osadzie czynnym z dużą szybkością, a następnie przez kilka godzin zachodził proces ich degradacji. Proces usuwania estrogenów przez osad czynny był niezależny od rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i nitryfikacji. Badania te wykazały również, że aktywność osadu czynnego wyraźnie zmniejsza się w niższej temperaturze. Stężenie E1 w ściekach z oczyszczalni było większe niż w ściekach odpływających, co Autorzy tłumaczyli

biotransformacją E2 do E1 (Johnson i Sumpter, 2001). Layton i in. (2000) podali, że wykorzystanie metody osadu czynnego pozwoliło na zmineralizowanie w 70-80% E2 do CO₂ w ciągu 24 godzin, natomiast mineralizacja E2 była 25-75 razy mniejsza.

Skuteczność usuwania PPCP metodą osadu czynnego jest zadowalająca i zależy od rodzaju PPCP, a także HRT, wieku osadu i budowy reaktora (Lin i in., 2009; Evgenidou i in., 2015; Yang i in., 2017). Istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność procesu jest również zdolność adsorpcji zanieczyszczeń na osadzie czynnym oraz interakcje elektrostatyczne. Wysoką efektywność (> 75%) wykazano dla indapamidu, natomiast średnią (25-75%) dla diklofenaku i hydroksyzyny. Pozostałe analizowane substancje cechują się niską adsorpcją. Zazwyczaj wysoki stopień adsorpcji odpowiada wysokiej wartości współczynnika logK_{ow}, charakterystycznej dla danego związku. Jednak można zauważyć wyjątki w przypadku ibuprofenu i ketoprofenu, które mimo stosunkowo wysokich wartości tego współczynnika mają niewielki stopień adsorpcji na osadzie czynnym (Wontorska i Wąsowski, 2018). Zhang i in. (2008) zauważyli, że zastosowanie biologicznego układu oczyszczania ścieków jest w znacznej mierze nieskuteczne z powodu silnego wpływu, między innymi antybiotyków, na szczepy bakteryjne obecne w osadzie czynnym.

Poszczególne PPCP należące do tej samej grupy związków chemicznych mogą wykazywać znaczne różnice w biodegradowalności. McAvoy i in. (2002) podali, że zastosowanie osadu czynnego umożliwiło usuwanie TCS (> 95%). Badania potwierdziły również biodegradację kofeiny, ibuprofenu i ketoprofenu podczas wtórnego oczyszczania ścieków do 75-87%, natomiast dla diklofenaku wyniki nie były zadowalające, ponieważ usuwanie tego związku było < 25% (Wang i in., 2014). Na rysunku 2.1.6 przedstawiono utlenianie karbamazepiny, hydroksylację i karboksylację ibuprofenu oraz enzymatyczną biodegradację metoksytriclosanu. Podczas tych procesów farmaceutyki mogą ulegać całkowitej mineralizacji do H₂O i CO₂. Na przykład metoksytriclosan może teoretycznie ulegać biodegradacji w 81%, jednak w rzeczywistości ulega przekształceniu w mniejszym stopniu na poziomie około 56,5% poprzez konwersję do stosunkowo opornego wariantu, 2,4-dichlorofenolu, pod wpływem enzymu lakazy.

Wiele badań wykazało skuteczność usuwania DEET (około 40%) w biologicznych systemach oczyszczania (Costanzo i in., 2007; Sui i in., 2010; Wang i in., 2014). W przypadku PPCP o niskiej biodegradowalności, takich jak karbamazepina i TMP, związki te prawie nie ulegają biodegradacji w procesie wtórnego oczyszczania, niezależnie od rodzaju zastosowanego systemu (Jelić i in., 2011; Wang i in., 2014). Nieefektywne usuwanie PPCP w procesie wtórnego oczyszczania można przypisać przekształcaniu PPCP w produkty uboczne lub ich metabolity. Narażenie na antybiotyki (np. TMP), środki przeciwbakteryjne (np. TCS) i β-blokery (np. metoprolol) może wywoływać toksyczne lub hamujące działanie na aktywowane bakterie osadowe (Dann i Hontela, 2011; Göbel i in., 2005; Miede i in., 2009) i zmieniać społeczność bakteryjną (Lubarsky i in., 2012; Drury i in., 2013), co może wpłynąć na niską skuteczność usuwania PPCP (Yang i in., 2017).



Rys. 2.1.6. Mikrobiologiczna biotransformacja farmaceutyków: a) utlenianie karbamazepiny, b) hydroksylacja ibuprofenu, c) karboksylacja ibuprofenu, d) enzymatyczna biodegradacja metoksytriclosanu (Noguera-Oviedo i Aga, 2016; Rout i in., 2021)

W badaniach losów ścieków w komunalnej oczyszczalni ścieków w Galicji (Hiszpania) w procesach biologicznego oczyszczania zaobserwowano, że składniki kosmetyków (galaksolid, tonalid) zostały usunięte w 70-90%. Liczba leków przeciwzapalnych (diklofenak, ibuprofen, naproksen) zmniejszyła się w 40-65%, natomiast zawartość 17 β -estradolu oraz sulfametoksazolu odniżyła się odpowiednio do 65 i 60% (Rezka i Balcerzak, 2017). Stwierdzono również, że wstępne oczyszczenie skutkowało zwiększonym usuwaniem kosmetyków i 17 β -estradolu wraz z tłuszczami związków liofilowych.

Dotychczasowe badania wskazują, że generalnie w trakcie oczyszczania ścieków w układach konwencjonalnych z komorami osadu czynnego farmaceutyki usuwane są zarówno na drodze adsorpcji, jak i biodegradacji z różną efektywnością – na ogół mieszczącą się w zakresie 15-90%. Na efektywność usuwania istotny wpływ ma nie tylko rodzaj farmaceutyki, ale również wiek osadu (w.o.), który nie powinien być niższy niż 5 d (korzystnie 10-15 d). W tej metodzie do trudno usuwalnych należy zaliczyć przede wszystkim diklofenak i kwas klofibrowy, natomiast do farmaceutyków, których nie można usunąć, zalicza się karbamazepinę i metoprolol (tab. 2.1.6) (Wontorska i Wąsowski, 2018).

Tabela 2.1.6. Porównanie średniej efektywności usuwania farmaceutyków w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków oraz wyposażonej w reaktor MBR (Wontorska i Wąsowski, 2018)

Grupy leków	Farmaceutyk	Konwencjonalna oczyszczalnia	Oczyszczalnia wyposażona w reaktor MBR
NLPZ	Naproksen	85,1	99,3
	Ibuprofen	82,5	99,8
	Ketoprofen	51,5	91,9
	Diklofenak	50,1	87,4
	Kwas mefenamowy	29,4	74,8
	Indometacin	23,4	46,6
Leki psychotropowe	Karbamazepina	br*	br
Antybiotyki	Sulfametoksazol	55,6	60,5
	Ofloksacyna	23,8	94
	Erytromycyna	23,8	67,3
Leki hipolipemiczne	Bezafibrat	48,4	95,8
	Gemfibrozil	38,8	89,6
	Kwas klofibrowy	27,7	71,8
β-blokery	Metoprolol	br	58,7
	Atenolol	br	65,5
	Ranitydyna	42,2	95
Statyny	Prawastatyna	61,8	90,8

* brak eliminacji

W celu zintensyfikowania procesu oczyszczania ścieków w kierunku usuwania zanieczyszczeń farmaceutycznych prowadzi się badania z wykorzystaniem reaktorów porcjowych (SBR). Istotną cechą reaktorów SBR jest łatwa zmiana warunków pracy z tlenowych na anoksydacyjne lub beztlenowe czy różnicowanie wieku osadu. Reaktory SBR wykorzystano do badań oceny skuteczności usuwania siedmiu farmaceutyków różniących się budową chemiczną i oddziaływaniem na organizm człowieka. Analizowano następujące związki: środki cieniujące (jopromid, jopamidol),

leki NLPZ (ibuprofen, ketoprofen, diklofenak) i sulfonamidy (sulfametacin, sulfametoksazol). Zastosowano dwa reaktory SBR o pojemności 45 dm³, zainstalowane w jednej z krajowych oczyszczalni ścieków, do której dopływają typowe ścieki bytowo-gospodarcze z częściowym udziałem ścieków szpitalnych i przemysłowych. Ścieki do badań pobierano za kratami i piaskownikiem. Praca reaktorów była cykliczna (8-godzinna), a próbki pobierano po pełnym cyklu oczyszczania ścieków. Wyniki badań wykazały, że skuteczność usuwania jopamidolu przy zastosowaniu reaktora SBR była największa (do 74%) w temperaturze 20°C i dla wieku osadu 20 d. Znacznie niższą skuteczność, bo zaledwie 50%, odnotowano przy tej samej temperaturze i niższym w.o. wynoszącym 10 d. W okresie zimowym zaobserwowano nietypowe zjawisko polegające na tym, że ilość jopamidolu w ściekach oczyszczonych była większa niż w ściekach surowych, co można tłumaczyć najprawdopodobniej desorpcją tej substancji z osadu czynnego, na którym zaadsorbowała się ona w momencie, gdy jej ilość w ściekach była większa. Skuteczność usuwania ibuprofenu w reaktorze z wyższym wiekiem osadu wynosiła aż 88-100%, przy czym nieznacznie lepsze wyniki uzyskano w okresie letnim. Dla ketoprofenu wykazano, że stopień eliminacji w temperaturze 20°C i wieku osadu 20 d wynosił 100%, a w temperaturze 10°C wynosił 92%. W reaktorze z niższym wiekiem osadu, tj. 10 d, wyniki również były zadowalające. Badania wykazały ponadto, że diklofenak był jednym z najtrudniej usuwanych farmaceutyków, ponieważ efektywność eliminacji tego związku wynosiła 54% (warunki letnie, wiek osadu 20 d), natomiast w warunkach zimowych była wyższa. Najlepsze wyniki osiągnięto w reaktorze, w którym wiek osadu wynosił 10 d i efektywność usuwania wynosiła ponad 67% (okres letni), a w okresie zimowym nawet 75%. Dla badanych sulfonamidów tylko sulfametoksazol wykryto w każdej analizowanej próbce ścieków. Nie wykryto natomiast sulfametacinu. Dla sulfametoksazolu największy stopień usuwania wynosił 91% w niższej temperaturze i przy niższym wieku osadu. W okresie letnim niezależnie od wieku osadu maksymalna redukcja sulfametoksazolu nie przekroczyła 80% (Wontorska i Wąsowski, 2018).

Bioreaktory membranowe (MBR) cieszą się w ostatnich latach olbrzymią popularnością. Technologia ta jest uważana obecnie za najbardziej nowoczesną i efektywną w usuwaniu szerokiej gamy zanieczyszczeń dopływających do oczyszczalni ścieków. W związku z tym prowadzi się także badania nad oceną skuteczności metod membranowych w degradacji farmaceutyków w wodzie i ściekach. W metodzie MBR obserwuje się dłuższy czas kontaktu, wyższy wiek osadu, zwiększenie stężenia biomasy, zdolność do absorbowania się mikrozanieczyszczeń na kłaczkach osadu czynnego o dużych rozmiarach oraz przyspieszenie degradacji biologicznej farmaceutyków i efektywności ich usuwania.

W licznych badaniach dotyczących skuteczności usuwania różnych farmaceutyków metodą MBR uzyskano bardzo zróżnicowane wyniki. Niektóre badania wykazały wysoką eliminację, podczas gdy niektórzy badacze uzyskali odmienne wyniki (Tiwari i in., 2020). Przykładowo, dla estrogeny, ketoprofenu i ibuprofenu uzyskano wysoką skuteczność usuwania, jednak dla innych leków, takich jak: wenlafaksyna, sulfametoksazol i roksytromycyna, wykazano niską lub znikomą ich eliminację.

Inne badania wykazały, że zastosowanie reaktora MBR zwiększyło skuteczność usuwania farmaceutyków do ponad 90%, a czasami wartości te osiągały 100%. Ma to szczególne znaczenie w przypadku takich związków, jak: diklofenak i kwas klofibrowy, które, jak wskazują liczne badania, są jednymi z najtrudniej usuwanych farmaceutyków ze ścieków w układach oczyszczania. Zastosowanie reaktora MBR pozwoliło na wysoki stopień eliminacji innych farmaceutyków, takich jak: ranitydyna, gemfibrozyl, bezafibrat, prawastatyna czy ofloksacyna, gdzie uzyskano ponad 80% skuteczność eliminacji tych związków. Podobnie w przypadku naproksenu i ketoprofenu, efektywność ich usuwania była zadowalająca, czego nie można przypisać metodom konwencjonalnym (Wontorska i Wąsowski, 2018).

Na skuteczność usuwania farmaceutyków ze ścieków w reaktorach MBR ma wpływ przede wszystkim struktura cząsteczki farmaceutyku, tj. hydrofobowość i masa molowa, oraz pH substancji. Farmaceutyki o charakterze kwasowym wykazują większą zdolność do eliminacji ze względu na łatwiejszą adsorpcję na kłaczkach osadu czynnego (Bodzek, 2013; Zuehlke i in., 2006). Pomimo że reaktory MBR umożliwiają efektywne usuwanie wielu substancji farmaceutycznych, nadal pozostaje problem dotyczący eliminacji karbamazepiny, która jest substancją trudno biodegradowalną i usuwalną, przy czym niestety dość często obecna w ściekach (tab. 2.1.6) (Wontorska i Wąsowski, 2018).

W związku z tym, że w procesie oczyszczania ścieków część substancji farmaceutycznych po sorpcji na zawiesinie przechodzi do osadów zarówno wstępnych, jak i wtórnych, podejmowano również badania zmierzające do określenia stopnia destrukcji tych substancji podczas procesu fermentacji beztlenowej osadów ściekowych. W przypadku strumienia ścieków z zakładów farmaceutycznych oczyszczanie beztlenowe jest bardziej preferowane w stosunku do innych procesów biologicznych ze względu na wysokie stężenia ChZT i BZT₅ oraz niską biodegradowalność farmaceutyków. Chelliapan i in. (2006) badali skuteczność oczyszczania ścieków zawierających antybiotyki, stosując technologie beztlenowego oczyszczania ścieków przemysłowych z zastosowaniem reaktora UASB. Po czterech dniach HRT wykazano wysoką skuteczność usuwania ChZT (70-75%) i tyrozyny (95%). Dodatkowo przy zwiększeniu stężenia tyrozyny w ściekach do 400 mg/dm³ praca reaktora nadal była stabilna, co sprzyjało wydajnej degradacji tyrozyny przy wyższych stężeniach (Tiwari i in., 2019).

W literaturze jest mało przykładów usuwania PPCP w warunkach beztlenowych w porównaniu do metody osadu czynnego (Gogoi i in., 2018). Badania dotyczące zmian wybranych farmaceutyków zarówno w procesie fermentacji mezofilowej (37°C, czas fermentacji do 30 dób), jak i termofilowej (55°C, czas fermentacji do 20 dób) wykazały eliminację naproksenu i sulfametoksazolu na poziomie 80%, a ibuprofenu w zakresie 20-45%. W przypadku naproksenu w procesie fermentacji mezofilowej stopień jego degradacji wyniósł 80-85% oraz 80-95% w warunkach fermentacji termofilowej. Również jopromid był lepiej usuwany w warunkach termofilowych (30-80%) niż w mezofilowych (10-40%). Najlepsze wyniki osiągnięto dla sulfametoksazolu, skuteczność usuwania była niezależna od czasu fermentacji i wynosiła 85-95%. Jednak ze względu na małą dokładność danych pomiarowych dla karbamazepiny, diazepamu czy diklofenaku wyniki pomiarów nie są

całkowicie pewne i można tylko względnie szacować, że stopień usunięcia dla dwóch pierwszych substancji mieścił się w zakresie 0-60%, a ostatniej, tj. diklofenaku, w zakresie 25-75% (Wontorska i Wąsowski, 2018). Z kolei Carballa i in. (2007) podali, że podczas fermentacji beztlenowej osadu ściekowego w warunkach termofilowych i mezofilowych skuteczność usuwania sulfametoksazolu była powyżej 99%, podczas gdy Hai i in. (2011) w warunkach beztlenowych i tlenowych uzyskali obniżenie stężenia tego związku o 65%. Musson i in. (2010) do badań w warunkach beztlenowych jako substrat pierwotny wykorzystali celulozę, co pozwoliło na zwiększenie szybkości usuwania etynyloestradolu, progesteronu i winianu metoprololu. Zastosowanie procesu beztlenowej obróbki wstępnej, a następnie stabilizacji tlenowej może zintensyfikować degradację substancji farmaceutycznych. Połączenie procesu stabilizacji tlenowej i beztlenowej wpłynęło korzystnie na usuwanie 4-nonylofenolu, kofeiny i trimetoprimu, zaobserwowano ponad 70% skuteczność usuwania tych związków (Gogoi i in., 2018).

Wykazano, że zastosowanie procesów łączonych poprawia skuteczność usuwania niektórych PPCP z zanieczyszczonych ścieków. Do badań wykorzystano bioreaktor ze strefami beztlenowa/anoksyliczna/tlenowo-membranowa, w którym badano skuteczność eliminacji ECD oraz wybranych farmaceutyków. W przypadku ECD stężenie obniżyło się o ponad 70%, natomiast dla karbamazepiny, diklofenaku i sulpirydu poniżej 20% (Jiang i in., 2013).

W przypadku procesów fizyczno-chemicznych, takich jak np. koagulacja, wykazano, że koagulacja chemiczna w tym aspekcie oczyszczania ścieków z zanieczyszczeń farmaceutycznych ma niewielkie znaczenie. Cząstki zanieczyszczeń organicznych usuwane podczas koagulacji muszą mieć duże rozmiary, a farmaceutyki powinny charakteryzować się wartością współczynnika $\log K_{ow} > 5$. Według bardzo ograniczonych danych literaturowych, w procesie koagulacji z wykorzystaniem koagulantu $FeCl_3$ usunięto ze ścieków farmaceutyki, takie jak ketoprofen (5-36%) i kwas mefenamowy (21-36%) (Ziylan i Nilsun, 2011).

Wykazano, że proces adsorpcji PPCP na węglu aktywnym przebiega z różną efektywnością. Do sorpcyjnego usuwania PPCP stosuje się granulowany węgiel aktywny (GAC) i sproszkowany węgiel aktywny (PAC). GAC jest szeroko stosowany w uzdatnianiu wody do picia oraz w trzecim stopniu oczyszczania ścieków. Stackelberg i in. (2007) wykazali, że adsorpcja na GAC umożliwiła eliminację PPCP do 53%, podczas gdy dezynfekcja i sedymentacja tylko do 32 i 15%. Hernández-Leal i in. (2011) uzyskali wydajność usuwania tonalidu i nonylofenolu powyżej 50%, a galaksolidu poniżej 90%. Stwierdzono, że czas kontaktu znacząco wpływa na efektywność adsorpcji węgla. Krótkie czasy kontaktu skutkowały niską efektywnością usuwania PPCP. Odpowiednio długie czasy kontaktu zwiększały liczbę dostępnych centrów aktywnych (Bolong i in., 2009; Meinel i in., 2015). Duży wpływ na skuteczność adsorpcji ma wartość współczynnika $\log K_{ow}$ związku, pH oraz temperatura. Przy wyższych wartościach współczynnika $\log K_{ow}$, niższym pH i temperaturze na ogół stopień usunięcia substancji farmaceutycznych ze ścieków był większy (Yang i in., 2017).

Grover i in. (2011) wykazali, że różne farmaceutyki, np. propranolol, mebeweryna, karbamazepina, indometacyna oraz diklofenak, w różnym stopniu były podatne na wiązanie z adsorbentem. Najwyższe stopnie eliminacji Autorzy uzyskali dla indometacyny i diklofenaku (po 98%). Stężenie obu farmaceutyków po sorpcji na GAC było poniżej granicy wykrywalności. Na drugim miejscu pod względem skuteczności usuwania była mebeweryna (84%), natomiast karbamazepina i propranolol charakteryzowały się małą podatnością na sorpcję, ponieważ po tym procesie ich stężenia zmniejszyły się odpowiednio o 23 i 17%.

Kolejnymi metodami eliminacji PPCP ze ścieków są mikrofiltracja (MF) i ultrafiltracja (UF), jednak ich skuteczność jest stosunkowo słaba z powodu rozmiarów porów membran, które są znacznie większe od rozmiarów cząsteczek PPCP. Nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO), stosowane do oczyszczania wód naturalnych i ścieków wykorzystywanych do produkcji wody przeznaczonej do spożycia, mogą obok innych zanieczyszczeń usuwać pozostałości po farmaceutykach (Dudziak i Bodzek, 2009a; 2009b). Badania laboratoryjne wykazały, że procesy te charakteryzują się wysoką skutecznością w usuwaniu testowanych farmaceutyków (w zakresie powyżej 90%) i mogą być stosowane jako procesy samodzielne lub w kombinacji, np. NF + RO (Bodzek, 2013). Proces NF wykorzystano do oceny możliwości usuwania diklofenaku, naproksenu i karbamazepiny z wody uzdatnionej (Röhrlich i in., 2009). Badania wykazały, że około 60% diklofenaku i naproksenu było zatrzymywane na membranach, natomiast karbamazepina była usuwana w niewielkim stopniu. Jednak efektywność eliminacji tych farmaceutyków nie była wystarczająca, aby uzasadnić stosowanie NF jako dodatkowego etapu oczyszczania wody w STP, chociaż dla bardziej polarnych farmaceutyków proces NF wykazywał większą skuteczność usuwania od UF. Yangali-Quintanilla i in. (2011) porównali efektywność NF i RO w usuwaniu PPCP. Badania wykazały, że w przypadku NF eliminacja zanieczyszczeń obojętnych była na poziomie 82 i 97% dla zanieczyszczeń jonowych, podczas gdy w procesie RO wynosiła od 85 do 99%. Real i in. (2012) porównali efektywność procesów łączonych w eliminacji PPCP z wybranych źródeł wody. Połączenie ozonowania z NF poprawiło w znacznym stopniu efektywność usuwania PPCP. Istotny wpływ miały dawka ozonu i sekwencje procesów oczyszczania. Na przykład wykorzystanie w pierwszej kolejności NF, po której stosowano ozonowanie, umożliwiło eliminację zanieczyszczeń z wód naturalnych > 97%, przy dawce ozonu 2,25 mg/dm³ oraz > 90% ze ścieków wtórnych, przy dawce ozonu 3,75 mg/dm³. Natomiast wysoką skuteczność usuwania PPCP z wód naturalnych osiągnięto, stosując najpierw ozonowanie dawką początkową 2,25 mg/dm³, a następnie NF (Watkinson i in., 2007). Pomimo że procesy NF i RO wykazują skuteczność usuwania PPCP, jednak w przypadku podwyższonych stężeń tych zanieczyszczeń okazują się mniej skuteczne (Yang i in., 2017).

Do technik usuwania pozostałości farmaceutycznych w procesie produkcji wody przeznaczonej do spożycia należą: filtracja powolna na filtrach piaskowych, adsorpcja na granulowanym węglu aktywnym, techniki membranowe, a w szczególności nanofiltracja i odwrócona osmoza, ozonowanie oraz techniki oparte na procesie zaawansowanego utleniania (AOPs) oraz utleniania elektrochemicznego (Wydro i in., 2016). Westerhoff i in. (2005) porównali kilka konwencjonalnych metod

oczyszczania stosowanych w uzdatnianiu wody z ozonowaniem w celu usunięcia wybranych EDC i PPCP. Zastosowanie takich koagulantów, jak siarczan glinu i chlorek żelaza(III), umożliwiło eliminację tych związków na poziomie 25%, natomiast adsorpcja na AC dała o wiele lepsze rezultaty i eliminacja badanych PPCP wynosiła 98% i nie zależała od stężenia zanieczyszczeń. Należy jednak wziąć pod uwagę, że koagulacja ma zwykle na celu usunięcie zawieszonych cząstek stałych. Zatem podczas koagulacji można usunąć tylko te EDC i PPCP, które są zdolne do adsorpcji na utworzonych kłaczkach, co może tłumaczyć niską skuteczność tej metody. Podczas adsorpcji na AC usuwane są związki rozpuszczone w wodzie (Gomes i in., 2017).

Na podstawie przeglądu literatury Ahmed i in. (2017) doszli do wniosku, że ozonowanie jest bardzo wydajne w degradacji związków zaburzających funkcjonowanie układu hormonalnego i pestycydów, co było związane z ich wysokim współczynnikiem $\log K_{ow}$ i podatnością na reakcję z ozonem. Pomimo że ozonowanie jest skuteczne w eliminacji wielu farmaceutyków, to takie związki, jak: perindopril, fenytoina, sertralina i ketoprofen, ulegają utlenianiu w mniejszym stopniu. Ozon ma tendencję do reagowania z hydrofobowymi frakcjami związków organicznych, takimi jak kwas hydrofobowy i związki obojętne. Po procesie ozonowania aromatyczny charakter związków maleje, podczas gdy zwiększa się udział związków alifatycznych i ketonowych, szczególnie gdy stosowane są niskie dawki ozonu. Huber i in. (2003) wykazali, że podczas ozonowania uzyskano całkowity rozkład farmaceutyków, takich jak: bezafibrat, karbamazepina, diazepam, diklofenak, 17 α -etynyloestradiol, ibuprofen, jopromid, sulfametoksazol, roksytromycyna. Zaobserwowano korelację pomiędzy stałą szybkości rozkładu związku a efektywnością rozkładu. Farmaceutyki, których stałe szybkości były powyżej $1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, uległy całkowitemu rozkładowi. W związku z tym, znając wartości stałych szybkości wyznaczonych w procesie utleniania przy użyciu ultraczystej wody, można przewidzieć zachowanie farmaceutyków podczas degradacji w innym środowisku wodnym, jak np. wody naturalne wykorzystywane jako źródło wody przeznaczonej do spożycia. Jednak niektórzy Autorzy (Lee i von Gunten, 2010; Ternes i in., 2002) odnoszą się krytycznie do wniosków Huber i in. (2003), ponieważ w warunkach naturalnych w wodzie obecne są inne związki, które mogą konkurować z utleniaczami, zmniejszając szybkości rozkładu związków farmaceutycznych.

Almonani i in. (2016) analizowali wpływ dawki ozonu i pH na wydajność degradacji czterech grup farmaceutyków (antybiotyki, estrogeny, kwaśne i neutralne farmaceutyki). Autorzy wykazali, że wydajność utleniania antybiotyków, estrogenów i neutralnych farmaceutyków wzrastała wraz ze zwiększaniem dawki ozonu i pH. Optymalne dawki wejściowe ozonu odpowiadały: 188,1, 222,3 i 222,4 mg/h, co zapewniło najwyższą wydajność utleniania badanych farmaceutyków odpowiednio w ściekach syntetycznych, wodach powierzchniowych i ściekach oczyszczonych. Średnia dawka ozonu dla antybiotyków wynosiła 2,05, dla estrogenu 1,11 i 1,30 mgO₃/mgDOC (zdegradowane związki organiczne) dla neutralnych farmaceutyków. Dobrą skuteczność procesu ozonowania uzyskano przy zastosowaniu wysokiej dawki ozonu, tj. 10-15 gO₃/m³, gdzie ze ścieków biologicznie oczyszczonych wyeliminowano prawie całkowicie farmaceutyki, tylko dla driadiatu uzyskano

niezadowalające efekty, ponieważ redukcja tego związku była na poziomie 14%. W przeglądzie literaturowym przeprowadzonym przez Yargeau i Leclair (2008), dotyczącym identyfikacji antybiotyków i innych farmaceutyków w ściekach i wodach powierzchniowych, również zwrócono uwagę na duży potencjał ozonowania i zaawansowanych procesów utleniania do degradacji różnych farmaceutyków występujących w ekosystemach wodnych. Na efektywność degradacji antybiotyków duży wpływ mają warunki, np. pH, temperatura, użycie H_2O_2 , dozowanie O_3 , konfiguracja reaktora i charakterystyka ścieków. Zastosowanie katalizatorów może być interesującym podejściem do wzmocnienia działania ozonu na zanieczyszczenia (Kasprzyk-Hordern i in., 2003) poprzez polepszenie mineralizacji. Szczególnie interesujące jest heterogeniczne ozonowanie katalityczne, które może przebiegać trzema drogami (Nawrocki i Kasprzyk-Hordern, 2010):

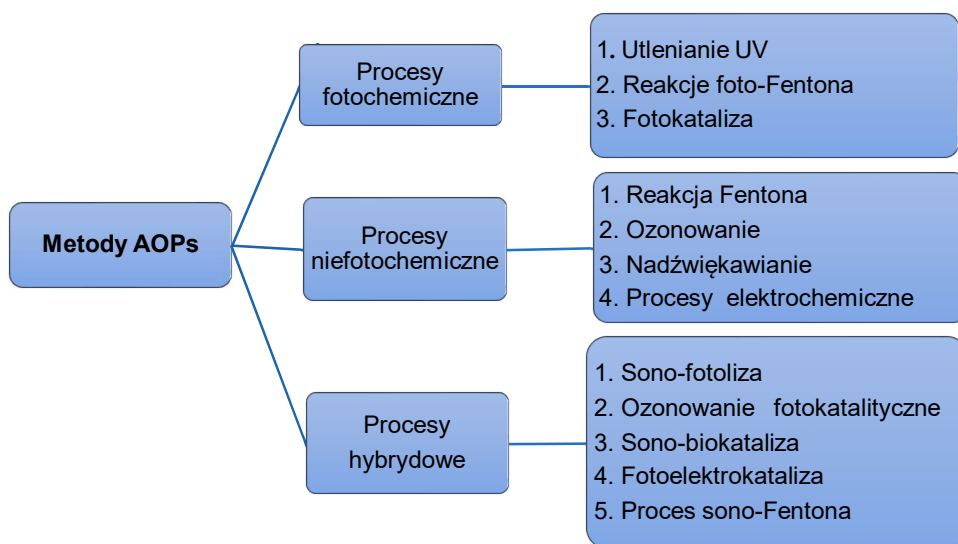
- adsorpcja ozonu na powierzchni katalizatora prowadząca do powstania rodników hydroksylowych, które powodują rozkład związków organicznych w płynnej masie;
- adsorpcja związków organicznych na katalizatorze, a następnie utlenianie przez rozpuszczony ozon cząsteczkowy;
- adsorpcja zarówno ozonu, jak i zanieczyszczeń organicznych, a następnie reakcja na powierzchni katalizatora.

Wśród materiałów przetestowanych pod kątem katalitycznego ozonowania w celu efektywnej degradacji zanieczyszczeń szeroko stosowany jest AC. Stwierdzono również, że węgiel aktywny z domieszką tlenku ceru zwiększa jego aktywność katalityczną ozonowania sulfametoksazolu (Gonçalves i in., 2013a), erytromycyny (Gonçalves i in., 2014) oraz bezafibratu (Gonçalves i in., 2015). Obecność adsorbentów/katalizatorów Fe_2O_3/CeO_2 osadzonych na węglu aktywnym pozwoliła osiągnąć 80% efektywność usuwania z roztworu sulfametoksazolu (Akhtar i in., 2011). Inne rozwiązanie zastosowali Restivo i in. (2012), którzy przetestowali nanowłókna węglowe (CNF) i wielowarstwowe nanorurki węglowe (MWCNT) do katalitycznego ozonowania herbicydu metolachloru. Chociaż zarówno ozonowanie, jak i ozonowanie katalityczne było skuteczne w usuwaniu zanieczyszczeń (> 73%), to mineralizacja uległa znacznej poprawie po zastosowaniu katalizatora (Gomes i in., 2017). Podczas ozonowania katalitycznego bezafibratu MWCNT wykazał również aktywność katalityczną od węgla aktywnego (Gonçalves i in., 2013b). Restivo i in. (2013) potwierdzili, że nanowłókna węglowe wsparte na monolitach znacznie poprawiają mineralizację mieszanin atrazyny, bezafibratu, erytromycyny, metolachloru i nonylofenolu, nawet jeśli nie stwierdzono istotnych różnic w degradacji związków macierzystych podczas ozonowania jako procesu jednostkowego. Nanowłókna węglowe domieszkowane azotem (N-CNF) podczas ozonowania promują tworzenie rodników intensyfikujących degradację atrazyny, metolachloru i nonylofenolu (Restivo i in., 2016). Moussavi i in. (2015) porównali wpływ chemicznie aktywnego węgla z NH_4Cl (NAC) i standardowego węgla aktywnego (SAC) na degradację amoksycyliny podczas ozonowania. Z kolei zastosowanie Cu, Mn lub Mn-Cu osadzonych na katalizatorze Al_2O_3 zwiększało mineralizację benzotriazolu (Roshani i in., 2014). Najwyższa uzyskana mineralizacja związków wyniosła 90%

po 15 min procesu z zastosowaniem $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Dla porównania, po ozonowaniu mineralizacja wynosiła 46%. Należy jednak zwrócić uwagę, że na aktywność katalityczną ma wpływ rodzaj zastosowanego buforu. Obniżenie aktywności katalitycznej po zastosowaniu buforu fosforanowego podczas testowania katalizatora Mn-Ce-O potwierdzają badania Martins i in. (2015), co może stanowić poważną wadę ozonowania katalitycznego w przypadku rzeczywistych ścieków wtórnych. Ważnym katalizatorem w ozonowaniu katalitycznym jest również cer ze względu na jego zdolność do przyjmowania lub oddawania elektronów (Martins i Quinta-Ferreira, 2009). Xu i in. (2016) przetestowali zastosowanie czerwonego szlamu domieszkowanego cerem jako taniego katalizatora do degradacji bezafibratu.

Metody AOPs

Według doniesień literaturowych, procesy zaawansowanego (pogłębionego) utleniania (*Advanced Oxidation Processes* – AOPs) są powszechnie stosowane w celu usuwania PPCP ze ścieków i wody przeznaczonej do spożycia (Godoy i Sánchez, 2020). Przykładowe metody AOPs, np.: procesy fotochemiczne, procesy niefotochemiczne oraz hybrydowe, które są wykorzystywane do oczyszczania ścieków zawierających PPCP, przedstawiono na rysunku 2.1.7.



Rys. 2.1.7. Metody AOPs stosowane w oczyszczalniach ścieków odbierających ścieki z przemysłu farmaceutycznego (Godoy i Sánchez, 2020)

Do utleniania wielu farmaceutyków szerokie zastosowanie znalazły procesy fotokatalizy homogenicznej i heterogenicznej ze względu na wysoką skuteczność generowania rodników hydroksylowych w środowisku kwaśnym. Rodniki te powstają podczas rozkładu H_2O_2 w obecności Fe^{2+} i aktywacji półprzewodnika przez

napromieniowanie światłem (Serpone i in., 2017). Inne procesy, które zostały zastosowane, to także fotoliza pod wpływem promieniowania UV (Dudziak, 2015) lub słonecznego, a także procesy łączone: działanie nadtlenu wodoru, ozonu i promieniowania UV. Wydajność usuwania farmaceutyków z wykorzystaniem metod AOPs zależy głównie od składu matrycy wodnej, dawki odczynnika, pH oraz struktury molekularnej związku i jego stężenia. Podczas stosowania AOPs rzadko dochodzi do całkowitej mineralizacji substancji, co wskazuje na tworzenie się trwałego produktu utleniania, który może wykazywać działanie toksyczne. W związku z tym do kontroli powstających produktów wzdłuż szlaku procesu zalecane są testy toksykologiczne. Wykorzystanie metod AOPs do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych jest coraz bardziej popularne. Zastosowanie procesu dezynfekcji w połączeniu z metodą UV na ostatnim etapie oczyszczania ścieków, przy zachowaniu odpowiednich warunków mikrobiologicznych i chemicznych, pozwoliłoby na ponowne wykorzystanie wody np. do celów rolniczych podczas nawadniania terenów zielonych lub rolniczych. Wiele krajów na całym świecie podało przykłady, jak prawidłowa dezynfekcja zużytej wody może zapewnić nowe i ulepszone metody generowania oczyszczonej wody.

W badaniach w procesie uzdatniania wody do usuwania antybiotyków wykorzystywano ozonowanie wspomagane promieniowaniem ultradźwiękowym o średniej i wysokiej częstotliwości (Godoy i Sánchez, 2020). Kidak i Dogan (2018) badali wpływ promieniowania ultradźwiękowego na zmiany amoksycyliny. Proces prowadzono w reaktorze przy częstotliwościach 575, 861 i 1141 kHz i mocy 75 W. Największą efektywność usuwania amoksycyliny, równą 99%, uzyskano przy częstotliwości ultradźwiękowej 575 kHz i pH = 10, ale mineralizacja wyniosła około 10%. Wykazano również, że zastosowanie ultradźwięków o wysokiej częstotliwości wpływa na degradację antybiotyku oksacyliny występującego w ściekach farmaceutycznych. Badania prowadzono w obecności mannitolu lub węgla wapnia. Garcia-Araya i in. (2010) porównali wydajności ozonowania wody zanieczyszczonej diklofenakiem. Autorzy przeprowadzili badania przy pH równym 5, 7 i 9 w różnych fotolitycznych układach utleniających z TiO_2 (np. UVA/ TiO_2/O_2 , UV/ TiO_2/O_3 i UVA/ TiO_2). Wykazali oni, że ozonowanie powoduje szybką i praktycznie całkowitą eliminację diklofenaku, podczas gdy szybkość usuwania całkowitego węgla organicznego (OWO) była wolniejsza, osiągając max. 50% redukcji OWO. Po procesach fotokatalitycznych również uzyskano całkowitą redukcję diklofenaku z roztworu wodnego i obniżenie zawartości OWO prawie o 80%. We wszystkich przypadkach rodniki OH^\bullet były odpowiedzialne za rozkład diklofenaku i pokrewnych produktów ubocznych.

Oyama i in. (2014) zbadali degradację i mineralizację hydrofilowego diklofenaku i kwasu klofibrynowego w środowisku wodnym pod wpływem promieniowania UV i nasłonecznienia zewnętrznego. W eksperymencie zastosowano trzy różne układy:

1. UV/ TiO_2/O_3
2. UV/ TiO_2/O_2
3. UV/ O_3

Po 120 min naświetlania kolejność fotodegradacji /mineralizacji dla diklofenaku wynosiła: UV/TiO₂/O₃ (100%/92%) > UV/O₃ (97%/47%) > UV/TiO₂/O₂ (43%/35%), podczas gdy po 30 minutach naświetlania kwasem klofibrynowym kolejność była: UV/TiO₂/O₃ (99%/92%) > UV/O₃ (94%/33%) > UV/TiO₂/O₂ (68%/41%).

Li i in. (2012a) przeprowadzili badania wpływu procesu fotokatalitycznego w obecności TiO₂ na jednoczesną degradację ofloksacyny, norfloksacyny, cyprofloksacyny i enrofloksacyny w roztworze wodnym. Autorzy po 90 min naświetlania promieniowaniem UV i przy pH = 6 uzyskali całkowitą eliminację antybiotyków w układzie reakcyjnym złożonym z 0,5 g/dm³ TiO₂ i 82,5 mg/dm³ H₂O₂.

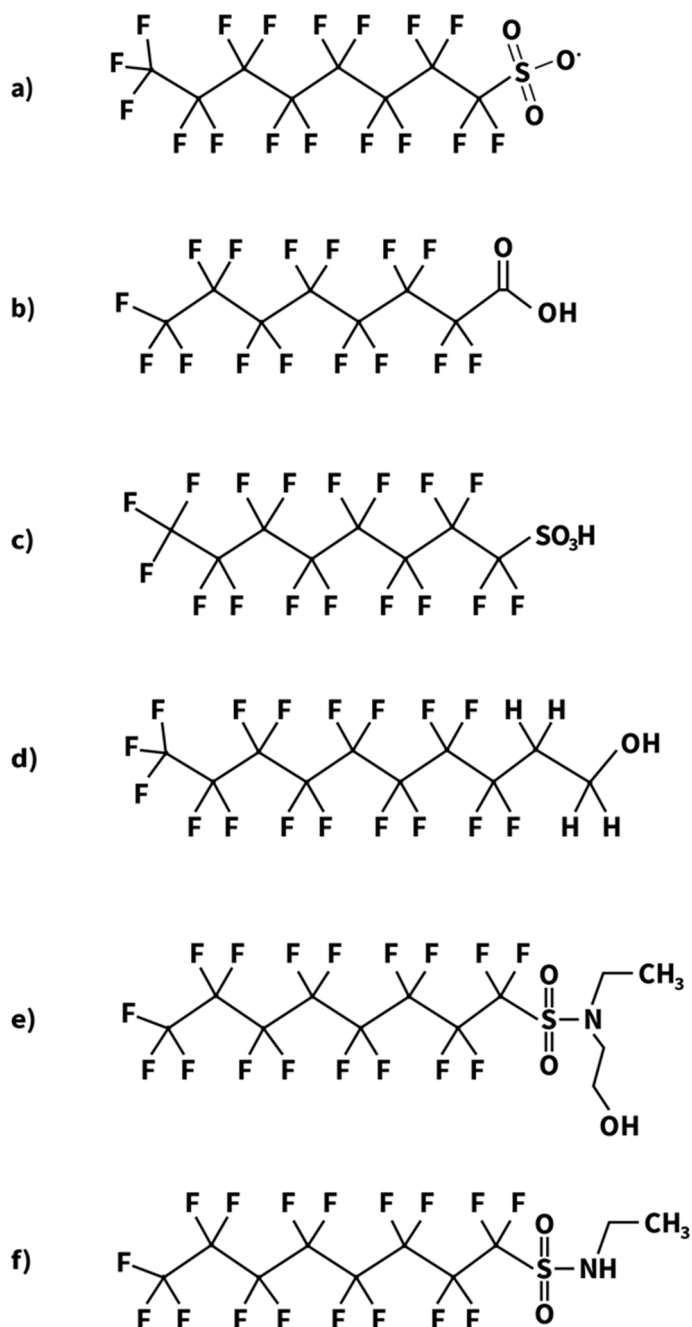
Gmurek i in. (2017) opisali fotochemiczny rozkład: substancji EDC, naturalnych hormonów i steroidów, alkilofenoli, bisfenolu A, WWA, konserwantów, pestycydów i ftalanów. Do destrukcji tych związków zastosowano bezpośrednią fotolizę, metody łączone AOPs i fotooksydację. Autorzy zauważyli, że chociaż AOPs były skuteczne w usuwaniu EDC z roztworów wodnych, to koszty metod AOPs były o wiele za wysokie. Ciekawą więc opcją wśród procesów fotochemicznych jest immobilizacja fotokatalizatora lub fotosensybilizatora i przeprowadzenie tych procesów w obecności światła widzialnego.

Wybierając zaawansowane technologie do usuwania PPCP, należy wziąć pod uwagę wydajność i koszt wykorzystywanych procesów jednostkowych. W związku z tym nadal konieczne są badania w kierunku oceny wydajności usuwania PPCP w procesach biologicznych w oczyszczalniach ścieków i w stacjach uzdatniania wody.

2.2. Perfluorowane związki alifatyczne

Perfluorowane związki alifatyczne (PFC) są pochodnymi węglowodorów, w których wszystkie atomy wodoru są zastąpione atomami fluoru. Do tej grupy związków należą sulfoniany (np. sulfonian perfluorooktanu – PFOS), sulfonamidy (np. sulfonamid perfluorooktanu – PFOSA), jak też kwasy karboksylowe (np. perfluoroalkilokarboksylowe – PFCA, perfluoroalkilosulfonowe – PFSA czy perfluorooktanowe – PFOA) oraz ich estry, sole i fluorki. Struktury chemiczne niektórych ważnych PFC przedstawiono na rysunku 2.2.1.

Specyficzna budowa PFC, w których występuje bardzo silne wiązanie kowalencyjne węgiel-fluor, powoduje, że substancje te są niezwykle trwałe, odporne na biodegradację, nie ulegają metabolizmowi w organizmach, w związku z tym mają zdolność do kumulacji w łańcuchach pokarmowych. PFC charakteryzuje wysoki potencjał transportu dalekiego zasięgu, to z kolei tłumaczy ich globalną dystrybucję. Obecność PFC w środowisku przyrodniczym oraz w organizmach zwierząt i ludzi w różnych miejscach na świecie wykryto około 2000 roku. Niektóre PFC zidentyfikowano w wodach powierzchniowych rzek, jezior, w morzach, oceanach, a także w organizmach ryb, ptaków i ssaków związanych z wodnym łańcuchem zależności troficznych odporności (Wolny i Krupa, 2012). W przeciwieństwie do innych trwałych zanieczyszczeń organicznych, które mają tendencję do gromadzenia się w tkankach tłuszczowych, PFC zidentyfikowano we krwi (gdzie wiążą się z białkami surowicy) i narządach, takich jak wątroba, nerki, a także w tkance mięśniowej.



a) sulfonamid perfluorooktanu (PFOSA), b) kwas perfluorooktanowy (PFOA), c) kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS), d) 1-hydroksycetano-2-perfluorooktanol (8:2 FTOH), e) N-etylo perfluorooktan sulfonamidoktanol (NEtFOSE), f) N-etylofluorooktanosulfonamid (NETFOSA)

Rys. 2.2.1. Wzory strukturalne niektórych typowych związków perfluorowanych
(Fromme i in., 2009; Trojanowicz i in., 2018)

W związku z narastającym problemem podwyższonego stężenia PFC w środowisku, ich specyficznych właściwości, a także brakiem lub niską skutecznością usuwania tych związków w procesach oczyszczania ścieków czy uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia wiele państw zaczęło wprowadzać akty prawne dotyczące regulacji PFC w środowisku. W 2006 roku Komitet Naukowy w sprawie Zagrożeń dla Zdrowia i Środowiska sklasyfikował PFC jako trwałe, wykazujące zdolność do bioakumulacji i toksyczne zanieczyszczenia dla globalnego środowiska, a w 2009 roku PFOS i jego sole zostały włączone do załącznika B do Konwencji Sztokholmskiej. W aktualnej Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 16 grudnia 2020 roku rozszerzono zakres badań wody ujmowanej do zaopatrzenia w wodę poprzez dodanie do parametrów obowiązkowych między innymi związków z grupy PFSA (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184, 2020).

Dyrektywa ma zastosowanie od 12 stycznia 2021 roku i musi zostać włączona do porządku prawnego państw członkowskich do 12 stycznia 2023 roku (niektóre aspekty do 12 stycznia 2026 roku). Wskazuje to, że wkrótce prawo polskie będzie zobligowane do dostosowania się do zaproponowanych przez UE wymogów badań parametrów chemicznych wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi między innymi o związki należące do PFAS, co generuje kolejne wyzwania dla państw UE.

2.2.1. Charakterystyka PFC

W cząsteczce perfluorowanego węglowodoru alifatycznego w miejsce atomów wodoru łańcucha węglowego we wszystkich pozycjach przyłączony jest fluor. Ponadto, perfluorowane związki organiczne mogą mieć łańcuch węglowy zarówno prosty, jak i rozgałęziony, co skutkuje możliwością występowania izomerów, które z kolei mogą znacznie różnić się niektórymi właściwościami. Wiązanie C-F jest bardzo silne, co spowodowane jest wysoką elektroujemnością fluoru. Podstawienie atomów wodoru w łańcuchu alifatycznym około 20 razy cięższymi atomami fluoru wpływa na właściwości związków perfluorowanych, takie jak np. znacznie większa sztywność łańcucha związków fluorowanych czy energia wiązania C-F rosnąca ze wzrostem liczby podstawników fluorowych. Związki perfluorowane nazywane są przez niektórych badaczy perfluorowanymi kwasami tłuszczowymi (PFFA) – syntetycznymi analogami kwasów tłuszczowych, są nimi przede wszystkim perfluorowane kwasy karboksylowe (PFCA).

PFC były produkowane od lat pięćdziesiątych XX wieku i są szeroko stosowane. Wynika to z ich wyjątkowych właściwości fizyczno-chemicznych:

- odporności chemicznej,
- stabilności termicznej (tj. $C_2H_5 - H = 101$ kcal/mol w porównaniu z $C_2F_5 - F = 127$ kcal/mol, $CF_3 - CF_3 = 99$ kcal/mol w porównaniu z $CH_3 - CH_3 = 89$ kcal/mol),
- odporności na utlenianie (tj. $F + e^- \rightarrow F^-$, $E_0 = 3,6$ V) (Arvaniti i Stasinakis, 2015; Vecitis i in., 2009),
- niskiej swobodnej energii powierzchniowej,
- właściwości powierzchniowo czynnych.

Wykazano, że prężność par PFC zmniejsza się wraz ze wzrostem długości łańcucha i w temperaturze 25°C dla perfluorooktanianu (PFO) wynosi 4,2 Pa. Rozpuszczalność PFO w wodzie w temperaturze 22°C wynosi 4,1 g/dm³, w temperaturze 25°C jest równa 9,5 g/dm³, dla PFOA rozpuszczalność wynosi 3400 mg/dm³, natomiast dla PFOS jest niższa – na poziomie 570 mg/dm³ (Prevedouros i in., 2006; Rostkowski i in., 2008).

Perfluorowane związki alifatyczne cechuje brak powinowactwa do tłuszczów, a ponadto wykazują jednocześnie charakter hydrofilowy i hydrofobowy. Ze względu na trwałość wiązania C–F związki te są odporne na różne rodzaje degradacji, w tym na reakcje z kwasami i zasadami, utlenianie oraz redukcję. Niektóre PFC ulegają przemianom chemicznym, podczas których reakcje zachodzą głównie w hydrofilowych częściach cząsteczki.

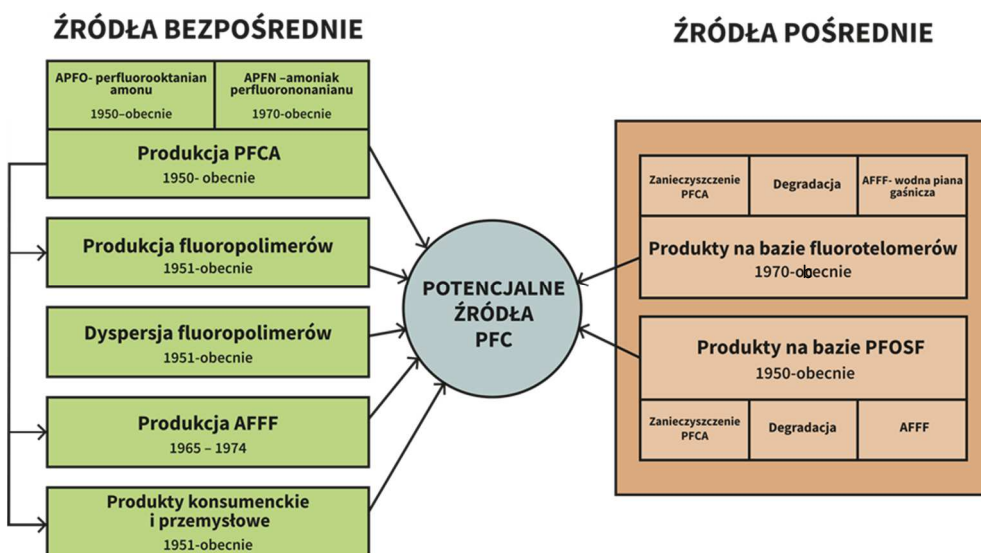
W tej grupie związków najczęściej badanymi są perfluorowane sulfoniany i perfluorowane karboksylany. PFOS o dłuższych łańcuchach mają znacznie większy okres półtrwania w porównaniu z PFOA i homologami o krótszych łańcuchach (Arvaniti i Stasinakis, 2015; EFSA, 2008). Przykładowo okres półtrwania PFOA wynosi 3,8 lat, a PFOS 5,4 lat (Olsen i in., 2007). Biorąc pod uwagę ich toksyczność dla ludzi, badania powiązały wpływ PFC z niekorzystnymi skutkami wpływającymi na wzrost, wagę urodzeniową, zaburzenia płodności, zjawiska wczesnej menopauzy u kobiet, karcynogenezy i niewydolności tarczycy (Rahman i in., 2014). W ostatnich latach dla kilku PFC opublikowano wartości medialnego stężenia powodującego wystąpienie 50% reakcji testowej (*Effective Concentration* – EC₅₀) w stosunku do organizmów wodnych, takich jak: małże morskie (Liu i in., 2014), wioślarek (*Cladocerans*) (Ding i in., 2012), mikroalg oraz konsumentów pierwotnych i wtórnych (Mhadhbi i in., 2012). Opublikowane wartości EC₅₀ PFOS i PFOA wahają się od kilku µg/dm³ do kilku mg/dm³. Wśród nich kwas perfluorooktanosulfonowy i kwas perfluorooktanowy budzą największe obawy ze względu na ich kumulację w matrycach środowiskowych oraz w organizmach ludzi (Arvaniti i Stasinakis, 2015; Fromme i in., 2009).

2.2.2. Źródła, zastosowanie i synteza

Produkty oparte na fluorku perfluorooktylosulfonianu (PFOSF). wytwarzono głównie w Stanach Zjednoczonych, Belgii, Niemczech, Japonii i we Włoszech. Produkcję PFC rozpoczęto w latach sześćdziesiątych XX wieku, która systematycznie wzrastała aż do 2002 roku, kiedy producenci wycofali wytwarzanie tego związku. Na podstawie danych dotyczących światowej produkcji materiałów opartych na PFOS i okresu ich użytkowania od 1960 do 2002 roku globalną emisję perfluorokarboksylanów (PFCA) z PFOS szacuje się od 20 do 130 Mg (Falandysz i in., 2006; Prevedouros i in., 2006).

Istnieją zarówno bezpośrednie, jak i pośrednie źródła emisji PFC do środowiska (rys. 2.2.2). Źródła bezpośrednie wynikają z produkcji i stosowania PFC, podczas gdy źródła pośrednie to takie, w których związki powstają w reakcjach chemicznych jako zanieczyszczenia reakcyjne lub w których substancje mogą rozpaść się do

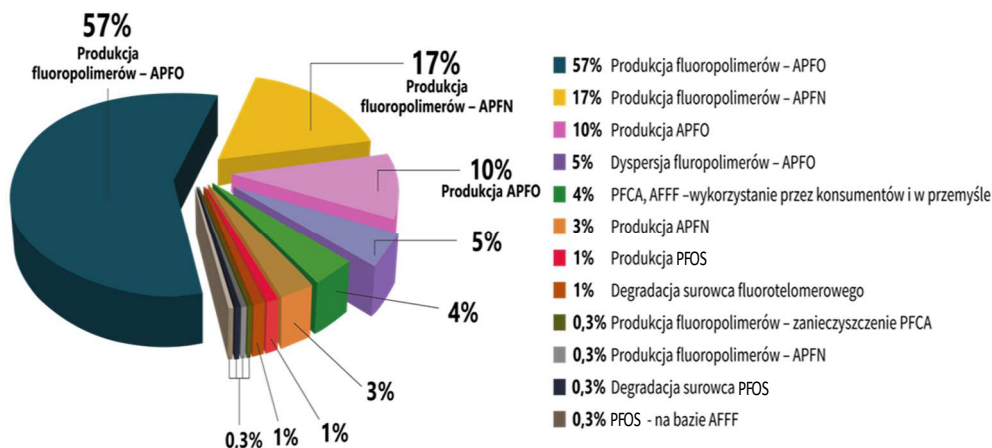
PFC. Historyczny okres użytkowania lub produkcji i oszacowanie globalnych emisji PFC z przemysłu przedstawiono na rysunku 2.2.3 (Prevedouros i in., 2006). Zakresy historycznej szacunkowej emisji PFC opracowano na podstawie dostępnych danych uwzględniających niepewność produkcji i zmiany emisji w czasie (Prevedouros i in., 2006). Jako źródła PFOA podaje się wiele różnych procesów w środowisku naturalnym (Trojanowicz i in., 2018). Obejmują one bezpośrednią produkcję (głównie wytwarzanie perfluorooktanianu amonu – APFO) przez fluorowanie elektrochemiczne, które jest stosowane od lat 50. do produkcji fluoropolimerów. Jak przedstawiono na rysunku 2.2.3, głównym źródłem szacunkowych całkowitych globalnych emisji PFC, oprócz produkcji fluoropolimerów z APFO, jest również stosowanie pian przeciwpożarowych oraz produktów konsumenckich i przemysłowych. Pośrednie źródła PFC mają znacznie mniejszy udział w całkowitej ich emisji do środowiska (około 5% według Tomy i in. (2004)).



APFO – perfluorooktanian amonu; APFN – perfluorononanian amonu; AFFF – wodna piana gaśnicza; PFOSF – fluorek perfluorooktylosulfonylu

Rys. 2.2.2. Potencjalne źródła PFC (Prevedouros i in., 2006)

PFC znalazły zastosowanie komercyjne i przemysłowe, najczęściej jako: wysokospawne piany gaśnicze, hydrożele aplikowane na otwarte rany, kremy ochronne, środki poślizgowe w metalurgii, impregnaty do obuwia i tkanin (np. odzież nieprzemakalna), w produktach teflonowych (np. w patelniach i garnkach). Związki perfluorowane są również powszechnie stosowane jako składniki opakowań do żywności odpornych na tłuszcz, w szerokiej gamie produktów do czyszczenia i produktach higieny osobistej, w tym w szamponach, niciach i innych środkach dentystycznych, a także w pastach do podłóg, woskach.



Rys. 2.2.3. Globalna emisja PFC (Prevedouros i in., 2006)

PFOS i jego prekursorzy oraz związki pokrewne mają wiele zastosowań, od olejowych i wodnych impregnatów do dywanów, tekstyliów, przedmiotów skórzanych, papieru, materiałów do pakowania żywności, a także wykorzystywane są w urządzeniach fotograficznych oraz w różnych środkach czyszczących, kosmetykach i pianach przeciwpożarowych. Sól amonowa PFOA jest stosowana głównie jako niezbędny środek pomocniczy w produkcji niektórych fluoropolimerów, takich jak politetrafluoroetylen (PTFE), w mniejszym stopniu ma zastosowanie przemysłowe jako dodatek antystatyczny oraz w przemyśle elektronicznym.

Oszacowano, że całkowita globalna produkcja/wykorzystanie PFOS (od 1970 do 2002 roku) wyniosła 96 000 Mg. Większość emisji tych związków do środowiska przypada na środowisko wodne (98%), a pozostała część emitowana jest do atmosfery (Falandysz i in., 2006).

Do komercyjnej produkcji PFC stosuje się dwa główne procesy. Pierwszy to elektrochemiczna fluoryzacja (ECF), w której wykorzystuje się energię elektryczną potrzebną do fluoryzacji łańcuchów węglowodorowych bezwodnym fluorowodorem, a produktem jest fluorek perfluorosulfonianu i fluorek perfluorokarbonianu (PFCF). Obok PFOS i PFCF powstają również inne homologi o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla i różnej długości łańcucha węglowego, tj. od 4 do 13 atomów C. Produktami ubocznymi reakcji są również izomery o rozgałęzionych łańcuchach. Powstałe substancje pochodzą z różnych reakcji związków z PFOS, głównie pochodnych perfluorooktanosulfonamidów (Fromme i in., 2009).

Drugim ważnym procesem komercyjnej syntezy PFC jest telomeryzacja. Podczas tego procesu tetrafluoroetylen reaguje z jodkiem perfluoroalkilu, tworząc kluczowe związki, takie jak fluoroalkilosilany, karboksylany, akrylany i polimery metakrylanowe (Schultz i in., 2003). Bardziej trwałe PFC, takie jak PFOS i PFOA, mogą powstawać również w środowisku abiotycznym i biotycznym.

Wykazano, że podczas procesu ECF niekontrolowanie powstają inne substancje, takie jak alkohole perfluoroalkilosulfonamidowe, które występują w produktach

handlowych zawierających głównie PFC. Większość z tych substancji w ekosystemie i w organizmach żywych może ulec przekształceniu w trwałe PFC, np. perfluorooktanosulfonamidy, a następnie może być metabolizowane do PFOS (Tomy i in., 2004; Xu i in., 2004). Należy więc zauważyć, że PFOS może być ostatecznym produktem degradacji wielu substancji perfluorooktylosulfonylowych (Hekster i in. 2003). Ponadto niektóre prekursory PFC, takie jak alkohole fluorotelomerowe (FTOH), w wyniku procesów degradacji zachodzących w środowisku mogą być przekształcone w PFOA (Dinglasan i in., 2004; Wang i in., 2005). Istnieje również coraz więcej dowodów potwierdzających, że 8:2 FTOH po podaniu doustnym u myszy (Henderson i Smith, 2007) i szczurów (Fasano i in., 2006) jest przekształcany w PFOA. Kwasy PFOS i PFOA wykazują umiarkowaną ostrą toksyczność (po podaniu doustnym) równą odpowiednio $LD_{50} = 250$ mg/kg m.c. (NAS EPA, 2000) i $LD_{50} \sim 680$ mg/kg m.c. (Kennedy i in., 2004).

2.2.3. Regulacje prawne dotyczące PFC w środowisku wodnym

Obecność związków perfluorowanych, w szczególności PFOA i PFOS oraz ich soli, potwierdzono w powietrzu, w ściekach przemysłowych, ale także w wodach powierzchniowych, w próbkach kurzu domowego, w tkankach zwierzęcych i materiale pochodzącym od człowieka. Związki perfluorowane wykryto w próbkach z różnych regionów świata, z obszarów o różnym stopniu zaludnienia oraz uprzemysłowienia. Z prawnego punktu widzenia PFOS jest klasyfikowany jako związek bardzo trwały i toksyczny, wykazujący dużą zdolność do bioakumulacji, stąd też spełnia kryteria trwałych zanieczyszczeń organicznych zgodnie z Konwencją Sztokholmską.

PFOS, jego sole i fluorek perfluorooktanosulfonylu zostały wpisane do załącznika B Konwencji Sztokholmskiej w 2009 roku (Yueng i in., 2019). Dziesięć lat później PFC, w tym PFOA, jego sole i związki pokrewne, wpisano do załącznika A Konwencji (Earth Negotiations Bulletin, 2019) wraz z zaleceniami dalszej oceny innych PFC, w tym kwasu perfluoroheksanosulfonowego (PFHxS). Wykazano, że poziomy stężenie PFOS i PFOA zmniejszyły się, co częściowo wynika z wprowadzonych regulacji środowiskowych, a także przekształcania PFC w alternatywne produkty fluorowane. Na przykład zamiennikiem PFOA jest sól amonowa fluorowanego kwasu eterowego (GenX), którą zaczęto stosować w 2008 roku jako zastępczy środek powierzchniowo czynny. Ostatnie badania wykazały wzrastające poziomy stężenie nieznanymi związków organofluorowych w krwi ludzi, co sugeruje, że człowiek może być narażony na nowe niezidentyfikowane związki fluoroorganiczne. Aktualne badania podają również, że na rynku światowym pojawiły się zamienniki PFC, a w badaniach przeprowadzonych przez OECD zidentyfikowano 4730 chemikaliów powiązanych z PFC (Yueng i in., 2019).

Pomimo postępów w udoskonalaniu aparatury analitycznej z coraz lepszą szybkością skanowania, niższymi granicami wykrywalności i lepszymi narzędziami do identyfikacji zamienników PFC, analityka nadal nie nadąza za tempem produkcji nowych produktów PFC. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności ustanowił dla PFOS i PFOA nowy zakres tolerowanych tygodniowych wartości spożycia (TWI), odpowiednio: 13 i 6 ng/kg m.c. (Yueng i in., 2019).

Odpowiedzią na te niepokojące fakty są zmiany w Ramowej Dyrektywie Wodnej, która ustanawia podstawy prawne umożliwiające ochronę oraz przywracanie zasobów czystej wody w Europie, jak również stanowi podstawę prawną dla ich długotrwałego i zrównoważonego wykorzystania. W Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 roku rozszerzono zakres badań wody ujmowanej do zaopatrzenia w wodę i do parametrów obowiązkowych dodano między innymi związki z grupy PFAS (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184). W obowiązującej od 12 stycznia 2021 roku Dyrektywie w załączniku I pt. „Minimalne wymagania dotyczące wartości parametrycznych wykorzystywanych do oceny jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi” części B (parametry chemiczne) dodano grupę PFAS jako tzw. „PFAS ogółem”, co oznacza całkowitą zawartość substancji per- i polifluoroalkilowych, dla których wartość dopuszczalna w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Ta wartość parametryczna ma zastosowanie dopiero po opracowaniu wytycznych technicznych dotyczących monitorowania tego parametru zgodnie z art. 13 ust. 7 (tab. 2.2.1).

Tabela 2.2.1. PFAS – analizowane na podstawie wytycznych technicznych opracowanych zgodnie z art. 13 ust. 7 (Dyrektywa (UE) 2020/2184)

Lp.	Nazwa związku*	Akronim
1	Kwas perfluorobutanowy	PFBA
2	Kwas perfluoropentanowy	PFPA
3	Kwas perfluoroheksanowy	PFHxA
4	Kwas perfluoroheptanowy	PFHpA
5	Kwas perfluorooktanowy	PFOA
6	Kwas perfluorononanowy	PFNA
7	Kwas perfluorodekanowy	PFDA
8	Kwas perfluoroundekanyowy	PFUnDA
9	Kwas perfluorododekanowy	PFDoDA
10	Kwas perfluorotridekanowy	PFTTrDA
11	Kwas perfluorobutanosulfonowy	PFBS
12	Kwas perfluoropentanosulfonowy	PFPS
13	Kwas perfluoroheksanosulfonowy	PFHx
14	Kwas perfluoroheptanosulfonowy	PFHpS
15	Kwas perfluorooktanosulfonowy	PFOS
16	Kwas perfluoronanosulfonowy	PFNS
17	Kwas perfluorodekanosulfonowy	PFDS
18	Kwas perfluoroundekanosulfonowy	-
19	Kwas perfluorododekanosulfonowy	-
20	Kwas perfluorotridekanosulfonowy	-

* Substancje te monitoruje się, gdy z oceny ryzyka i z zarządzania ryzykiem w obszarach zasilania dla punktów poboru wody przeprowadzonych zgodnie z art. 8 wynika, że substancje te mogą być obecne w danej dostawie wody

Państwa członkowskie mogą wtedy zdecydować, czy będą stosowały jeden z parametrów, tj. „PFAS ogółem” lub „Suma PFAS”, czy obydwa. „Suma PFAS” oznacza sumę wymienionych w załączniku III część B pkt 3 substancji per- i polifluoroalkilowych uznawanych za powód do obaw w odniesieniu do wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Jest to podzbiór substancji „PFAS ogółem”, które zawierają część perfluoroalkilową z co najmniej trzema atomami węgla (tj. $-C_nF_{2n-}$, $n \geq 3$) lub część eteru perfluoroalkilowego z co najmniej dwoma atomami węgla (tj. $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m-}$, n i $m \geq 1$) (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184).

2.2.4. Drogi transportu PFC w środowisku

Transport atmosferyczny lotnych prekursorów PFC

Degradacja i transport lotnych prekursorów, np. FTOH, zostały uznane za główne źródło występowania PFC o długich łańcuchach w odległych regionach, takich jak Arktyka. Transport w atmosferze potencjalnych prekursorów, m.in. olefin fluorotelomerowych (FTO) i związków perfluorosulfonylowych, a także ich potencjalne źródła lokalne nie są jeszcze dokładnie zbadane. Poszerzenie danych o właściwościach fizyczno-chemicznych FTOH oraz informacji na temat separacji cząstek gazowych z zasorbowanymi PFC i osadzania ich w atmosferze przyczyni się do ulepszenia obliczeń modelu transportu PFC w atmosferze (Prevedouros i in., 2006).

Udowodniono, że APFO oraz PFOA są uwalniane do atmosfery bezpośrednio z zakładów produkujących fluoropolimery (Barton i in., 2005). W próbkach powietrza pobranych z terenów w pobliżu jednego z zakładów produkcyjnych wykazano obecność APFO/PFOA zasorbowanych na cząstkach stałych. Trwałość PFOA w atmosferze, a tym samym ich odległość od źródła zależy od wielkości cząstek. Badania wykazały, że około 6% cząstek miało wielkość $> 4 \mu\text{m}$, podczas gdy prawie 60% cząstek miało wielkość poniżej $0,3 \mu\text{m}$. Gazowy PFOA w atmosferze może powstać w wyniku degradacji prekursorów w atmosferze, z emisji APFO, po której następuje sublimacja i ulatnianie się. Trwałość gazowego PFOA w atmosferze oszacowano od kilku dni do kilku tygodni. Konieczne są dalsze badania, aby określić, czy bezpośredni transport atmosferyczny APFO/PFOA jest główną drogą ich transportu na duże odległości (Prevedouros i in., 2006).

Transport w środowisku wodnym

Ze względu na dobrą rozpuszczalność PFC w wodzie i niezwykłą trwałość uważa się, że związki te mają znaczny potencjał migracji na duże odległości nawet do Arktyki. Macdonald i in. (2000) oszacowali ilość PFO, które są transportowane wodami oceanicznymi do Arktyki. Całkowity przepływ wody wpływającej do Oceanu Arktycznego (głównie z prądem zachodnim Spitsbergen, Morzem Barentsa, prądem norweskim i Cieśniną Beringa) wynosił około $(4,86 \pm 1,3) \cdot 10^6 \text{ m}^3/\text{s}$. Najniższe odnotowane stężenie PFO w wodach otwartego oceanu wynoszące $0,015\text{-}0,062 \text{ ng}/\text{dm}^3$ (środkowy Ocean Spokojny) uznano za reprezentatywny poziom tła na półkuli północnej. Mnożąc te wartości stężenia przez natężenie przepływu wody, obliczono, że do Arktyki wprowadza się od 2 do 12 Mg PFO rocznie.

Badania przeprowadzone z użyciem znakowanych radionuklidów (140-142) potwierdziły, że przepływ powierzchniowych prądów oceanicznych (dla północnego Atlantyku) jest najbardziej możliwym sposobem transportu PFC do Oceanu Arktycznego, który zależy od czasu migracji zanieczyszczeń. Na przykład migracja ^{137}Cs z Morza Irlandzkiego do wejścia do Oceanu Arktycznego zajęła 5-7 lat. Oszacowano, że rocznie do Arktyki przedostało się od 0,1 do 1 Mg PFCA pochodzących głównie z degradacji FTOH i późniejszej depozycji atmosferycznej. Dane te potwierdzają, że transport PFC wodą oceaniczną jest główną drogą ich przemieszczania się na obszar Arktyki. Drugą drogą, jeszcze nie końca zbadaną, to degradacja prekursorów chemicznych PFC, jednak trudno jest ocenić, ile PFC wprowadzanych jest transportem wodnym, a ile PFC pochodzi z degradacji innych związków.

Transport PFC wodą oceaniczną jest połączeniem (Prevedouros i in., 2006):

- zrzutów PFC do wód powierzchniowych i późniejszy transport;
- ładunku atmosferycznego PFC wprowadzanych do wód powierzchniowych oraz dalszy transport;
- zrzutów prekursorów PFC do wód powierzchniowych, przemian w PFCA i późniejszy transport.

Transport atmosferyczny PFC jest połączeniem:

- emisji PFCA do atmosfery i dalszy transport;
- zrzutu prekursorów, przemiana do PFCA i późniejszy transport;
- transportu powierzchniowo powietrznego PFC i późniejszy transport atmosferyczny.

Powyższe procesy prawdopodobnie będą występować wielokrotnie, dlatego PFC są transportowane na całym świecie zgodnie z regułą opisywaną jako tzw. „efekt pasikonika” (Wania i Mackay, 1996).

2.2.5. Występowanie PFC w środowisku wodnym

PFC są wykrywane na całym świecie zarówno w wodach podziemnych, powierzchniowych, morzach i oceanach, jak i w wodzie do picia. W wyniku wzrastającego zanieczyszczenia środowiska PFC oraz bardzo dużej trwałości, toksyczności i bioakumulacji tych związków wzmożono monitorowanie wody w środowisku pod kątem obecności PFC, a w szczególności PFOS i PFOA. Badania wyznaczające zakresy stężeń PFOS i PFOA dla wód środowiskowych podsumowano w tabelach 2.2.2 oraz 2.2.3 dla wody przeznaczonej do spożycia. Lista ta jest cały czas aktualizowana (Rumsby i in., 2009).

W wodach podziemnych źródła tych związków nadal nie są wystarczająco zbadane. Wiadomo, że przedostają się ze składowisk odpadów, odcieków z gleb wzbogacanych osadami ściekowymi oraz infiltrują z pian gaśniczych stosowanych podczas szkoleń straży pożarnej. Wycieki z rur kanalizacyjnych i miejskich spływów powierzchniowych są kolejnymi potencjalnymi źródłami, podobnie jak wymiana związków między wodami powierzchniowymi a podziemnymi (Liu i in., 2018). Również woda deszczowa może wychwytywać unoszące się w powietrzu PFC lub ich prekursorów, co przyczynia się do obecności tych związków w wodach powierzchniowych.

Według Eschauzier i in. (2012), głównym źródłem PFC w wodach powierzchniowych są oczyszczalnie ścieków (zarówno komunalnych, jak i przemysłowych).

Tabela 2.2.2. Zakres stężeń PFOS i PFOA w wodach środowiskowych (Rumsby i in., 2009)

Kraj	PFOS (ng/dm ³)	PFOA (ng/dm ³)	Literatura
USA			
Kalifornia	20-190	10-190	Larabee i Reinhard, 2008
Karolina Północna	132	287	Nakayama i in., 2007
Kentucky	7,0-149	22-334	Loganathan i in., 2007
Georgia	1,8-22	1-227	Loganathan i in., 2007
Japonia			
Osaka	0,26-22	5,2-92	Takagi i in., 2008
Rzeka Yodo	0,4-123	4,2-2600	Lein i in., 2008
Rzeka Tsurumi	180	13-16	Zushi i in., 2008
Kyoto	< 5,2 do 10	7,9-110	Senthilkumar i in., 2007
Inne	0,24-37,3	0,10-456	Saito i in., 2004
Włochy			
Jezioro Maggiore	9	3	Loos i in., 2007
Rzeka Pad	10	60-1300	Loos i in., 2008
Korea Południowa			
	2,4-651	0,9-62	Rostkowski i in., 2006
Niemcy			
	1-195	0,7-250	Skutlarek i in., 2006
Wielka Brytania			
EA GW ^a	< 100 do 6300	< 100 do 600	EA, 2007
EA SWAD ^b	< 100 do 14500	< 100 do 340	EA, 2007
EA TRBM ^c	< 100 do 33900	< 100 do 2000	EA, 2007
WRc	< 11 do 208	< 24 do 370	Atkinson i in., 2008
Chiny			
Rzeka Pearl	0,99-99	0,85-13	So i in., 2007
Rzeka Jangcy	< 0,01 do 14	2-260	So i in., 2007

^a Agencja Ochrony Środowiska, monitoring wód podziemnych

^b Dyrektywa Agencji Ochrony Środowiska w sprawie poboru wód powierzchniowych, monitoring miejsc w pobliżu punktów poboru wody do picia

^c Agencja Ochrony Środowiska, monitorowanie oparte na ryzyku, głównie monitorowane próbki to ścieki z oczyszczalni ścieków lub z rzek odbierających takie ścieki

Tabela 2.2.3. Zakres stężeń PFOS i PFOA wyznaczonych w wodzie przeznaczonej do spożycia (Rumsby i in., 2009)

Kraj	PFOS (ng/dm ³)	PFOA (ng/dm ³)	Literatura
USA – West Virginia	-	3550	Paustenbach i in., 2007
Japonia	0,16-51	0,7-84	Takagi i in., 2008; Fujii i in., 2007
Niemcy – Zagłębie Ruhry	0-22	22-519	Skutlarek i in., 2006
Kanada	-	0,2	Fujii i in., 2007
Chiny	1,5-13,2	1,1-109	Fujii i in., 2007
Malezja	0,1	0,1	Fujii i in., 2007
Szwecja	0,3; 0,8	1,3	Fujii i in., 2007
Tajlandia	0,1-1,9	0,2-4,6	Fujii i in., 2007
Wielka Brytania	< 11 do 45	< 24 do 240	Atkinson i in., 2008

Ogólnoeuropejskie badania polarnych trwałych zanieczyszczeń organicznych w wodach podziemnych wykazały, że ponad połowa analizowanych próbek była zanieczyszczona PFC (Loos i in., 2010). PFC wykryto we wszystkich próbkach wód podziemnych w Tokio, stężenie PFOS było w zakresie od 0,28 do 133 ng/dm³, stężenie PFOA od 0,47 do 60 ng/dm³ (Murakami i in., 2009). Monitoring wód podziemnych w pobliżu Cottage Grove (Minnesota, USA) wykazał obecność PFOS i PFOA, których stężenia wynosiły odpowiednio: 120 i 105 µg/dm³. W wodach podziemnych w pobliżu rzeki Huai (Chiny) całkowite stężenie 12 PFC wahało się od 2,7 do 9,6 ng/dm³ (Zhu i in., 2017). W wodach podziemnych obszarów wiejskich we wschodnich Chinach zidentyfikowano 17 PFC, ich stężenia były w zakresie do 5,3 do 615 ng/dm³ (Chen i in., 2016). Całkowite stężenie PFC w wodach podziemnych w Tianjin (Chiny) wynosiło od 0,32 do 8,3 ng/dm³ (Qi i in., 2016). Badania rozmieszczenia przestrzennego PFC wokół strefy przemysłu fluorochemicznego w Chinach wykazały, że stężenia tych związków w wodzie podziemnej początkowo gwałtownie spadły i wraz ze wzrostem odległości od źródła stopniowo zmniejszały się (Liu i in., 2018).

Maksymalne stężenie PFOS w głównych rzekach i jeziorach Korei Południowej (rzeki Namhan, Bukhan, Nakdong, Nam, Yesongsan i jezioro Sangsa) było równe 15 ng/dm³. Stężenia PFOS i PFOA w badanych próbkach nie przekraczały określonych poziomów ostrych lub przewlekłych skutków dla organizmów wodnych. W próbkach wody z rzeki Tama (Japonia) stężenia PFOS, PFOA oraz kwasu perfluoroheksanowego (PFHxA) i perfluorononawego (PFNA) wynosiły odpowiednio: 5,1; 3,7; 3,0 i 2,8 ng/dm³ (Niu i in., 2016). PFOS i PFOA były monitorowane również w dorzeczu rzeki Yodo (Japonia), ich stężenia wynosiły odpowiednio 0,4-123 i 4,2-2600 ng/dm³. Senthilkumar i in. (2007) badali stężenia PFOA i PFOS w próbkach wody z rzeki Kioto (Japonia), które wynosiły odpowiednio 7,9-11 i 5,2-10 ng/dm³. Zushi i in. (2008) badali próbki wody rzecznej i ścieków wzdłuż

rzeki Tsurumi (Japonia). Wykazali oni, że ogólny ładunek PFC zwiększał się wraz ze wzrostem prędkości przepływu rzeki, natomiast stężenia PFOS i PFOA nie zmieniały się. Obciążenia PFC w spływach deszczowych oszacowano na 2-11 razy większe niż w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni do rzeki. Powyższe rezultaty są sprzeczne z większością innych badań, według których podwyższone stężenia PFOS lub PFOA związane są z punktowymi źródłami zanieczyszczeń. Loos i in. (2008) monitorowali stężenia PFC w wybranych odcinkach rzeki Pad (Włochy) i jej głównych dopływach. W rzece Tanaro w pobliżu miasta Alessandria Autorzy oznaczyli wysokie stężenia PFOA (ok. 1300 ng/dm³), w rzece Pad w zakresie od 60 do 337 ng/dm³. Stężenie PFOA w pobliżu ujścia rzeki w Ferrarze wynosiło od 60 do 174 ng/dm³. W 2006 roku Autorzy, wykorzystując dane o przepływie w rzece równe 920 m³/s, obliczyli, że do Morza Adriatyckiego wprowadzono około 0,3 kg PFC/h lub 2,6 Mg PFC/rok. Występowanie PFOA w ujściu rzeki Pad zostało potwierdzone przez McLachlan i in. (2007), którzy w tym obszarze oznaczyli stężenie PFOA równe 200 ng/dm³. Badając stężenia PFC w ujściach 13 innych rzek w Europie, w tym Renu, Dunaju, Łaby, Odry, Sekwany i Loary, wykazano, że stężenia PFOA w rzece Pad stanowiły dwie trzecie stężenia wszystkich analizowanych PFC, których zawartość była na znacznie niższym poziomie (Rumsby i in., 2009).

Konwick i in. (2008) porównali stężenia PFOS i PFOA w rzece Conasauga w pobliżu oczyszczalni ścieków (LAS) w Dalton (USA) i w próbkach odległych od tego miejsca, tj. w rzece Altamaha (USA). W rzece Conasauga stężenie PFOS wynosiło 192-318 ng/dm³, a PFOA 253-1150 ng/dm³. Poziomy stężenie PFOS i PFOA w rzece Altamaha były znacznie niższe i wynosiły odpowiednio 2,6-2,7 i 3,0-3,1 ng/dm³ (Rumsby i in., 2009). W próbkach wody pobranych z rzek Pearl i Jangcy (Chiny) oznaczono 14 perfluorowanych związków (w tym PFOS i PFOA). Stężenie PFOS wynosiło od 0,9 do 99 ng/dm³ oraz od 0,01 do 14 ng/dm³ odpowiednio w rzekach Pearl i Jangcy, podczas gdy stężenie PFOA w tych rzekach wynosiło odpowiednio 0,85-13 i 2,0-260 ng/dm³. Próbkę z rzeki Jangcy w pobliżu Szanghaju, głównego regionu przemysłowego w Chinach, charakteryzowały się najwyższym stężeniem tych związków.

PFC, podobnie jak inne rodzaje zanieczyszczeń, są wprowadzane do mórz i oceanów z rzekami oraz z oczyszczonymi lub nieoczyszczonymi ściekami (Sánchez-Avila i in., 2010a). Po uwolnieniu do środowiska PFC są rozcieńczane w otwartych wodach morskich. Obecność PFC wykazano również w wodach przybrzeżnych Zatoki Tokijskiej (Japonia) (Yamashita i in., 2004), z kolei w wodach otwartych Pacyfiku oraz północnego i środkowego Oceanu Atlantyckiego stężenie PFC było 100-1000 razy niższe niż w wodach morskich (Yamashita i in., 2005, 2008). Osady i głębokie wody oceaniczne zostały uznane jako rezerwuary PFC (Prevedouros i in., 2006; Yamashita i in., 2008). Jednak wciąż jest mało danych o źródłach i bilansie masy PFC w strefie przybrzeżnej (Gómez i in., 2011).

Gómez i in. (2011) badali próbki pobrane z północnej Hiszpanii, w tym Morza Śródziemnego. Stężenie PFC w wodzie wynosiło od 0,06 do 10,9 ng/dm³. W osadach i omułkach wykazano niewielką akumulację PFC w zakresie odpowiednio 0,01-0,13 i 0,01-0,06 ng/g s.m. W próbkach dominowały PFOS i PFOA.

Badania przeprowadzone w Kentucky (USA) wykazały, że zrzuty PFC do morza wynosiły od 2,22 do 3,11 g/dzień (Loganathan i in., 2007), natomiast dzienne zrzuty PFC do północno-zachodniej części Morza Śródziemnego wynosiły 190 g/dzień (Sánchez-Avila i in., 2010a).

Yamashita in. (2008) prowadzili monitoring biologiczny z wykorzystaniem tkanek organizmów morskich. Zarówno w faunie, jak i florze z różnych mórz i oceanów, w tym z Oceanu Arktycznego i Oceanu Antarktycznego, zidentyfikowano PFOS i powiązane związki perfluorowane. Występowanie związków perfluorowanych w odległych lokalizacjach morskich budzi obawy i wskazuje na potrzebę badań nad źródłami śladowymi i drogami migracji tych związków do oceanów. Autorzy opracowali czułą metodę, dzięki której można wykrywać na poziomie kilku pg/dm^3 stężenia takich związków, jak np.: PFOS, PFOA, perfluoroheksanosulfonian (PFHS), perfluorobutanosulfonian (PFBS), PFNA. Metodę wykorzystano do analizy próbek wody morskiej pobranych podczas międzynarodowych rejsów badawczych w latach 2002-2004 po środkowej i wschodniej części Oceanu Spokojnego (19 lokalizacji), Morzu Południowochińskim i Morzu Sulu, północnym i środkowym Oceanie Atlantyckim oraz Morzu Labradorским. Dodatkowo zbadano 50 próbek przybrzeżnej wody morskiej z kilku krajów azjatyckich (Japonii, Chin, Korei). Stężenia PFOA wynosiły od kilku tysięcy pg/dm^3 w próbkach wody pobranych z obszarów przybrzeżnych Japonii do kilkudziesięciu pg/dm^3 w środkowej części Oceanu Spokojnego. PFOA był głównym zanieczyszczeniem zidentyfikowanym w wodach oceanicznych, na drugim miejscu był PFOS. W celu kompleksowego rozpoznania rozmieszczenia i losów kwasów perfluorowanych w oceanach prowadzone są dalsze badania (Yamashita in., 2005).

Ciągłe wprowadzanie PFC do wód rzek, jezior, mórz i oceanów prowadzi do akumulacji tych związków w organizmach wodnych (Guo i in., 2008), co może mieć negatywne konsekwencje dla flory i fauny wodnej (Arvaniti i Stasinakis, 2015; Bossi i in., 2008). Wykazano, że PFOS i PFOA bioakumulują się w rybach. Prowadzono wiele badań oznaczania PFC w organizmach ryb słodkowodnych, morskich oraz owoców morza. Generalnie, w organizmach ryb stwierdzono wyższe stężenia PFOS niż PFOA (Fromme i in., 2009).

W próbkach pobranych z Wielkich Jezior (USA) wykazano wysokie stężenia PFOS, głównie w świeżych rybach i skorupiakach (porcje jadalne) (Gulkowska i in., 2006). Stężenia PFOS w badanych próbkach oscylowały od 0,33 do 13,9 ng/g . Stężenia PFOA wahały się od 0,25 do 1,7 ng/g , a w 45% próbek stężenia tych związków były poniżej granicy detekcji. W programie monitorującym prowadzonym w Bawarii analizowano ryby pobrane z 15 zbiorników wodnych w latach 2005-2006 i wykazano, że stężenie PFOS wynosiło 3,9-16,3 ng/g (19 próbek węgorzy), 7,1-14,7 ng/g (5 próbek karpia lub okoni), 1,0-1,3 ng/g (4 próbki brzana pospolitej) i 1,7-17,8 ng/g (5 próbek szczupaków). Stężenia PFOA w tkance mięśniowej badanych ryb wahały się między 0,1 a 7,2 ng/g . We wszystkich organizmach badanych ryb z okręgu Hesja (Niemcy) stężenia PFOS i PFOA były poniżej 1 ng/g ; tylko w jednej próbce karpia stężenie PFOS było wyższe i wynosiło 1,8 ng/g . Różnice między stężeniem PFOS a PFOA u ryb mogą sugerować niższy potencjał PFOA do

bioakumulacji niż PFOS (Gruber i in., 2007). Wykazano, że w rybach złowionych na terenie, na którym znajdował się znany punkt źródła PFC, np. zakłady przemysłowe produkujące fluoropolimery, stężenia PFC były wyższe. Przykładowo w organizmach ryb pobranych ze zbiornika wodnego w pobliżu źródła PFOA, tj. zakładu produkcyjnego w Bawarii, stężenie PFOA wynosiło od 3,0 do 52,5 ng/g. Badania prowadzone w 2006 roku w Nadrenii Północnej-Westfalii (Niemcy) wykazały najwyższe stężenia PFOS (1100 ng/g) w filecie z pstrąga ze stawu hodowlanego w pobliżu źródła punktowego.

Yeong i in. (2019) wykazali, że w przetworzonych produktach morskich poziomy stężeń PFC, w tym PFOA i PFOS, były zróżnicowane. W próbkach dominowały: kwas perfluorotridekanowy (PFTrDA), kwas perfluoropentanowy (PFPeA), a także PFOA i PFOS. Najwyższe stężenia PFOA i PFOS wykryto w skorupiakach. Wykazano, że organizmy żyjące blisko dna morskiego charakteryzowały się wyższymi stężeniami PFOA i PFOS. Maksymalne wartości stężeń PFOA i PFOS oznaczono odpowiednio w osłonicy (4,57 ng/g) i sardeli (4,25 ng/g). Autorzy obliczyli, że w Korei Południowej przy średnim dziennym spożyciu sardeli i osłonicy wynoszącym odpowiednio 8,06 i 384 g przyswajanie PFOA wynosiło 25 ng/kg/d, a PFOS 0,49 ng/kg/d, przy założeniu średniej masy ciała osoby dorosłej równej 70 kg. Spożycie PFOA i PFOS w przetworzonych produktach morskich było niższe niż tolerowane dzienne pobranie (TDI) dla PFOA (1500 ng/kg/d) i PFOS (150,0 ng/kg/d) według Europejskiego Urzędu ds. Bezpieczeństwa Żywności. W związku z tym spożycie przez ludzi przetworzonych produktów z owoców morza w Korei Południowej nie zagraża ich zdrowiu.

Badania potwierdzają, że stężenia PFC w wodzie przeznaczonej do spożycia są na niskim poziomie – rzędu ng/dm^3 – pod warunkiem, że w pobliżu ujęć wody nie znajdują się duże źródła punktowe tych zanieczyszczeń. W wodzie przeznaczonej do spożycia w Japonii stężenie PFOS wynosiło od 0,1 do 51 ng/dm^3 , a większość wyników (w 8 z 9 badanych wód wodociągowych) nie przekroczyła wartości 4 ng/dm^3 (Fromme i in., 2009; Harada i in., 2003). Tylko w jednym z zakładów wodociągowych w próbkach wody wykazano wyższe stężenia rzędu 43,7 i 51 ng/dm^3 . Wysokie stężenia PFC Autorzy tłumaczyli faktem, że zakłady wodociągowe pobierają wodę z rzeki Tama (Japonia), która w górnym biegu jest zanieczyszczana PFOS przez oczyszczalnię ścieków. W badaniach własnych Saito i in. (2004) wykazali, że wyższe stężenia PFC w wodach powierzchniowych korelują z występowaniem źródeł PFC, takich jak np. lotniska. Wykazano, że w przypadku ujęcia wody położonego w pobliżu lotniska stężenia PFC w wodzie przeznaczonej do spożycia dla PFOS wahały się od 5,4 do 40,0 ng/dm^3 , a dla PFOA od 1,1 do 1,6 ng/dm^3 . Na obszarach niezanieczyszczonych wynosiły tylko 0,1-0,2 ng PFOS/dm^3 i 0,1-0,7 ng PFOA/dm^3 . W wodzie wodociągowej wybranych miast Stanów Zjednoczonych stężenie PFC na ogół nie przekraczało poziomu wykrywalności równego 2,5 ng/dm^3 dla PFOS, a 7,5 ng/dm^3 dla PFOA. Tylko w próbkach wody przeznaczonej do spożycia w Pensacola stwierdzono wyższe stężenia PFOS równe 42 i 47 ng/dm^3 .

PFOA wykryto także w wodzie wodociągowej w Little Hocking w pobliżu Waszyngtonu (Wirginia Zachodnia, USA) (Paustenbach i in., 2007), gdzie przedsiębiorstwo wodociągów położone jest w pobliżu rzeki Ohio i zakładu przemysłowego produkującego fluoropolimery. W latach 2002-2005 średnie stężenie PFOA w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosiło $3,55 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W okresach letnim i zimowym Takagi i in. (2008) monitorowali wodę surową i wodociągową z przedsiębiorstwa wodociągów w Osace (Japonia). We wszystkich badanych próbkach wykryto PFOS i PFOA, w próbkach wody surowej stężenie tych związków wynosiło odpowiednio $0,26\text{-}22$ i $5,2\text{-}92 \text{ ng}/\text{dm}^3$, Stężenie PFOS w wodzie do picia wynosiło $0,16\text{-}22 \text{ ng}/\text{dm}^3$, a PFOA $2,3\text{-}84 \text{ ng}/\text{dm}^3$. Zaobserwowano dodatnią korelację między stężeniem PFOS i PFOA w wodzie surowej i wodociągowej, co sugeruje, że efektywność usuwania tych zanieczyszczeń podczas procesów uzdatniania wody jest niska (Rumsby i in., 2009).

We Włoszech przeprowadzono badania zawartości PFOS i PFOA w wodzie przeznaczonej do spożycia oraz w wodzie pobranej z jeziora Maggiore, do którego odprowadzano zrzuty rolnicze oraz ścieki komunalne i przemysłowe (Loos i in., 2007). Wykazano, że stężenia PFOS i PFOA w jeziorze Maggiore były na niskim poziomie, odpowiednio 8 i $3 \text{ ng}/\text{dm}^3$, podobnie jak w wodzie przeznaczonej do spożycia. W Anglii prowadzono analizy zawartości PFOS i PFOA w wodach surowych i uzdatnionych oraz wpływu zmian sezonowych na ich stężenia. Próbki pobrano z 20 miejsc, w tym z pięciu punktów kontrolnych niskiego ryzyka oraz 15 próbek wód uzdatnionych z miejsc wysokiego ryzyka (Atkinson i in., 2008). Miejsca poboru obejmowały liczne nizinne i wyżynne wody powierzchniowe oraz źródła wód podziemnych. Analizowano również próbki wody poddawane różnym metodom uzdatniania. Kontrolne lokalizacje niskiego ryzyka były położone na obszarach wiejskich, podczas gdy punkty wysokiego ryzyka były położone się w pobliżu terenów przemysłowych lub lotnisk cywilnych i wojskowych. PFOS nie wykryto w żadnym z punktów kontrolnych (LOD $10 \text{ ng}/\text{dm}^3$). W 15 miejscach wysokiego ryzyka PFOS wykryto w czterech punktach – zarówno w wodach surowych, jak i uzdatnionych (maksymalne stężenie wynosiło: $208, 76, 23$ i $28 \text{ ng}/\text{dm}^3$) bez wyraźnych różnic sezonowych. Wnioski dotyczące obecności PFOA w badanych próbkach nie były jednoznaczne. W próbkach, w których wykryto PFOS, źródła wody pochodziły głównie z warstw wodonośnych i, jak się spodziewano, przyczyną zanieczyszczenia PFOA były źródła punktowe. Ponadto nie zaobserwowano widocznej korelacji między występowaniem PFOS lub PFOA a stosowanymi metodami uzdatniania lub dezynfekcji wody (gazowy chlor lub podchloryn). W próbkach, w których wykryto PFOS, wykazano nieznaczne różnice stężeń w wodach surowych i uzdatnionych.

Badania prowadzone w 2006 roku w Niemczech wykazały obecność 12 perfluorowanych środków powierzchniowo czynnych zarówno w wodach powierzchniowych, jak i w wodach przeznaczonych do spożycia (Skutlarek i in., 2006). Próbki wody powierzchniowej pobrano z rzek Ren, Ruhr i Moehne, a próbki wody do picia pochodziły z budynków publicznych w regionie Ren-Ruhr. W rzece Ren i jej dopływach suma najczęściej identyfikowanych siedmiu związków PFC była poniżej $100 \text{ ng}/\text{dm}^3$. Najwyższe stężenia 12 PFC wykryto w Zagłębiu Ruhry ($94 \text{ ng}/\text{dm}^3$),

wśród nich dominował PFOA. Również w próbkach z rzek Ruhr i Moehne (Zagłębie Ruhry) w ich górnym biegu wykazano wysokie stężenia PFC, równe odpowiednio 446 i 4385 ng/dm³. Monitorując miejsca o wysokich stężeniach PFC, główne źródło zanieczyszczenia zlokalizowano na terenie gruntów rolnych w pobliżu Brilon-Scharfenberg w regionie Sauerland. Uznano, że źródłem znacznego zanieczyszczenia środowiska PFC były odpady przemysłowe o wysokich stężeniach zanieczyszczeń, które stosowano jako „ulepszacz gleby” na gruntach rolnych. Szacuje się, że zanieczyszczanie gleby PFC trwało kilka lat. Maksymalne stężenie PFC w wodzie przeznaczonej do spożycia wykryto w Arnberg Heheim (Niemcy), które wynosiło 598 ng/dm³, przy czym najczęściej identyfikowanym związkem był PFOA. Również w tym przypadku stężenia PFC w wodzie przeznaczonej do spożycia były porównywalne do ich stężenia w wodzie powierzchniowej, co sugeruje, że procesy uzdatniania wody nie były w pełni skuteczne w usuwaniu tych związków.

W związku z wykazaniem obecności PFOA w niemieckich wodach przeznaczonych do spożycia nawet na poziomie 0,64 g/dm³ Niemiecka Komisja ds. Wody do Picia jako pierwsza na świecie, w czerwcu 2006 roku, ustanowiła zalecaną wartość bezpiecznego narażenia na całe życie na poziomie 0,3 µg/dm³ (suma PFOA i PFOS). Od tego roku inne państwa zaczęły wprowadzać podobne akty prawne, m.in. Inspektorat Anglii i Walii ds. Wody do Picia, Ministerstwo Zdrowia Minnesoty (w 2007 r.) i Departament Ochrony Środowiska stanu New Jersey (w 2007 r.) (Wilhelm i in., 2010). W 2007 roku Inspektorat Anglii i Walii ds. Wody do Picia opublikował wytyczne dla PFOS i PFOA w wodzie przeznaczonej do spożycia dla ludzi z wartościami stężeń tych związków w zakresie od 0,3 do 9,0 µg/dm³. Dodatkowo wprowadził zalecenie obniżenia stężeń tych związków np. poprzez wycofywanie pian gaśniczych na bazie PFOS. Departament Ochrony Środowiska stanu New Jersey określił jeszcze bardziej rygorystyczną wartość dopuszczalnego stężenia PFOA (0,04 µg/dm³) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, w porównaniu do wartości ustalonej w Niemczech i Anglii (Rumsby i in., 2009). W Europie skład ilościowo-jakościowy PFAS w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi reguluje Dyrektywa (UE) 2020/2184.

2.2.6. Występowanie PFC w ściekach

Dane z monitoringu dotyczące występowania PFC w dopływie do oczyszczalni ścieków, ściekach oczyszczonych, jak też w osadach ściekowych są szeroko publikowane szczególnie w ostatnich 15 latach. Większość tych danych pochodzi z USA (Boulanger i in., 2005; Furl i in., 2011; Plumlee i in., 2008; Schultz i in., 2006;), Azji (Kim i in., 2012; Kunacheva i in., 2011; Murakami i in., 2009; Pan i in., 2011) oraz z krajów Europy Północnej (Becker i in., 2008; Bossi i in., 2008; Huset i in., 2008). Nadal natomiast jest mało przykładów badań dotyczących obszaru śródziemnomorskiego (Arvaniti i in., 2012; Campo i in., 2014; Stasinakis i in., 2013) oraz Australii (Thompson i in., 2011) i nie ma informacji z krajów afrykańskich. Większość badań koncentrowała się głównie na PFOS i PFOA (Arvaniti i in., 2012; Campo i in., 2014; Murakami i in., 2009; Stasinakis i in., 2013) i tylko nieliczne badania przedstawiają

dane dotyczące stężeń PFSA, takich jak NMeFOSA i N-EtFOSA (Arvaniti i in., 2012; Ma i Shih, 2010; Stasinakis i in., 2013). W praktyce często lekceważy się obecność PFC w wodach i ściekach (Arvaniti i Stasinakis, 2015; Guo i in., 2010; Ma i Shih, 2010) i nie prowadzi się systematycznych badań ich składu ilościowo-jakościowego w tych matrycach.

W badaniach monitoringowych ważna jest metoda pobierania próbek. W przypadku PFC metoda polegała na częstym poborze zamiast na poborach 24-godzinnych próbek złożonych, proporcjonalnych do przepływu. Próbki złożone uważane są za znacznie bardziej wiarygodne i reprezentatywne w porównaniu z próbkami pobranymi w badaniach monitoringowych (Ort i in., 2010). Metody analityczne wykorzystywane do oznaczeń PFC w ściekach opierają się na zastosowaniu ekstrakcji do fazy stałej i ekstrakcji ciecz-ciecz, oczyszczania i wstępnego zateżenia ekstraktów PFC oraz analizie z wykorzystaniem chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią mas lub tandemowym spektrometrem mas. W większości badań dla próbek wody i osadów maksymalne granice LOD i LOQ, które opisano w literaturze, mieszczą się na poziomie kilku ng/dm^3 lub ng/g . Nieco wyższe LOQ podają Huset i in. (2008) oraz Sinclair i Kannan (2006) – dla ścieków do $31,1 \text{ ng}/\text{dm}^3$, a dla osadów do $25 \text{ ng}/\text{g}$.

Przeprowadzone badania zawartości PFC w ściekach dotyczyły również sezonowości zmian stężeń tych związków (Arvaniti i in., 2012; Kim i in., 2012; Loganathan i in., 2007). Na podstawie opublikowanych wyników nie stwierdzono dużych sezonowych wahań stężeń PFC. W literaturze jest niewiele danych dotyczących rozkładu PFC między fazą wodną i zawiesinową ścieków surowych (Arvaniti i in., 2012; Stasinakis i in., 2013). W fazie zwiesinowej wykryto głównie: PFDoA, PFTeDA, PFHpS, PFDS i PFOSA, podczas gdy w fazie wodnej dominowały: PFHpA, PFOA, PFNA i PFHxA. Rezultaty badań wskazują na konieczność analizowania PFC zarówno w fazie rozpuszczonej, jak i w zawiesinie w celu uniknięcia niedoszacowania poziomów PFC w ściekach.

Według danych literaturowych, stężenia PFC w ściekach i osadach ściekowych dochodzą odpowiednio do kilku ng/dm^3 i kilku tysięcy ng/g suchej masy. W przypadku ścieków nieoczyszczonych najwyższe stężenia PFOS, PFOA i PFOSA wynosiły odpowiednio: 465,4; 638,2 i $615 \text{ ng}/\text{dm}^3$. Stężenia innych PFC, w tym PFPeA, PFHxA, PFNA, PFDA, PFTrDA i PFDS, oznaczono w ilościach do $453,0 \text{ ng}/\text{dm}^3$ (PFTrDA). Wyższe stężenia PFOA odnotowano w ściekach lub osadach ściekowych w niektórych oczyszczalniach ścieków w Singapurze, Korei, na Tajwanie, w Grecji i USA, podczas gdy wyższe stężenia PFOS wykazano w Hongkongu, Tajwanie, Japonii, Singapurze, Tajlandii, Szwajcarii i USA. Podwyższone stężenia obserwowane w tych oczyszczalniach ścieków mogą być powiązane z gęstością zaludnienia, a także z różnicami w stylu życia ludzi i rodzajem ścieków, które trafiają do danej oczyszczalni (Arvaniti i Stasinaki, 2015).

W ściekach nieoczyszczonych w USA maksymalne zawartości PFOS i PFOA wynosiły odpowiednio $400 \text{ ng}/\text{dm}^3$ (Boulanger i in., 2005; Schultz i in., 2006) i $184 \text{ ng}/\text{dm}^3$ (Loganathan i in., 2007). Stężenia innych PFC nie przekraczały $31 \text{ ng}/\text{dm}^3$ (PFHxA) (Schultz i in., 2006). Plumlee i in. (2008) badali zawartość PFC w ściekach oczyszczonych w czterech oczyszczalniach ścieków w Kalifornii.

Wykazano, że w próbkach dominowały PFOS i PFOA. Stężenie PFOS wahało się od 20 do 190 ng/dm³, a PFOA od 12 do 180 ng/dm³. D'eon i in. (2009) oznaczyli stężenia PFC w próbkach ścieków pochodzących z siedmiu oczyszczalni ścieków w Kanadzie. We wszystkich próbkach wykryto niskie stężenia PFC. Wśród badanych związków dominował PFOA w zakresie od 5800 (± 300) do 180 000 ($\pm 11 000$) pg/dm³. Furl i in. (2011) wyznaczyli całkowite stężenie 13 PFC w próbkach ścieków pobranych z czterech STP w stanie Waszyngton, które wynosiło od 62,3 do 418 ng/dm³.

W przypadku europejskich miast w Niemczech, Szwajcarii, Danii, Hiszpanii i Grecji stężenia PFOS i PFOA w ściekach surowych nie przekraczały 449 ng/dm³ (Huset i in., 2008) i 513 ng/dm³ (Stasinakis i in., 2013). Campo i in. (2014) wyznaczyli średnie stężenie PFOSA w ściekach surowych z hiszpańskiej oczyszczalni ścieków równe 615 ng/dm³. W badaniach dotyczących występowania PFC w europejskich ściekach (Arvaniti i in., 2012; Campo i in., 2014; Stasinakis i in., 2013) wykryto wysokie stężenia głównie PFC o krótszych łańcuchach, tj. PFPeA, PFHxA i PFBS, których stężenia wynosiły odpowiednio: 209,4; 57,4 i 57,9 ng/dm³.

Obecność PFC w australijskich ściekach potwierdziły tylko badania prowadzone przez Thompsona i in. (2011). Autorzy analizowali próbki ścieków wypływających z STP oraz próbki wody ze stacji uzdatniania wody. Wśród dziewięciu badanych PFC wykryto obecność PFOS i PFOA. Stężenia PFOS i PFOA w ściekach wynosiły odpowiednio 38,6 i 27 ng/dm³, a w wodzie odzyskanej odpowiednio 0,7 i 12 ng/dm³. Stężenia PFC w wodzie po procesie odwróconej osmozy były poniżej detekcji (0,4-1,5 ng/dm³).

Obecność PFC wykazano również w ściekach krajów azjatyckich, w których dominowały PFOS i PFOA. W szczególności w miejskiej STP w regionie Kanto (Japonia) stężenia PFOS i PFOA w próbkach pobranych na wlocie wynosiły odpowiednio 40 i 37,4 ng/dm³, podczas gdy w próbkach pobranych na wylocie stężenie PFOS wynosiło od 0,9 do 8,9 ng/dm³, a PFOA od 3,4 do 49,2 ng/dm³ (Guo i in., 2010). W tym samym badaniu odnotowano znacznie wyższe stężenia PFOS i PFOA w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni, do której trafiają głównie ścieki przemysłowe. Stężenie PFOS wynosiło 68,1 i 5,7 ng/dm³ odpowiednio w próbkach pobranych na dopływie i odpływie z oczyszczalni, podczas gdy stężenie PFOA wynosiło odpowiednio od 4,3 do 615 ng/dm³ i od 6,4 do 591 ng/dm³. Dane dotyczące podwyższonych stężeń PFOS i PFOA w ściekach przemysłowych potwierdziły, że większość PFC pochodzi z zakładów produkcji fluorochemicznej. Yu i in. (2009a) oznaczyli stężenia PFOS i PFOA w dwóch miejskich oczyszczalniach ścieków w Singapurze, których wartości wynosiły odpowiednio od 7,3 do 461,7 ng/dm³ oraz od 15,8 do 1057,1 ng/dm³. Kim i in. (2012) zbadali występowanie PFC w ściekach pobranych z 15 STP w Korei, które przyjmują ścieki bytowe, przemysłowe i ścieki mieszane (przemysłowe i bytowe). Autorzy zauważyli, że stężenia PFC były wyższe w ściekach przemysłowych niż w ściekach bytowych. Wysokie poziomy PFOA (>1100 ng/dm³) wykryto w ściekach mieszanych. W przypadku PFNA w ściekach badania Kunacheva i in. (2011) wykazały bardzo wysokie stężenie sięgające 353,2 ng/dm³.

2.2.7. Losy i usuwanie PFC w procesach biologicznego oczyszczania ścieków

Pomimo częstego wykrywania PFC zarówno w ściekach doprowadzanych, jak i odprowadzanych z STP w literaturze jest niewiele danych dotyczących ich usuwania i losu podczas konwencjonalnych procesów oczyszczania ścieków. Większość badań monitorujących potwierdza, że PFC nie są dostatecznie usuwane podczas wtórnego biologicznego oczyszczania ścieków (Arvaniti i in., 2012; Guo i in., 2010; Schultz i in., 2006; Stasinakis i in., 2013). Niektóre analizy wykazały, że stężenia poszczególnych PFC w ściekach oczyszczonych są wyższe w porównaniu do ich zawartości w ściekach surowych (Arvaniti i in., 2012; Loganathan i in., 2007; Stasinakis i in., 2013), co wskazuje, że związki te mogą generować się z prekursorów w procesach biodegradacji.

Dotychczas niewiele badań koncentrowało się na analizie transformacji prekursorów PFC (np. 8:2 FTOH, 6:2 FTOH, 6:2 FTS) w osadzie czynnym. W literaturze opisano przekształcanie między innymi takich związków, jak: 4:2 FTOH, 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-heksanolu; 6:2 FTOH, 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-oktanolu; 8:2 FTOH, 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-dekanolu; 10:2 FTOH, 1H, 1H, 2H, 2H-perfluoro-1-dodekanolu. Wang i in. (2005) wykazali, że PFOA jest głównym produktem przemiany 8:2 FTOH po 28 dniach inkubacji w osadzie czynnym. Badania Wang i in. (2011) oraz Zhao i in. (2013b) wykazały, że 6:2 FTOH i 6:2 FTS mogą ulegać biotransformacji do PFCA o krótszych łańcuchach, w tym do PFPeA i PFHxA. Na podstawie badań laboratoryjnych osadu czynnego wykazano, że po degradacji 6:2 FTOH oraz 6:2 FTS wydajność tworzenia PFPeA była na poziomie odpowiednio 4,4% (po 2 miesiącach) (Zhao i in., 2013b) i 1,5% (po 3 miesiącach) (Wang i in., 2011). Po degradacji 6:2 FTOH i 6:2 FTS średnia wydajność powstawania PFHxA wynosiła odpowiednio 11% (Zhao i in. 2013b) i 1,1% (Wang i in., 2011).

Biodegradację tlenową prekursorów PFC badano, wykorzystując glebę i mieszaninę kultur bakterii (Dinglasan i in., 2004; Wang i in., 2005, 2009). Stopień degradacji PFOA wahał się od 1% dla czystej kultury bakterii i do 40% w glebie odpowiednio po 67 i 210 dniach inkubacji, natomiast dla PFPeA do 0,5 (mieszanina kultur bakterii) i 30% w glebie odpowiednio po 90 i 180 dniach, a dla PFHxA do 5 i 8,1% odpowiednio po 90 i 180 dniach inkubacji (gleba i mieszanina kultur bakterii). Niższe stężenia stabilnych produktów przemiany były charakterystyczne podczas degradacji FTOH w osadzie czynnym w porównaniu z glebą. Uważa się, że głównymi czynnikami powodującymi te odchylenia były populacje drobnoustrojów i warunki środowiskowe (Wang i in., 2011).

Liczba badań dotyczących biodegradacji i biotransformacji PFOS i PFOA w warunkach tlenowych oraz beztlenowych jest ograniczona. Dostępne dane opisują głównie biodegradację PFOS. Key i in. (1998), stosując czyste kultury bakterii, wykazali, że PFOS w warunkach tlenowych był obojętny na działanie mikroorganizmów. Kwon i in. (2014) zaobserwowali, że PFOS w osadzie czynnym ulega biodegradacji pod wpływem wybranych mikroorganizmów (np. *Pseudomonas aeruginosa*) i po 48 h inkubacji jego zawartość obniżyła się do 67%. Autorzy nie

zaobserwowali tworzenia jonów fluorkowych podczas degradacji PFOS, jednak wykryli produkty drugorzędne, tj. PFBS i PFHxS. Liou i in. (2010) badali biodegradację i przemianę PFOA w ściekach, osadach ściekowych pobranych z terenów przemysłowych, gleby rolnej i gleby z terenów, na których odbywają się szkolenia przeciwpożarowe. Wykazali oni, że PFOA był biologicznie nieaktywny we wszystkich badanych warunkach.

Uważa się, że drugim procesem zachodzącym w środowisku przyrodniczym oprócz biodegradacji PFC jest ich sorpcja. Sorpcja może być ważnym procesem wpływającym na usuwanie PFC podczas oczyszczania ścieków (Sinclair i Kannan, 2006). Znane są badania sorpcji PFC dla różnych rodzajów osadów ściekowych (Arvaniti i in., 2012; Ochoa-Herrera i Sierra-Alvarez, 2008; Zhang i in., 2013). Większość badań dotyczyła PFOS i PFOA. W wielu badaniach procesu sorpcji PFC podano równowagowy współczynnik podziału/sorpcji, tj. K_d , oraz współczynnik podziału węgla organicznego – K_{oc} . Zhou i in. (2010b) przeprowadzili badania okresowe z użyciem osadu czynnego przy $pH = 5,5$ i obliczyli wartości K_d dla PFOS (200-4050 dm^3/kg) oraz PFOA (150-350 dm^3/kg). Yu i Hu (2011) oszacowali wartości K_d dla PFOS i PFOA w osadach z biologicznych reaktorów membranowych, które wynosiły odpowiednio 729 i 154 dm^3/kg . Zhang i in. (2013) badali sorpcję PFC o krótkich i długich łańcuchach węglowych w osadach wtórnych, wykorzystując izotermy Freundlicha (K_f). Wartości $\log K_f$ PFOS mieściły się w zakresie od 1,52 do 3,58, podczas gdy dla PFOA uzyskano pozornie niższe wartości $\log K_f$ w przedziale od 1,13 do 2,28. Arvaniti i in. (2014) obliczyli wartości K_d i K_{oc} dla PFOA, PFDA, PFUDA i PFOS dla trzech różnych rodzajów osadów ściekowych. W osadzie wtórnym wyznaczono najwyższe średnie wartości K_d badanych PFC (od 329 ± 127 do $17,432 \pm 6759$ dm^3/kg), w osadzie po stabilizacji beztlenowej od 162 ± 42 do 11770 ± 3772 dm^3/kg i osadzie pierwotnym od 330 ± 220 do 601 ± 2193 dm^3/kg , podczas gdy szacunkowe wartości K_{oc} dla badanych PFC wahały się od 707 ± 471 do $12\,853 \pm 4686$, 913 ± 352 do $48\,421 \pm 18\,773$ i 470 ± 121 do $34,116 \pm 10934$ dm^3/kg odpowiednio dla osadów pierwotnego, wtórnego i przefermentowanego.

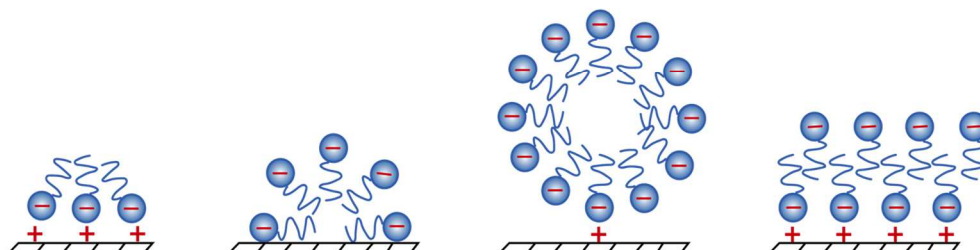
Według danych literaturowych, PFCA i PFOS o dłuższych łańcuchach węglowych lepiej sorbuje się w porównaniu do związków o krótkich łańcuchach. Badania prowadzone przez Arvaniti i in. (2014) oraz Zhang i in. (2013) wykazały wpływ różnych parametrów, takich jak pH , temperatura, siła jonowa i obecność kationów w ściekach na sorpcję PFC. Zgodnie z opublikowanymi wynikami uważa się, że sorpcja PFC maleje wraz ze wzrostem wartości pH (Arvaniti i in., 2014; Zhang i in., 2013; Zhou i in., 2010b) i temperatury (Zhou i in., 2010b). Ponadto obecność dwuwartościowych kationów zwiększa zdolność PFC do sorbowania się w porównaniu z kationami jednowartościowymi (Arvaniti i in., 2014; Zhang i in., 2013). Pozytywny wpływ niektórych kationów, takich jak Mg^{2+} lub Ca^{2+} , na sorpcję PFC może wynikać z faktu, że działają one jak mostki jonowe między ujemnie naładowanymi PFC a osadem ściekowym. Badania mechanizmu adsorpcji PFC w osadach ściekowych potwierdzają, że w procesie tym istotną rolę odgrywają oddziaływania hydrofobowe i elektrostatyczne (rys. 2.2.4). W cząsteczce PFC występuje silnie

hydrofobowy perfluorowany łańcuch, dlatego uważa się, że oddziaływanie hydrofobowe wpływa na proces sorpcji PFC w osadach ściekowych.

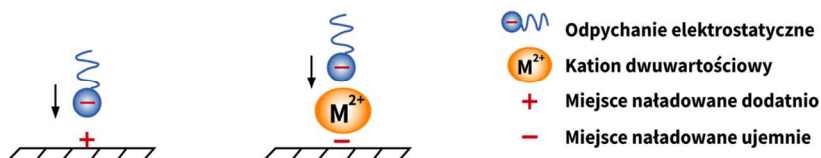
Oddziaływania hydrofobowe



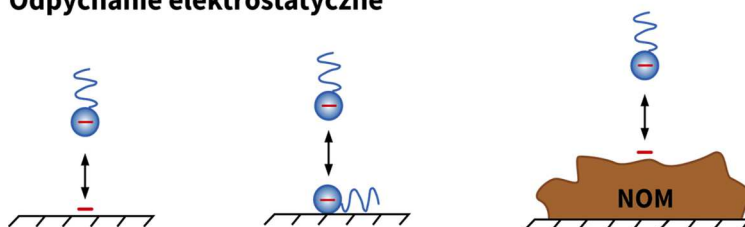
Autoagregacja PFC w procesie adsorpcji



Przyciąganie elektrostatyczne



Odpychanie elektrostatyczne



Rys. 2.2.4. Schematyczny diagram oddziaływań w procesie adsorpcji PFC (Arvaniti i Stasinakis, 2015; Du i in., 2014)

Badania wykazały, że hydrofobowość PFC rośnie wraz ze wzrostem długości łańcucha perfluorowęglowodorowego. PFOS lepiej sorbuje się niż PFOA, głównie ze względu na obecność grupy funkcyjnej o wyższej kwasowości (kwas sulfonowy zamiast kwasu karboksylowego). W przypadku oddziaływań elektrostatycznych, przy niższych wartościach pH, w osadach ściekowych PFC prawdopodobnie będą adsorbować się w wyniku odpychania między ujemnymi PFC a dodatnio naładowaną powierzchnią cząstek osadu.

2.2.8. Zastosowanie zaawansowanych technologii do usuwania PFC

Ze względu na znikomą efektywność biologicznych metod oczyszczania ścieków w usuwaniu PFC oceniono efektywność kilku zaawansowanych fizyczno-chemicznych metod oczyszczania, w tym adsorpcji, procesów membranowych oraz reakcji redoks. Większość badań prowadzono dla układów modelowych, wykorzystując wodę naturalną lub ultraczystą, co należy wziąć pod uwagę przed zaimplementowaniem rezultatów do warunków rzeczywistych.

2.2.8.1. Adsorpcja i adsorbenty

Węgłe aktywowane

Węgiel aktywny (AC) jest najpopularniejszym i szeroko stosowanym adsorbentem ze względu na niski koszt. Dobre właściwości adsorpcyjne AC wynikają z jego mikroporowatej struktury i powierzchni właściwej z licznymi centrami aktywnymi. Powierzchnia AC jest na ogół niepolarna i zawiera kilka grup funkcyjnych, z tego względu AC są odpowiednie do usuwania zanieczyszczeń hydrofobowych. Już w 2005 roku firma 3M zastosowała granulowany węgiel aktywny (GAC) do usuwania PFOS, efektywność usuwania tego związku wynosiła 99% (Fujii i in., 2007). Od tego czasu wiele komercyjnych AC wykorzystuje się do adsorpcji PFOS/PFOA (Yu i in., 2009b). Wykazano, że sproszkowane węgle aktywne (PAC) mają wyższą zdolność adsorpcji niż GAC (tab. 2.2.4). Biorąc pod uwagę praktyczne zastosowanie, AC mają wiele zalet, głównie opłacalność i stosunkowo wysoką zdolność adsorpcji PFOS/PFOA w porównaniu z innymi adsorbentami. Jednak zużyte AC trudno jest regenerować, nawet stosując metanol lub etanol. Dlatego AC nie mogą być ponownie użyte i wymagane jest ich bezpieczne usuwanie zużytych AC. Alternatywnie, PFOS/PFOA zaadsorbowane na AC można poddać procesom utleniania przed ponownym wykorzystaniem AC. Należy jednak zwrócić uwagę, że ze względu na dużą stabilność PFC związku te zaadsorbowane na AC nie mogą być rozkładane z użyciem konwencjonalnych środków biologicznych i metod utleniających. Wykazano, że proces katalitycznej degradacji zaadsorbowanych PFOS/PFOA jest możliwy przy zastosowaniu wybranych katalizatorów hybrydowych (Zhao i in., 2013a). Według Du i in. (2014), użycie niektórych katalizatorów w procesie oczyszczania ścieków pozwoli na jednoczesną adsorpcję i degradację PFC.

Tabela 2.2.4. Porównanie kinetyki adsorpcji i zdolności adsorpcji PFOS i PFOA na różnych adsorbentach (Du i in., 2014)

Adsorbent	Adsorbat	C ₀ ^a (mg/dm ³)	pH	t ^b (h)	k ₂ ^c (g/mg/h)	q _m ^d (mg/g)
Sproszkowany węgiel aktywny	PFOS	20-300	5-7	3-5	0,01-8,06	374-550
	PFOA	20-300	5-7	4-5	0,03-0,36	175-524
Granulowany węgiel aktywny	PFOS	15-250	4,4-7,2	48-168	1,4·10 ⁻⁴	160-229
	PFOA	15-250	5-7,2	~168	1,7·10 ⁻⁴	112-161
Żywyce anionowymienne	PFOS	20-400	3-5	48-168	1,3·10 ⁻⁵ -	210-2575
	PFOA	20-250	5	~168	3,2·10 ⁻⁴ 2,4·10 ⁻⁴	1206 ^e
Żywyce niejonowe	PFOS	0,01-5	6,4-6,9	10-90	-	27-41
	PFOA	0,01-5	6,4-6,9	21-96	-	38-46
Heksagonalna mezoporowata krzemionka (HMS)	PFOS	25-300	6,8-7	5	0,16	~300
	PFOA	25-300	6,8-7	3	0,07	~39
Modyfikowana HMS	PFOS	25-300	6,8-7	2-5	0,005-1,34	371-627
	PFOA	25-300	6,8-7	2-5	0,28-0,78	63-142
Zeolity	PFOS	15-300	6,8-7,2	3-5	1,15-3,69	8-126
	PFOA	25-300	6,8-7		3,05-7,92	34-37
Hydrokalcyt	PFOS	1-1000	-	~1	31,77	~998
	PFOA	1-1000	-	~1	6,39	~1033
Montmorylonit (Mt)	PFOS	50-500	3-6,3	24	5·10 ⁻³	83-99
Słoma kukurydziana	PFOS	1-500	7	48	2,2·10 ⁻³	811
Usieciowane kulki chitozanu	PFOS	46-371	3	~100	-	2745
Aminowana łuska ryżowa	PFOS	95-459	5-9	12	-	~1322 ^e
	PFOA	78-380	5-9	4	-	~1028 ^e
Chitozan – MIP ^f	PFOS	20-550	5	32	6·10 ⁻⁴	1452
Pałygorskit ^g modyfikowany aminą	PFOS	1-500	-	-	-	~50

^a stężenie początkowe

^b czas równowagi

^c stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu

^d zdolność adsorpcji

^e montmorylonit modyfikowany bromkiem heksadecyltrimetyloamoniowym

^f polimer z nadrukiem molekularnym

^g minerał z grupy krzemianów

Żywice

Badania potwierdzają, że handlowe żywice anionowymienne i niejonowe są skuteczne w usuwaniu PFC (Deng i in., 2010; Yu i in., 2009b). Żywice anionowe wykazują większą zdolność adsorpcji w porównaniu z AC. Chularueangaksorn i in. (2013) podali, że w porównaniu do GAC lepsze efekty w usuwaniu PFOA uzyskano, stosując wymiennicze anionowy (PFA300) i żywice niejonowe (Dow Marathon A i XAD 4). Badania potwierdzają, że żywice wykazują większą pojemność sorpcyjną niż węgiel aktywny, ale wysoki koszt żywic wymusza ich regenerację i ponowne użycie. Zużyte żywice niejonowe można całkowicie zregenerować czystym metanolem, natomiast żywice anionowymienne mieszaniną metanolu i roztworu soli, ponieważ rozpuszczalniki zastosowane osobno nie są skuteczne (Deng i in., 2010). Rozpuszczalniki organiczne są toksyczne i lotne, dlatego regeneracja in situ jest niebezpieczna, stąd do elucji PFC stosuje się zwykle niektóre stosunkowo bezpieczne skuteczne eluenty, takie jak etanol (Punyapalakul i in., 2013) i gorąca woda (Li i in., 2011a). PFC w eluencie można odzyskać w postaci czystego kwasu lub soli. Do odzyskiwania fluorowanych środków powierzchniowo czynnych z zużytych adsorbentów, takich jak żywica anionowymienna, stosuje się metody polegające na:

- zmieszaniu z alkoholem (np. metanolem, etanolem lub propanolem),
- ogrzewaniu mieszaniny przede wszystkim w celu estryfikacji i utworzenia estrowej pochodnej fluorowanych środków powierzchniowo czynnych,
- destylacji w celu oddzielenia pochodnej estrowej z destylatu,
- konwersji do fluorowanych środków powierzchniowo czynnych przez zmydlenie, zwykle amoniakiem.

Oczyszczone fluorowane środki powierzchniowo czynne uzyskują czystość wystarczającą do ponownego użycia. Opisana recykulacja PFC ze ścieków o wysokim stężeniu tych związków jest przykładem gospodarki obiegu zamkniętego (Du i in., 2014).

Materiały mineralne

Materiały mineralne mają przestrajalne mezopory lub zmienną strukturę warstwową, dzięki czemu nadają się do adsorpcji (Punyapalakul i in., 2013). Wykazano, że kationowy środek powierzchniowo czynny (HDTMAB) upakowany na montmorylonicie poprawia adsorpcję PFOS (Zhou i in., 2010a). Podobne rozwiązanie zaproponowali również Zhou i in. (2013) oraz Kambala i Naidu (2013). Autorzy zasugerowali modyfikację HDTMAB odpowiednio montmorylonitem i pałygorskitem modyfikowanym aminami. Kambala i Naidu (2013) badali usuwanie PFOS i PFOA ze ścieków. Wykazali oni, że pałygorskit modyfikowany aminami sorbował do 99% badanych związków. Badania przeprowadzone przez Rattanaoudom i in. (2012) wykazały, że hydrokalcyt był najbardziej skutecznym w usuwaniu PFC w porównaniu do prostych adsorbentów mineralnych, a nawet PAC.

Mezoporowate materiały na bazie krzemionki dzięki dostępności mezoporów mają przewagę w stosunku do innych sorbentów, ponieważ wykazują wysoką zdolność adsorpcji i selektywność. Zbadano kilka związków, takich jak HDTMAB, 3-aminopropylotrietoksyilan, 1,8-bis (dimetyloamino)-naftalen i metakrylan 1H,1H,7H-dodekafluoroheptyl pod względem ich zastosowania do modyfikacji

krzemionki w celu lepszej sorpcji PFC z wody (Xiong i in., 2013). Oprócz materiałów na bazie krzemionki do ekstrakcji PFC z wody zastosowano magnetyt (Fe_3O_4) oraz nanocząstki maghemitu ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), ponieważ substancje te posiadają silne właściwości superparamagnetyczne nadające adsorbentom zdolność separacji magnetycznej (Ma i in., 2013). Wymienione nanocząstki magnetyczne (MNP) wykorzystywane do ekstrakcji PFC, podobne jak wymienione wyżej krzemionki, również poddaje się modyfikacjom.

MNP lub krzemionki są stabilne, odtwarzalne, wygodne w użyciu oraz wykazują lepszą wydajność niż konwencjonalne sorbenty wykorzystywane w ekstrakcji do fazy stałej, dlatego mogą być z powodzeniem stosowane do wstępnego zateżenia śladowych stężeń PFC (Du i in., 2014).

Biomateriały

W celu zwiększenia wydajności adsorpcji PFC i obniżenia kosztu adsorbentu niektórzy naukowcy zaproponowali nowy rodzaj adsorbentów. Do ich przygotowania użyto niedrogich biomateriałów zapewniających wysoką adsorpcję PFC. Na przykład usieciovane kulki chitozanu przy $\text{pH} = 3$ wykazały wysoką zdolność adsorpcji PFOS, wyższą nawet od wysoce skutecznej żywicy anionowymiennej. Kulki chitozanu są droższe niż węgiel aktywny, ale są tańsze od żywic, co wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w oczyszczaniu ścieków z PFC.

Badania wykazały, że rodzaj bawełny z czwartorzędową grupą aminową i aminowane łuski ryżowe bardzo dobrze adsorbują PFC, ponieważ między protonowymi grupami aminowymi na powierzchni adsorbentu a anionowymi PFC występuje silne przyciąganie elektrostatyczne (Deng i in., 2013). Dla tych adsorbentów adsorpcja PFOS/PFOA sprawdza się w szerokim zakresie pH od 5 do 9, co jest ich dużą zaletą, ponieważ większość adsorbentów przy niższych wartościach pH wykazywała słabą zdolność adsorpcji PFC.

Wysoka adsorpcja PFOS i PFOA na materiałach aminowanych sugeruje, że obecność grup aminowych na powierzchni adsorbentu wpływa korzystnie na adsorpcję PFC ze względu na przyciąganie elektrostatyczne między nimi. Jednocześnie utrudniona desorpcja PFC z aminowanych adsorbentów za pomocą czystych rozpuszczalników organicznych wskazuje na silne powinowactwo adsorpcyjne (Du i in., 2014).

Polimery z nadrukiem molekularnym

W środowisku wodnym, a przede wszystkim w ściekach występuje wiele związków i koloidów konkurujących z anionowymi PFC, co wpływa na zmniejszenie adsorpcji tych związków. Dlatego w przypadku wody i ścieków ważne jest zastosowanie selektywnej adsorpcji, która jest atrakcyjnym rozwiązaniem do usuwania PFC. Od niedawna stosuje się imprintację molekularną, która jest szybko rozwijającą się techniką, polegającą na syntezie polimerów posiadających właściwość specyficznego wychwytywania określonej substancji lub jej analogów. Przygotowanie molekularnie imprintowanych polimerów (MIP) polega na kopolimeryzacji monomerów funkcyjnych i monomerów sieciujących w obecności cząsteczek wzorca w odpowiednim rozpuszczalniku. Podczas procesu polimeryzacji tworzą się kompleksy prepolimeryzacyjne, które następnie przekształcane są w wysoce usieciovane polimery. Po usunięciu cząsteczek wzorca z uzyskanego produktu powstają

trójwymiarowe wnęki, komplementarne pod względem kształtu i właściwości chemicznych do wzorca. Tak powstały polimer może wychwytywać cząsteczki wzorca wielokrotnie i selektywnie (Fujii i in., 2007; Karoyo i Wilson, 2013; Pawłowska, 2012; Takayose i in., 2012). Naukowcy wykorzystali polimery MIP do usuwania PFC (Yu i in., 2008). Do selektywnego usuwania PFOS zastosowano dwa nowe adsorbenty MIP z użyciem chitozanu usieciowanego epichlorohydryną oraz 4-winylopirydynę usieciowaną dimetyloakrylanem glikolu etylenowego (Yu i in., 2008). Efektywność adsorpcji tych adsorbentów zależy od pH roztworu, czasu reakcji, ilości środka sieciującego, a także specyfiki polimeru MIP. Wykazano, że lewa wnęka molekularna takich adsorbentów może odgrywać ważną rolę w rozpoznawaniu cząsteczki PFOS w procesie sorpcji. Takayose i in. (2012) zsyntetyzowali fluorowe MIP z użyciem kwasu 2-(trifluorometylo) akrylowego oraz fluorowego monomeru i 2,2,3,3,4,4-heksafluoropentano-1,5-diylo(dimetakrylan) jako środka sieciującego. Kawano i in. (2013) utworzyli stabilne kompleksy inkluzyjne z kwasami perfluorokarboksyłowymi. Adsorbenty te charakteryzowały się dużą skutecznością adsorpcji i desorpcji dla czterech różnych PFC. Autorzy zastosowali również MIP na bazie uretanu do selektywnej adsorpcji PFOA.

2.2.8.2. Praktyczne wykorzystanie adsorpcji i filtracji do usuwania PFC z wody i ścieków

Według danych literaturowych, w praktyce do usuwania PFOS i PFOA ze środowiska wodnego stosuje się głównie komercyjny AC. Wśród dostępnych publikacji niewiele jest danych poświęconych usuwaniu PFC ze ścieków (Rattanaoudom i in., 2012; Yu i Hu, 2011). Większość badań dotyczy usuwania PFC z wody przeznaczonej do spożycia. Zaobserwowano, że zastosowanie PAC pozwoliło na szybkie i efektywne usunięcie PFOS i PFOA w porównaniu do GAC. Dla PAC stałą równowagi osiągnięto po 6 godzinach sorpcji (Rattanaoudom i in., 2012; Yu i in., 2009b; Yu i Hu, 2011), natomiast dla GAC po 168 godzinach (Ochoa-Herrera i Sierra-Alvarez, 2008; Yu i in., 2009). Ta tendencja jest prawdopodobnie spowodowana mniejszą średnicą cząstek i wielkością porów PAC.

Yu i Hu (2011) do adsorpcji PFOS i PFOA zastosowali PAC i badali wpływ materii organicznej na sorpcję tych związków. Pojemność sorpcyjna PAC była o jeden rząd wielkości mniejsza w obecności materii organicznej niż przy jej braku, co wskazuje, że w centrach aktywnych zachodzi konkurencja między materią organiczną a PFOS i PFOA. Sorpcja PFC może zachodzić na cząstkach osadu czynnego w procesie biologicznego oczyszczania ścieków, jednak tylko w niewielkim stopniu, ponieważ osad czynny posiada słabe właściwości sorpcyjne w stosunku do tej grupy związków (Książek i in., 2015; Loganathan i in., 2007; Ochoa-Herrera i Sierra-Alvarez, 2008)

Badania sorpcji PFC z wody i ścieków dotyczyły nie tylko AC, ale również innych rodzajów komercyjnych adsorbentów, takich jak żywica (Deng i in., 2010; Yu i in., 2009b), zeolit (Ochoa-Herrera i Sierra-Alvarez, 2008; Punyapalukul i in., 2013), materiały mineralne (tlenek glinu, krzemionka, goethyt) (Tang i in. 2010; Wang i Shih, 2011), usieciowane kulki chitozanu (Zhang i in., 2011), nanorurki węgla (Chen i in., 2011; Li i in., 2011a,b) oraz polimery z nadrukiem molekularnym

(Yu i in., 2008). W badaniach tych wykazano znaczące usuwanie PFOS i PFOA. Na przykład Wang i Shih (2011) podali, że dla PFOS i PFOA przy $\text{pH} = 4,3$ pojemności sorpcyjne tlenku glinu wynosiły odpowiednio 0,252 i 0,157 $\mu\text{g}/\text{m}^2$. Zastosowanie goethytu było bardzo efektywne w sorpcji PFOS. Na ten proces miało wpływ szereg parametrów, m.in. pH i siła jonowa. Yao i in. (2014) przeprowadzili badania porównawcze sorpcji PFOS na kilku komercyjnych adsorbentach, w tym GAC, PAC, wielo- i dwuściennych nanorurkach węglowych, żywicy anionowymiennej, polimerze niejonowymiennym, tlenku glinu i krzemionce. Autorzy wykazali, że najsukuteczniejszymi adsorbentami do usuwania PFOS i PFOA z wody były GAC i żywica anionowymienna, ich skuteczność usuwania była powyżej 98%.

Według Eschauziera i in. (2012), filtracja piaskowa także nie jest skuteczna w usuwaniu PFC. Usuwanie PFC z roztworów wodnych można prowadzić, stosując techniki filtracji wykorzystujące procesy membranowe, które należą do szerokiej grupy technik rozdzielania składników mieszanin ciekłych i gazowych. Badania wskazują, że nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO) są skuteczne w usuwaniu PFC z wody i ścieków (Appleman i in., 2013; Tang i in., 2007). Efektywność usuwana PFC ze ścieków z wykorzystaniem NF wynosiła od 90 do 99% (Schröder i in., 2010; Tang i in., 2007), a zastosowanie RO pozwoliło na uzyskanie jeszcze lepszych rezultatów. W innym badaniu przetestowano cztery rodzaje membran nanofiltracyjnych do eliminacji PFC o krótkich i długich łańcuchach węglowych. Wykazano, że lepsze efekty ($> 95\%$) uzyskano dla PFC o masie molowej większej od 300 g/mol.

Appleman i in. (2013) ocenili skuteczność NF w usuwaniu wybranych PFC z wody dejonizowanej i sztucznych wód gruntowych. Badania wykazały, że zastosowane membrany były skuteczne w usuwaniu wszystkich analizowanych PFC (ponad 93%) (Arvaniti i Stasinakis, 2015).

2.2.8.3. Metody AOPs

Metody AOPs stwarzają ogromne możliwości w usuwaniu zanieczyszczeń, w tym nowo pojawiających się związków, i dlatego cieszą się dużą popularnością. Efektywność zaawansowanych procesów utleniania zależy głównie od charakteru zanieczyszczeń występujących w środowisku. AOPs wykorzystywane do usuwania PFC obejmują głównie utlenianie odczynnikami Fentona, utlenianie fotochemiczne, utlenianie elektrochemiczne, promieniowanie gamma/wiązka elektronów, utlenianie na bazie nadsiarczanów, utlenianie mokrym powietrzem i promieniowanie ultradźwiękowe (Wang i Wang, 2020).

Procesy fotochemiczne i fotokatalityczne

Bezpośrednia fotoliza UV polega na wzbudzeniu cząsteczki przez absorpcję fotonu, co wywołuje reakcję chemiczną i następuje tylko w przypadku, kiedy światło padające jest absorbowane przez zanieczyszczenie.

Podczas bezpośredniego działania promieniowania UV może zachodzić:

- przekształcenie związków organicznych w inne,
- zerwanie wiązań chemicznych,
- całkowita degradacja związków organicznych.

Promieniowanie UV powoduje dysocjację związków utleniających i tworzenie się wysoce reaktywnych rodników zdolnych do degradacji zanieczyszczeń organicznych.

W przypadku utleniania fotochemicznego związki reaktywne mogą być wytwarzane z utleniaczy aktywujących lub molekularnej wody. Jeżeli jako utleniacz stosowany jest nadtlenek wodoru, to głównymi formami reaktywnymi są rodniki hydroksylowe, natomiast jeżeli jako utleniacz stosuje się nadtlenosiarczan, głównymi formami reaktywnymi są rodniki siarczanowe. W przypadku użycia peroksymonosiarczanu jako utleniacza głównymi formami reaktywnymi są zarówno rodniki hydroksylowe, jak i rodniki siarczanowe (Wang i Wang, 2020). Do fotochemicznych metod AOPs zalicza się:

1. UV/O₃
2. UV/H₂O₂
3. UV/O₃/H₂O₂
4. Procesy foto-Fentona /Fentona-podobne
5. Procesy utleniania fotokatalitycznego (np. UV/TiO₂)
6. Procesy utleniania z zastosowaniem ultradźwięków

Możliwości bezpośredniej i pośredniej degradacji fotochemicznej PFOA i PFOS pod wpływem promieniowania UV były szeroko badane zwłaszcza w układach fotokatalitycznych. Badania dotyczyły dwóch aspektów, tj. możliwości degradacji PFC pod wpływem promieniowania słonecznego w różnych warunkach chemicznych i środowiskowych oraz optymalizacji procesów napromieniowywania wody lub ścieków zawierających PFC. Ze względu na budowę chemiczną PFOA i PFOS wykazują słabą absorbcję elektronową pasma w obszarze 205-225 nm, np. perfluorooktanian wykazuje absorbcję tylko przy długości fali 205 nm (Mukerjee i in., 1999). Bezpośrednia fotoliza jest najbardziej wydajna przy krótkich długościach fal promieniowania UV i ultrafioletu próżniowego (VUV) (< 200 nm) (Trojanowicz i in., 2018).

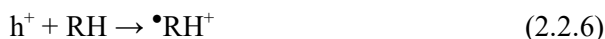
Chen i in. (2007) porównali fotolizę i proces defluorowania PFOA przy początkowym stężeniu równym 25 mg/dm³ i emisji promieniowania w zakresie długości fali 185 i 254 nm. Szybłą degradację PFOA Autorzy zaobserwowali przy długości fali 185 nm, po 2 godzinach naświetlania zauważono około 62% rozkład PFOA z utworzeniem perfluorowanych kwasów o krótszych łańcuchach alkilowych i tylko 17% wydajność dla procesu defluorowania. Podobne wyniki wydajności rozkładu PFOA przy powyższych długościach fal uzyskano, stosując inne źródło promieniowania, tj. niskociśnieniową lampę UV 20W. Przy długości fali 185 nm i 3-godzinnym naświetlaniu wydajność rozkładu PFOA wynosiła około 90% (Giri i in., 2012). Analizując mechanizm degradacji, uważa się, że wśród rodników powstałych w bezpośredniej fotolizie rodnik $\cdot\text{C}_7\text{H}_{15}$ przyczynił się do powstania C₆H₁₅COOH i fluorku.

W innej pracy dotyczącej procesu fotolitycznego, wykorzystującego niskociśnieniową lampę rtęciową o mocy 23 W wytwarzającą ozon, badano wydajność rozkładu PFC w obecności azotu i tlenu w różnych warunkach pH (Wang i Zhang, 2014). W środowisku zasadowym przy pH = 12 reakcja rozkładu PFC przebiegała szybko.

W najbardziej optymalnych warunkach 100% rozkład PFOA o stężeniu początkowym 10 mg/dm³ zaobserwowano po 60 min ekspozycji na promieniowanie.

W badaniach wody morskiej zawierającej PFOA próbki poddano działaniu sztucznego światła słonecznego o długościach fali od 290 do 800 nm (Vaalgamma i in., 2011). Autorzy zastosowali symulator słońca, ksenonową lampę łukową 765 W/m² z blokowaniem długości fal poniżej 290 nm. W próbkach napromienionych symulatorem słonecznym, co odpowiadało 75,6 dniom naturalnego promieniowania słonecznego, nie odnotowano obniżenia stężenia PFOA. Oszacowano, że fotochemiczny okres półtrwania PFOA w wodach pobranych z górnych warstw oceanu wynosi co najmniej 256 lat, podczas gdy w warstwach mieszanych otwartego oceanu > 5000 lat (Trojanowicz i in., 2018).

Ważną grupą fotochemicznych metod AOP stosowanych do usuwania PFC są metody wykorzystujące do mineralizacji związków organicznych tlenki metali jako heterogeniczne fotokatalizatory. Większość danych na temat reakcji fotokatalitycznych z zastosowaniem zawiesin półprzewodników dotyczy tlenków metali (TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₃), siarczków (CdS, ZnS), selenków (CdSe) oraz tellurków (CdTe). Najwyższą aktywność fotokatalityczną uzyskano dla TiO₂, który charakteryzuje się wieloma zaletami, m.in.: stosunkowo niską ceną, nietoksycznością, wysoką stabilnością chemiczną, wysokim potencjałem utleniającym fotogenerowanych dziur (Serpone i in., 2017). Różnica energii pomiędzy pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa dla TiO₂ wynosi 3,2 eV. Światło o energii większej niż 3,2 eV powoduje powstanie pary „dziura-elektron” (reakcja (2.2.1)). Dodatnio naładowane „dziury” (h⁺) mogą reagować z cząsteczkami wody lub jonami hydroksylowymi. Ogólny proces utleniania podsumowano w reakcjach:



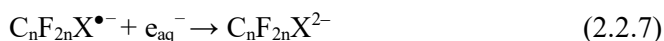
W roztworach wodnych naświetlanie półprzewodnika prowadzi do generowania rodników hydroksylowych, które nadal mogą utleniać związki organiczne. Nie jest to jedyny sposób oddziaływania powierzchni półprzewodnika ze związkami organicznymi. W przypadku gdy potencjał oksydacyjny związku R jest niższy od potencjału „dziur”, to następuje przeniesienie elektronu z nieobsadzonego poziomu energetycznego w paśmie „dziury” i związek R ulega przekształceniu w jonorodnik R^{•+}. Jeżeli w układzie występuje substancja M, której potencjał redukcji jest mniej ujemny od energii pasma przewodnictwa, to zachodzi jej redukcja do anionorodnika M^{•-} w wyniku przeniesienia elektronu z pasma walencyjnego.

W celu poprawy degradacji PFOA i PFOS często stosuje się procesy fotochemiczne wspomagane związkami poprawiającymi wydajność tworzenia reaktywnych

wolnych rodników. Badania degradacji PFOA o stężeniu 20 μM przy długości fali 254 nm z zastosowaniem lampy UV o mocy 9 W wykazały, że wydajność procesu jest nieznacznie większa niż w obecności Fe(III), chociaż jest dwukrotnie większa niż w obecności Fe(II). W innych badaniach zastosowano niskociśnieniową lampę próżniową UV o mocy 5 W do degradacji PFOA w obecności Fe(III). W tym przypadku obecność nadsiarczanu, chlorku i rozpuszczonej materii organicznej osłabiała efektywność rozkładu PFOA. Chlorek i rozpuszczona materia organiczna działały jak zmiatacz rodników $\bullet\text{OH}$, natomiast nadsiarczan zużywał fotoenergię w procesie adsorpcji.

W innych badaniach z zastosowaniem niskociśnieniowej lampy rtęciowej o mocy 23 W przy długości fali 254 nm oraz początkowej zawartości 20 μM PFOS wykazano, że obecność 0,1 mM Fe(III) przyspiesza 50-krotnie szybkość fotolizy, gdzie produktami rozkładu oprócz fluoru i siarczanu były również związki PFCA o łańcuchach węglowych od C_2 do C_8 (Jin i in., 2014). Wykazano, że wydajność fotolizy PFOS była podobna do prowadzonej w atmosferze tlenu i azotu, natomiast w obecności H_2O_2 była niższa ze względu na powstanie dodatkowej ilości rodników $\bullet\text{OH}$. Całkowity rozkład PFOS uzyskano po 60 h. Mechanizm rozkładu badanych związków opierał się na fotolizie kompleksu PFOS z Fe(III) do niestabilnego rodnika PFOS, który następnie uległ desulfonowaniu do rodnika perfluoroalkilowego (Trojanowicz i in., 2018).

Redukcyjny rozkład fotochemiczny związków perfluoroalkilowych może być przeprowadzony przez uwodnione elektrony (e_{aq}^-), które mogą być wygenerowane np. podczas fotolizy jodku w wyniku przeniesienia ładunku do rozpuszczalnika (CTTS) (Park i in., 2009; 2011; Qu i in., 2010; 2014). Z powodu szybkiego wychwytywania elektronów przez tlen degradacja PFC za pomocą uwodnionych elektronów w obecności tlenu nie zachodzi. Uwodnione elektrony szybciej reagują z PFOS niż z PFOA. Na podstawie badań różnych PFC stwierdzono, że kinetyka rozkładu perfluoroalkilosulfonianu zwiększa się wraz ze wzrostem długości łańcucha, natomiast dla PFCA o długich łańcuchach węglowych jest znikoma. W obu przypadkach reakcje PFOA i PFOS z e_{aq}^- doprowadziły do powstania odpowiednich rodników jonów $\text{PFOA}^{\bullet 2-}$, które ulegają rozkładowi poprzez eliminację fluoru z utworzeniem rodników perfluoroalkilowych $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{X}^{\bullet -}$ ($\text{X} = \text{SO}_3$ lub CO_2). Kolejne procesy z e_{aq}^- zachodzą według reakcji:



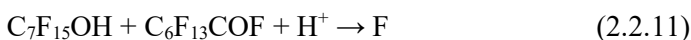
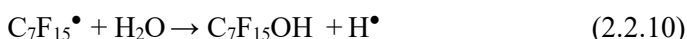
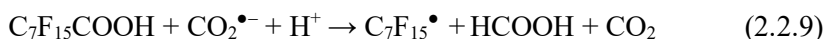
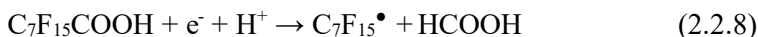
i prowadzą do powstania sulfonianu lub karboksylanu $\text{C}_n\text{F}_{2n-1}\text{X}^-$. Wydajność reakcji defluorowania PFOS była znacznie większa niż PFOA. Podczas obydwu procesów powstawały półprodukty gazowe, tj. związki fluorochemiczne o krótkich łańcuchach węglowych, głównie jodowane fluorowęglowodory (Parki i in., 2009). Wykazano, że początkowa wartość pH miała niewielki wpływ na kinetykę fotoredukcji PFC, natomiast wykazano wpływ początkowego stężenia substratu na kinetykę degradacji, zwłaszcza przy wartościach poniżej 1 μM (Park i in., 2011).

Niski stopień usuwania PFC z wykorzystaniem powszechnych procesów utleniania skłonił naukowców do poszukiwania innych alternatywnych metod usuwania tych związków. W tym celu zastosowano rodnikowe aniony siarczanowe ($\text{SO}_4^{\bullet -}$),

których potencjał redukcyjny wynosi 2,5-3,1 V (silne utleniacze) (Nataraja i in., 2005). Mogą być one wytwarzane w różny sposób, na przykład poprzez fotolizę pod wpływem UV i redukcję perokso disiarczynu ($S_2O_8^{2-}$) lub perokso monosiarczynu (HSO_5^-) metalami przejściowymi. Rodniki te powstają również w wyniku pirolizy nadsiarczynu ($T > 40^\circ C$) (Eschauzier i in., 2012). Reakcję z $SO_4^{\bullet-}$ wykorzystano do degradacji kwasów perfluorokarboksyłowych o różnej długości łańcucha węglowego (Vecitis i in., 2009).

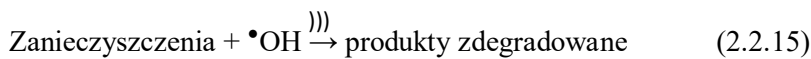
Przykładem badań oceny wydajności fotochemicznego rozkładu PFOS, w których zastosowano niskociśnieniową lampę rtęciową 32 W (254 nm), jest ich degradacja w roztworze wodnym, przy początkowym stężeniu związków 40 μM . Zaobserwowano około 7-krotną intensyfikację procesu degradacji w alkalicznym roztworze 2-propanolu. Udowodniono również, że szybkość degradacji była różna dla różnych izomerów PFOS i większa dla izomerów liniowych.

Znaczącą poprawę fotokatalitycznego rozkładu PFOA zaobserwowano, stosując TiO_2 i niskociśnieniową lampę rtęciową 23 W, emitującą światło 254 nm. W procesie przebiegającym w atmosferze azotu N_2 kwas chlorowy(VII) zastąpiono kwasem szczawiowym jako zmiatacz dziur. W reakcji tworzył się rodnik anionu karboksylowego ($CO_2^{\bullet-}$), który przede wszystkim indukował rozkład PFOA. Jednocześnie wykazano, że dodatek nadsiarczynu potasu jako wychwytywacz elektronów hamował rozkład PFOA. Według Wang i Zang (2011), w obecności szczawianu działającego jako zmiatacz dziur elektrony fotogenerowane przez TiO_2 wraz z anionowymi rodnikami karboksylowymi mogą inicjować dekarboksylację PFOA według następujących reakcji:



Procesy z zastosowaniem ultradźwięków

Proces polega na wykorzystaniu ultradźwięków (sonoliza), najczęściej drgań mechanicznych, o bardzo szerokim zakresie częstotliwości. Zastosowanie fal dźwiękowych jest szczególnie istotne w przypadku substancji trudno biodegradowalnych, ponieważ ułatwia ich utlenienie, dezintegrację i destabilizację. W ostatnich latach ultradźwięki znalazły zastosowanie jako zaawansowany proces utleniania do oczyszczania ścieków ze względu na wytwarzanie rodników OH^{\bullet} w roztworach wodnych, a następnie utlenianie zanieczyszczeń pod wpływem ultradźwięków. Proces sonolizy polega na propagacji fal ultradźwiękowych o częstotliwości w zakresie 20-1000 kHz w roztworze wodnym, co prowadzi do powstania pęcherzyków z rozpuszczonych w roztworze gazów (Mahamuni i Adewuyi, 2010). Pękanie pęcherzyków powoduje powstawanie wysokich temperatur i ciśnienia, które prowadzą do dysocjacji wody według reakcji od (2.2.13) do (2.2.16) na rodniki typu: OH^{\bullet} , HOO^{\bullet} :



Początkowe badania rozkładu PFOA i PFOS pod wpływem ultradźwięków były prowadzone w obecności argonu przy początkowym stężeniu obydwu PFC wynoszącym 20 μM. Stałe szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu wynosiły 0,032 i 0,016 1/min odpowiednio dla PFOA i PFOS (Moriwaki i in., 2006). Stwierdzono, że główną reakcją była piroliza PFC w międzyfazowej strefie pęcherzyków kawitacyjnych i roztworu. Podczas rozkładu PFOA i PFOS obserwowano powstawanie PFC o krótszych łańcuchach perfluoroalkilowych. Badania sonolizy PFOA i PFOS wykazały, że związki te rozkładają się prawie natychmiast, a produktami są: fluor, jony siarczanowe(VI), CO i CO₂ (Vecitis i in., 2008). W początkowym etapie degradacji występującej na granicy faz pęcherzyków kawitacyjnych podczas szeregu procesów pirolitycznych zachodziło odszczepianie jonowej grupy funkcyjnej aż do zakończenia mineralizacji. Okres półtrwania degradacji zarówno dla PFOA, jak i PFOS wynosił ≤ 30 minut. Badania wykazały, że powyższa metoda może być stosowana w szerokim zakresie stężeń PFC od ppb do ppm. Po procesie sonolizy zidentyfikowano dużą liczbę lotnych związków fluorowanych.

Dane literaturowe potwierdzają szerokie możliwości zastosowania sonolizy do oczyszczania próbek środowiskowych z PFC. Podczas oczyszczania wód gruntowych zawierających PFC wykazano, że dzięki adsorpcji perfluorowanych surfaktantów na granicy pęcherzyków kawitacyjnych i wody obecność innych składników organicznych nawet w wyższym stężeniu nie wpłynęła na szybkość rozkładu PFC (Cheng i in., 2008). Badania kinetyczne degradacji sonochemicznej PFOA i PFOS w wodach gruntowych w obecności związków nieorganicznych wykazały wpływ anionów nieorganicznych na proces degradacji PFC. Obecność jonów chloranowych(VII) lub azotanowych(V) zwiększała szybkość rozkładu sonolitycznego PFC, podczas gdy obecność jonów siarczanowych(VI) lub wodorowęglanowych zmniejszyła degradację. Efekt był wynikiem zarówno podziału jonów, jak i interakcji z powierzchnią fazową pęcherzyki-woda. W przypadku kationów nieorganicznych nie zaobserwowano znaczącego wpływu na kinetykę rozkładu PFC, natomiast zwiększoną kinetykę przy pH > 4 przypisywano interakcji protonu z powierzchnią fazową pęcherzyki-woda.

Inne badania degradacji sonolitycznej PFOA prowadzono w obecności znanych ilości kationowego środka powierzchniowo czynnego CTAB (bromek heksadecylotrimetyloamoniowy), anionowego środka powierzchniowo czynnego SDS (dodecylsulfan sodu) oraz niejonowego Triton X-110 (oktylofenol oksyetylenowany)

(Lin i in., 2016). Wykazano, że dodatek CTAB poprawił wydajność degradacji PFC, która była wprost proporcjonalna do wzrostu stężenia CTAB i zależała od pH. Najlepszą wydajność degradacji (79%) dla początkowego stężenia PFOA 120 μM przy 120 min uzyskano przy 0,12 mM CTAB i pH = 4,0. Obecność Triton X-100 zahamowała proces degradacji (Trojanowicz i in., 2018).

Ozonowanie połączone z UV lub H_2O_2

Ozon znany jest jako najbardziej selektywny utleniacz, którego potencjał oksydacyjny sięga 2,07 V. Ozon używany jest w procesie utleniania substancji trudno biodegradowalnych i toksycznych, przekształcając je w związki bezpieczne dla środowiska. Poza rozkładem związków organicznych zachodzi dezynfekcja i dezaktywacja komórek organizmów patogennych. Jednak proces ozonowania wymaga dużych nakładów finansowych, a dodatkowo stwarza zagrożenie korozyjne. Z tego względu nie stosuje się ozonowania zbyt powszechnie.

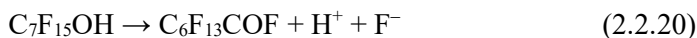
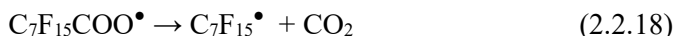
W środowisku wodnym ozon reaguje z wieloma substancjami bezpośrednio bądź pośrednio poprzez rodniki (utleniacze wtórne). Bezpośrednie reakcje ozonu są selektywne, natomiast reakcje rodnikowe nie są już selektywne. Ozon może reagować z substancjami organicznymi według różnych mechanizmów. Najprostszym z nich jest podstawowa reakcja ozonu z cząsteczką organiczną. Jednak większość reakcji zachodzi prawdopodobnie pomiędzy substancją organiczną a rodnikami hydroksylowymi (Trojanowicz i in., 2018).

Ozonowanie znajduje szerokie zastosowanie w dezynfekcji wody, utlenianiu niektórych zanieczyszczeń nieorganicznych i, co najważniejsze, utlenianiu organicznych mikrozanieczyszczeń. Skuteczność ozonowania można dodatkowo zwiększyć, stosując odpowiednie katalizatory (Nawrocki i Kasprzyk-Hordern, 2010) lub naświetlanie promieniowaniem UV. W homogenicznym ozonowaniu katalitycznym zaangażowane są jony metali (Co(II), Mn(II), Ni(II), Fe(II), Mn(IV)), podczas gdy w heterogenicznym ozonowaniu katalitycznym – tlenki metali (MnO_2 , TiO_2) lub metale na nośnikach z tlenków metali.

W początkowych badaniach do rozkładu różnych fluorowanych środków powierzchniowo czynnych stosowano ozonowanie, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ i proces Fentona (Schröder i Meesters, 2005). Otrzymano zróżnicowane wyniki wpływu procesów ozonowania wody do picia na zawartość PFC. Badano próbki wody surowej z rzeki oraz próbki pobrane na różnych etapach produkcji wody do picia. Rezultaty badań nie wykazały wpływu ozonowania na efektywność usuwania PFC (Thomson i in., 2011).

Aktualne doniesienia literaturowe wskazują na wysoką skuteczność ozonowania fotokatalitycznego wspomaganego TiO_2 , podczas którego wydajność rozkładu PFOA wzrosła do 99,1%. Skuteczność zarówno ozonowania, jak i ozonowania fotokatalitycznego zależała od dawki ozonu. Jak podaje Chaplin (2014), przy ekstremalnie wysokiej dawce ozonu 8,7 g/h i pH = 11 już po 4 godzinach procesu uzyskano 99% rozkład PFOA. Zarówno podczas ozonowania, jak i ozonowania fotokatalitycznego dawka ozonu i pH roztworu zawierającego PFC miały wpływ na wydajność defluorowania, jednakże w tym przypadku obniżenie wartości pH nasiliło

defluorowanie. Analizując mechanizm rozkładu PFC, zwrócono również uwagę, że w ozonowaniu fotokatalitycznym fotogenerowane dziury odgrywają dominującą rolę w pobieraniu elektronu z zaabsorbowanego anionu PFOA, natomiast rodniki hydroksylowe przyspieszają proces rozkładu przez utlenianie rodnika perfluoroalkilowego, co przedstawiono w poniższych reakcjach:



Elektrochemiczne zaawansowane procesy utleniania (EAOP)

EAOP (*Electrochemical Advanced Oxidation Process*) uznawane są za nowatorskie i obiecujące technologie oczyszczania ścieków przemysłowych (Moradi i in., 2020). W procesie tym rodniki hydroksylowe $\bullet\text{OH}$ powstają podczas utleniania wody na powierzchni anody według reakcji:



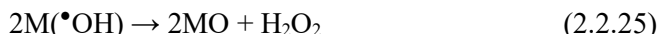
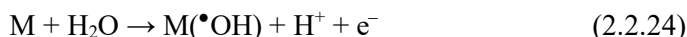
Dotychczas w procesie EAOP używano różnych elektrod, najczęściej stosowano materiały elektrod diamentowych domieszkowanych borem (BDD) (Carter i Farrell, 2008), domieszkowanych-SnO₂ (Zhuo i in., 2018), substechiometrycznych i domieszkowanych-TiO₂ (Zaky i Chaplin, 2013) oraz PbO₂ i domieszkowany-PbO₂. Wspólną cechą wymienionych elektrod jest ich wysoka zdolność do elektrochemicznej produkcji O₂ i tworzenia rodników hydroksylowych. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że anody używane do rozkładu zanieczyszczeń mają wysoki nadpotencjał O₂. Ponadto $\bullet\text{OH}$ wykazuje słabe interakcje z powierzchnią elektrody, co ułatwia dostępność do utleniania podłoża w pobliżu powierzchni anody. Elektrody stosowane w procesie EAOP wykazują dużą dostępność dla reakcji bezpośredniego przeniesienia elektronów (Alkarami i in., 2019), które umożliwiają dodatkowy proces utleniania związków w wyniku przeniesienia elektronu bezpośrednio od zanieczyszczenia (R) do anody:



Liczne badania wykazały, że połączenie reakcji DET oraz reakcji z udziałem $\bullet\text{OH}$ umożliwia utlenianie wielu związków organicznych (Chaplin i in., 2010). Wykazano również, że EAOP były skuteczne w mineralizowaniu perfluorowanych związków organicznych (Niu i in., 2012), związków chloroorganicznych (Anglada in., 2010), odcieków (Anglada i in., 2010) oraz różnego rodzaju ścieków przemysłowych (Rajkumar i Palanivelu, 2004).

Proces utleniania zanieczyszczeń metodami EAOP składa się dwóch etapów:

- bezpośredniego przeniesienia elektronu na powierzchnię anody M,
- tworzenia w środowisku wodnym reaktywnych form tlenu (RFT), które wytwarzane są jako tlenowe półprodukty według poniższych reakcji:



Skuteczność EAOP zależy przede wszystkim od transferu masy zanieczyszczeń do powierzchni anody lub jej sąsiedztwa.

Carter i Farrell (2008) do rozkładu PFC metodą EAOP wykorzystali elektrodę BDD. Badano również utlenianie PFOA, wykorzystując anodę SnO₂-Sb-Bi/Ti (Chaplin, 2014). Wykazano, że utlenianie perfluorowanych związków rozpoczyna się reakcją bezpośredniego przeniesienia elektronów, w której uwalniają się grupy funkcyjne i powstaje rodnik perfluorowy. Chaplin (2014) zaproponował trzy różne sekwencje dalszych możliwych transformacji PFC (cykle I-III). Cykl I oparty na anodowej reakcji tworzenia rodnika $\bullet OH$ uznano za najbardziej korzystną energetycznie ścieżkę reakcji, która prowadzi do powstania PFC o krótszych łańcuchach alkilowych. W cyklu II rodnik $C_{n-1}F_{2n-1}\bullet$ może reagować z $\bullet OH$ wytwarzanym podczas elektrolizy wody i powstaje niestabilny alkohol perfluoroalkilowy $C_{n-1}F_{2n-1}OH$. Powstały alkohol ulega przegrupowaniu wewnątrzcząsteczkowemu, tworząc fluorek perfluorokarbonylu ($C_{n-1}F_{2n-1}CFO$). Następnie wytworzony $C_{n-1}F_{2n-1}CFO$ reaguje z H₂O lub $\bullet OH$. Reakcje są kontynuowane do utworzenia perfluorokwasów o coraz krótszych łańcuchach węglowych. W cyklu III $C_nF_{2n+1}O\bullet$ reaguje z rozpuszczonym O₂ i powstaje rodnik nadtlenny. Rodnik nadtlenny może reagować z innymi rodnikami nadtlenowymi z wytworzeniem pośredniego rodnika alkoholu $C_nF_{2n+1}O\bullet$, który rozpada się, tworząc rodnik alkilowy, którego łańcuch jest krótszy o jeden atom węgla ($C_{n-1}F_{2n+1}\bullet$). Powstały rodnik $C_{n-1}F_{2n+1}\bullet$ jest zdolny do dalszej reakcji w cyklach I, II i III.

Podczas elektrolizy PFC mogą ulec całkowitej mineralizacji do CO₂ i HF. Jednak ze względu na niskie stężenia krótkołańcuchowych półproduktów PFCA proces ten nie jest uważany za główny szlak mineralizacji PFNA oraz PFDA (Niu i in., 2016).

Aktualne badania wskazują na możliwość wykorzystania nanostrukturalnych materiałów anodowych na nanorurkach TiO₂. Niedawno elektrochemiczny rozkład PFOS został zbadany z użyciem nanostrukturalnych materiałów anodowych na nanorurkach TiO₂. Pomimo że elektrody BDD wykazują większą zdolność utleniania PFC (Carter i Farrell, 2008), wytwarzanie innowacyjnego materiału elektrody jest tańsze niż BDD.

Wykorzystanie metod EAOP w oczyszczaniu wód naturalnych lub ścieków z PFC stawia nowe wyzwania, które nie są rozwiązane, np. utlenianie chlorków i powstawanie ClO₄ (Chaplin, 2014; Trojanowicz i in., 2018). W przeciwieństwie do

innych procesy EAOP nie generują dodatkowych związków chemicznych w środowisku, ponieważ na powierzchni elektrod następuje wytworzenie oraz zużycie elektronów, co pozwala na uzyskanie czystych reagentów. Proces elektrochemicznego zaawansowanego utleniania wymaga jednak większych nakładów finansowych w porównaniu z innymi metodami AOPs, dlatego jest jedną z rzadziej stosowanych w tej grupie.

2.2.9. PFC – wyzwania i perspektywy

Jak dotąd, w literaturze opublikowano dane dotyczące występowania i zakresu stężeń PFC w różnych matrycach środowiskowych, w tym w wodzie przeznaczonej do spożycia, wodach powierzchniowych, w ściekach surowych i oczyszczonych oraz osadach ściekowych. Z drugiej strony jest niewiele informacji dotyczących generowania PFC podczas procesów oczyszczania ścieków, a przede wszystkim zakresu stężeń ich prekursorów, warunków sprzyjających biotransformacji, wytwarzania PFC, mechanizmów ich rozpadu i kinetyki powstawania. Ponadto nie są dostępne żadne dane dotyczące występowania PFC w przepływach wtórnych, takich jak odcieki pochodzące z zagęszczania, fermentacji i odwadniania osadu. Dlatego należy poszerzać zakres badań w celu zrozumienia udziału różnych mechanizmów PFC w ich całkowitym losie podczas oczyszczania ścieków czy procesach uzdatniania wody.

Wykazano, że produktami rozkładu są PFC o krótszych perfluorowanych łańcuchach alkilowych, jednak w wielu przypadkach ich dalszy rozkład zachodził wolniej niż dla PFOA lub PFOS. Fakt ten wyjaśnia, dlaczego stopień defluorowania lub całkowitej demineralizacji mieszaniny PFC jest znacznie niższy niż rozkład pojedynczego związku. Wiadomo, że PFC o dłuższych łańcuchach alkilowych mają tendencję do gromadzenia się w osadach ściekowych, jednak nadal brakuje danych o ich losach podczas fermentacji beztlenowej i innych procesów stabilizacji. Mając to na uwadze oraz fakt, że defluorowanie jest reakcją preferowaną termodynamicznie, a mikroorganizmy mogą pozyskać energię do wzrostu z defluorowania redukcyjnego, przyszłe badania powinny koncentrować się na wyizolowaniu mikroorganizmów beztlenowych zdolnych do degradacji tych związków.

Do usuwania PFC głównie z roztworów wodnych wykorzystuje się metody AOPs, jednak ocena ich ilościowej eliminacji w aspekcie ekonomicznego czy technicznego wykorzystania nie jest znana. Pomimo że dane literaturowe dotyczące zastosowania metod AOPs do usuwania PFC z matryc środowiskowych są wciąż bardzo ograniczone, to potwierdzają szeroką możliwość ich wykorzystania np. do usuwania nowo pojawiających się zanieczyszczeń. Przed naukowcami nadal stoją wyzwania dotyczące zastosowania metod AOPs do usuwania PFC. W wielu przypadkach szczegółowo zbadano i wyjaśniano molekularny mechanizm reakcji rodnikowych, zoptymalizowano warunki procesu, m.in. ozonowania i naświetlania UV. Większość z tych metod nie była dotychczas zweryfikowana i wykorzystywana w warunkach rzeczywistych, a z drugiej strony procesy rutynowo stosowane w oczyszczalniach ścieków nie są wystarczająco skuteczne w usuwaniu PFC.

W związku z tym pojawiły się kolejne wyzwania wdrożenia proponowanych rozwiązań w warunkach rzeczywistych. Zakres modernizacji będzie zależał od stosowanych obecnie technologii w oczyszczalniach ścieków czy stacjach uzdatniania wody. Bez względu na wybraną metodę taka modernizacja wiąże się z koniecznością przebudowy/budowy urządzeń/instalacji technologicznych. Dobór odpowiedniej technologii powinien być uzależniony od ilości dopływających ścieków oraz istniejącej infrastruktury.

Zastosowanie omawianych metod w warunkach rzeczywistych wymaga dostosowania oprzyrządowania laboratoryjnego do wielkoskalowych instalacji technologicznych o wydajności rzędu kilkuset m^3/h , co umożliwi rzeczywistą ocenę opłacalności stosowanego rozwiązania. Dlatego konieczne są dalsze prace w celu zbadania zastosowania tych technologii do oczyszczania ścieków w warunkach powszechnie występujących w pełnowymiarowych systemach.

Wykorzystując wyniki badań laboratoryjnych usuwania PFC za pomocą metod fotokatalitycznych, konieczne jest dostosowanie otrzymanych rezultatów do warunków rzeczywistych w celu unieruchomienia podłoża fotokatalizatorów oraz wymagane są dalsze badania gwarantujące długoterminową stabilność i funkcjonalność procesu. Badania należy również skoncentrować na testowaniu zmian toksyczności różnych PFC w analizowanych matrycach w zależności od warunków.

Większą aktywność badawczą w zakresie usuwania PFC należy skierować także na metody AOPs, które nie wymagają wykorzystania dodatkowych odczynników chemicznych (naświetlanie próżniowe UV, sonoliza, metody elektrochemiczne, promieniowanie jonizujące). Badania powinny być także skoncentrowane na połączeniu metod AOPs z innymi metodami oczyszczania w celu opracowania optymalnego układu efektywnego usuwania PFC.

W destrukcyjnych procesach oczyszczania zidentyfikowano tylko niektóre z powstałych produktów ubocznych PFC, tym niemniej nadal istnieje znaczna luka w literaturze o lotnych i nielotnych związkach wytwarzanych z PFC.

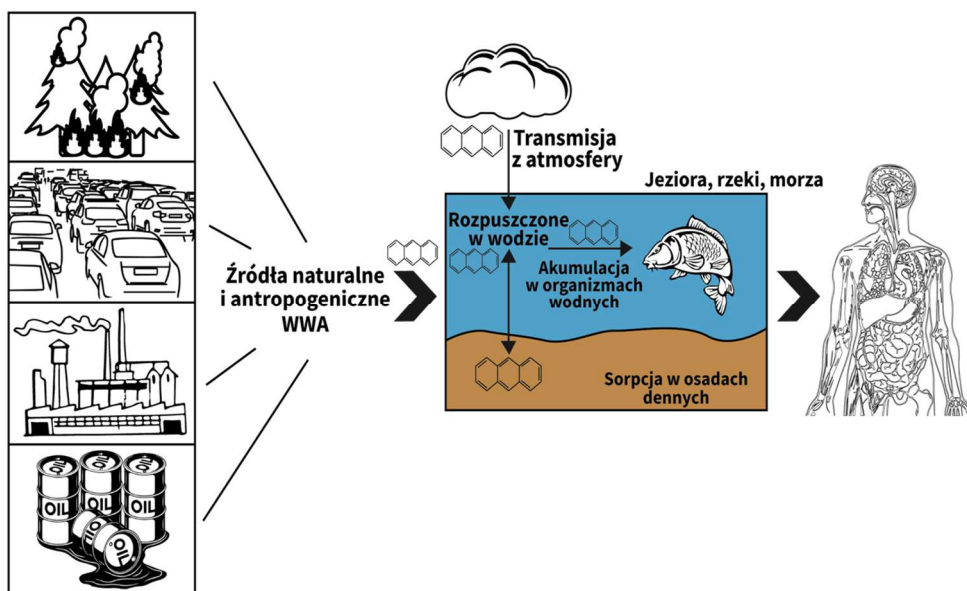
Eliminację PFC prowadzi się również za pomocą filtracji lub sorpcji, jednak nie są one procesami neutralizacji PFC, a jedynie przesunięciem ich do innego elementu środowiska. Najskuteczniejszym sposobem degradacji zanieczyszczonych osadów ściekowych jest ich spalanie. Niestety, jest to nieekonomiczne ze względu na duże ilości energii potrzebnej do przeprowadzenia tego procesu. Przykładowo kwas perfluorooktanowy ulega spalaniu w temperaturze powyżej 300°C . Rozkład termiczny związków perfluorowanych w fazie gazowej jest wydajniejszy, gdy występują one w postaci soli (przeciwjony: Na^+ , NH_4^+).

2.3. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to związki chemiczne o stwierdzonych właściwościach kancerogennych i mutagennych. WWA stanowią liczną grupę około 200 substancji o zbliżonej budowie, ich cząsteczki składają się od dwóch do kilkunastu pierścieni aromatycznych. Z uwagi na wysoką toksyczność

i możliwe mutagenne działanie najczęściej oznaczanych jest 17 związków zaliczanych do tej grupy. Badania 41 WWA wykonane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem wykazały, że 8 spośród nich: benzo(a)piren, benzo(a)antracen, dibenzo(a,h)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(j)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-c,d)piren działa kancerogennie na zwierzęta, wykazuje toksyczność układową, powodując uszkodzenie nadnerczy, układów chłonnego, krwiotwórczego i oddechowego. Najlepiej poznanym węglowodorem z grupy WWA jest benzo(a)piren. Związek ten ze względu na powszechność występowania w środowisku, a przede wszystkim z uwagi na duże działanie rakotwórcze został uznany za wyznacznik kancerogenności całej grupy WWA (Król i Holewa, 2012).

Jednym z głównych problemów związanych z WWA jest ich wszechobecność w powietrzu, wodzie, glebie i osadach dennych oraz długi czas przebywania w środowisku (Behera i in., 2018). Losy i źródła WWA w środowisku przedstawiono na rysunku 2.3.1 (Mojiri i in., 2019).



Rys. 2.3.1. Losy WWA w środowisku (Behera i in., 2018)

Ostatnie badania wykazały występowanie WWA w różnych systemach wodnych, takich jak: dopływy i odpływy z oczyszczalni ścieków, wody gruntowe, powierzchniowe i morskie (Grandelement i in., 2017). Naukowcy stwierdzili obecność WWA w wodach Ameryki (Gilliom, 2007), Afryki (Edokpayi i in., 2017), Azji (Lin i in., 2017), Europy (Wen i in., 2017) oraz Oceanii (Tremblay i in., 2016). Pomimo szczegółowego rozpoznania WWA w środowisku, w tym ich właściwości, nadal brakuje danych o skutecznych metodach ich usuwania. WWA to zanieczyszczenia wytwarzane w wyniku działalności antropogenicznej związanej z uprzemysłowieniem i urbanizacją, a także działalnością naturalną (rys. 2.3.1) (Qiao i in., 2018). W celu

efektywnego zarządzania środowiskowego WWA ważne jest równoległe rozważenie wielu aspektów, w tym ich:

- dystrybucji oraz skutków ekotoksycznych,
- strategii wykrywania,
- strategii rekultywacji.

2.3.1. Charakterystyka WWA

WWA to grupa związków organicznych zawierających dwa lub więcej połączonych pierścieni aromatycznych w ułożeniu liniowym, klastrowym lub kątowym. Stanowią one bardzo niejednorodną grupę, w której poszczególne związki różnią się właściwościami fizycznymi i chemicznymi. Właściwości fizyczno-chemiczne ważnych dla środowiska WWA zestawiono w tabeli 2.3.1 (Behera i in., 2018; Yan i in., 2004). WWA podzielono na dwie grupy:

- związki o niższych masach cząsteczkowych, zawierające od dwóch do trzech pierścieni w cząsteczce (naftalen, fluoranten, fenantren i antracen), mające wyraźnie szkodliwy wpływ na organizmy wodne,
- związki o wysokiej masie cząsteczkowej, zawierające od czterech do siedmiu pierścieni (od chryzenu do koronenu) niewykazujące wyraźnej ostrej toksyczności dla organizmów wodnych, chociaż niektóre z nich są związkami rakotwórczymi.

Większość WWA to bezbarwne, białe lub bladożółte ciała stałe (Pogorzelec i Piekarska, 2018). Charakteryzują się one niskimi prężnościami par oraz wysokimi temperaturami topnienia i wrzenia (WHO, 1998). Ciśnienie par WWA, określające ich trwałość w środowisku, zależy od liczby pierścieni aromatycznych w cząsteczce i jest stosunkowo wysokie dla związków dwu- i trójpierścieniowych, natomiast związki cztero- i więcej pierścieniowe praktycznie nie wykazują lotności w powietrzu, co wpływa na akumulację tych związków w glebie i osadach (Behera i in., 2018).

WWA są bardzo zróżnicowane pod względem rozpuszczalności. Generalnie charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w etanolu i zróżnicowaną rozpuszczalnością w benzenie, acetonie i kwasie octowym. Niektóre WWA rozpuszczają się w ksylenie, toluenie i innych rozpuszczalnikach organicznych. Poszczególne WWA różnią się również lotnością oraz rozpuszczalnością w wodzie, która jest odwrotnie proporcjonalna do liczby zawartych w niej pierścieni aromatycznych. Przykładowo rozpuszczalność dwupierścieniowego naftalenu wynosi od 12,5 do 30,0 mg/dm³, a sześciopierścieniowego indeno(1,2,3-c,d)pirenu 0,062 mg/dm³.

W większości WWA są hydrofobowe i lipofilne, a zatem trudno ulegają biodegradacji (Kronenberg i in., 2017). Hydrofobowy charakter WWA wpływa na ich wysokie powinowactwo do cząstek zawiesiny w wodzie, co przyczynia się do sorpcji przez koloidy i zawiesiny, a następnie sedymentacji i przechodzenia do osadów (Bojakowska, 2003; Morjiri i in., 2019). WWA o małej masie cząsteczkowej łatwiej ulegają degradacji niż o większej masie cząsteczkowej ze względu na stosunkowo wyższą lotność i rozpuszczalność tych pierwszych. Dodatkowo WWA o dużej masie cząsteczkowej pozostają silnie związane z osadami i w takiej formie są odporne na rozkład mikrobiologiczny.

Tabela 2.3.1. Parametry fizyczno-chemiczne i toksykologiczne 16 WWA wpisanych na listę EPA (Behera i in., 2018)

WWA	Liczba pierścieni	MW	MP	BP	S (mg/dm ³)	V _p (Pa)	H (Pa·m ³ /mol)	log-K _{ow}	BCF	FCV (µg/dm ³)	Literatura
Naftalen	2	128	80	218	31	10,4	43,01	3,27	2,33	193,5	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992
Acenaftylen	3	150	92	207	16,1	0,9	8,4	4,00	2,79	306,9	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992
Acenaften	3	154,2	95	279	3,9	0,29	18,5	3,92	2,63	55,85	EPA, 2000; Mackay i in., 1992
Fluoren	3	166,2	116	295	1,68	0,09	9,81	4,18	3,10	39,30	EPA, 2000; Mackay i in., 1992
Fenantren	3	178,2	100	340	0,043	0,016	4,29	4,57	3,27	19,13	EPA, 2000; Mackay i in., 1992
Antracen	3	178,2	216	342	0,26	8,0 · 10 ⁻⁴	5,64	4,45	3,14	20,73	EPA, 2000; Mackay i in., 1992
Fluoranten	4	202,3	110	384	0,135	0,00123	1,96	5,20	2,87	7,11	EPA, 200; Mackay i in., 1992
Piren	4	202,3	150	404	0,0009	0,0006	1,71	5,00	3,41	10,11	EPA, 200; Mackay i in., 1992
Benzo(a)antracen	4	228,3	160	435	0,00179	2,8 · 10 ⁻⁵	1,22	5,91	4,13	2,23	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992
Chryzen	4	228,3	254	448	0,0015	5,7 · 10 ⁻⁷	0,53	5,86	3,19	2,04	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992

Benzo(b) fluoranten	5	252,3	168	481	0,0008	$5,0 \cdot 10^{-7}$	0,051	5,78	2,58	0,68	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992
Benzo(k) fluoranten	5	252,3	217	480	0,0038	$5,2 \cdot 10^{-7}$	0,044	6,11	2,67	0,64	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i Hickie, 200
Benzo(a)piren	5	252,3	178	310	0,0005	$7,0 \cdot 10^{-7}$	0,034	6,35	3,74	0,96	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992
Dibenzo(a,h) antracen	5	278,4	266	524	0,00026	$3,7 \cdot 10^{-10}$	-	6,75	3,91	0,28	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992
Benzo(g,h,i) perylen	6	276,3	278	500	0,00019	$1,66 \cdot 10^{-8}$	0,027	6,90	5,00	0,44	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992
Indeno (1,2,3-c,d)piren	6	276,3	163	536	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$	0,029	-	-	0,28	EPA, 2000; Latimer i Zheng, 2003; Mackay i in., 1992; Yusa I in., 2006

MW – masa cząsteczkowa; MP – temperatura topnienia; BP – temperatura wrzenia; S – rozpuszczalność w wodzie; V_p – ciśnienie pary; H – stała Henry'ego; $\log K_{ow}$ – współczynnik podziału oktanol-woda; BCF – współczynnik bioakumulacji; FCV – wartość chroniczna

WWA są absorbowane przez ludzi i zwierzęta poprzez układ oddechowy, pokarm i skórę. Ekspozycja ludzi na WWA jest związana z oddychaniem zanieczyszczonym powietrzem w miejscach pracy (np. w koksowniach, spalarniach odpadów, zakładach produkujących smołę i asfalt), również z wdychanym powietrzem zawierającym WWA z palenia papierosów, dymem z palenia drewna i resztek biomasy, spalinami z samochodów. Dlatego związki te wywołują duże obawy z powodu ich toksycznego oddziaływania nie tylko na organizmy wodne, ale także zwierzęta i ludzi, prowadzącego do mutagenności, rakotwórczości i genotoksyczności. Najsilniejsze działanie rakotwórcze i mutagenne w stosunku do zwierząt wykazują węglowodory, które w swojej strukturze zawierają układ pierścieniowy benzo(a)antracenu, należą do nich: benzo(a)piren, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,3-c,d)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene, dibenzo(a,h)akrydyn, dibenzo(a,j)akrydyn oraz dibenzo(a,e)piren (Behera i in., 2018).

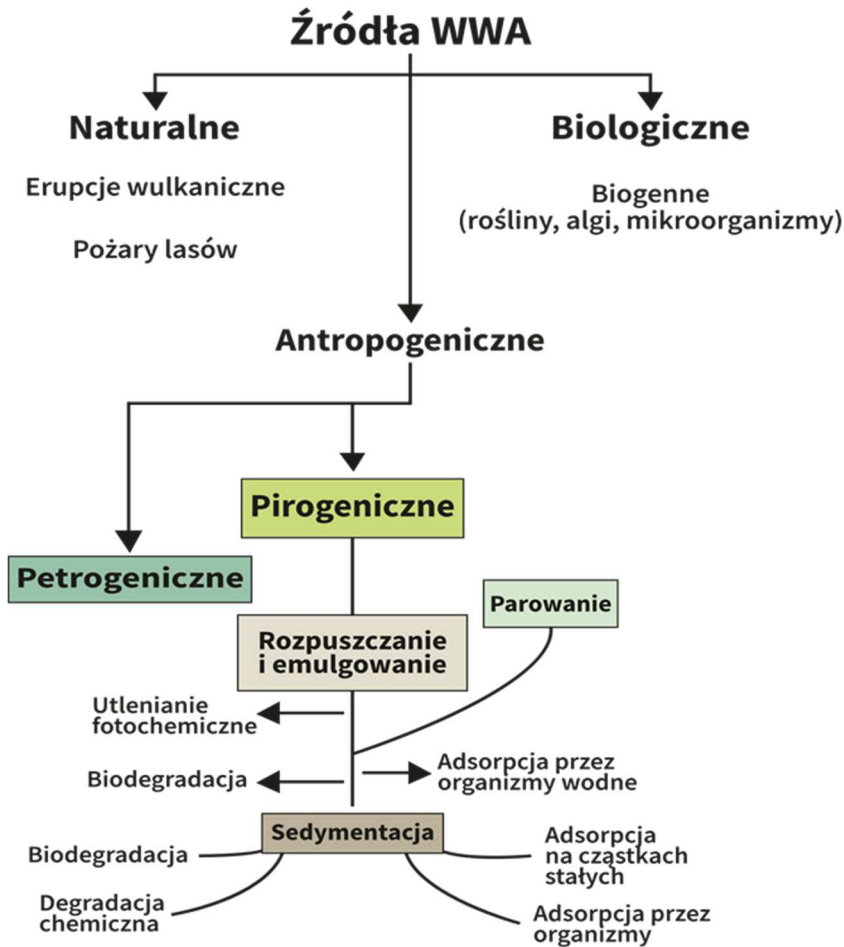
2.3.2. Źródła WWA

Przyczyną powszechnego występowania WWA w środowisku są ich źródła powstawania. Źródła emisji WWA można podzielić na trzy główne rodzaje (rys. 2.3.2) (Behera i in., 2018; Kryłów i in., 2017; Rocha i Palma, 2019):

1. Pirogeniczne, tj. WWA powstające podczas spalania węgla, ropy, gazu, koksu, drewna, odpadów lub innego materiału organicznego.
2. Petrogeniczne, tj. WWA tworzące się w ziemi podczas procesów geologicznych, w warunkach niskiej temperatury, wysokiego ciśnienia i ewentualnie w długim czasie; procesy te są podstawą do tworzenia się ropy naftowej, węgla, paku węglowego i asfaltu.
3. Biogeniczne i diagenetyczne, tj. WWA powstające w wyniku przemian biochemicznych z takich prekursorów, jak terpeny roślinne, algi, mikroorganizmy i fitoplankton lub podczas powolnych przemian materii organicznej.

Źródła WWA można podzielić również na punktowe i niepunktowe. Do punktowych źródeł w środowisku wodnym zalicza się bezpośrednie zrzuty ścieków komunalnych i przemysłowych (Abdel-Shafy i Mansour, 2016). Do niepunktowych źródeł WWA zalicza się spływy wód miejskich i powierzchniowych z różnych systemów użytkowania gruntów i atmosfery. Innym podziałem źródeł WWA stosowanym w literaturze są źródła naturalne i antropogeniczne. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występujące w środowisku pochodzą głównie ze źródeł antropogenicznych (Bertilsson i Widenfalk 2002; Morillo i in., 2008).

Ilość WWA powstająca ze źródeł naturalnych jest niewielka w porównaniu do ilości będącej wynikiem działalności człowieka (Abdel-Shafy i Mansour, 2016). Do naturalnych źródeł emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych do środowiska zalicza się: pożary, wybuchy wulkanów, wypalanie traw i nieużytków, reakcje związane z tworzeniem się minerałów i paliw kopalnianych. W niewielkich ilościach WWA występują w naturalnych surowcach (węgiel kamienny, ropa naftowa).



Rys. 2.3.2. Źródła WWA w środowisku (Behera i in., 2018)

Spalanie substancji pochodzenia antropogenicznego dostarcza ponad 90% całkowitej ilości WWA w otaczającym nas środowisku. Spośród źródeł WWA generowanych przez człowieka najważniejsze są procesy wytwarzania energii w elektrowniach i elektrociepłowniach oraz emisja gazów i dymów z zakładów przemysłowych (głównie z przemysłu ciężkiego). Istotnymi źródłami uwalniania WWA do środowiska są również motoryzacja (spaliny samochodowe, ścieranie się opon) oraz dymy z kotłowni i pieców domowych. WWA mają swoje źródło również w materiałach zdeponowanych na składowisku, w związku z tym występują także w odciekach składowiskowych (Siebielska i Szymański, 2007; Szymański i Siebielska, 2002). Kolejnym ważnym źródłem emisji WWA do atmosfery są gazy spalinowe transportu samochodowego, dymy z kotłowni, urządzeń grzewczych i zakładów przemysłowych, głównie przemysłu ciężkiego, hut i koksowni. Odrębnym źródłem WWA jest palenie tytoniu, zarówno bierne, jak i czynne. W największym stopniu do zanieczyszczenia środowiska WWA przyczynia się intensywny ruch drogowy.

Do środowiska wodnego przedostają się wraz z opadami atmosferycznymi, wyciekami ropy naftowej, spływami powierzchniowymi z asfaltów i ze smoły węglowej używanej do uszczelniania bruków i dachów (Kubiak, 2013).

2.3.3. Priorytetowe WWA według US EPA

Wiele WWA ma właściwości kancero- i mutagenne, a także geno- i embriotoksyczne. Związki te zostały wpisane na listę priorytetowych związków organicznych US EPA (Lawał, 2017; Lung i in., 2004). US EPA sklasyfikowała 16 WWA jako priorytetowe zanieczyszczenia na podstawie ich możliwego narażenia na ludzi, toksyczności, częstotliwości występowania na składowiskach odpadów niebezpiecznych oraz zakresu dostępnych informacji. Od 2005 roku również Unia Europejska (EU) przyjęła listę WWA, które podlegać muszą monitoringowi (tab. 2.3.2). Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem określiła w 1987 roku benzo(a)piren (BaP) jako główny ludzki kancerogen, dlatego też oznaczanie BaP jest powszechne w analizach środowiskowych jako markera całkowitej zawartości WWA. Toksyczność innych szkodliwych WWA względem toksyczności benzo(a)pirenu wyraża parametr TEF (*toxic equivalent factor*). Należy jednak zwrócić uwagę, że wielu badaczy krytycznie odnosi się do parametrów TEF, ponieważ działanie toksyczne WWA oceniano w oparciu o narażenie na mieszaniny związków, nie zaś na pojedyncze substancje podawane drogą pokarmową. Do 16 priorytetowych WWA sklasyfikowanych przez EPA zalicza się: naftalen, acenaften, benzo(g,h,i)perylen, chryzen, acenaftylen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, antracen, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, fluoranten, indeno(1,2,3-c,d)piren, fenantren, dibenzo(a,h)antracen, fluoren i piren. Do WWA o potencjalnym rakotwórczym wpływie na człowieka zalicza się benzo(a)piren, chryzen i benzo(a)antracen (Tamakawa, 2008).

Tabela 2.3.2. WWA zalecane przez wybrane organizacje do kontroli zanieczyszczenia środowiska naturalnego (Tamakawa, 2008)

Nazwa organizacji	Liczba zalecanych WWA	WWA
EPA	16	naftalen, acenaften, benzo(g,h,i)perylen, chryzen, acenaftylen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, antracen, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, fluoranten, indeno(1,2,3-c,d)piren, fenantren, dibenzo(a,h)antracen, fluoren, piren
WHO	6	fluoren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-c,d)piren, benzo(g,h,i)perylen
UE	11	acenaften, fenantren, fluoren, piren, fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-c,d)piren, benzo(a)piren, benzo(j)fluoranten

Acenaftylen (Acy) jest prostym i stabilnym węglowodorem aromatycznym, którego cząsteczka zbudowana jest z naftalenu z mostkiem etylenowym (Fukumoto i in., 2011). Acenaftylen jest związkiem pośrednim w wielu organicznych procesach syntezy, które są powszechnie stosowane podczas produkcji pigmentów, polimerów i barwników (He i Liu, 2007). Według Riva i in. (2017), acenaften i acenaftylen są wyjątkowe wśród WWA, ponieważ w swojej strukturze posiadają podwójne wiązanie węgiel-węgiel, co pozwala im szybko reagować ze wszystkimi atmosferycznymi utleniaczami zawierającymi rodniki $\bullet\text{OH}$, NO_3^- , atomy Cl i cząsteczki O_3 .

Acenaften (Ace) jest otrzymywany z oleju kreozytowego na drodze destylacji. Metoda ta ma różne wady, takie jak długi czas produkcji, wysokie zużycie energii i ściśle określone warunki eksploatacji (Ye i in., 2016). Acenaften jest szeroko stosowany w różnych gałęziach przemysłu, np. w produkcji barwników, farmaceutyków, tworzyw sztucznych, fungicydów i insektycydów. Ze względu na znaczne wykorzystanie materiałów zawierających acenaften związek ten jest uwalniany i ulega akumulacji w środowisku, co obecnie stanowi zagrożenie dla wielu obszarów (Mallik, 2019). Acenaften ostatecznie osiada na powierzchni ziemi lub stawów, jezior i rzek. Zasorbowany na cząstkach stałych acenaften może przedostać się do roślin lub organizmów zwierząt.

Antracen (Ant) występuje przede wszystkim w zbiornikach wodnych. Ze względu na mutagenność, rakotwórczość, toksyczność i bioakumulację został zaklasyfikowany jako zanieczyszczenie priorytetowe (Kalantari i in., 2019). Związek ten powstaje głównie podczas niepełnego spalania materiałów organicznych. Ponadto antracen jest związkiem niezwykle hydrofobowym, charakteryzującym się niską biodegradowalnością ze względu na swoją stabilność chemiczną (Rubio-Clemente i in., 2014).

Benzo(a)antracen (BaA) nie jest syntetyzowany komercyjnie. Cząsteczka benzo(a)antracenu składa się z czterech pierścieni benzenowych. Związek ten jest uważany za rakotwórczy dla człowieka i jeden z najbardziej agresywnych WWA (Othman i in., 2012). Źródłem BaA w powietrzu jest spalanie paliw i drewna. Uwalniany do atmosfery może osadzać się w wodzie lub glebie. W wodach powierzchniowych benzo(a)antracen może ulatniać się i wiązać z cząstkami zawiesiny lub gromadzić się w organizmach wodnych. Benzo(a)antracen ma właściwości hydrofobowe ($\log K_{ow} = 5,6-5,9$), charakteryzuje się wysoką zdolnością sorpcyjną cząstek i materii organicznej oraz dużą zdolnością do akumulacji w tkankach bogatych w lipidy (Bihanic i in., 2015).

Benzo(b)fluoranten (BbF) uważany jest za możliwy czynnik rakotwórczy dla ludzi (Kim i in., 2011). Powstaje przede wszystkim z paliw kopalnych i tytoniu. Wykazano, że BbF występuje w wodzie deszczowej, śniegu i mgle.

Benzo(k)fluoranten (BkF) jest niebezpiecznym, rakotwórczym zanieczyszczeniem, zidentyfikowany jako kluczowa substancja toksyczna wpływająca na organizmy wodne (Kim i in., 2014). Według Pan i in. (2005), stężenie BkF wydaje się wzrastać w systemach wodnych. Związek ten występuje w dymie tytoniowym i zanieczyszczonym powietrzu.

Benzo(a)piren (BaP) jest związkami o dużej masie cząsteczkowej. BaP powstaje w wyniku niepełnego spalania substratów organicznych w temperaturach od 300 do 600°C i występuje w wielu produktach – od smoły węglowej do różnych potraw, zwłaszcza w mięsie wędzonym i grillowanym, a także w dymie tytoniowym (Lee i in., 2019).

Benzo(g,h,i)perylene (BghiP) jest przykładem sprzężonych związków poliaromatycznych. Związek ten powstaje w wyniku kondensacji benzenoidu i fluorescencyjnych barwników perylenowych (Raouafi i Aloui, 2019). BghiP jest związkiem o dużej masie cząsteczkowej, zawierającym sześć pierścieni benzenowych, który wykazuje znaczną odporność na degradację (Mandal i Das, 2018).

Chryzen (Chy) ma właściwości lipofilne, słabo rozpuszcza się w polarnych rozpuszczalnikach, takich jak np. alkohol i eter, umiarkowanie rozpuszcza się w benzynie i toluenie. Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie i niską prężność par chryzen trudno wyeliminować ze środowiska. Diamante i in. (2017) podali, że chryzen jest jednym z najtrwalszych WWA w wodzie.

Dibenzo(a,h)antracen (DahA) jest rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych, takich jak eter naftowy, eter dietylowy, toluen i benzen, ale nierozpuszczalny w wodzie. Bardzo dobrze adsorbuje się w osadach i pyłe zawieszonym, nie ulega hydrolizie i ulatnianiu się.

Fluoren (Fl) składa się z pięciocząłowego pierścienia położonego między dwoma pierścieniami benzenu i dlatego posiada właściwości typowe zarówno dla cyklopentadienów, jak i benzenów. Najczęstszym źródłem fluorenu są silniki z turbiną gazową, silniki spalinowe i benzynowe, smoła dachowa, piece koksownicze, piece na naftę (Ding i in., 2019). Fluoren jest szeroko stosowany jako ligand do tworzenia kompleksów w chemii metaloorganicznej (Kaiser i in., 2019).

Fluoranten (Flu) jest najbardziej powszechnym WWA ze źródeł pirogennych. Związek ten charakteryzuje się niską rozpuszczalnością w wodzie (0,25 mg/dm³), co znacząco obniża jego biodostępność. Fluoranten jest wytwarzany podczas spalania drewna lub benzyny. Fluoranten sorbuje się na małych cząstkach unoszących się w powietrzu, które mogą być wdychane przez ludzi i zwierzęta lub ostatecznie osadzają się z powrotem na powierzchni gleby lub wody (Morjiri i in., 2019).

Naftalen (Nap) jest wytwarzany ze smoły węglowej, która powstaje z ciężkich frakcji ropy naftowej podczas jej rafinacji. Jest szeroko stosowany w pigmentach, syntezie 2-naftolu i jest substratem dla kilku barwników (Sharma i Lee, 2015).

Fenantren (Phe) reprezentuje WWA o małej masie cząsteczkowej i składa się z trzech połączonych pierścieni benzenowych. Według danych literaturowych, w niektórych silnie zanieczyszczonych wodach stężenie fenantrenu może dochodzić do 7,6, a nawet 9,9 µg/dm³ (Wang i in., 2019).

Piren (Pyr) składa się z czterech połączonych pierścieni benzenowych. Związek ten powstaje podczas niepełnego spalania paliw kopalnych, takich jak węgiel niskiej jakości, lub biomasy spalanej temperaturze 800-1000°C, zwłaszcza w procesach zgazowania lub pirolizy (Wang i in., 2018). Piren jest kluczowym związkiem szeroko występującym w środowisku. Zhou i in. (2018) stwierdzili, że piren powszechnie występuje w komunalnych osadach ściekowych w różnych krajach (Morjiri i in., 2019).

2.3.4. Pochodne WWA

Większość badań poświęconych WWA skoncentrowana jest na związkach homocyklicznych, jednak dwie trzecie znanych związków aromatycznych to substancje heterocykliczne w pierścieniach, których jeden lub więcej atomów węgla podstawionych jest siarką, tlenem i/lub azotem. Ringuet i in. (2012) podali, że WWA obecne w powietrzu mogą reagować z utleniaczami, takimi jak NO_x , O_3 i OH^\bullet , i w rezultacie powstają WWA z wbudowanymi atomami tlenu lub azotu. Związki te mogą przedostać się do środowiska wodnego bezpośrednio z pyłu zawieszonego w powietrzu lub wraz z opadami deszczu (Idowu i in., 2019). W literaturze opisano znaczenie środowiskowe i toksykologiczne nitropochodnych WWA (NWWA). Dla WWA i ich NWWA możliwe są duże różnice w reaktywności biologicznej i właściwościach chemicznych. Generalnie NWWA występują w stężeniach znacznie niższych niż ich macierzyste WWA, jednak mogą wykazywać znaczną toksyczność (Mojiri i in., 2019). Niektóre NWWA wykazują wyższą mutagenność ($2 \cdot 10^5$ razy) i kancerogenność (10 razy) w porównaniu z WWA (Kryłów i in., 2017). Podstawienie atomu węgla azotem powoduje, że zwiększa się rozpuszczalność NWWA w wodzie. Pašková i in. (2009) wykazali obecność NWWA w powietrzu, środowisku słodkowodnym, morskim oraz gruntowym. Dwupierścieniowe NWWA występują głównie w fazie gazowej. Związki o większej liczbie pierścieni pojawiają w fazie gazowej oraz są zaadsorbowane na cząstkach stałych. Wraz ze zwiększaniem się liczby pierścieni zmniejsza się prężność par związków i dlatego zwiększa się ich obecność na cząstkach stałych, np. PM_{10} . Czteropierścieniowe WWA, np. fluoranten i piren, są obecne głównie w fazie gazowej, natomiast nitrofluoranteny i nitropireny, ze względu na niską prężność par, występują w atmosferze tylko zaadsorbowane na cząstkach stałych, np.: 1-nitronaftalen występuje głównie w fazie gazowej, 2-nitrofluoren występuje w fazie gazowej, a także może być zaadsorbowany na cząstkach stałych, natomiast 1-nitropiren występuje jedynie w fazie stałej (Kryłów i in., 2017; Mojiri i in., 2019).

Utlenione WWA (OWWA) są związkami organicznymi występującymi w atmosferze, które są wyjątkowo toksyczne. OWWA charakteryzują się niższą prężnością par niż ich macierzyste WWA i są zwykle zaadsorbowane na powierzchni zawieszonych w powietrzu cząstek stałych (PM) (Filippo i in., 2015).

Rozwój obszarów miejskich przyczynia się do powstawania na terenach niezabudowanych, a także w lasach dróg, parkingów komercyjnych, podjazdów osiedlowych, co zwiększa spływ powierzchniowy podczas opadów śniegu i deszczu oraz działa jako ważny szlak transportowy dla podstawionych WWA (siarka-WWA), w tym także wprowadzania WWA do strumieni miejskich (Witter i Nguyen, 2016).

2.3.5. WWA w środowisku wodnym i ich transport

WWA w wodach występują jako mieszaniny zazwyczaj z innymi zanieczyszczeniami i są najbardziej rozpowszechnionymi toksycznymi związkami w tym środowisku (Behera i in., 2018). Ich obecność wykryto w ściekach, wodach, osadach, w organizmach wodnych, w tym skorupiakach (Ozaki i in., 2019). Większość WWA

ze względu na dużą masę cząsteczkową i niepolarność słabo rozpuszcza się w wodzie. Związki te nie ulegają hydrolizie, lecz ulegają powolnej degradacji. Część WWA występujących w wodzie w wyniku parowania może przemieszczać się do atmosfery. Wymiana WWA pomiędzy wodą a powietrzem jest jednym z ważniejszych źródeł tych związków dla fitoplanktonu. W wodzie w pobliżu miejsc zrzutu ścieków oraz w głębszych rowach podmorskich wykazano niższą zawartość trójpierścieniowych WWA względem wyżej pierścieniowych węglowodorów (Bojakowska, 2003).

WWA związane z koloidami i zawiesinami w wyniku ich sedymentacji przechodzą do osadów, dlatego ich stężenia w wodzie są znacznie niższe w porównaniu z ich stężeniem w osadach. WWA mogą być wprowadzane do wód zarówno ze środków transportu wodnego, jak i w wyniku awaryjnego wycieku paliw płynnych, np. z uszkodzonego tankowca. Do wód WWA dostają się również wraz ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi, ze spływem powierzchniowym i odciekami ze składowisk.

Związki te powodują szereg niekorzystnych skutków dla organizmów wodnych, w tym zmiany endokrynologiczne (Meador i in., 2006), zmniejszenie wzrostu (Christiansen i George, 1995), uszkodzenia DNA (Caliani i in., 2009) oraz wady rozwojowe zarodków i larw (Carls i in., 2008). Ryby stanowią dobry wskaźnik zanieczyszczenia zbiorników wodnych wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi. WWA dostają się do organizmów ryb z pożywieniem lub w wyniku sorpcji przez skórę i skrzel. Ze względu na wysoką stabilność i lipofilność WWA kumulują się w tkance tłuszczowej ryb (Behera i in., 2018; Mojiri i in., 2019).

We współczesnym świecie jednym z najważniejszych sektorów produkcji żywności jest akwakultura. W celu zwiększenia produkcji gatunków wodnych stosuje się różne podejścia, np. dietą bogatą w białko, zwiększone tempo wymiany wody, a także zwiększone zużycie związków chemicznych i leków, które promują wzrost organizmów docelowych. Jednak dodanie tych chemikaliów i stymulatorów wzrostu przyczynia się do opinii, że współczesna akwakultura jest uważana za główne źródło zanieczyszczenia wody. Oprócz tego ścieki z oczyszczalni i zakładów przemysłowych pozostają nadal głównymi źródłami zanieczyszczeń w zbiornikach wodnych (Behera i in., 2018). Ryby zostały uznane za ważne źródło diety białkowej u ludzi, zapewniającej około 17% globalnego spożycia białka zwierzęcego i 6,7% wszystkich białek. Rybołówstwo jest ważną gałęzią gospodarki, jednak w ostatnich latach obserwuje się niepokojąco wysokie poziomy zanieczyszczenia ekosystemów wodnych WWA (Nwaichi i Ntorgbo, 2016). Wynika to ze znacznego wzrostu działalności antropogenicznej oraz nieuniknionej biotransformacji i biomagnifikacji WWA. Ostateczna konsumpcja ryb skażonych WWA stała się ważną drogą narażenia ludzi na te związki, ponieważ wielu badaczy wykazało obecność WWA w środowisku wodnym (tab. 2.3.3), np. w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi w stężeniach od $1,33 \text{ ng/dm}^3$ (dla benzo(a)pirenu w uzdatnionej wodzie do picia w Teheranie, Iran) do $139\,000 \text{ ng/dm}^3$ (dla pirenu w nieuzdatnionej wodzie do picia w Lagos, Nigeria). Ponadto stężenia WWA w rzekach i jeziorach wahały się od $0,5 \text{ ng/dm}^3$ (dla benzo(a)pirenu w północno-wschodnich Chinach) do $1138\,000 \text{ ng/dm}^3$ (dla pirenu w RPA). W ściekach wykazano obecność WWA na

poziomach od 14 ng/dm³ (dla fluorantenu w ściekach bytowych w Jordanii) do 8 310 000 ng/dm³ (dla benzo(b)fluorantenu w ściekach bytowych w Afryce Południowej). Wreszcie stężenia WWA w wodzie morskiej i wodach gruntowych wahały się od 0,02 ng/dm³ (dla chryzenu w Zatoce Perskiej) do 46,600 ng/dm³ (indeno(1,2,3-c,d)piren w Morzu Timorskim, Indonezja) i 0,1 ng/dm³ (dla benzo(a)pirenu w północnych Chinach) (Mojiri i in., 2019).

Tabela 2.3.3. Występowanie WWA w wodach (Mojiri i in., 2019)

WWA	Źródła	Stężenie w wodach (ng/dm ³) lub w osadach (ng/g)
Acenaften	Woda do picia	3,8 do 478,0
	Rzeki i jeziora	2,6 do 579 000,0
	Wody podziemne	0,4 do 148,7
	Ścieki	8,8 do 100,0
	Morza	6 do 4200,0
	Osady	0,6 do 1821,0
Acenaftylen	Woda do picia	1,8 do 1210,0
	Rzeki i jeziora	2,7 do 537 000,0
	Wody podziemne	0,8 do 12,5
	Ścieki	16,6 do 65,9
	Morza	4,5 do 4100
	Osady	1,7 do 12,7
Antracen	Woda do picia	1,4 do 71,0
	Rzeki i jeziora	1,0 do 256 000,0
	Wody podziemne	0,1 do 195,6
	Ścieki	42,0 do 294,9
	Morza	0,1 do 3350,0
	Osady	2,0 do 658,0
Benzo(a)piren	Woda do picia	1,3 do 8,0
	Rzeki i jeziora	0,5 do 1 239 000,0
	Wody podziemne	3,0 do 12,5
	Ścieki	71,6 do 1 447 000,0
	Morza	0,2 do 28 490,0
	Osady	0,0 do 739,0
Benzo(b)fluoranten	Woda do picia	2,1 do 24,0
	Rzeki i jeziora	1,2 do 7 800 000,0
	Wody podziemne	1,9 do 39,3
	Ścieki	82,0 do 8 310 000,0
	Morza	0,0 do 32 050,0
	Osady	<1 do 932,0
Benzo(k)fluoranten	Woda do picia	4,6 do 24,0
	Rzeki i jeziora	0,8 do 3100,0
	Wody podziemne	5,1 do 29,8
	Ścieki	100,0 do 203,8

cd. tabeli 2.3.3

Benzo(g,h,i)perylene	Morza	0,0 do 1290,0
	Osady	3,8 do 17 486,0
	Rzeki i jeziora	2,0 do 8,0
	Wody podziemne	0 do 11 700,0
	Ścieki	0,4 do 8,9
Chryzen	Morza	*do 92,0
	Osady	0,2 do 14 790,0
	Woda do picia	8,9 do 5153,0
	Rzeki i jeziora	1,8 do 27,3
	Wody podziemne	1,8 do 4300,0
Dibenzo(a,h)antracen	Ścieki	0,1 do 71,2
	Morza	20,7 do 112,3
	Osady	0,1 do 42 710,0
	Woda do picia	0,9 do 193,0
	Rzeki i jeziora	2,0 do 8,5
Fluoranten	Wody podziemne	4,0 do 11 400,0
	Ścieki	0,1 do 4,2
	Morza	0,00 do 32 340,0
	Osady	1,8 do 999,0
	Wody podziemne	2,0 do 50,6
Indeno(1,2,3-c,d)piren	Ścieki	14,0 do 2 340 000,0
	Morza	0,0 do 6610,0
	Osady	<1 do 24 857,0
	Woda do picia	1,6 do 3,0
	Rzeki i jeziora	1,0 do 7200,0
	Wody podziemne	3,6 do 12,1

* brak danych

Stężenia WWA w wodzie przeznaczonej do spożycia regulują odpowiednie akty prawne. Dokumentami określającymi dopuszczalne stężenie WWA w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi są Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady, 2020) oraz Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie, 2017). W obydwu dokumentach normowana jest zawartość benzo(a)pirenu, gdzie dopuszczalne stężenie tego związku w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi wynosi 0,010 µg/dm³. Ponadto normowana jest również suma czterech WWA, takich jak: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylene oraz indeno(1,2,3-c,d)piren. Dopuszczalna wartość sumy czterech WWA normowana w wyżej wymienionych regulacjach wynosi 0,10 µg/dm³. W obowiązującej Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 zaktualizowano ramową politykę wodną, podkreślając potrzebę opracowania nowych technologii uzdatniania wody. Wyszczególnione w Dyrektywie substancje priorytetowe nadal obejmują WWA. Jednocześnie obawy dotyczące negatywnych skutków WWA dla zdrowia ludzkiego i środowiska także przyczyniły się do szeroko zakrojonych badań nad różnymi metodami usuwania WWA ze środowiska wodno-ściekowego (Lamichhane i in., 2016).

Rosińska i Sobczak (2018) przeprowadziły badania oceny składu ilościowo-jakościowego WWA w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, pobranej w jednej ze stacji uzdatniania wody w województwie śląskim. Analizowano próbki wody pobrane ze zbiornika zaporowego zasilającego stację oraz na różnych etapach procesu uzdatniania wody. W próbkach pobranych ze zbiornika stężenie benzo(a)pirenu wyniosło $0,123 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i było znacznie poniżej dopuszczalnego stężenia określonego w obowiązujących aktach prawnych, czyli poniżej wartości $0,01 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stężenie sumy czterech WWA zawartych w odpowiednich aktach prawnych (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184; Rozporządzenie Ministra Zdrowia, 2017) również było poniżej dopuszczalnego poziomu. Suma benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu i indeno(1,2,3-c,d)pirenu wyniosła $0,589 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Najwyższe stężenie, tj. $0,190 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, odnotowano w przypadku benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu.

W próbkach pobranych po procesie ozonowania początkowego nie wykryto normowanych WWA. W przypadku pozostałych WWA stężenie naftalenu zmniejszyło się w porównaniu z próbkami pobranymi ze zbiornika do wartości $0,023 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Podobną zależność zaobserwowano w przypadku 3-pierścieniowych WWA, tj. acenaften i fenantren. W grupie 4-pierścieniowych WWA stężenie fluorantenu nieznacznie wzrosło, natomiast stężenie pirenu nie uległo zmianie. W badanych próbkach stwierdzono obecność benzo(a)antracenu i chryzenu w ilości $0,004$ i $0,001 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. W próbach wody pobranych po końcowym ozonowaniu wykazano obecność benzo(a)pirenu ($0,015 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), którego stężenie było 1,5 raza większe od wartości dopuszczalnej, natomiast stężenie sumy normowanych WWA było poniżej. Stężenie naftalenu w próbce nieznacznie obniżyło się, podobnie jak stężenie 3-pierścieniowych WWA, czyli fluorenu i fenantrenu. W próbkach wody pobranych z pompowni wykryto jedynie naftalen ($0,026 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i acenaften ($0,006 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

W próbkach wody pobranych u konsumenta zidentyfikowano: naftalen ($0,003 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) oraz 3-pierścieniowe WWA, czyli acenaften ($0,006 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), fluoren ($0,003 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) i fenantren ($0,003 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

W przeprowadzonych badaniach zaobserwowano wyższe stężenia WWA w okresie jesiennym w porównaniu do wiosennego. Jedynie dla acenaftenu, fluorantenu i pirenu wyższe stężenia wykazano w próbkach pobranych wiosną (Rosińska i Sobczak, 2018).

Według Wrighta i Welbourn (2002), ilość wprowadzanych do środowiska wodnego WWA szacuje się na ponad 80 000 Mg rocznie. WWA mogą utrzymywać się bardzo długo w wodzie, ponieważ w tych warunkach są mniej wrażliwe na fotoutlenianie niż w powietrzu. Duży wpływ na rozmieszczenie i losy poszczególnych WWA ma ich względna rozpuszczalność i hydrofobowość. W środowisku wodnym WWA są szybko adsorbowane przez cząstki stałe, w związku z tym wyższe stężenia WWA zwykle obserwuje się w osadach, a najniższe w wodach powierzchniowych i słupie wody (Stigliani i in., 1993). Wykazano, że w osadach dennych dominują WWA pochodzenia pirogennego (Stogiannidis i Laane, 2015), co może być spowodowane wyższym stopniem odporności pirogennych WWA na naturalne utlenianie fotochemiczne i degradację mikrobiologiczną. WWA przedostające się z różnych

źródeł do środowiska wodnego lokalizują się w rzekach, ujściach rzek i przybrzeżnych wodach morskich. W tym kontekście można zauważyć, że główne źródła WWA w śródlądowych ekosystemach wodnych różnią się od źródeł WWA w ekosystemach morskich. W wodach morskich wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne zazwyczaj gromadzą się w wyniku depozycji z atmosfery WWA emitowanych ze źródeł pirogennych (np. wybuch wulkanów). Petrogenne źródła WWA, takie jak wycieki ropy naftowej, oleju itp., dodatkowo zwiększają stężenie WWA w ekosystemie morskim (Agarwal i in., 2013).

Ujścia rzek są miejscem tarła i lęgu kilku gatunków ryb, w związku z tym WWA obecne w tej części środowiska bioakumulują się w organizmach rozwijających się ryb. Oprócz bioakumulacji ważna jest również biomagnifikacja WWA w wodnym łańcuchu pokarmowym, która, jak wykazały badania, jest bardzo złożona. Przykładowo, biomagnifikacja benzo(a)pirenu i 7,12-dimetylobenzo(a)antracenu w łańcuchu pokarmowym *Dunaliella tertiolecta* (mikroalga), *Mytilus galloprovincialis* (omulek) i *Dicentrarchus labrax* (okoń morski) charakteryzowała się wyższą akumulacją analizowanych WWA w małżach w porównaniu z rybami (D'adamo i in., 1997). Podobne rezultaty uzyskali Takeuchi i in. (2009). Zaobserwowali oni, że stężenia WWA były niższe w organizmach dziesięcionogów i ryb niż u mięczaków. Ostatnie badania wskazują, że bioakumulacja WWA w rybach jest bezpośrednio skorelowana z ich stężeniem w roślinach wodnych, dlatego występowanie tych związków w organizmach ryb najprawdopodobniej jest częściej wynikiem przyswajania WWA z roślin wodnych, a nie z wody (Behera i in., 2018; Zhang i in., 2015).

2.3.6. Transformacja i degradacja WWA w środowisku wodno-ściekowym

Wielu naukowców uważa WWA za grupę trwałych zanieczyszczeń organicznych (Gan i in., 2009; Gupta i Gupta, 2015; Kallenborn, 2006; Teran i in., 2012). Jednak są też tacy, np. Jia i in. (2014); Jonsson i in. (2007); Ringuet i in. (2012) oraz Zhao i in. (2017), którzy wykazali, że pod wpływem różnych czynników biotycznych i abiotycznych, m.in. mikroorganizmów, związków chemicznych i promieniowania słonecznego, WWA mogą ulegać transformacji i degradacji w środowisku. Ringuet i in. (2012) wykazali, że dwa z najbardziej stabilnych WWA, benzo(a)piren i indeno(1,2,3-c,d)piren, zaadsorbowane na cząstkach aerozolu w obecności utleniaczy w atmosferze, takich jak: ozon, rodniki hydroksylowe i tlenki azotu (NO_x), ulegają transformacji i degradacji do utlenionych i nitrowanych pochodnych WWA (Gbeddy i in., 2019).

W literaturze szeroko opisano degradację i transformację WWA. Rozróżnienie procesu transformacji i degradacji jest ważne dla lepszego zrozumienia przemian WWA. Degradacja odnosi się do wszelkich procesów fizycznych, biologicznych lub chemicznych, w wyniku której złożone struktury WWA są przekształcane w prostsze związki. Transformacja to każda fizyczna, biologiczna lub chemiczna przemiana, w której pierwotna struktura WWA pozostaje i zachowuje swoje indywidualne własności na końcu tego procesu. W związku z tym transformację można uznać za wstęp do procesu degradacji. Procesy transformacji i degradacji WWA często

prowadzą do powstawania pochodnych lub metabolitów, tzw. produktów transformacji WWA (Hutzinger, 1985). Powstałe produkty transformacji zwykle wykazują wyjątkowe właściwości fizyczno-chemiczne i toksykologiczne w porównaniu z macierzystymi WWA. Względna zmiana losów produktów transformacji wynika przede wszystkim z włączenia w strukturę macierzystych WWA nowych i głównie polarnych grup funkcyjnych, takich jak grupa hydroksylowa, karboksylowa, karbonylowa i nitrowa (Lundstedt i in., 2006). W tym kontekście produkty transformacji mogą stwarzać więcej wyzwań środowiskowych w porównaniu z ich macierzystymi WWA. Według Jia i in. (2015), transformacja i degradacja WWA wzbudzają coraz większe zainteresowanie badaczy ze względu na potencjalny wpływ produktów transformacji WWA na ekosystem i zdrowie ludzi. Jednak ta obserwacja nie jest w pełni reprezentatywna i zagadnienie produktów transformacji pozostaje w dużej mierze niezbadane (Bandowe i in., 2014; Majumdar i in., 2012).

Przebieg degradacji WWA zależy od wielu czynników środowiskowych, takich jak np.: pH, temperatura, ilość tlenu rozpuszczonego i potencjał redoks (Abdel-Shafy i Mansour, 2016; Szymański i in., 2007). W wodzie degradacja WWA rośnie ze wzrostem stężenia tlenu rozpuszczonego, temperatury i intensywności światła. WWA o małej masie cząsteczkowej mogą utleniać się do CO_2 i H_2O , natomiast związki o większej masie cząsteczkowej są degradowane częściowo do różnych metabolitów, np. kwasów organicznych czy związków fenolowych. Szybkość degradacji WWA w wodzie zmniejsza się ze wzrostem głębokości słupa wody, co wynika ze zmniejszenia intensywności światła, temperatury i ilości tlenu rozpuszczonego. W osadach dennych proces fotodegradacji WWA nie jest znaczący (Bojakowska, 2003).

Na podstawie danych literaturowych wiadomo, że WWA w określonych warunkach ulegają przemianom fotolitycznym, fotochemicznym, chemicznym, biologicznym (Jia i in., 2015; Lundstedt i in., 2007; Zhao i in., 2017).

Proces biodegradacji WWA jest wieloetapowy i może przebiegać na drodze przemian metabolicznych lub kometabolicznych. Rozkład mogą prowadzić czyste szczepy, jak również populacje mieszane, dla których pośrednie produkty stanowią substraty dla innych (Włodarczyk-Makuła i Wierzbicka, 2013). Biodegradacja WWA może przebiegać z wykorzystaniem bakterii, grzybów, promieniowców i niektórych glonów. Opisane w literaturze badania biodegradacji WWA dotyczyły głównie degradacji tlenowej. Niemniej jednak wykazano degradację beztlenową w warunkach denitryfikacji (Haritash, 2009; Peng i in., 2008). W procesie biodegradacji WWA kluczowe jest, aby dany związek był dostępny dla bakterii (Abdel-Shafy i Mansour, 2016). Omawiając zagadnienie biodostępności zanieczyszczeń, w tym WWA, należy wyraźnie rozróżnić pojęcie bioprzyswajalności uwarunkowanej cechami organizmów żywych oraz biodostępności zależnej od warunków środowiskowych. Biodostępność danego WWA zależy od kilku parametrów. Podstawowym jest rozpuszczalność WWA, dlatego związki stają się biodostępne, gdy występują w stanie rozpuszczonym lub w fazie gazowej. Struktury kątowe są bardziej biodegradowalne niż struktury liniowe lub klastrowe.

Zaobserwowano, że wiek WWA w osadach czy glebie wpływa na szybkość ich desorpcji (Fredslund i in., 2008; Uyttebroek i in., 2007). WWA ulegają desorpcji w różnym czasie. Hatzinger i Martin (1995) wykazali, że pojedyncze wzorce fenantrenu i chryzenu znakowane węglem C-14 ulegały szybkiej desorpcji. Natomiast związki te występujące w glebie w długim czasie ulegały powolnej desorpcji. Wykazano, że na początku zachodził proces szybkiej desorpcji WWA, a następnie szybkość desorpcji malała. Taka zmiana szybkości desorpcji jest spowodowana głównie obniżeniem gradientu stężeń WWA. Jeżeli poszczególne WWA osiągną stężenia odpowiadające poziomowi ich rozpuszczalności w wodzie, to szybkość desorpcji zmniejszy się ze względu na obniżenie gradientu stężeń tych związków w fazie sorbentu i fazie wodnej. Z drugiej strony szybkość degradacji WWA może ulec spowolnieniu, jeżeli bakterie biorące udział w degradacji WWA znajdą inne związki, które są lepszym i łatwiejszym źródłem węgla i energii.

Transformacja chemiczna i degradacja WWA zachodzą zwykle w połączeniu z fotolizą. Przemiany fotochemiczne obejmują fotolizę bezpośrednią i pośrednią. W środowisku wodnym procesy bezpośredniej i pośredniej fotolizy występują jednocześnie. Obecność mikroorganizmów, alg lub substancji humusowych przyspiesza reakcje fotochemiczne z uwagi na ich zdolność do pochłaniania światła słonecznego. Fotoliza odgrywa znaczącą rolę w degradacji wielu związków z grupy WWA. Według niektórych Autorów, fotodegradacja WWA uznawana jest za wstępny proces, po którym następuje rozkład związków za pomocą mikroorganizmów. Fotolizę definiuje się jako destrukcję związku w wyniku reakcji zapoczątkowanych absorpcją światła. Reakcje te zachodzą, gdy promieniowanie pochłonięte przez WWA wzbudza elektrony w cząsteczkach. W wyniku tego procesu powstaje niestabilny układ strukturalny, który jest podatny na niektóre procesy fizyczne i chemiczne. Reakcje fotolizy z udziałem WWA są podobne do reakcji biodegradacji, tzn. WWA ulegają skutecznej degradacji, jeżeli występują w fazie gazowej lub wodnej. Dla WWA zaabsorbowanych na cząstkach stałych proces fotodegradacji zachodzi w niewielkim stopniu (Abdel-Shafy i Mansour, 2015).

Dane literaturowe potwierdzają, że WWA mogą ulegać różnym reakcjom chemicznym, takim jak: utlenianie, redukcja i substytucja elektrofilowa. Wydaje się, że w środowisku naturalnym reakcje utleniania chemicznego stanowią niewielki udział we wszystkich zachodzących procesach degradacji WWA. Szybkość utleniania WWA zależy od masy cząsteczkowej i budowy strukturalnej związku, stanu skupienia, temperatury, czynnika utleniającego. Uważa się, że procesy hybrydowe, tj. połączenie metod chemicznych, fizycznych i/lub biologicznych, wykazują dobrą skuteczność usuwania WWA z zanieczyszczonego środowiska.

2.3.7. Metody usuwania WWA ze środowiska wodno-ściekowego

W zanieczyszczonych wodach obecna jest zwykle mieszanina różnych mikro-zanieczyszczeń organicznych, dlatego najlepszym rozwiązaniem byłoby zastosowanie procesu usuwającego równocześnie wszystkie zanieczyszczenia. W największym stopniu kryteria te spełnia sorpcja na węglu aktywnym. Ze względu na wysokie koszty eksploatacyjne procesu sorpcji powinny ją poprzedzać skuteczna koagulacja,

sedymencja i filtracja. Wśród procesów wstępnego oczyszczania wody dużą rolę odgrywa koagulacja, która przy zachowaniu optymalnych parametrów technologicznych zapewnia między innymi usuwanie WWA, głównie w postaci form słabo rozpuszczalnych w wodzie (Świdarska-Bróż, 1993). Stosowano również różne konwencjonalne i zaawansowane procesy utleniania w celu eliminacji WWA. Konwencjonalne metody nie są wystarczająco skuteczne w usuwaniu WWA ze względu na złożony charakter tych związków, niepożądane produkty uboczne i niekorzystne skutki ich oddziaływania. Poprawę wydajności usuwania WWA można uzyskać, wykorzystując metody modelowe nieliniowe, takie jak: modele Langmuira, Freundlicha, Temkina, Redlicha-Petersona oraz Webbersa i Morrisa, a także stosując połączone procesy, np. utlenianie chemiczne, metody biologiczne, elektrochemiczne.

Guarav i Yadav (2020) przeprowadzili ocenę wydajności różnych technik stosowanych do usuwania WWA ze ścieków, która wykazała, że najbardziej skutecznymi i obiecującymi są procesy AOPs i utlenianie katalityczne. Uważają oni, że AOPs w połączeniu z katalizatorami są najbardziej obiecującymi metodami oczyszczania ścieków z WWA.

2.3.7.1. Koagulacja

Jakość wody pobieranej zarówno ze zbiorników powierzchniowych, jak i studni głębinowych wymaga ostatnio dokładnego jej oczyszczania i uzdatniania. Kolejnym problemem jest oczyszczanie ścieków poprodukcyjnych. Wymagany stopień ich oczyszczania zależy od tego, czy będą one zawracane w zakładzie, tworząc obiegi zamknięte (do celów produkcyjnych lub jako woda technologiczna), czy też odprowadzane do zbiorników powierzchniowych lub zbiorczej kanalizacji miejskiej.

Metodą powszechnie stosowaną do usuwania z wody zanieczyszczeń koloidalnych nieorganicznych i organicznych, a także zawiesin trudno opadających jest koagulacja. Proces sprowadza się do destabilizacji układu koloidowego (przez wprowadzenie do wody reagentów) i zmniejszenia stopnia zdyspersowania cząstek. Wytworzone kłaczkowate zawiesiny pokoagulacyjne usuwane są z wody poprzez sedymencję (ewentualnie flotację) i filtrację. W oczyszczaniu wody koagulację można głównie spowodować przez wytworzenie koloidu o ładunku przeciwnym do ładunku koloidów obecnych w oczyszczanej wodzie lub dodanie elektrolitu, który zmniejsza potencjał elektrokinetyczny koloidów i ułatwia ich aglomerację. Do oczyszczania wody przygotowywanej do spożycia głównie stosowane są chlorki poliglinu o ogólnym wzorze $Al_n(OH)_mCl_{3n-m}$. Kontrolowana wstępna hydroliza soli glinu zachodząca podczas produkcji chlorków poliglinu powoduje, że zawierają one więcej spolimeryzowanych form glinu o dużym ładunku dodatnim, niż powstaje podczas typowej hydrolizy siarczanu glinu (Kowal i Świdarska-Bróż, 2009). Handlowe roztwory chlorków poliglinu o nazwie handlowej PAX (oferta m.in. firmy Kemipol) charakteryzują się zasadowością od $26\pm 5\%$ do $85\pm 5\%$ oraz zawierają od $9,5\pm 0,4\%$ do $23,6\pm 1\%$ Al_2O_3 . Dane literaturowe potwierdzają możliwość zastosowania koagulacji do usuwania mikrozanieczyszczeń z wody, w tym WWA zaadsorbowanych na NOM (Lin i Ika, 2020). Uważa się, że w procesie koagulacji usuwanie

zanieczyszczeń z wody odbywa się zazwyczaj w oparciu o dwa mechanizmy – neutralizację ładunku cząstek zanieczyszczeń obecnych w wodzie oraz koagulację wymiatającą opartą na zjawisku wychwytywania zanieczyszczeń przez wytrącone cząstki wodorotlenku glinu. W literaturze jest niewiele prac omawiających optymalny dobór koagulantów i ich dawek stosowanych do usuwania określonych grup mikrozanieczyszczeń (Ma i in., 2019; Tang i in., 2020). Autorzy różnych publikacji zwracają uwagę na ciągłą potrzebę prowadzenia badań w tym zakresie, podkreślając konieczność każdorazowej analizy wpływu stosowanych koagulantów na skuteczność obniżania zawartości mikrozanieczyszczeń w wodzie. Takie podejście do oceny koagulacji powoduje konieczność optymalizacji tego procesu nie tylko pod kątem zmniejszenia zmętnienia, barwy wody i zawartości związków organicznych, ale także usuwania np. WWA w tym procesie.

Dotychczas w literaturze znaleziono bardzo mało przykładów badań zastosowania koagulacji do usuwania WWA, dlatego przeprowadzono badania potwierdzające przydatność procesu koagulacji do usuwania WWA z wody przeznaczonej do spożycia (Rosińska i Dąbrowska, 2017; 2020; 2021). Biorąc pod uwagę możliwość występowania WWA w wodzie kierowanej do stacji uzdatniania, przyjęto, że zawartość WWA w wodzie spada po zakończeniu procesu koagulacji, a skuteczność usuwania zanieczyszczeń zależy od rodzaju zastosowanego koagulantu i jego dawki.

Do badań wykorzystano wodę powierzchniową ze zbiornika zaporowego Kozłowa Góra oraz z rzeki Stradomka. Wodę zmodyfikowano roztworem wzorcowym PAH MIX A firmy RESTEK w celu uzyskania sumarycznego stężenia normowanych WWA (benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu) równego odpowiednio 200 oraz 820 ng/dm³. Stężenie tych związków było dwukrotnie oraz ośmiokrotnie wyższe od dopuszczalnego w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi podanego w rozporządzeniu ministra zdrowia (Rozporządzenie, 2017). Uzyskane wyniki przedstawiono w tabelach 2.3.4 i 2.3.5.

Tabela 2.3.4. Stężenia WWA w zmodyfikowanej wodzie ze zbiornika Kozłowa Góra przed i po koagulacji (dawka 3 mgAl/dm³) (Rosińska i Dąbrowska, 2017)

Koagulant	Stężenie WWA (ng/dm ³)				
	Benzo(b)fluoranten	Benzo(k)fluoranten	Benzo(g,h,i)perylene	Indeno(1,2,3-c,d)piren	Σ4 WWA
Woda surowa*	49,76	51,99	51,26	50,85	203,86
Al ₂ (SO ₄) ₃	18,03	26,44	20,25	18,06	82,78
PAX-XL1910	10,01	9,62	20,93	25,97	66,53
PAX-XL19F	11,50	8,83	6,46	4,83	31,62

* woda modyfikowana roztworem WWA

Tabela 2.3.5. Stężenia WWA w zmodyfikowanej wodzie z rzeki Stradomka przed i po koagulacji PAX-XL19F (dawka 3,5 mgAl/dm³) (Rosińska i Dąbrowska, 2020)

WWA	Jedn.	Woda surowa zmodyfikowana	Woda oczyszczona przy początkowym pH			
			pH = 5,8	pH = 6,3	pH = 6,9*	pH = 8,3
Benzo(b)fluoranten	ng/dm ³	209,95	42,04	51,85	20,94	30,06
Benzo(k)fluoranten	ng/dm ³	209,95	42,86	51,85	20,94	30,06
Benzo(g,h,i)perylen	ng/dm ³	204,41	12,82	26,04	6,03	11,42
Indeno(1,2,3-c,d)piren	ng/dm ³	206,46	10,92	33,65	5,22	17,51
Σ4 WWA	ng/dm ³	884,77	108,64	163,39	53,13	89,05

* woda modyfikowana roztworem WWA

Najlepszą efektywność obniżenia sumy czterech normowanych WWA otrzymano w przypadku użycia koagulantu PAX-XL19F (84%). Przy zastosowaniu pozostałych koagulantów Al₂(SO₄)₃ i PAX-XL1910 efektywność obniżenia sumarycznego stężenia tych związków wyniosła odpowiednio 59 i 67%.

Oceniając w zależności od początkowej wartości pH skuteczność usuwania z wody normowanych WWA podczas procesu koagulacji, wykazano, że najlepszą efektywność usuwania uzyskano przy pH równym 6,9 oraz 8,3. Dla pozostałych czterech normowanych stopień usunięcia z wody przy pH = 6,9 wynosił od 89,5% (benzo(b)fluoranten i benzo(k)fluoranten) do 97,4% (indeno(1,2,3-c,d)piren). Przy odczynie zasadowym badanych próbek, tj. pH = 8,3, skuteczność usuwania normowanych WWA była na poziomie od 85,0 do 94,3%. Niższą skuteczność w zakresie od 74,1% (benzo(b)fluoranten i benzo(k)fluoranten) do 87,0% (benzo(g,h,i)perylen) uzyskano dla próbek wody o pH = 6,3. Najniższą skuteczność usuwania tych związków w zakresie od 34,5% (indeno(1,2,3-c,d)piren) do 47,5% (benzo(b)fluoranten) uzyskano przy pH = 5,8.

Przeanalizowano również efektywność usuwania naftalenu (2-pierścieniowy), acenaftyleny, acenaftenu, fluorenu, fenantrenu, antracenu (3-pierścieniowe), fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu, chryzenu (4-pierścieniowe) oraz dibenzo(a,h)antracenu (6-pierścieniowy). Najniższą skuteczność usuwania tych związków otrzymano po procesie koagulacji przy pH = 6,9. W przypadku 2-pierścieniowego naftalenu efektywność usuwania wynosiła od 53,9% (pH = 6,9) do 98,1% (pH = 6,3). Dla fenantrenu najlepszą skuteczność otrzymano przy pH = 5,8 (99,7%), najniższą przy pH = 6,9 (9,5%). Dla pozostałych 3-pierścieniowych WWA uzyskano obniżenie ich stężenia w zakresie od 27,7% (antracenu, pH = 5,8) do 95,4% (acenaftylen, pH = 5,8).

Dla 4- i 6-pierścieniowych WWA najniższą efektywność ich usuwania uzyskano przy pH = 5,8. W tym przypadku obniżenie stężenia badanych związków było na poziomie 11,3% (dibenzo(a,h)antracenu) i 55,8% (chryzenu). Dla tej grupy związków najlepsze rezultaty otrzymano dla pH = 6,9 oraz pH = 8,3, gdzie efektywność ich usuwania była w zakresie od 45,1% (piren) do 83,5% (dibenzo(a,h)antracenu). Otrzymane wyniki wskazują na zależność efektywności usuwania WWA od pH

wody, ale nie zaobserwowano jednakowej korelacji dla normowanych oraz pozostałych analizowanych WWA.

Rosińska i Dąbrowska (2021) przeprowadziły również badania oceny wpływu rodzaju i dawki koagulantu na skuteczność usuwania NOM i benzo(a)pirenu oraz 15 WWA (w tym sumy czterech określonych w dyrektywie) z wody powierzchniowej po procesie koagulacji. Średnie stężenia WWA w modyfikowanych wodach powierzchniowych oraz w wodzie po procesie koagulacji prowadzonym koagulantami PAX18, PAX61 i PAX19F w dawce 3 mgAl/dm³ przedstawiono w tabeli 2.3.6.

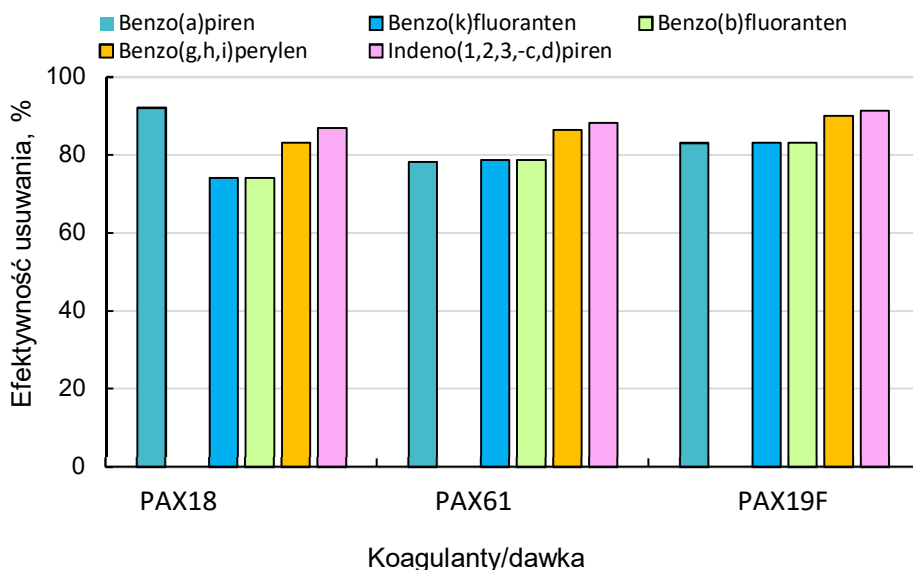
Tabela 2.3.6. Wartości średnie stężenia (ng/dm³) WWA w wodzie po procesie koagulacji koagulantami PAX18, PAX61, PAX19F (Dąbrowska i in., 2021)

WWA	Granica detekcji	Woda surowa po modyfikacji	Woda po koagulacji		
			PAX18	PAX61	PAX19F
Benzo(a)piren	0,01	202,48	31,09	43,63	19,50
Benzo(b)fluoranten	0,01	203,27	39,54	42,55	33,85
Benzo(k)fluoranten	0,01	204,35	39,54	42,55	33,85
Benzo(g,h,i)perylene	0,01	203,59	12,33	27,28	20,02
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,01	204,42	14,18	23,63	17,14
Naftalen	0,01	207,34	38,49	3,85	1,80
Acenaftylen	0,01	221,31	66,66	25,56	0,90
Acenaften	0,01	210,27	36,66	18,74	1,05
Fluoren	0,01	225,17	87,34	51,63	6,13
Fenantren	0,01	200,00	35,97	32,08	56,32
Antracen	0,01	207,17	90,23	49,45	41,29
Fluoranten	0,01	209,11	155,37	126,29	118,10
Piren	0,01	224,03	140,59	98,49	94,05
Benzo(a)antracen	0,01	204,50	121,77	86,48	86,26
Chryzen	0,01	205,11	78,64	38,25	41,52
Dibenzo(a,h)antracen	0,01	202,62	42,94	37,79	29,61

W wodach powierzchniowych niezmodyfikowanych WWA ich sumaryczne stężenie wynosiło 132 ng/dm³. Spośród 16 analizowanych WWA nie zidentyfikowano tylko fenantrenu. Stężenia WWA wymienione w rozporządzeniu ministra zdrowia z 7 grudnia 2017 roku (Rozporządzenie, 2017) były poniżej dopuszczalnej wartości, tj. 0,1 µg/dm³. Również stężenie normowanego benzo(a)pirenu było poniżej stężenia dopuszczalnego i wynosiło 2,5 ng/dm³. Stężenia pozostałych WWA wahały się od 2,6 (dibenzo(a,h) antracen) do 25,1 ng/dm³ (fluoren).

Oceniając skuteczność usuwania określonych WWA z wody w procesie koagulacji, stosując koagulanty: PAX18, PAX61 i PAX19F, wykazano, że w przypadku

benzo(a)pirenu stopień usunięcia z wody wynosił odpowiednio: 92, 78 i 83% (rys. 2.3.3). W przypadku benzo(b)fluorantenu i benzo(k)fluorantenu stopień usuwania z wody wyniósł odpowiednio: 74, 79 i 83%, dla benzo(g,h,i)perylenu – 83, 86 i 90%, a dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu – 87, 88 i 91%.



Rys. 2.3.3. Skuteczność usuwania WWA (znormalizowanych w Dyrektywie Rady) z wód po procesie koagulacji PAX18, PAX61 i PAX19F

Analizując skuteczność usuwania pozostałych WWA poprzez koagulację z użyciem PAX18, PAX61 i PAX19F, wykazano, że w przypadku związków 2- i 3-pierścieniowych lepsze wyniki uzyskano, stosując koagulanty PAX61 i PAX19F. W przypadku 2-pierścieniowego naftalenu skuteczność usuwania wynosiła od 81 do 99%. Dla trójpierścieniowych WWA wartości redukcji stężenia wynosiły od 54,5 do 99,6%. W tej grupie związków po zastosowaniu PAX61 w koagulacji stężenie zmniejszyło się z 74% (fluoren) do 98% (naftalen). Stosując PAX19F, stężenie 3-pierścieniowych WWA zmniejszyło się z 72% (fenantren) do 99,6% (acenaftylen). Zastosowanie PAX18 było najmniej skuteczne w usuwaniu 2- i 3-pierścieniowych WWA, zmniejszając stężenia tych związków w zakresie od 55 do 82%.

Dla 4- i 5-pierścieniowych WWA lepsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu koagulantów PAX61 i PAX19F, z wyjątkiem wyników otrzymanych dla benzo(a)antracenu, gdy usuwanie było skuteczniejsze po zastosowaniu PAX18 (stężenie spadło o 82%). Dla pozostałych 4- i 5-pierścieniowych WWA wyniki po zastosowaniu PAX18 do koagulacji były niezadowalające. Uzyskano zmniejszenie stężenia WWA z 22% (fluoranten) do 78% (dibenzo(a,h)antracenu). Po zastosowaniu PAX61 stężenie 4-pierścieniowych WWA spadło z 37% (fluoranten) do 51% (dibenzo(a)antracenu), a po zastosowaniu PAX19F stężenie tych związków spadło odpowiednio o 79 i 58%. Porównując zastosowanie koagulantów, skuteczność usuwania

5-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu z wody była również lepsza dla PAX61 i PAX19F – odpowiednio 83 i 85%.

W przypadku WWA, które różnią się budową chemiczną cząsteczek i właściwościami chemicznymi, mechanizm, a co za tym idzie, skuteczność ich usuwania w procesie koagulacji może różnić się w zależności od koagulantu. W praktyce w procesie koagulacji usuwanie zanieczyszczeń z wody opiera się zwykle na dwóch mechanizmach – neutralizacji ładunku cząstek zanieczyszczeń obecnych w wodzie oraz koagulacji wymiatającej, polegającej na wychwytywaniu zanieczyszczeń przez wytrącone cząsteczki wodorotlenku glinu. Jak wynika z danych literaturowych, w przypadku stosowania koagulantów wstępnie zhydrolizowanych w procesie usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych dominuje ten drugi mechanizm (Duan i Gregory, 2003). Dlatego uważa się, że w przeprowadzonych badaniach proces usuwania WWA przebiegał zgodnie z mechanizmem charakterystycznym dla koagulacji wymiatającej.

Zastosowane w badaniach koagulanty PAX18, PAX61 i PAX19F różniły się nie tylko zasadowością, ale także stopniem polimeryzacji i skutecznością neutralizacji ładunków zanieczyszczeń, co mogło być przyczyną ich zróżnicowanej selektywności dla WWA o różnej strukturze. Stosując PAX61 i PAX19F, dobre efekty uzyskano dla większości WWA. Benzo(a)antracen był jedynym wyjątkiem w grupie 4- i 5-pierścieniowych WWA. W przypadku tego związku PAX18 okazał się skuteczniejszy, zmniejszając stężenie benzo(a)antracenu o 82%.

W procesie koagulacji mikrozanieczyszczeń organicznych istotną rolę odgrywa ich sorpcja na cząsteczkach substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie (Amstaetter i in., 2012; Sillanpää i in., 2018). W procesie koagulacji mechanizmy agregacji, pozwalające na usuwanie WWA, obejmują połączenie neutralizacji obciążenia, pułapkowania, adsorpcji i kompleksowania z koagulantem (Matilainen i in., 2010; Alexander i in., 2012).

Po wykazaniu najlepszej skuteczności usuwania WWA określonych w Dyrektywie Rady 98/83/WE oraz pozostałych badanych WWA z użyciem PAX19F koagulant ten został wybrany do dalszych badań.

W kolejnym etapie zbadano wpływ czterech dawek PAX19F (2, 3, 4 i 5 mgAl/dm³) na efektywność usuwania WWA z wody w procesie koagulacji. Wartości stężeń WWA w wodzie po procesie koagulacji tym koagulantem przedstawiono w tabeli 2.3.7. Najlepsze efekty redukcji stężenia benzo(a)pirenu, sumy czterech wyszczególnionych WWA i stężenia pozostałych WWA uzyskano, stosując najwyższą dawkę PAX19F, tj. 5 mgAl/dm³ (rys. 2.3.4). Stopień usunięcia określonych WWA wahał się od 97% (benzo(b)fluoranten i benzo(k)fluoranten) do 99% (benzo(a)piren). Zastosowanie najniższej dawki PAX19F (2 mgAl/dm³) było najmniej efektywne i pozwoliło obniżyć stężenia tych związków o 38% (benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten) do 51% (benzo(g,h,i)perylene i indeno(1,2,3-c,d)piren). Skuteczność usuwania benzo(a)pirenu po zastosowaniu wyższych dawek PAX19F – 3 i 4 mgAl/dm³ – była w zakresie od 67 do 89%, a dla innych WWA od 76 do 85%. Uzyskane wartości stężenia benzo(a)pirenu i sumy benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylene i indeno(1,2,3-c,d)pirenu po zastosowaniu

koagulantu PAX19F były poniżej wartości dopuszczalnych i spełniały wymagania dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Tabela 2.3.7. Stężenie (ng/dm³) WWA w wodzie po procesie koagulacji koagulantem PAX19F w dawce 2, 3, 4, 5 mgAl/dm³ (wartości średnie) (Dąbrowska i in., 2021)

WWA	GD ¹	Woda surowa po modyfikacji	Woda po koagulacji			
			PAX19F 2 mgAl/dm ³	PAX19F 3 mgAl/dm ³	PAX19F 4 mgAl/dm ³	PAX19F 5 mgAl/dm ³
Benzo(a)piren	0,01	203,35	103,43	21,06	65,85	1,68
Benzo(b)fluoranten	0,01	209,95	129,46	46,91	49,98	4,98
Benzo(k)fluoranten	0,01	209,95	129,46	46,91	49,98	4,98
Benzo(g,h,i)perylen	0,01	204,41	98,49	28,90	32,84	2,21
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,01	206,46	99,82	32,06	38,19	3,23
Naftalen	0,01	224,12	3,20	81,43	1,31	12,06
Acenaftylen	0,01	209,60	31,25	153,04	12,99	4,80
Acenaften	0,01	221,31	33,25	135,87	20,07	10,65
Fluoren	0,01	212,94	113,43	133,82	45,64	6,47
Fenantren	0,01	321,05	103,64	132,63	149,51	60,52
Antracen	0,01	200,00	151,31	71,00	41,16	nw ²
Fluoranten	0,01	227,01	109,05	149,37	63,08	13,50
Piren	0,01	208,63	207,55	109,70	51,62	4,32
Benzo(a)antracen	0,01	222,46	107,25	72,85	71,91	11,23
Chryzen	0,01	206,76	103,00	30,58	38,98	3,38
Dibenzo(a,h)antracen	0,01	204,62	124,82	41,39	42,19	2,31

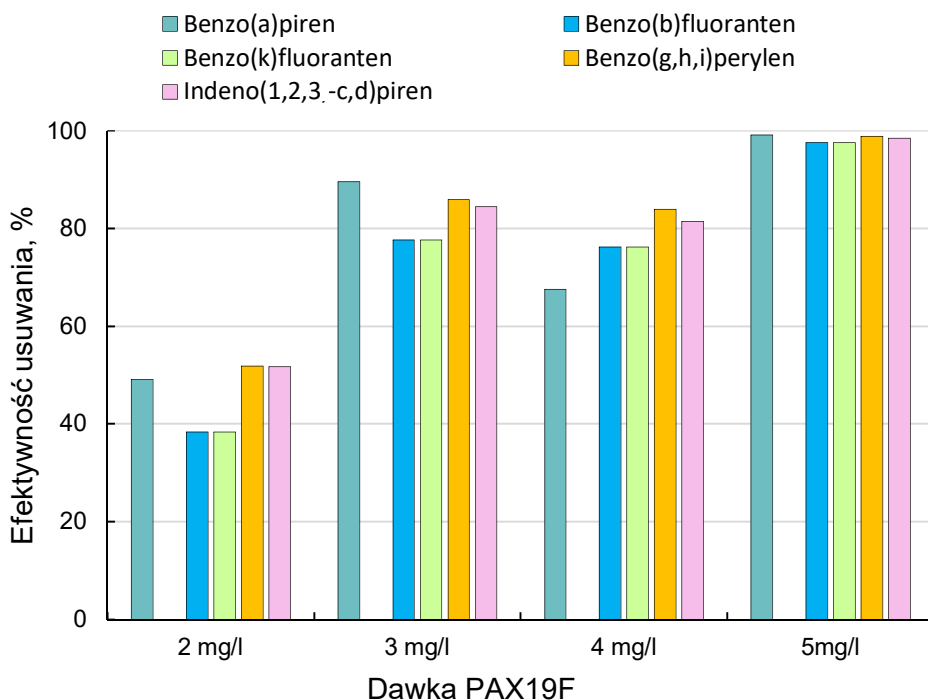
¹ granica detekcji

² nie wykryto

W przypadku związków 2- i 3-pierścieniowych, tj. naftalenu, acenaftyleny i acenaftenu, oprócz najwyższej stosowanej dawki koagulantu, dobre efekty usuwania uzyskano przy zastosowaniu zarówno dawki 2 mgAl/dm³, jak i dawki 4 mgAl/dm³. W przypadku naftalenu zastosowanie dawek 2, 4 i 5 mgAl/dm³ obniżyło jego stężenie odpowiednio o 99 i 94%.

Dla związków 4- i 5-pierścieniowych najlepsze wyniki uzyskano, stosując najwyższą dawkę PAX19F, gdzie skuteczność usuwania wynosiła od 94 do 98%. Najmniej skuteczna była najniższa dawka PAX19F (2 mgAl/dm³) – stężenie WWA zmniejszyło się z 39 do 52%. Zastosowanie wyższych dawek PAX19F, tj. 3 i 4 mgAl/dm³, poprawiło skuteczność usuwania 4- i 5-pierścieniowych WWA. Przy dawce 3 mgAl/dm³ skuteczność usuwania tych związków wynosiła od 34 do 85%, a przy dawce 4 mgAl/dm³ od 67 do 81%.

Według danych literaturowych, pierwszym etapem koagulacji jest destabilizacja zanieczyszczeń, która następuje bezpośrednio po dodaniu koagulantu. Istotne w fazie destabilizacji jest dobranie odpowiedniej dawki koagulantu, co spowoduje dostateczne obniżenie potencjału elektrokinetycznego układu koloidalnego, a także odpowiedni stopień wymieszania koagulantu z wodą (Lia i in., 2006; Yang i in., 2011b). W przypadku 2, 3, 4 i 5 mgAl /dm³ PAX19F skuteczność eliminacji określonych WWA z wody wynosiła około 51% dla 2 mgAl/dm³ i około 99% dla 5 mgAl/dm³. Podobne zależności, tj. niską skuteczność usuwania WWA przy dawkach niższych niż 5 mgAl/dm³, wykazano dla większości pozostałych analizowanych WWA. Uzyskane wyniki wskazują, że najbardziej skuteczną dawką do usuwania WWA z wody była najwyższa dawka PAX19F równa 5 mg/dm³.



Rys. 2.3.4. Skuteczność usuwania WWA (znormalizowanych w Dyrektywie Rady) z wody w zależności od dawki PAX19F

Drugim etapem procesu koagulacji jest flokulacja. O kinetyce procesu flokulacji decydują: czas flokulacji, rodzaj i dawka koagulantu, charakter usuwanych zanieczyszczeń, temperatura oczyszczanej wody oraz warunki hydrauliczne, dlatego poza odpowiednim koagulantem należy dobrać jego optymalną dawkę. Uzyskane wyniki oceny skuteczności eliminacji WWA z wody potwierdzają, że jednym z warunków efektywnej redukcji stężeń tych zanieczyszczeń jest stosowanie odpowiedniego koagulantu i jego optymalnej dawki. Nie należy jednak ignorować innych parametrów. Rodríguez i in. (2008) zaobserwowali, że przy doborze dawki koagulantu wymagane jest niższe pH niż przy usuwaniu cząstek. Badając polichlorek glinu (PACl), Rodríguez i in. (2008) wykazali, że w okresach ciepłych należy stosować mniejsze dawki koagulantu niż w okresach zimnych. Zależność między optymalną dawką koagulantu a zawartością organiczną, pH koagulacji i źródłem wody surowej w instalacji służy optymalizacji kontroli dawki koagulantu. Autorzy proponują strategię optymalizacji dawki PACl, polegającą na pomiarze OWO w wodzie surowej i kontroli dawkowania koagulantu. Dlatego stosowanie koagulacji w usuwaniu WWA z wody nie powinno być traktowane jako proces indywidualny, ale złożony, biorąc pod uwagę wpływ powyższych wskaźników na proces koagulacji.

2.3.7.2. Sorpcja

Sorpcja jest jedną z metod szeroko wykorzystywanych do usuwania WWA, ponieważ związki te mają dużą zdolność sorpcji do cząstek stałych, czemu sprzyja ich niska rozpuszczalność w wodzie. Badania potwierdzają skuteczność usuwania WWA za pomocą węgla aktywnego, biowęgla modyfikowanego, minerału ilastego odpowiednio: 100; 98,6 i > 99% (Lamichhane i in., 2016). Skuteczność usuwania WWA i zdolność adsorpcji/absorpcji tych związków zależy od kilku parametrów, takich jak: rodzaj adsorbentu (w tym proces jego produkcji), wielkość cząstek adsorbentu, pH, temperatura, rozpuszczalność, zasolenie. Amstaetter i in. (2012) przeprowadzili badania testowe adsorpcji fenantrenu, antracenu, fluorenu, pirenu, benzo(a)pirenu, chryzenu, benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)antracenu, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, benzo(g,h,i)perylenu w roztworze wodnym, wykorzystując węgiel aktywny. Autorzy ci osiągnęli bardzo wysoką zdolność adsorpcji w zakresie od 69 (benzo(g,h,i)perylene) do 98% (benzo(a)piren).

Dobłą skuteczność usuwania naftalenu, fenantrenu i pirenu można uzyskać, stosując węgiel aktywny pochodzenia roślinnego. Wykazano, że łuska ryżowa jako rolnicza pozostałość charakteryzuje się wyższą pojemnością sorpcji WWA niż inne adsorbenty rolnicze i przemysłowe (np. chitozan, chityna, bagassa cukrowa, łupiny orzecha kokosowego, mezoporowata krzemionka organiczna) (Yakout i in., 2013). Sorbent otrzymany z łodygi soi (na bazie rolniczej) wykazał wysoką skuteczność usuwania z wody WWA w zakresie od 95,6 do 100% (Kong i in., 2011). Ponadto zaobserwowano, że zmieniając parametry procesu aktywacji, takie jak: temperatura, czynnik aktywujący i szybkość przepływu utleniacza, z tego samego substratu można otrzymać węgiel aktywny o różnych właściwościach adsorpcyjnych. Przykładowo, podwyższenie temperatury podczas procesu otrzymywania

węgla aktywnego z łodyg soi skutkowało wzrostem jego zdolności adsorpcji (Kong i in., 2011). Podobnie, podczas produkcji węgla aktywnego z koksu naftowego, zmieniając stosunek KOH do węgla, odnotowano lepszą adsorpcję WWA z roztworów wodnych (Yuan i in., 2010). Duża powierzchnia właściwa i porowata struktura węgla aktywnego zwiększają zdolności sorpcyjne. W zależności od rodzaju węgla aktywnego znormalizowana specyficzna pojemność powierzchni może być zróżnicowana. Węgiel aktywny na bazie CO₂, np. aktywowany koks naftowy, ma wyższą znormalizowaną powierzchnię właściwą wynoszącą 0,27 mg/m², przy maksymalnej zdolności adsorpcji naftalenu wynoszącej 112,6 mg/g, podczas gdy dla komercyjnego węgla aktywnego przy powierzchni właściwej 0,19 mg/m² maksimum zdolności adsorpcji naftalenu wynosi 196,4 mg/g (Lamichhane i in., 2016).

Rosińska i Dąbrowska (2018) przeprowadziły badania adsorpcji WWA na pylistym węglu aktywnym w środowisku wody powierzchniowej. Do badań wykorzystano wodę powierzchniową pobraną ze zbiornika Kozłowa Góra oraz zastosowano węgle pyliste CWZ-22 i CWZ-30 w dawce 30 mg/dm³. Wodę modyfikowano roztworem wzorcowym PAH MIX A firmy RESTEK w celu uzyskania stężenia całkowitego WWA wyższego od dopuszczalnego w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Do wody wprowadzono cztery WWA: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)piren, które normowane są w rozporządzeniu (2017) i dyrektywie (1995). Zmiany zawartości WWA po procesie adsorpcji na węglach aktywnych CWZ-22 i CWZ-30 przedstawiono w tabeli 2.3.8.

W niezmodyfikowanej wodzie powierzchniowej łączne stężenie analizowanych WWA wyniosło 21,44 ng/dm³. Nie wykryto obecności związków reprezentujących 3-pierścieniowe WWA, tj. acenaftylenu, acenaftenu, fenantrenu i antracenu, oraz benzo(b)fluorantenu, reprezentującego 5-pierścieniowy WWA. Stężenie WWA zawarte w Dyrektywie Rady 98/83/EC w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, tj. benzo(a)piren oraz suma benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu oraz indeno(1,2,3-c,d)pirenu, było poniżej dopuszczalnej wartości, tj. odpowiednio 0,01 i 0,05 µg/dm³. Stężenie pozostałych WWA wyniosło od 0,59 (chryzen) do 8,58 ng/dm³ (naftalen). Zastosowanie pylistych węgli aktywnych wpłynęło na obniżenie stężenia benzo(a)pirenu w zakresie od 49,5 do 66,1%. Zastosowanie węgla CWZ-30 było o 17% skuteczniejsze w zmniejszaniu stężenia benzo(a)pirenu w stosunku do CWZ-22. Zastosowanie pylistych węgli aktywnych CWZ-22 i CWZ-30 pozwoliło na zmniejszenie sumy czterech WWA odpowiednio o 69,7 i 67,6%. Skuteczność usuwania z wody trójpierścieniowych WWA przez CWZ-22 i CWZ-30 wyniosła od 42,2 do 64,6%. Efektywność usuwania 4-pierścieniowych WWA z wody w procesie sorpcji z użyciem CWZ-30 wahała się od 83,4 do 88,7% i była wyższa od wydajności węgla CWZ-22. Skuteczność usuwania dibenzo(a,h)antracenu była porównywalna dla obu adsorbentów (CWZ-22, CWZ-30) i wyniosła odpowiednio 61,3 i 64,7%. Adsorpcja na pylistym węglu aktywnym pozwoliła na zmniejszenie stężeń analizowanych WWA maksymalnie do 89,3%; lepsze wyniki uzyskano, stosując węgiel aktywny CWZ-30, który charakteryzował się większą powierzchnią właściwą.

Tabela 2.3.8. Zmiany zawartości WWA po procesie adsorpcji na węglach aktywnych CWZ-22 i CWZ-30 (Rosińska i Dąbrowska, 2018)

WWA	Granica detekcji (ng/dm ³)	Woda surowa zmodyfikowana	CWZ-22	CWZ-30
Benzo(a)piren	0,01	50,85	25,70	17,22
Benzo(b)fluoranten	0,01	49,76	11,78	13,71
Benzo(k)fluoranten	0,01	51,99	26,55	5,58
Benzo(g,h,i)perylen	0,01	51,26	12,46	19,65
Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,01	50,85	11,10	27,23
Σ4 WWA		203,86	61,89	66,17
Naftalen	0,05	58,58	33,20	35,40
Acenaftylen	0,01	48,83	28,90	19,01
Acenaften	0,01	49,24	27,12	20,95
Fluoren	0,01	52,59	22,58	20,59
Fenantren	0,01	48,39	20,68	18,00
Antracen	0,01	48,52	17,77	17,70
Fluoranten	0,01	51,99	16,69	5,87
Piren	0,01	51,27	12,45	5,99
Benzo(a)antracen	0,01	50,88	13,04	8,12
Chryzen	0,01	50,59	13,20	8,37
Dibenzo(a,h)antracen	0,01	51,26	19,35	17,64

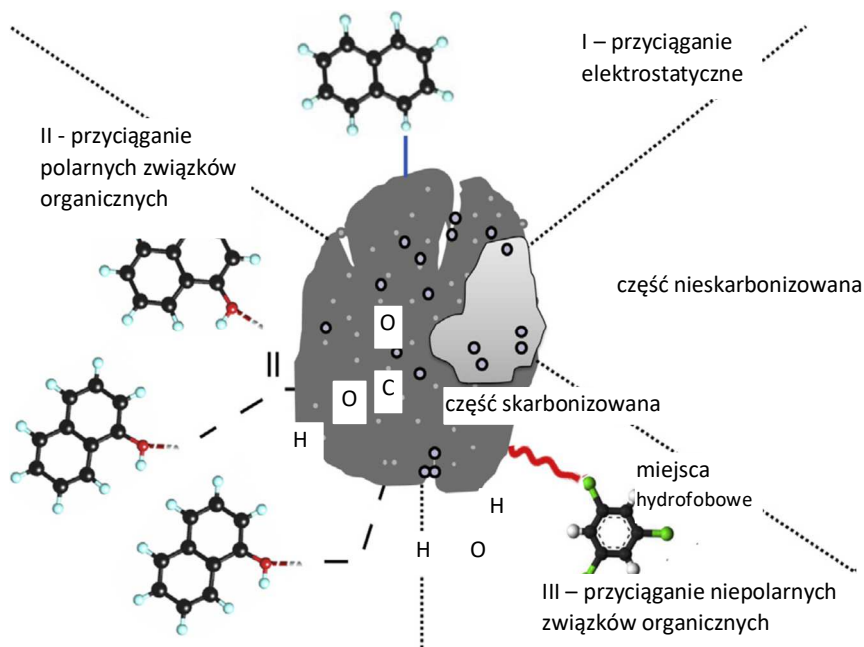
Ze względu na dużą powierzchnię właściwą oraz porowatą strukturę biowęgla jest skutecznym adsorbentem (Yargicoglu i in., 2015) w usuwaniu WWA z roztworów wodnych oraz w rekultywacji gleby zanieczyszczonej tymi związkami. W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszy się wykorzystanie biowęgla do adsorpcji zanieczyszczeń. Okazuje się, że biowęgle mogą być stosunkowo niedrogimi i efektywnymi materiałami do usuwania metali i innych zanieczyszczeń z roztworów wodnych, ale ich przydatność w bardzo znacznym stopniu zależy między innymi od warunków przygotowywania biowęgla. Biowęgiel wytwarzany jest z produktów rolniczych, przemysłowych lub odpadów leśnych (np. resztki pszenicy, słoma kukurydziana, łuski ryżowe, igły sosny, łupiny orzeszków ziemnych, pestki moreli) w procesie pirolizy przy braku lub prawie braku dostępu tlenu w temperaturze od 300 do 700°C (Anderson i in., 2013; Laird, 2008). Badania potwierdzają skuteczność biowęgla w usuwaniu zanieczyszczeń. Ahmad i in. (2014) zaproponowali trzy rodzaje mechanizmów oddziaływań między biowęgłem a zanieczyszczeniami organicznymi (rys. 2.3.5):

- elektrostatyczne przyciąganie zanieczyszczeń organicznych,
- elektrostatyczne przyciąganie polarnych zanieczyszczeń organicznych,
- elektrostatyczne przyciąganie niepolarnych zanieczyszczeń organicznych.

W procesie sorpcji hydrofobowych związków organicznych na frakcjach węglowych biowęgla wyróżnić można następujące rodzaje oddziaływań:

- π - π czy donor-akceptor,
- hydrofobowych,
- wiązań wodorowych,
- wypełniania porów

lub jednocześnie występowanie kilku mechanizmów adsorpcji.



Rys. 2.3.5. Mechanizm oddziaływania pomiędzy biowęgłem a zanieczyszczeniami organicznymi (Ahmad i in., 2014)

Qiu i in. (2009) oraz Xu i in. (2011) zaproponowali mechanizm adsorpcji na biowęgłu polegający na elektrostatycznym przyciąganiu/odpychaniu między zanieczyszczeniami organicznymi a biowęgłem. Według Autorów, powierzchnia biowęgla jest zwykle naładowana ujemnie, co umożliwia elektrostatyczne przyciąganie dodatnio naładowanych związków organicznych.

Na proces sorpcji na biowęgłu WWA występujących w wodzie wpływają powierzchnia właściwa, porowatość oraz polarność i aromatyczność biowęgla. Biowęgiel produkowany w temperaturze powyżej 400°C charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą i mikroporowatością, dlatego wykazuje dobre zdolności sorpcyjne zanieczyszczeń organicznych. Według Chen i in. (2011), w przypadku biowęgla otrzymanego z igieł sosnowych w niskich temperaturach (100-300°C) sorpcja zanieczyszczeń organicznych zachodzi na jego niekarbonizowanych frakcjach, natomiast dla biowęgla otrzymanego w wyższych temperaturach (400-700°C) charakterystyczna jest sorpcja na porowatych karbonizowanych frakcjach.

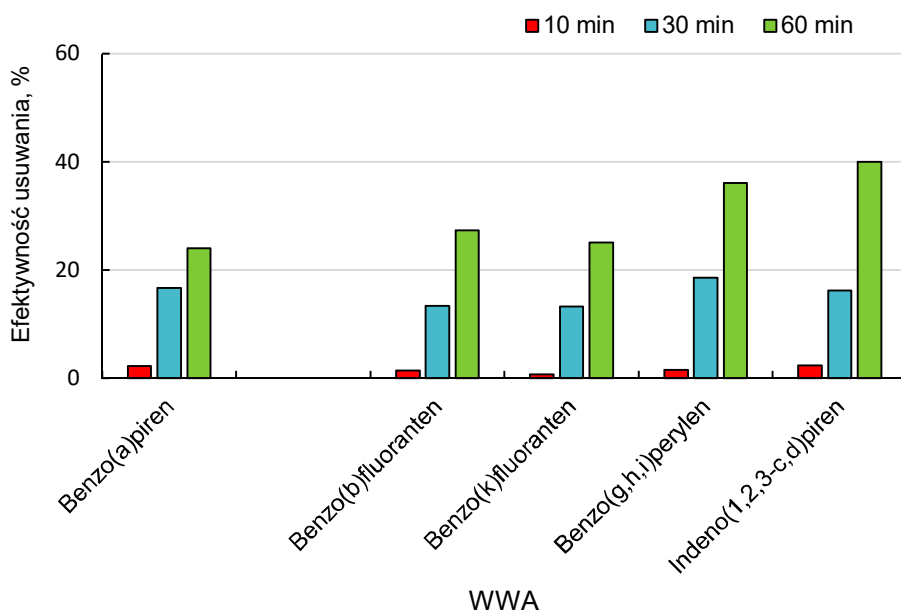
Oleszczuk i in. (2012) podali, że biowęgiel może zasorbować około 57% WWA rozpuszczonych w ściekach. Ponadto Wang i in. (2017) wykazali, że przy użyciu biowęglu otrzymanego z pozostałości drzewnych skuteczność usuwania z roztworów wodnych WWA (piren, fenantren i benzo(a)antracen) wynosiła 60%. Wykazano, że wielkość cząstek biowęglu w minimalnym stopniu ma wpływ na sorpcję WWA. Jednak im mniejszy rozmiar cząstek, tym krótszy jest czas osiągnięcia stałej równowagi sorpcji (Zheng i in., 2010).

Autorka przeprowadziła eksperyment sorpcji WWA na biowęglu otrzymanym w wyniku spalania osadu ściekowego w temperaturze 485°C. W tym celu do każdej zlewki odmierzano po 0,5 dm³ wody destylowanej i dodawano biowęgiel w dawce 100 mg/dm³ oraz wprowadzano mieszaninę wzorcową PAH MIX A. Tak przygotowane próbki mieszano na mieszadle magnetycznym o prędkości 2500 obr/min. Czas kontaktu biowęglu z WWA wynosił: 10, 30 i 60 min. Wyniki zmian stężenia WWA w wodzie modelowej po adsorpcji z użyciem biowęglu przy różnym czasie kontaktu przedstawiono w tabeli 2.3.9.

Tabela 2.3.9. Stężenie WWA (ng/dm³) w wodzie modelowej i po adsorpcji z użyciem biowęglu (Dąbrowska i in., 2021)

WWA	Woda modelowa	Czas kontaktu (min)		
		10	30	60
Benzo(a)piren	48,56	46,32	40,47	36,91
Benzo(b)fluoranten	48,92	47,51	42,35	35,53
Benzo(k)fluoranten	50,22	49,46	43,58	37,59
Benzo(g,h,i)perylene	50,84	49,24	41,39	32,50
Indeno(1,2,3-c,d)piren	49,69	47,35	41,60	29,83
Σ4 WWA	199,67	193,56	168,92	135,45
Naftalen	50,47	49,72	42,81	39,14
Acenaftylen	49,02	48,14	47,64	44,74
Acenaften	48,35	47,40	45,49	42,38
Fluoren	51,80	49,25	44,05	41,76
Fenantren	48,44	47,35	45,72	41,52
Antracen	48,81	47,00	43,50	40,49
Fluoranten	50,37	48,92	44,61	35,26
Piren	50,29	49,04	45,06	36,27
Benzo(a)antracen	50,88	49,24	48,48	40,58
Chryzen	50,59	49,31	44,82	40,26
Dibenzo(a,h)antracen	51,26	49,36	46,49	29,50

Zastosowanie biowęgla wpłynęło na obniżenie stężenia analizowanych WWA w wodzie modelowej po czasie kontaktu 30 i 60 minut. Czas kontaktu 10 min nie był skuteczny w usuwaniu WWA, ponieważ stężenia tych związków były na podobnym poziomie w porównaniu z wodą modelową przed procesem. Po czasie 30 min sumaryczne stężenie czterech WWA określone w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie, 2017), tj. benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)peryleny oraz indeno(1,2,3-c,d)pirenu, było równe 169 ng/dm^3 , natomiast po 60 min obniżyło się do 135 ng/dm^3 . Po 30 minutach efektywność usuwania pozostałych analizowanych WWA była w zakresie od 3% (acenaftylen) do 15% (naftalen).



Rys. 2.3.6. Efektywność usuwania WWA normowanych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi

Wydłużenie czasu kontaktu do 60 min pozwoliło na obniżenie stężenia wszystkich analizowanych WWA w badanej wodzie (rys. 2.3.6). Dla benzo(a)pirenu stężenie obniżyło się o 24%, natomiast dla czterech rekomendowanych WWA największe zmiany wykazano dla benzo(g,h,i)peryleny i indeno(1,2,3-c,d)pirenu, których stężenia obniżyły się odpowiednio o 36 i 40%. Dla pozostałych WWA większą sorpcję zaobserwowano dla dibenzo(a,h)antracenu, stężenie tego związku obniżyło się o 42%. Najmniejsze zmiany wykazano dla acenaftyleny, którego stężenie obniżyło się o 9%. Otrzymane przez Autorkę wyniki potwierdzają lepszą sorpcję WWA o większej masie cząsteczkowej w porównaniu do WWA o mniejszej masie cząsteczkowej. Na proces sorpcji na biowęgłu zanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym

wpływają powierzchnia właściwa, porowatość oraz polarność i aromatyczność biowęgla. Biowęgiel jest bogaty w amorficzny węgiel alifatyczny, czym można tłumaczyć jego wysoką zdolność sorpcyjną hydrofobowych związków organicznych, takich jak WWA. Dodatkowo dane literaturowe potwierdzają, że biowęgiel produkowany w temperaturze powyżej 400°C charakteryzuje się wysoką powierzchnią właściwą i mikroporowatością. Biowęgiel wykorzystywany do badań otrzymano w wyniku spalenia osadu ściekowego i wykazywał on dobre zdolności sorpcyjne analizowanych WWA. Pozostaje jeszcze problem związków toksycznych, które powstają podczas otrzymywania biowęgla w wyższych temperaturach. Dlatego, wybierając do badań biowęgiel, należy zwrócić uwagę na jego ewentualne zagrożenia wynikające z generowania się substancji toksycznych podczas otrzymywania biowęgla w wysokich temperaturach. Ważne jest spełnienie standardów jakościowych stosowanego biowęgla, które mają charakter jedynie zaleceń i nie mają skutków prawnych w krajach UE (Malińska i Miełgieś, 2016).

2.3.7.3. Metody AOPs

Najnowsze badania wskazują, że AOPs połączone z technikami utleniania katalitycznego dają bardzo dobre rezultaty eliminacji WWA, szczególnie związków o dużej liczbie pierścieni (więcej niż 5 i 6 pierścieni). Gaurav i Yadav (2020) jako przykłady typowych metod AOPs stosowanych do usuwania WWA ze ścieków podali: UV/O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂/TiO₂ i UV/TiO₂/Fe²⁺, US/Fe²⁺ i US/UV/TiO₂. Z kolei Ribeiro i in. (2015) dokonali przeglądu danych dotyczących stosowania AOPs do usuwania związków priorytetowych, w tym WWA. Autorzy wykazali, że do usuwania substancji priorytetowych z wody najczęściej stosowano procesy oparte na metodzie Fentona/UV lub światła słonecznego, gdzie efektywność usuwania zanieczyszczeń zwykle zwiększała się wraz z temperaturą. Na drugim miejscu znalazła się fotokataliza heterogeniczna.

Najnowsze doniesienia literaturowe potwierdzają, że degradacja fotokatalityczna jest ekonomiczną i przyjazną dla środowiska techniką konwersji i mineralizacji WWA w zanieczyszczonych matrycach środowiskowych do mniej szkodliwych/nieszkodliwych związków oraz CO₂ i H₂O (Nguyen i in., 2020). Podobnie jak w przypadku degradacji mikrobiologicznej, reakcja fotodegradacji zależy w dużym stopniu od masy cząsteczkowej i budowy strukturalnej degradowanych WWA. Generalnie liniowe, 2-pierścieniowe i niektóre klastrowe WWA pod wpływem bezpośredniego działania światła ulegają szybkiej degradacji. WWA o budowie kątowej (np. fenantren i dibenzo(a,h)antracen) rozkładają się najwolniej, co wynika z faktu, że są to najbardziej stabilne strukturalnie WWA. Ponadto proces fotolizy jest bardziej skuteczny dla związków o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej, takich jak np. naftalen, ponieważ związki te są bardziej biodostępne i mają dłuższe czasy ekspozycji na światło słoneczne.

Fotodegradacja i utlenianie oraz połączenie obu metod uważane są za jedne z najefektywniejszych metod degradacji WWA (Nikolić i in., 2017). Do usuwania WWA najczęściej stosowane są procesy fotochemicznego utleniania za pomocą nadtlenu wodoru i ozonu jako wydajne i stosunkowo niedrogi (Nikolić i in., 2017).

Liczne badania poświęcone fotolizie poszczególnych WWA wykazały, że struktury aromatyczne tych związków silnie absorbują promieniowanie UV w obszarach długości fali 240-400 nm i ulegają rozkładowi pod wpływem światła UV (EL-Saeid i in., 2015). Generalnie, pod wpływem światła UV WWA o mniejszych masach cząsteczkowych rozkładają się szybciej niż o większych masach (Xu i in., 2013). Pod wpływem światła UV nadtlenek wodoru tworzy wysoce reaktywny rodnik hydroksylowy, który oddziałuje z WWA (zmodyfikowana reakcja Fentona) (Jonsson i in., 2007; Rivas, 2006). W reakcji Fentona do usuwania WWA stosuje się roztwór H_2O_2 , w ustalonym kwaśnym środowisku pH i w obecności stabilizatorów, co pozwala na kontrolę szybkości ubytku nadtlenu i lepsze zwilżanie zanieczyszczonej matrycy (Bacocchi i in., 2003). Ponadto lotność WWA jest wspomagana przez dodatkową energię pochodzącą z rozkładu H_2O_2 , która jest reakcją egzotermiczną. Dla typowych WWA, takich jak fluoren, fenantren, antracen i dibenzo (a,h)antracen, skuteczne efekty w ich usuwaniu w zakresie od 66 do 89% uzyskano, stosując proces O_3/H_2O_2 (Ning i in., 2015).

W celu degradacji WWA szeroko badane i często stosowane są metody utleniania za pomocą odczynnika Fentona i utleniania na bazie ozonu. Techniki te pozwalają na usunięcie około 15-95% ChZT przy stężeniu wahającym się od 0,6 do 26 mg/cm³. Manan i in. (2019) zastosowali metodę foto-Fentona (UV/ H_2O_2) do usuwania WWA z zanieczyszczonej wody oraz określili optymalne warunki zarówno dla symulowanego roztworu, jak i rzeczywistych próbek. Skuteczność usuwania WWA wahała się od 76,4 do 91%.

WWA mogą być utleniane również w reakcji ozonowania, która może przebiegać bezpośrednio (reakcja między ozonem i WWA) lub pośrednio (poprzez wolne rodniki powstałe w wyniku rozkładu ozonu) (O'Mahony i in., 2006). Większość zaawansowanych procesów utleniania wykorzystuje kombinację silnych utleniaczy, takich jak O_3 , H_2O_2 , i odpowiednich katalizatorów (Gaurav i Yadao, 2020; Pera-Titus i in., 2004). Zgodnie z danymi literaturowymi, procesy AOPs w połączeniu z katalizatorami oceniono jako najbardziej efektywne metody oczyszczania wody i ścieków z WWA (Nguyen i in., 2020). W szczególności fotokatalizatory na bazie TiO_2 uważa się za jedne z najpopularniejszych materiałów fotokatalitycznych do fotodegradacji WWA. Inne fotokatalizatory, takie jak Ag_3PO_4 , fotokatalizatory na bazie tlenków żelaza, ZnO , MHCF, są również szeroko badane i uzyskane wyniki są bardzo obiecujące w aspekcie usuwania WWA. Również katalityczne utlenianie za pomocą H_2O_2 przy użyciu tytanu czy platyny wykorzystano do usuwania 16 WWA składających się z 3-, 4-, 5- i 6-pierścieniowych związków (Turek i in., 2015). Maksymalną redukcję analizowanych WWA osiągnięto, stosując katalizatory tytanowe w porównaniu z efektami uzyskanymi dla katalizatorów platynowych i kobaltowych (Włodarczyk-Makula, 2011). Obiecującą techniką AOPs oczyszczania wody z WWA jest także peroksydacja katalityczna (CPO), w której jednorodne i heterogeniczne katalizatory są używane do degradacji organicznych zanieczyszczeń z użyciem H_2O_2 jako utleniacza. Heterogeniczne systemy CPO zostały obciążone różnymi metalami przejściowymi na powierzchniach materiałów stałych (Domingueza i in., 2014; Subbaramaiah i in., 2013), co zapewnia wystarczającą interakcję zanieczyszczeń organicznych z aktywnymi rodnikami hydroksylowymi i skutkuje

poprawą efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych. W związku z tym w najbliższej przyszłości uzdatnianie wody z zastosowaniem AOPs można uznać za metodę alternatywną dla konwencjonalnego uzdatniania wody.

Z kolei Nikolić i in. (2017) rekomendują nową metodę (FHO3AOP) opartą na utlenianiu WWA przez nadtlenek wodoru i ozon pod wpływem światła UV. W przypadku WWA o mniejszych masach cząsteczkowych (naftalen, fluoren i fenantren) eliminację zanieczyszczeń osiągnięto po 150 h procesu. W przypadku cięższych WWA (fluorantenu i pirenu) stężenie zmniejszyło się 40 razy.

Rosińska (2021) zastosowała promieniowanie UV do oceny zmian składu ilościowego i jakościowego WWA w wodzie po procesach dezynfekcji. W związku z tym przeprowadziła badania z zastosowaniem promieniowania UV o różnych czasach ekspozycji w celu otrzymania wody regenerowanej z bezpieczną dla środowiska zawartością WWA. Do badań wykorzystano ścieki pobrane po wszystkich procesach oczyszczania, ale przed odprowadzeniem do odbiornika. Próbkę ścieków poddano działaniu promieniowania UV przez 10, 20, 30 i 40 min. Przed procesem odnotowano obecność wszystkich 16 analizowanych WWA, a ich sumaryczne stężenie wynosiło $1067,14 \text{ ng/dm}^3$ (tab. 2.3.10). We wszystkich próbkach dominowały 2-pierścieniowe i 3-pierścieniowe WWA. Największe stężenia wyznaczono dla fenantrenu ($140,39 \text{ ng/dm}^3$) i acenaftylenu ($132,83 \text{ ng/dm}^3$). Stężenie pozostałych WWA było niższe.

Po przeprowadzeniu dezynfekcji promieniowaniem UV we wszystkich badanych próbkach nastąpiło obniżenie stężenia WWA w ściekach. Wykazano, że po 10 i 20 minutach naświetlania sumaryczne stężenie zmniejszyło się odpowiednio o 20 i 24%. Po 30 minutach ekspozycji próbek na promieniowanie UV sumaryczne stężenie WWA obniżyło się o 66%. Wydłużenie czasu naświetlania do 40 minut nie miało wpływu na obniżenie stężenia WWA. Zaobserwowano, że nie ma dalszych korzyści z wydłużenia okresu naświetlania. Stwierdzono, że po krótszych czasach ekspozycji promieniowania UV (10 i 20 minut) sumaryczne stężenie WWA w ściekach kształtowało się na podobnym poziomie ($855,63$ i $807,63 \text{ ng/dm}^3$).

Optymalny czas ekspozycji promieniowania UV dla skutecznego usuwania WWA wynosił 30 minut. Po tym czasie degradacja węglowodorów 3-pierścieniowych wynosiła $81 \pm 4\%$ (acenaften), węglowodorów 4-pierścieniowych – $78 \pm 5\%$ (benzo(a)antracen), węglowodorów 5-pierścieniowych $78 \pm 4\%$ (dibenzo(a,h)antracen) i węglowodorów 6-pierścieniowych $69 \pm 4\%$ (indeno(1,2,3-c,d)piren). W porównaniu z wynikami uzyskanymi po 20 minutach skuteczność usuwania WWA poprawiła się od 2 (indeno(1,2,3-c,d)piren) do 4 razy (acenaften). Wydłużenie czasu ekspozycji na promieniowanie UV nie poprawiło istotnie statystycznych skuteczności usuwania WWA.

Największe zmiany (od 74 do 81%) wykazano przede wszystkim dla 3-pierścieniowych WWA (acenaftenu, antracenu, fenantrenu), 4-pierścieniowego benzo(a)antracenu i 5-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu. Dla tych związków skuteczność usuwania WWA wzrastała w następującej kolejności: acenaften > benzo(a)antracen > dibenzo(a,h)antracen > antracen > fenantren. Szereg skuteczności usuwania WWA wyznaczony w badaniach nie jest zgodny z szeregiem zaproponowanym przez Xia i in. (2009), którzy badali wpływ fotodegradacji na usuwanie WWA

w wodach. Do badań wykorzystali oni lampę ksenonową. Ze względu na stopień usunięcia WWA uszeregowano następująco: acenaftylen > piren > fenantren > fluoren > fluoranten.

Tabela 2.3.10. Stężenie (ng/dm³) WWA w ściekach po ekspozycji promieniowaniem UV (Rosińska, 2021)

WWA	Ścieki	Czas kontaktu			
		10 min	20 min	30 min	40 min
Naftalen	88,58	70,80	69,33	36,69	33,1
Acenaftylen	132,83	110,18	100,79	67,60	61,61
Acenaften	99,24	80,50	78,50	19,40	20,77
Fluoren	102,59	87,84	82,81	31,01	30,63
Fenantren	140,39	123,88	119,43	36,32	34,77
Antracen	108,52	84,03	76,01	26,49	25,73
Fluoranten	82,70	73,44	69,61	28,82	25,53
Piren	41,24	31,25	28,93	12,46	12,06
Benzo(a)antracen	39,47	28,06	24,76	8,63	8,15
Chryzen	30,69	25,50	22,08	17,18	18,01
Benzo(b)fluoranten	39,49	34,54	32,90	18,46	16,73
Benzo(k)fluoranten	28,50	23,60	20,89	14,52	13,89
Benzo(a)piren	39,04	22,04	20,48	12,37	12,00
Dibenzo(a,h)antracen	28,41	15,15	17,03	6,32	6,10
Indeno(1,2,3-c,d)piren	37,39	24,11	22,75	11,60	10,58
Benzo(g,h,i)perylene	28,06	20,71	20,83	13,56	12,42
Σ16 WWA	1067,14	855,63	807,13	361,43	342,08

Niu i in. (2004) wykazali, że efektywność fotodegradacji jest odwrotnie proporcjonalna do masy cząsteczkowej WWA i wprost proporcjonalna do dawki promieniowania. Wśród badanych WWA najwyższą skuteczność wykazano dla 3-pierścieniowego acenaftenu (81%), następnie 4-pierścieniowego benzo(a)antracenu (78%), 5-pierścieniowego dibenzo(a,h)antracenu (78%) i 6-pierścieniowego indeno(1,2,3-c,d)pirenu (69%).

Na obniżenie stężenia WWA może wpływać kilka procesów. W badaniach przeprowadzonych przez Rosińską (2021) założono, zgodnie z danymi literaturowymi, że obniżenie stężenia WWA jest wynikiem głównie ich degradacji lub przemian w inne związki (Lawal, 2017). Chociaż proces przemian WWA w inne związki poprzez ich degradację uważa się za możliwy, nie można wykluczyć innych procesów. Dzięki słabej rozpuszczalności w wodzie, niskiej prężności par i ich aromatycznemu charakterowi WWA wykazują duże powinowactwo do powierzchni ciał stałych (Behera i in., 2018). W związku z tym WWA sorbują się na powierzchni cząstek

zawieszonych, co może być kolejną przyczyną obniżania ich stężenia w badanych próbkach. Zmiany te mogą również wynikać z wiązania się WWA z organicznymi makrocząsteczkami obecnymi w ściekach oczyszczonych, np. z powszechnie występującymi fragmentami mikroplastiku. Udowodniono, że fragmenty plastiku mogą być nośnikami zanieczyszczeń, w tym WWA (Sendra i in., 2021). Kolejną przyczyną obniżania stężenia WWA może być ich ulatnianie się. Proces ten jest wysoce prawdopodobny głównie na etapie przygotowania próbki do analizy ilościowej (podczas ekstrakcji i odparowywania ekstraktu). Wśród analizowanych WWA występują 2- i 3-pierścieniowe WWA, które zaliczane są do półlotnych, co prowadzi do ich dodatkowych strat. W związku z różnymi możliwościami przemian WWA trudno jest jednoznacznie wskazać przyczynę obniżania ich stężenia w przeprowadzonych badaniach. Ścieki oczyszczone są złożonymi matrycami środowiskowymi i ostatecznie wiedza na temat losów WWA poddanych ekspozycji na promieniowanie UV jest nadal niekompletna. Przemiany WWA w złożonych matrycach wodnych mogą prowadzić do związków, które nie są wykrywane za pomocą zastosowanej procedury analitycznej.

W przypadku zastosowania metod AOPs głównym problemem są stosunkowo wysokie koszty eksploatacji związane z odczynnikami (np. H_2O_2) i zużyciem energii, chociaż użycie promieniowania słonecznego może zmniejszyć te koszty. Co więcej, podczas tych procesów mogą powstawać produkty uboczne, które są bardziej toksyczne niż związki wyjściowe. Połączenie metod AOPs z procesami biologicznymi nie jest jeszcze rozpowszechnioną praktyką stosowaną do usuwania WWA, ale wskazuje, że zastosowanie metod AOPs umożliwi przekształcenie WWA w związki podatne na biodegradację w stosunkowo krótkim czasie. Stąd też zastosowanie w pierwszym etapie metody AOPs, a następnie procesu biologicznego pozwoli na skuteczną eliminację WWA.

2.3.7.4. Procesy hybrydowe

Procesy hybrydowe mają za zadanie realizowanie równocześnie kilku procesów jednostkowych w celu osiągnięcia założonego celu oczyszczania wody, które nie zmniejszają wzajemnie w sposób istotny swojej skuteczności.

Realizacja procesów może odbywać się m.in. w układach hybrydowych:

- koagulacja + adsorpcja,
- utlenianie + koagulacja; utlenianie + adsorpcja,
- utlenianie + koagulacja + adsorpcja; koagulacja + utlenianie + adsorpcja + filtracja biologiczna + proces membranowy,
- utlenianie + proces membranowy; koagulacja + proces membranowy; adsorpcja + proces membranowy (ultrafiltracja/mikrofiltracja),
- odwrócona osmoza + wymiana jonowa,
- ultrafiltracja + odwrócona osmoza + wymiana jonowa.

Stosując proces koagulacji wspomaganą pylistym węglem aktywnym, przeprowadzono badania usuwania WWA z wody powierzchniowej zmodyfikowanej roztworem wzorcowym WWA MIX A firmy RESTEK (Rosińska i Dąbrowska, 2018).

Podczas modyfikacji uzyskano w wodzie surowej sumaryczne stężenia normowanych WWA dwukrotnie wyższe od dopuszczalnego w wodzie przeznaczonej do spożycia. Tak zmodyfikowaną WWA wodę poddano koagulacji. Zastosowano koagulanty $Al_2(SO_4)_3$, PAX-XL1910, PAX-XL1905 i węgiel aktywny CWZ-30 oraz CWZ-22. Wybrane wyniki usuwania WWA z wody przy zastosowaniu koagulantu PAX-XL19F w dawce 3 mgAl/dm^3 i węgla pylistego CWZ-30 w dawce 30 mg/dm^3 przedstawiono w tabeli 2.3.11.

Tabela 2.3.11. Stężenia WWA (ng/dm^3) w wodzie ze zbiornika Kozłowa Góra przed i po procesie koagulacji połączonej z adsorpcją (Rosińska i Dąbrowska, 2018)

WWA	Woda surowa*	Woda oczyszczona		
		PAX-XL19F	CWZ-30	PAX-XL19F + CWZ-30
Benzo(a)piren	50,85	18,33	17,22	2,15
Benzo(b)fluoranten	49,76	11,50	13,71	2,74
Benzo(k)fluoranten	51,99	8,83	5,58	2,74
Benzo(g,h,i)perylene	51,26	6,46	19,65	2,07
Indeno(1,2,3-c,d)piren	50,85	4,83	27,23	5,16
Σ WWA	203,86	31,62	66,17	12,71
Naftalen	58,58	36,69	35,40	20,10
Acenaftylen	48,83	22,60	19,01	11,61
Acenaften	49,24	19,40	20,95	13,77
Fluoren	52,59	21,01	20,59	10,63
Fenantren	48,39	16,32	18,00	13,77
Antracen	48,52	16,49	17,70	9,73
Fluoranten	51,99	8,82	5,87	2,53
Piren	51,27	6,46	5,99	2,06
Benzo(a)antracen	50,88	6,63	8,12	2,15
Chryzen	50,59	17,18	8,37	2,01
Dibenzo(a,h)antracen	51,26	6,32	17,64	2,10

* woda zmodyfikowana

Podczas procesu koagulacji dobrą skuteczność obniżenia sumy czterech normowanych WWA, tj. benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-c,d)pirenu, uzyskano z zastosowaniem koagulantu PAX-XL19F (84,5%); użycie $Al_2(SO_4)_3$ lub PAX-XL1910 umożliwiło uzyskanie efektywności usuwania tych związków odpowiednio o 59,4 i 67,4%. Dobrą skuteczność usuwania benzo(a)pirenu (84,2%) otrzymano podczas koagulacji z użyciem $Al_2(SO_4)_3$. Adsorpcja na pylistym węglu aktywnym pozwoliła na obniżenie stężenia analizowanych WWA maksymalnie do 89,3%; lepsze rezultaty otrzymano, stosując węgiel CWZ-30, który charakteryzował się większą powierzchnią właściwą.

Zastosowanie koagulantu PAX-XL19F i CWZ-30 pozwoliło na obniżenie stężenia badanych związków w zakresie od 57,8% (naftalen) do 96,0% (piren, chryzen). Dla benzo(a)pirenu efektywność usuwania wynosiła 95,8%, dla sumy czterech normowanych WWA wynosiła 93,8%. Dlatego uważa się, że połączenie koagulacji z adsorpcją zwiększa efektywność usuwania WWA z zanieczyszczonej wody. Zaobserwowano, że selektywność usuwania z wody WWA zależy od właściwości fizyczno-chemicznych związku (np. liczby pierścieni w cząsteczce, hydrofobowości). Najlepsze rezultaty uzyskano dla PAX-XL19F i WWA 4-6-pierścieniowych. Otrzymane wyniki potwierdzają rezultaty badań innych Autorów (Nowacka i Włodarczyk-Makuła, 2014). Lepszą efektywność usuwania WWA zawierających 4-6 pierścieni tłumaczy się ich dobrą sorpcją na cząstkach stałych. Badania Li i in. (2009) wykazały, że podczas koagulacji mikrozanieczyszczeń organicznych istotną rolę odgrywa sorpcja tych związków na cząstkach substancji organicznych naturalnie występujących w wodzie (NOM). Do WWA silnie związanych z zawiesiną i powierzchnią substancji stałych zalicza się: indeno(1,2,3-c,d)piren, benzo(g,h,i)perylen, dibenzo(a,h)antracen i benzo(k)fluoranten. Dla tych związków efektywność usuwania w procesie koagulacji była większa w porównaniu z efektywnością usuwania 2- i 3-pierścieniowych WWA. Otrzymane wyniki potwierdzają zależność między hydrofobowością WWA (wyrażoną przez współczynnik podziału K_{ow}) a skutecznością koagulacji w usuwaniu tych zanieczyszczeń z wody. Według Tadaew i in. (2011), dla związków wykazujących $\log K_{ow} > 3,2$ uzyskuje się wyższą efektywność ich usuwania w procesie koagulacji. Wartość $\log K_{ow}$ analizowanych WWA wynosi od 3,30 do 6,58, co tłumaczy dobrą efektywność procesu koagulacji w ich usuwaniu. Generalnie, dla badanych związków wykazano, że wraz ze wzrostem $\log K_{ow}$ WWA zwiększa się efektywność ich usuwania. Na skuteczność procesu adsorpcji ma wpływ rodzaj stosowanego węgla (powierzchnia właściwa, porowatość oraz polarność i charakter chemiczny powierzchni węgla) oraz właściwości usuwanych mikrozanieczyszczeń organicznych (masa molowa, budowa przestrzenna cząsteczki, rozpuszczalność, siła jonowa), a także temperatura roztworu, w którym zachodzi proces adsorpcji (Amstaetter i in., 2012).

Autorka wraz z zespołem prowadziła oczyszczanie modyfikowanej wody powierzchniowej w procesie koagulacji oraz w procesach hybrydowych łączących procesy jednostkowe:

- koagulacja + adsorpcja,
- ozonowanie + koagulacja,
- ozonowanie + koagulacja + adsorpcja,
- ozonowanie + naświetlanie UV + koagulacja + adsorpcja.

Dawki zastosowanych reagentów wynosiły: koagulant PAX-XL19F – 3 mgAl/dm³, pylisty węgiel aktywny – 50 mg/dm³, biowęgiel – 50 mg/dm³. Ozonowanie przeprowadzono dawką wynoszącą 2 mgO₃/dm³ wody w ciągu minuty. Czas ozonowania wynosił 10 minut. Również naświetlanie niskociśnieniową lampą UV prowadzono przez 10 minut.

Zmiany stężenia WWA w zmodyfikowanej wodzie powierzchniowej po zastosowaniu procesu koagulacji i koagulacji wspomaganą ozonowaniem przedstawiono w tabeli 2.3.12.

Tabela 2.3.12. Stężenie WWA (ng/dm³) w wodzie powierzchniowej surowej i zmodyfikowanej oraz w wodzie oczyszczonej w procesie koagulacji i ozonowania (Dąbrowska i in., 2021)

WWA	Woda surowa	Woda surowa zmodyfikowana	Woda oczyszczonej w procesach	
			K	O ₃ +K
Benzo(a)piren	nd*	201,91	nd*	nd*
Benzo(b)fluoranten	nd	212,58	nd	nd
Benzo(k)fluoranten	nd	200,56	nd	nd
Benzo(g,h,i)perylen	nd	200,91	nd	nd
Indeno(1,2,3-c,d)piren	nd	201,72	nd	nd
Σ4 WWA	-	815,77	-	-
Naftalen	7,57	206,48	4,37	58,56
Acenaftylen	nd	201,14	nd	nd
Acenaften	nd	197,12	11,26	10,11
Fluoren	1,07	207,72	10,58	8,70
Fenantren	2,06	207,89	33,19	44,06
Antracen	nd	194,58	nd	nd
Fluoranten	1,84	200,25	17,57	7,02
Piren	2,08	202,77	12,81	4,16
Benzo(a)antracen	1,19	202,78	5,67	1,42
Chryzen	2,37	201,27	5,67	2,64
Dibenzo(a,h)antracen	nd	201,27	nd	nd

* nd – nie zidentyfikowano; K – koagulacja; O₃+K – ozonowanie + koagulacja

W wodzie powierzchniowej pobranej do badań nie wykryto obecności WWA normowanych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, tj. benzo(a)pirenu oraz benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)peryleny i indeno (1,2,3-c,d)pirenu. Wśród pozostałych WWA nie zidentyfikowano związków reprezentujących 3-pierścieniowe WWA, tj. acenaftyleny, acenafteny i antraceny, oraz dibenzo(a,h)antraceny, reprezentującego 5-pierścieniowy WWA. Natomiast w wodzie modyfikowanej (stężenie początkowe każdego węglowodoru ok. 200 ng/dm³) zarówno po procesie koagulacji, jak i ozonowania nie wykazano obecności benzo(a)pirenu oraz benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)peryleny oraz indeno(1,2,3-c,d)pirenu rekomendowanych do oznaczania w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz dodatkowo nie wykryto acenaftyleny,

antracenu i dibenzo(a,h)antracenu. Dla naftalenu lepszą skuteczność usuwania wykazano po procesie koagulacji (98%) w porównaniu do procesu hybrydowego koagulacja + ozonowanie (72%). W przypadku fluorantenu, pirenu, benzo(a)antracenu oraz chryzenu lepszą efektywność usuwania uzyskano po procesie koagulacji i ozonowania, w zakresie od 96 do 99%, podczas gdy skuteczność usuwania tych związków po procesie koagulacji wynosiła od 91 do 97%.

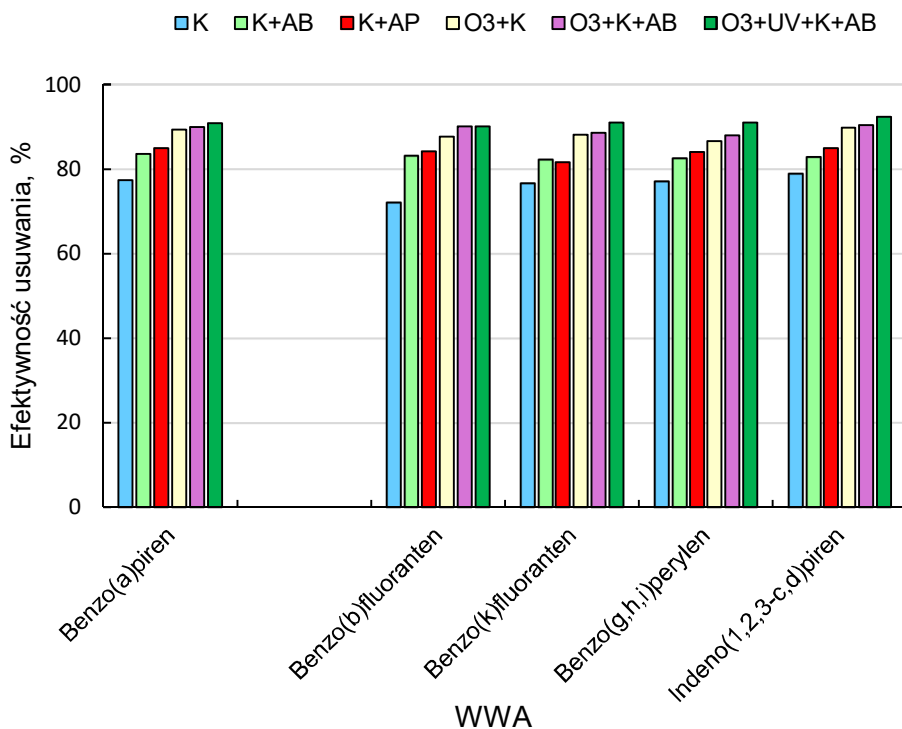
Efekt wpływu pojedynczych i łączonych procesów oczyszczania wody na zmiany stężenia WWA przedstawiono w tabeli 2.3.13.

Tabela 2.3.13. Stężenie WWA (ng/dm³) w wodzie surowej oraz w wodzie zmodyfikowanej oczyszczonej w procesie koagulacji i procesach w układach hybrydowych z użyciem biowęgla (Dąbrowska i in., 2021)

WWA	Woda sur. mod.	Woda oczyszczona w procesach					
		K	K+A _B	K+A _P	O ₃ +K	O ₃ +K+A _B	O ₃ +UV+K+A _B
Benzo(a)piren	nd*	45,75	33,26	30,57	21,48	20,36	18,46
Benzo(b) fluoranten	nd	57,36	34,60	32,36	25,36	20,46	20,19
Benzo(k) fluoranten	nd	47,49	36,37	37,39	24,17	23,28	18,39
Benzo(g,h,i) perylen	nd	46,78	35,52	32,46	27,30	24,39	18,36
Indeno(1,2,3-c,d) piren	nd	42,38	34,69	30,36	20,48	19,29	15,38
Σ4 WWA		194,01	141,18	132,57	97,30	87,42	73,32
Naftalen	nd	20,47	14,63	16,60	nd	nd	nd
Acenaftylen	nd	65,57	24,63	23,19	nd	nd	nd
Acenaften	nd	65,72	26,49	29,35	16,20	nd	nd
Fluoren	1,50	67,50	20,59	24,51	14,18	14,24	12,35
Fenantren	2,18	61,46	23,46	25,38	16,80	14,60	14,28
Antracen	nd	60,34	21,12	20,78	15,45	13,29	11,70
Fluoranten	1,52	52,29	21,79	24,52	16,37	15,29	12,53
Piren	4,63	40,58	40,58	38,50	28,39	14,26	11,37
Benzo(a)antracen	nd	37,32	37,32	33,19	21,40	11,59	13,29
Chryzen	3,47	34,50	34,50	35,90	20,55	14,38	12,72
Dibenzo (a,h)antracen	3,69	49,38	49,38	36,72	23,14	20,11	17,37

* nd – nie zidentyfikowano; K – koagulacja; K+A_B /K+A_P – koagulacja + adsorpcja na biowęglu / pylistym węglu aktywnym; O₃+K – ozonowanie + koagulacja, O₃+K+A_B – ozonowanie + koagulacja + adsorpcja na biowęglu; O₃+UV+K+A_B – ozonowanie + naświetlanie promieniami UV₂₅₄ + koagulacja + adsorpcja na biowęglu

W wodzie surowej pobranej do badań nie wykryto obecności WWA normowanych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, tj. benzo(a)pirenu oraz benzo(b)fluorantenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(g,h,i)perylenu i indeno(1,2,3-c,d)pirenu. Wśród pozostałych WWA nie zidentyfikowano naftalenu oraz związków reprezentujących 3-pierścieniowe WWA, tj. acenaftyłenu i antracenu, oraz benzo(a)antracenu reprezentującego 5-pierścieniowy WWA. Po procesie koagulacji stężenie benzo(a)pirenu w wodzie zmodyfikowanej wynosiło 45,75 ng/dm³, a sumaryczne stężenie czterech WWA normowanych w wodzie przeznaczonej do spożycia wynosiło 194,01 ng/dm³. Skuteczność usuwania tych związków po procesie koagulacji mieściła się w zakresie od 69,8% dla benzo(b)fluorantenu do 78,6% dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu (rys. 2.3.7). Dla pozostałych analizowanych WWA najlepszą efektywność usuwania wykazano dla naftalenu (89,0%), chryzenu (83,0%), benzo(a)antracenu (81,3%) i pirenu (80,2%), najmniejszą dla acenaftyłenu (66,1%) i fluorenu (66,6%).



K – koagulacja; K+AB/K+AP – koagulacja + adsorpcja na biowęglu/węglu aktywnym; O₃+K – ozonowanie + koagulacja, O₃+K+AB – ozonowanie + koagulacja + adsorpcja na biowęglu; O₃+UV+K+AB – ozonowanie + naświetlanie promieniami UV₂₅₄ + koagulacja + adsorpcja na biowęglu

Rys. 2.3.7. Efektywność usuwania WWA z wody modyfikowanej w procesie koagulacji oraz procesach w układach hybrydowych

Po procesach koagulacji + adsorpcji na biowęglu oraz koagulacji + adsorpcji na pylistym węglu aktywnym uzyskano porównywalne wyniki. Po koagulacji + adsorpcji na biowęglu skuteczność usuwania benzo(a)pirenu wynosiła 83,4%, a dla czterech WWA normowanych w wodzie przeznaczonej do spożycia była na podobnym poziomie – od 81,4% dla benzo(k)fluorantenu do 82,5% dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu (rys. 2.3.7). Dla pozostałych analizowanych WWA najlepszą efektywność usuwania wykazano dla naftalenu (92,1%), fluorenu (89,8%), antracenu (89,5%), najmniejszą dla dibenzo(a,h)antracenu (75,8%). Po koagulacji + adsorpcji na pylistym węglu skuteczność usuwania benzo(a)pirenu wynosiła 84,7%, a dla czterech normowanych WWA była na podobnym poziomie, od 80,9% dla benzo(k)fluorantenu do 84,6% dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu. Dla pozostałych analizowanych WWA najlepszą efektywność usuwania wykazano dla naftalenu (91,1%), antracenu (89,7%), acenaftyleny (88,0%), najmniejszą dla pirenenu (81,2%).

Po procesach ozonowania wspomaganego koagulacją i/lub adsorpcją na biowęglu, naświetlaniem promieniami UV uzyskano porównywalne wyniki. Procesy te były bardziej skuteczne od koagulacji, a także koagulacji + adsorpcji na biowęglu oraz koagulacji + adsorpcji na pylistym węglu aktywnym. We wszystkich badanych próbkach nie wykazano obecności naftalenu, acenaftyleny oraz acenaftenu (oprócz próbek O₃+K). Po procesie O₃+K skuteczność usuwania benzo(a)pirenu wynosiła 89,3%, a dla czterech rekomendowanych WWA była na podobnym poziomie – od 87,6% dla benzo(k)fluorantenu do 89,6% dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu. Również dla pozostałych analizowanych WWA efektywność była na podobnym poziomie – od 91,7% (fenantren) do 86,1% (piren). Po procesie O₃+K+AB skuteczność usuwania benzo(a)pirenu wynosiła 89,8%, a dla czterech WWA normowanych w wodzie przeznaczonej do spożycia była na podobnym poziomie, tj. od 87,6% dla benzo(g,h,i)perylenu do 90,2% dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu. Również dla pozostałych analizowanych WWA efektywność była na podobnym poziomie od 90,1% (dibenzo(a,h)antracenu) do 94,2% (benzo(a)antracenu). Po procesie O₃+UV+K+AB skuteczność usuwania benzo(a)pirenu wynosiła 90,8%, a czterech WWA normowanych w wodzie przeznaczonej do spożycia była na podobnym poziomie – od 90,6% dla benzo(k)fluorantenu do 92,2% dla indeno(1,2,3-c,d)pirenu. Również dla pozostałych analizowanych WWA efektywność usuwania była na podobnym poziomie, tj. od 91,5% (dibenzo(a,h)antracenu) do 94,4% (piren).

Otrzymane wyniki stężenia WWA w wodzie po procesie koagulacji potwierdzają rezultaty badań innych Autorów (Nowacka i Włodarczyk-Makuła, 2015). Porównywalne wyniki stężeń WWA po procesach koagulacja + adsorpcja na biowęglu/pylistym węglu aktywnym sugerują, że wykorzystywane sorbenty węglowe miały podobne właściwości sorpcyjne. Oleszczuk i in. (2012) wykazali, że zarówno biowęgiel, jak i węgiel aktywny są skuteczne w sorbowaniu WWA w środowisku wodnym. Jednak stosując biowęgiel jako sorbent, należy wcześniej dokładnie zbadać jego skład i właściwości, ponieważ podczas wytwarzania biowęglu z niektórych surowców mogą generować się toksyczne związki, np. PCDD/F czy WWA. Jeżeli stężenia tych zanieczyszczeń w materiale biowęglu przewyższają wartości dopuszczalne, to taki biowęgiel zagraża ekosystemowi i nie może być wykorzystywany np. jako sorbent (Keiluweit i in., 2012).

Z danych literaturowych wiadomo, że obniżenie stężenia WWA jest wynikiem głównie ich degradacji, sorpcji lub przemian w inne związki (Lawal, 2017). Dzięki słabej rozpuszczalności w wodzie, niskiej prężności par i ich aromatycznemu charakterowi WWA wykazują duże powinowactwo do powierzchni ciał stałych, stąd ich dobra sorpcja na węglu pylistym i biowęgłu. Zmiany stężenia WWA mogą również wynikać ze współstrącania rozpuszczonego Fe lub wiązania się z organicznymi makrocząsteczkami obecnymi w wodzie. Inną przyczyną redukcji stężenia WWA może być ich ulatnianie się. Proces ten jest wysoce prawdopodobny głównie na etapie przygotowania próbki do analizy ilościowej (podczas ekstrakcji i odparowywania ekstraktu). Wśród analizowanych WWA występują 2- i 3-pierścieniowe WWA, które zaliczane są do półlotnych, co prowadzi do dodatkowych strat WWA i może tłumaczyć obniżoną zawartość lub nieobecność naftalenu, acenaftyleny i acenaftenu w badanych próbkach. Wyniki badań pokazują, że nie ma istotnych różnic między stężeniami WWA po procesach ozonowanie + koagulacja, ozonowanie + koagulacja + adsorpcja na biowęgłu oraz ozonowanie + naświetlaniu promieniami UV₂₅₄ + koagulacja + adsorpcja na biowęgłu.

Rosińska (2021) wykorzystała także procesy hybrydowe do usuwania WWA ze ścieków oczyszczonych. Do badań zastosowała naświetlanie promieniowaniem UV połączone z chlorowaniem. Zastosowanie powyższego układu wynikało z przeglądu literatury potwierdzającego, że metoda UV stosowana jako jedyny środek dezynfekujący nie gwarantuje biologicznego bezpieczeństwa wody przez cały okres dystrybucji (Xu i in., 2018). Chlorowanie jest od dawna stosowane do dezynfekcji mikrobiologicznej i usuwania niepożądanego smaku i zapachu podczas procesów uzdatniania wody pitnej (Xiao i in., 2018). Jednak w tej technologii (przy zalecanych dawkach substancji do chlorowania) często powstają niepożądane produkty uboczne, które są niebezpieczne dla zdrowia ludzkiego. Na podstawie wyników uzyskanych na etapie wstępnych analiz (Rosińska, 2021) do dalszych badań Autorka wybrała dwa czasy ekspozycji promieniowaniem UV: 20 i 30 minut. W procesie chlorowania jako środek dezynfekujący zastosowała NaClO. W pobranych do badań próbkach wody wykazano obecność wszystkich 16 analizowanych WWA, a ich sumaryczne stężenie wynosiło 1067,14 ng/dm³ (tab. 2.3.14). We wszystkich wodach przeważały 2-pierścieniowe i 3-pierścieniowe WWA. Węglowodorami o najwyższych stężeniach były fenantren (140,39 ng/dm³) i acenaftylen (132,83 ng/dm³). Stężenie pozostałych WWA było niższe. Po procesie UV/chlorowanie stężenie WWA w ściekach uległo obniżeniu. Wykazano, że po 20 i 30 minutach naświetlania połączonego z chlorowaniem całkowite stężenie zmniejszyło się odpowiednio o 43 i 78%.

W przypadku naftalenu po 20 minutach procesu stężenie zmniejszyło się o 31±5%, a po 30 minutach o 63±5%. Dla trójpierścieniowych WWA największą zmianę wykazano dla acenaftyleny, acenaftenu i antracenu po 20 i 30 minutach naświetlania. Po 20 minutach procesu UV/chlorowanie stężenie tych związków zmniejszyło się odpowiednio o: 67±4; 48±4 i 53±4%. Po 30 minutach zmiany te były jeszcze bardziej znaczące, gdyż stężenia tych związków zmniejszyły się odpowiednio o: 83±4; 93±4 i 90±4%. Dla czteropierścieniowych WWA po 20 minutach procesu UV/chlorowanie stężenie zmniejszyło się z 28±3% (fluoranten) do 67±4%

(piren). Również w tej grupie WWA po 30 minutach procesu zmiany były bardziej znaczące, a stężenia związków zmniejszyły się z $59\pm 4\%$ (chryzen) do $87\pm 3\%$ (piren). Mniejsze zmiany w porównaniu z powyższymi grupami WWA wykazano dla 5- i 6-pierścieniowych WWA. Po 20 minutach procesu stężenie tych związków zmniejszyło się do $35\pm 3\%$ dla benzo(b)fluorantenu oraz do $58\pm 3\%$ dla benzo(a)pirenu. Po 30 minutach stężenie obniżyło się do $81\pm 3\%$ dla dibenzo(a,h)antracenu.

Tabela 2.3.14. Stężenie (ng/dm^3) WWA przed i po procesie UV/chlorowanie (Rosińska, 2021)

WWA	Ścieki	Proces UV/chlorowanie	
		20 min	30 min
Naftalen	88,58	60,95	32,75
Acenaftylen	132,83	43,27	22,32
Acenaften	99,24	51,68	7,00
Fluoren	102,59	74,43	26,41
Fenantren	140,39	109,53	30,11
Antracen	108,52	51,31	10,96
Fluoranten	82,7	59,62	21,34
Piren	41,24	13,70	5,53
Benzo(a)antracen	39,47	19,24	6,34
Chryzen	30,69	19,13	12,50
Benzo(b)fluoranten	39,49	25,50	15,38
Benzo(k)fluoranten	28,5	16,49	10,22
Benzo(a)piren	39,04	16,27	8,34
Dibenzo(a,h)antracen	28,41	12,21	5,44
Indeno(1,2,3-c,d)piren	37,39	19,47	9,67
Benzo(g,h,i)perylene	28,06	17,52	10,79
$\Sigma 16$ WWA	1067,14	610,32	235,10

Rezultaty badań wskazują na wpływ procesu UV/chlorowanie na obniżanie stężenia WWA w ściekach oczyszczonych. Jednak ze względu na ograniczone informacje o mechanizmach, które mogą odpowiadać za obserwowane zmiany stężenia WWA w ściekach po procesie UV/chlorowanie, nie można jednoznacznie stwierdzić, w jakim stopniu zastosowana metoda wpływa na faktyczne obniżenie stężenia WWA i wymaga to dalszych badań. Chociaż uważa się, że proces transformacji WWA w inne związki jest możliwy, nie można wykluczyć innych procesów. Ze względu na niską rozpuszczalność w wodzie, niską prężność pary i aromatyczny charakter WWA wykazują duże powinowactwo do powierzchni ciał stałych (Behera i in., 2018). Dlatego WWA adsorbują się na powierzchni zawieszonych cząstek,

co może być kolejnym powodem obniżenia ich stężenia w badanych próbkach. Obniżenie stężenia WWA w badanych matrycach może również wynikać z ich wiązania się z makrocząsteczkami organicznymi obecnymi w ściekach, na przykład z mikroplastikiem (Sendra i in., 2021). Wiadomo, że fragmenty tworzyw sztucznych mogą być nośnikami zanieczyszczeń, w tym WWA. Inną przyczyną obniżenia stężenia WWA może być ich ulatnianie się. Proces ten najprawdopodobniej występuje głównie na etapie przygotowania próbki do analizy ilościowej (podczas ekstrakcji i odparowania ekstraktu). Wśród analizowanych WWA znajdują się 2-pierścieniowe i 3-pierścieniowe WWA, które zaliczane są do półlotnych, co prowadzi do ich dodatkowych strat. Ze względu na różne możliwości przemian WWA trudno jednoznacznie wskazać przyczynę obniżenia ich stężenia w prowadzonych badaniach. Ścieki stanowią złożoną matrycę środowiskową z wieloma substancjami interferującymi. Dlatego mechanizm transformacji WWA poddanych działaniu promieniowania UV jest nadal niekompletny i może prowadzić do powstania związków, których nie można wykryć za pomocą zastosowanej procedury analitycznej.

Zmniejszenie zawartości WWA w ściekach po procesie UV/chlorowanie jest nową propozycją niedrogiego rozwiązania w oczyszczalniach ścieków w krajach rozwijających się oraz w istniejących starszych oczyszczalniach ścieków, w których zastosowane procesy oczyszczania nie mogą całkowicie usunąć zanieczyszczeń ze środowiska wodnego. Rozwiązanie to pozwoli na uzyskanie wody regenerowanej o obniżonej zawartości mikrozanieczyszczeń organicznych, którą można wykorzystać np. do nawadniania.

3. Wytłaniające się zanieczyszczenia

3.1. Nanozanieczyszczenia

Nanozanieczyszczenia zalicza się do szerokiej grupy nowo pojawiających się zanieczyszczeń. Alvarez i Jones-Lepp (2010) wyróżniają dwa główne źródła nanocząstek, które są faktycznie „nowe” dla środowiska (Mohamed i Paleologos, 2018):

- związki chemiczne nowo wprowadzone na rynek (np. zatwierdzone lub niezatwierdzone leki, pestycydy, nanomateriały),
- produkty uboczne w nowych procesach antropogenicznych (np. nanotechnologia).

Na rozwój nanotechnologii, czyli technik wytwarzania materiałów i struktur o rozmiarach nanometrycznych (do ~100 nm), znacząco wpłynęło skonstruowanie w 1981 roku przez Heinricha Rohrera i Gerarda Binniga mikroskopu tunelowego, który umożliwia budowanie struktury i przeprowadzanie operacji na materiale z dokładnością do pojedynczych atomów. Od kilku lat obserwuje się szybki rozwój nanotechnologii i obecnie należy ona do najbardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin nauki i techniki, łącząc w sobie wybrane obszary fizyki ciała stałego, chemii, materiałoznawstwa, a nawet biologii molekularnej. Prognozowana produkcja na lata 2011-2020 wynosiła 58 tys. Mg nanomateriałów.

Nanomateriały wykorzystuje wiele branż przemysłowych, m.in. przemysł chemiczny, lotniczy, samochodowy, zbrojeniowy, elektroniczny, tekstylny, obuwniczy, spożywczy. NM stosuje się również w energetyce i budownictwie, medycynie i farmacji. Dzięki właściwościom bakteriostatycznym i dezodoracyjnym nadają się do wytwarzania nanopowłok, stosowanych do pokrywania wanien, umywalk, zlewozmywaków, sal szpitalnych oraz innych powierzchni o dużym natężeniu zapachów. Farby zawierające nanokompozyty zapobiegają bioobrastaniu kadłubów okrętowych (Szponder, 2010). Nanomateriały są obecne w wielu produktach kosmetycznych, szkle odpornym na zarysowania, nanopowłokach fotokatalitycznych, zdolnych do usuwania zanieczyszczeń atmosferycznych. W ostatnim czasie nanomateriały znajdują zastosowanie w inżynierii środowiskowej do monitorowania zanieczyszczeń i oczyszczania.

Nanotechnologia mimo korzyści, jakie przynosi, stanowi nadal temat szerokiej dyskusji, dotyczącej potencjalnych zagrożeń dla środowiska (Calvin, 2002). Uważa się, że stale rosnące zapotrzebowanie na nanoproducty może doprowadzić do destabilizacji i tak już zagrożonej bioróżnorodności w skali globu (Kreyling i in., 2006; Langauer-Lewowicki i Pawlas, 2014).

Aktualnie największymi emiterami nanocząstek są procesy technologiczne zachodzące w wysokich temperaturach (Snopczyński i in., 2009). W miarę rozwoju

cywilizacji, uprzemysłowienia i motoryzacji obecność nanocząstek w atmosferze stale wzrasta. Ta nowa gałąź przemysłu mogła powstać dzięki tworzeniu przez człowieka celowo zaprojektowanych nanocząstek (*Engineering Nanoparticles – ENPs*), które umożliwiły produkowanie nanomateriałów o określonych właściwościach, a także miniaturyzację wielu urządzeń. Obecnie produkty z udziałem nanomateriałów mają zastosowanie niemal we wszystkich dziedzinach życia (Langauer-Lewowicka i Pawlas, 2014). Tak szerokie zastosowanie nanotechnologii zaowocowało powstaniem nowych strumieni odpadów, które mogą mieć potencjalny wpływ na zdrowie ludzi i ekologię.

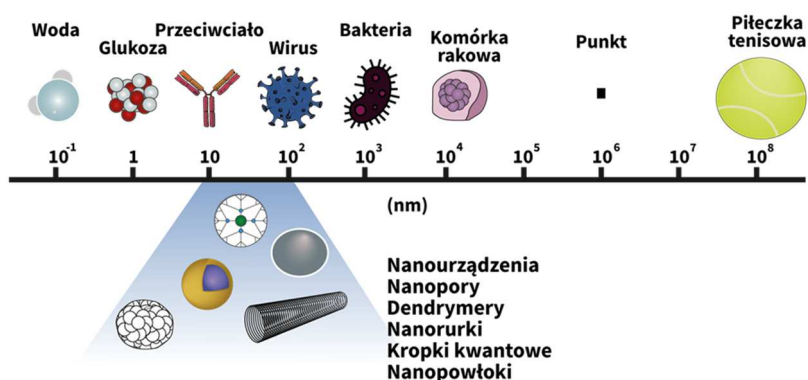
3.1.1. Charakterystyka i źródła emisji

Klasyfikacja nanostruktur obejmuje obiekty:

- ograniczone w trzech wymiarach – quasi-zerowymiarowe, np. nanocząstki, nanopory, kropki kwantowe;
- ograniczone w dwóch wymiarach – quasi-jednowymiarowe, np. nanodruty, nanowłókna, nanorurki;
- ograniczone w jednym wymiarze – quasi-dwuwymiarowe, np. nanowarstwy, nanopłytki, filmy Langmuira-Blodgett.

Nanomateriały mogą powstawać także w matrycy innego materiału o dużej objętości, jak np. nanometrowe wydzielienia w stopach metali, a ich struktura może być amorficzna lub quasi-krystaliczna (Zdyb, 2018).

US EPA (2010) opisuje NM jako zróżnicowaną klasę substancji o małej skali, których komponenty strukturalne są co najmniej w jednym wymiarze mniejsze niż 1 μm (1000 nm). NM obejmują nanocząstki (NP), które są cząstkami o co najmniej dwóch wymiarach od około 1 do 100 nm (US EPA, 2010; 2014). ISO/TS, 27687: 2008 definiuje NP jako nanoobiekty, których wszystkie trzy wymiary zewnętrzne mieszczą się w przedziale od 1 do 100 nm. Na rysunku 3.1.1 przedstawiono porównanie wielkości NP z innymi materiałami o większych rozmiarach.



Rys. 3.1.1. Porównanie wielkości NP z materiałami o większych rozmiarach (Amin i in., 2014; Mohamed i Paleologos, 2018)

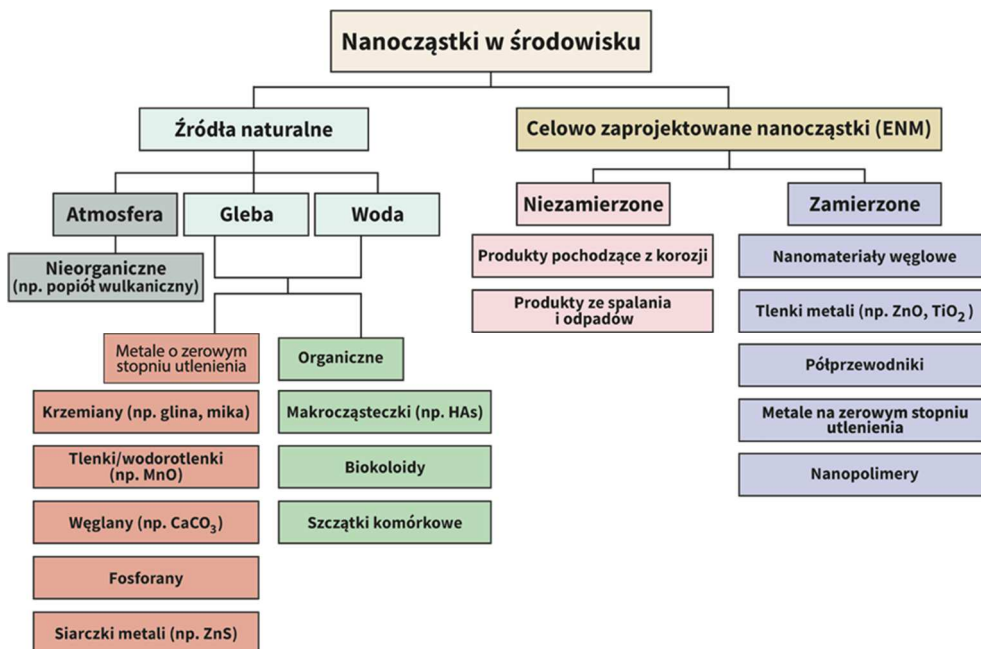
Do nanostruktur zaliczane są zwykle materiały o rozmiarach do 100 nm. Bardziej precyzyjne jest jednak kryterium wskazujące na ograniczenie przynajmniej jednego wymiaru nanostruktury do około 100 nm. Wynika to z możliwości nanocząstek, które tworzą nie tylko pojedyncze nanoobiekty, ale też struktury bardziej złożone np. heterostrukuralne wielowarstwe, każda o grubości kilku nanometrów, lub aglomeraty składające się z kilkudziesięciu nanocząstek o średnicy poniżej 20 nm (Mohamed i Paleologos, 2018).

NP są generalnie klasyfikowane na podstawie ich wymiarów, morfologii, składu, jednorodności i aglomeracji (Buzea i in., 2007). NM i NP zawsze występowały w środowisku i pochodzą zarówno ze źródeł naturalnych, jak i antropogenicznych (Klaine i in., 2008). Stała emisja nanocząstek do atmosfery jest wynikiem naturalnych procesów erozji, rozkładu, utleniania minerałów, związków organicznych, jak również wiąże się z obecnością sadzy, tworzącej się podczas niepełnego spalania różnych materiałów, m.in. paliw, produktów pochodzenia roślinnego. Erupcje wulkaniczne, pożary dużych obszarów leśnych przyczyniają się do okresowo występującego nasilenia emisji (Makles, 2005; Moore, 2006). Oprócz cząstek pochodzących z naturalnych źródeł, do biosfery emitowane są również nanocząstki pochodzenia antropogenicznego, które często określa się jako ultradrobne (*ultrafine*). Powstają one jako produkty uboczne różnych procesów, m.in. gotowania, smażenia, spalania opału, emisji spalin, głównie z silników diesla. ENPs można podzielić na kilka klas, takich jak węglowe NMs, tlenki metali, materiały półprzewodnikowe, metale o zerowej wartościowości i nanopolimery (Bhatt i Tripathi, 2011). Węglowe NMs obejmują związki fulerenowe, nanorurki, nanoprzewody itp. Według Bhatt i Tripathi (2011), celowe uwolnienie zaprojektowanych NM do środowiska wynika głównie z ich zastosowania do rekultywacji zanieczyszczonej gleby i wody.

Na rysunku 3.1.2 przedstawiono podział NP obecnych w środowisku (Mohamed i Paleologos, 2018). Ze względu na pochodzenie dzielą się na naturalne, tj. występujące w biosferze niezależnie od działalności człowieka, oraz związane z jego działalnością, czyli celowo projektowane (inżynieryjne), jak również niezamierzone, do których zalicza się produkty uboczne związane z procesami nanotechnologicznymi (Moore, 2006). Ze względu na skład chemiczny podział uwzględnia pochodzenie organiczne (wirusy, fulereny, nanorurki węglowe, dendrymery) oraz nieorganiczne, czyli metale, m.in. Ag, Au, Cu, tlenki metali – TiO_2 , ZnO , CuO , tlenki indu (In), cyny (Sn), ceru (Ce), glinu (Al) i innych metali ziem rzadkich, kropki kwantowe, jonowe materiały ceramiczne.

Fulereny są ciałami stałymi, które zawierają od 28-1500 atomów węgla. Ich powierzchnia złożona jest z układu sprzężonych pierścieni węgla. Fulereny występują w niewielkiej ilości w sadzy węglowej, w niektórych skałach, m.in. w szungicie, oraz w przestrzeni kosmicznej. Strukturalnymi izomerami fulerenów są nanorurki węglowe, mające postać walców. Ich właściwości zbliżone są do właściwości fulerenów. Nanorurki mają dużą powierzchnię właściwą, dzięki czemu mogą być wykorzystywane jako materiały sorpcyjne. Grafen zbudowany z atomów węgla posiada grubość jednego atomu. Dobrze przewodzi ciepło i elektryczność, jest 100 razy mocniejszy od stali, a równocześnie bardziej elastyczny. Dendrymery są syntetycznymi polimerami o strukturze kulistej, zbudowane z różnych cząsteczek chemicznych.

Na ich powierzchni wbudowane są aktywne grupy, m.in. aminowe, hydroksylowe, karboksylowe, do których można przyłączać inne związki, np. leki. Natomiast pusta przestrzeń w dendrymerowej kuli pozwala na umieszczenie w niej odpowiedniej substancji (leku), co umożliwia dostarczenie jej do określonego miejsca w organizmie (Langauer-Lewowicka i Pawlas, 2014).



Rys. 3.1.2. Podział NP występujących w środowisku (Mohamed i Paleologos, 2018)

NM mogą składać się z jednego rodzaju materiału lub być kompozytem kilku składników. NP mogą występować w formie bezpostaciowej lub krystalicznej, a ich powierzchnie mogą pełnić rolę nośników dla kropli cieczy lub gazów (Buzea i in., 2007).

Szybki rozwój nanotechnologii stwarza zagrożenie związane z emisją nanocząstek do atmosfery, środowiska wodnego i gleby. W związku z tym badania koncentrują się na ocenie toksyczności nanocząstek dla organizmów, prawdopodobieństwa degradacji środowiska naturalnego, metod oceny zagrożenia, konieczności podejmowania działań legislacyjnych, regulujących normatywy środowiskowego i zawodowego narażenia (Stander i Theodore, 2011). Jednak liczne badania wskazują, że nadal nie potrafimy ilościowo ocenić istniejącego zagrożenia. Każda nanocząstka w zależności od materiału, z którego została utworzona (C, Ti, Ag, Au, Cd), charakteryzuje się inną strukturą, kształtem, powierzchnią, właściwościami fizycznymi i chemicznymi, rozpuszczalnością, cytotoxycznością (Bujak-Pietrek, 2010; Bystrzejewska-Piotrowska i in., 2009). W związku z tym toksyczność poszczególnych nanocząstek jest bardzo zróżnicowana i nie można wyznaczyć wspólnego

kryterium (Langauer-Lewowicka i Pawlas, 2014). Wykazano, że na toksyczność niektórych nanocząstek wpływa obecność innych związków w środowisku, np. toksyczność nanocząstek miedzi dla skorupiaków malała wraz ze zwiększaniem się zawartości węgla organicznego w wodzie, w której żyły te organizmy. Stwierdzono również, że nanocząstki tlenku miedzi(II) i srebra są zabójcze dla glebowych mikroorganizmów, podczas gdy nanocząstki tlenku cynku(II) powodowały zatrzymanie ich wzrostu i obniżenie zdolności reprodukcyjnych. Toksyczność nanocząstek malała wraz ze wzrostem ich agregatów.

Nanocząstki srebra i tlenku tytanu(II) w wodach powierzchniowych stanowią umiarkowany do wysokiego stopień ryzyka ekotoksykologicznego. Korzystając z dostępnych doniesień naukowych, dotyczących toksyczności nanocząstek dla poszczególnych gatunków bakterii, glonów, skorupiaków, nicieni, drożdży, orzęsków i ryb – organizmów stanowiących najczęściej pierwsze ogniwa łańcucha pokarmowego – wytypowano najbardziej niebezpieczne nanocząstki. Do grupy ocenianych nanocząstek należały: tlenek tytanu(IV), tlenek miedzi(II), nanorurki, fulereny C_{60} , tlenek cynku(II) i srebro. Tlenek cynku(II) i srebro określone zostały jako skrajnie toksyczne $LC_{50} < 0,1 \text{ mg/dm}^3$, fulereny C_{60} i tlenek miedzi(II) wysoce toksyczne $LC_{50} = 0,1-1 \text{ mg/dm}^3$, nanorurki jako toksyczne $LC_{50} = 1-10 \text{ mg/dm}^3$. Do najmniej toksycznej grupy o $LC_{50} = 10-100 \text{ mg/dm}^3$ zaliczono tlenek tytanu(IV) (Wójciuk, 2021).

3.1.2. Transport w środowisku

Badania wykazały, że w powietrzu NM występują jako ultradrobne cząstki, natomiast w glebie i wodzie jako koloidy o nieco innych rozmiarach (Klaine i in., 2008). W środowisku miejskim pojazdy napędzane olejem napędowym i benzyną oraz stacjonarne źródła spalania przyczyniły się do udziału materiału w postaci cząstek stałych w szerokim zakresie rozmiarów, w tym nanocząstek, które stanowią ponad 36% całkowitego stężenia cząstek stałych (Klaine i in., 2008). Ponadto istnieje naturalne tło NP w atmosferze, których całkowite stężenie jest niskie w porównaniu z potencjalnie uwalnianymi cząstkami. Lin i in. (2010) podali, że w powietrzu projektowane NP mogą zachowywać się jak aerozole i być transportowane na duże odległości, ostatecznie osadzając się na lądzie i wodach powierzchniowych. W systemach wodnych termin koloidy odnosi się do cząstek o wielkości od 1 nm do 1 μm . Wodne koloidy zawierają makrocząsteczkowe materiały organiczne, takie jak kwasy humusowe i fulwowe, białka i peptydy, a także koloidalne formy nieorganiczne, zazwyczaj uwodnione tlenki żelaza i manganu. Ich mały rozmiar i duża powierzchnia na jednostkę masy czynią z nich ważne materiały do wiązania zarówno organicznych, jak i nieorganicznych zanieczyszczeń (Klaine i in., 2008). NP w systemach wodnych mogą pozostać w zawiesinie jako pojedyncze cząstki, ulegać agregacji, rozpuszczać się lub reagować z innymi materiałami (Klaine i in., 2008).

W środowisku wodnym zachowanie nanocząstek projektowanych zależy od ich rozpuszczalności, reaktywności ze środowiskowymi związkami chemicznymi, interakcji z niektórymi czynnikami biologicznymi. Ze względu na małą masę wolniej

ulegają sedymentacji, tym samym dłużej pozostają w wodzie, stanowiąc zagrożenie dla rozwoju organizmów żyjących w tym środowisku (Hristozov i Malsch, 2009).

Nanocząstki projektowane mogą w środowisku podlegać biodegradacji i zmieniać swoje właściwości chemiczne i fizyczne. Mechanizmy tego procesu nie zostały dotąd poznane. Większość nanocząstek mających zastosowanie w nanotechnologii została utworzona z materiałów niepodlegających degradacji, m.in. ceramiki, metali, tlenków metali. Okazuje się, że fulereny C_{60} i C_{70} mogą zostać całkowicie zmetabolizowane przez niektóre gatunki grzybów. Niektóre nanocząstki podlegają w środowisku chemicznej transformacji – np. nanoFe, które utleniają się do FeO. Inne nanocząstki, np. Zn, Cu, Si, utleniając się w powietrzu, stają się bardziej toksyczne. Największe zagrożenie mogą stanowić wolne, pojedyncze nanocząstki ze względu na ich zdolność przenikania przez większość barier biologicznych (np. bariery krwi-mózg) (Owen i Depledge, 2005; Szponder, 2010; Uskovic, 2007).

Generalnie z powodu małych rozmiarów i wolniejszego tempa opadania grawitacyjnego niektóre projektowane NM mogą pozostać zawieszony zarówno w powietrzu, jak i na powierzchni wody przez dłuższy czas i mogą być łatwo transportowane na znacznie większe odległości niż większe cząstki tego samego materiału. Mobilność projektowanych NM w ośrodkach porowatych wpływa na ich zdolności do przyłączania się do powierzchni mineralnych w celu tworzenia agregatów. Przykładowo, NM, które łatwo przyłączają się do powierzchni mineralnych, mogą być mniej mobilne w warstwach wodonośnych, natomiast mniejsze NM, które mieszczą się w przestrzeni międzywarstwowej między cząstkami gleby, mogą pokonywać większe odległości, zanim zostaną uwięzione w matrycy gleby.

Forma, w jakiej NM są obecne w produkcie, ma znaczący wpływ na potencjał uwalniania się nanocząstek do różnych elementów środowiska (O'Brien i Cummins, 2010). W wodzie NM zawarte w zawieszynie lub jako wolne NP mają znacznie większą zdolność uwalniania niż te osadzone na powierzchni lub zawieszony w stałej strukturze. Badania losu i transportu projektowanych NM dotyczą charakterystyki ich właściwości i zmian w czasie, szczególnie po uwolnieniu do środowiska (UNEP, 2007). Transformacje projektowanych NM przed i po wejściu do środowiska, polegające na: modyfikacji ich powierzchni pod wpływem działania kwasów humusowych, interakcji z typowymi kationami oraz rozpuszczaniu w warunkach naturalnych, mogą odegrać znaczącą rolę w kontroli transportu i losu tych cząstek.

3.1.3. Losy i drogi migracji zanieczyszczeń w środowisku

Istnieje kilka dróg, którymi nanocząstki przedostają się do środowiska, głównie ze ścieków, odpadów stałych, działalności przemysłowej, przypadkowych wycieków i emisji do atmosfery. Uwolnienie NP do środowiska zależy od rodzaju nanomateriału. Na przykład NP obecne w produktach higieny osobistej, takich jak filtry przeciwsłoneczne i kosmetyki, częściej trafiają do oczyszczalni ścieków niż nanorurki węglowe, które silniej są związane z matrycą produktu i dlatego zwykle trafiają na składowiska odpadów. Wymienione ekspozycje wpływają na rozprzestrzenianie się nanozanieczyszczeń w środowisku (Lapresta-Fernández i in., 2012).

Najczęściej problemy związane z zanieczyszczeniem wód nanocząstkami dotyczą nanocząstek srebra, które ostatnio są szeroko wykorzystywane w nanotechnologii.

Im wyższa mobilność nanocząstek w środowisku, tym większy obszar narażenia na te substancje. Jednak zdolność narażenia na nanozanieczyszczenia może ulec zmianie, ponieważ wykazują one różną zdolność do wiązania się z innymi cząstkami stałymi (tj. osadzanie) lub ze sobą nawzajem (tj. agregacja) (Wiesner i in., 2006; Xing i in., 2016).

Losy nanocząstek w środowisku naturalnym zależą od właściwości ich powierzchni, rozmiarów oraz warunków środowiskowych, takich jak: pH, siła jonowa, wartościowość jonów i obecność naturalnych składników materii organicznej w środowisku wodnym. Charakter chemiczny środowiska wodnego decyduje o tworzeniu się lub rozpadzie agregatów nanocząstek. Na procesy te ma również wpływ interakcja między składnikami wody i nanocząstkami. Badania wykazały, że gdy pH środowiska wodnego zbliżyło się do punktu zerowego ładunku, odpychanie elektrostatyczne między nanocząstkami a otaczającymi cząstkami zmniejszyło się, prowadząc do szybkiej agregacji, podwyższonej wielkości agregatów i skłonności do przemieszczania się NP do gleby i osadów (Ma i in., 2016).

Na losy i narażenie na NP w środowisku wodnym mają wpływ czynniki fizyczne, chemiczne i biologiczne. Czynniki fizyczne obejmują tworzenie, wymianę lub degradację powierzchni powlekaną, adwekcję, dyspersję, agregację, aglomerację, dezagregację, dezaglomerację, depozycję. Czynniki chemiczne obejmują kompleksowanie z innymi związkami, sorpcję, reakcje redoks, rozpuszczanie, tworzenie siarczków i przemiany fazowe. Do czynników biologicznych należy degradacja materiału powlekającego lub przemiany fazowe.

Sorpcja to kluczowy proces rządzący transportem i losem rozpuszczonych związków chemicznych w środowisku. Proces ten odgrywa także ważną rolę w zmianie reaktywności NP. Nanocząstki wykazują znaczną zdolność adsorpcji ze względu na ich dużą powierzchnię, dzięki czemu mogą wiązać i/lub przenosić inne cząsteczki, takie jak rozpuszczona materia organiczna, środki powierzchniowo czynne, zanieczyszczenia i białka. W wyniku przyłączenia cząstek do powierzchni NP można zmienić takie właściwości fizyczno-chemiczne nanocząstek, jak ładunek i hydrofobowość, co z kolei wpływa na ich stabilność i mobilizację w środowisku (Peijnenburg i in., 2015). Stabilność NP projektowanych w wodzie jest kluczowym czynnikiem regulującym ich transport i ostateczny los w środowisku wodnym.

NP występujące w dużych agregatach wykazują ograniczoną mobilność i biodostępność. W środowisku wodnym niektóre NP podlegają biotycznej i abiotycznej degradacji. W wodach powierzchniowych procesy degradacji abiotycznej obejmują hydrolizę i reakcje fotokatalityczne (US EPA, 2007). Cząsteczki w górnych warstwach wody są narażone na działanie promieni słonecznych. Zachodzące fotoreakcje mogą zmienić właściwości fizyczne i chemiczne nanocząstek, a tym samym zmienić ich zachowanie w środowisku wodnym. Niektóre organiczne i metaliczne NM mogą prawdopodobnie ulegać transformacji w warunkach beztlenowych, zachodzących np. w osadach dennych (bentosowych) (US EPA, 2007).

Gleba jest ważnym sorbentem projektowanych nanocząstek, jednak po ich uwolnieniu do środowiska substancje te stają się źródłem zanieczyszczenia wód gruntowych.

Do ekosystemów morskich NP trafiają z trzech głównych źródeł:

- środki higieny osobistej, takie jak kosmetyki i filtry przeciwsłoneczne. Obecnie filtry przeciwsłoneczne wykorzystują nieorganiczne filtry UV, w tym nanocząstki w postaci ZnO i TiO₂;
- ścieki – dostępnych jest niewiele danych o losach NP w tym medium. Nadal brakuje odpowiedzi, czy np. mogą wchodzić w interakcje z bakteriami wykorzystywanymi w biologicznym oczyszczaniu ścieków lub w jakim stopniu można usunąć je z osadów ściekowych;
- zastosowania przeciwpiorostowe w farbach, które mają zapobiegać przyczepianiu się i rozwojowi organizmów wodnych na kadłubach statków.

Jeżeli NP poprzez ścieki lub emisje przemysłowe dostaną się do systemu wodnego, mogą gromadzić się w organizmach roślinnych (np. w algach), a także w organizmach bezkręgowców (plankton, bentos i skorupiaki), a następnie mogą przedostać się do organizmów kręgowców wodnych, wchodząc do łańcucha pokarmowego człowieka. Organizmy żyjące w środowisku wodnym są szczególnie podatne na zanieczyszczenia.

W przypadku występowania NP w osadach ściekowych wykorzystanie ich w rolnictwie jest niezamierzoną drogą narażenia środowiska glebowego na te związki. Wykazano bowiem, że 90% projektowanych nanocząstek lub fulerenów (C₆₀), zawierających Ag, ZnO, CeO₂ i TiO₂, które występują w ściekach, jest zatrzymywanych w osadach ściekowych.

Do organizmu człowieka NP przenikają drogą wziewną, przezskórną oraz przez przewód pokarmowy. Największe zagrożenie mogą stanowić wolne, pojedyncze nanocząstki ze względu na zdolność przenikania przez większość barier biologicznych (np. bariery krew-mózg). Istotną drogą narażenia całej populacji na NP jest żywność lub woda do picia. Wpływ nanocząstek projektowanych na zdrowie pozostaje nadal w sferze spekulacji. Posiadane informacje dotyczące toksycznego działania poszczególnych nanocząstek projektowanych oparte są na eksperymentach in vivo oraz in vitro. Są one z reguły krótkotrwałe, natomiast kontakt środowiskowy jest długotrwały, w związku z tym konieczne są badania długofalowego oddziaływania nanocząstek na środowisko w warunkach rzeczywistych.

3.2. Mikroplastik

Produkowane masowo tworzywa sztuczne wprowadzono na rynek mniej więcej w połowie ubiegłego wieku jako „cudowny” materiał, tzn. lekki, elastyczny, trwały i mocny. Od tego momentu produkcja tworzyw sztucznych gwałtownie wzrosła, przynosząc społeczeństwu wiele korzyści. Obecnie, około 70 lat później, roczna produkcja tworzyw sztucznych wynosi ponad 300 milionów Mg, ale też zaczęto rozumieć prawdziwą „spuściznę” tych produktów. Tworzywa sztuczne otrzymuje się w wyniku połączenia polimerów ze związkami pomocniczymi, takimi jak wypełniacze, stabilizatory, plastyfikatory, barwniki, pigmenty, antystatyki, antyutleniające, środki zmniejszające palność i inne, które ulepszają właściwości polimerów. W rezultacie mogą mieć toksyczny wpływ na organizmy ze względu na ryzyko

połknięcia, wdychania bądź kontaktu skórniego. Tworzywa mogą zawierać środki zmiękczające, np. ftalany. Użycie tej zmiękczającej substancji do produkcji zabawek z polichlorku winylu zostało zakazane w Unii Europejskiej z powodu negatywnego wpływu na zdrowie.

Według danych statystycznych, światowa produkcja tworzyw sztucznych gwałtownie wzrosła z 1,5 mln Mg w 1950 roku do 359 mln Mg w 2018 roku. Plastik stanowi szczególne zagrożenie dla środowiska ze względu na masową produkcję, nieostrożne obchodzenie, jak np. zaśmiecanie przez społeczeństwo, i powolną degradację w przyrodzie. Plastik to potoczne określenie tworzyw sztucznych, czyli dużej grupy materiałów stosowanych obecnie we wszystkich dziedzinach naszego życia. Do środowiska nadal uwalniana jest duża ilość plastiku pomimo coraz częściej stosowanego recyklingu. Zbiórka plastiku w Europie w 2018 roku wzrosła o 19% w porównaniu do 2006 roku, jednak nadal około 25% trafia na składowiska odpadów. Według raportu UNEP (2020), tylko około 9% tworzyw sztucznych podlega recyklingowi, 12% jest spalane, a 79% jest zakopywane lub wyrzucane (Bui i in., 2020). Polska ma wysoki wskaźnik składowania niezagospodarowanych odpadów z tworzyw sztucznych (53%). Pozostała część podlega recyklingowi (26%) i jest zagospodarowywana w procesie odzyskania energii (21%). Wysoki wskaźnik składowania odpadów z tworzyw sztucznych w Polsce wynika ze zbyt późno wprowadzonej i źle funkcjonującej selektywnej zbiórki odpadów oraz z braku efektywnych technologii zagospodarowania tworzyw (spalanie i recykling). Obecnie tylko w ośmiu wysoko uprzemysłowionych krajach UE istnieje zakaz składowania odpadów z tworzyw sztucznych (Fleituch, 2016).

Rozpad odpadów z tworzyw sztucznych na mniejsze cząstki może zachodzić pod wpływem różnych oddziaływań, głównie mechanicznych (np. ścieranie), biologicznych (dla tworzyw biodegradowalnych) i fotochemicznych (ekspozycja na promieniowanie ultrafioletowe). Powstałe drobiny, zwane mikroplastikami (MP), definiowane są jako kawałki tworzywa sztucznego o różnych średnicach cząstek w zależności od źródła literaturowego. MP przedostają się do środowiska wodnego na wiele sposobów: głównie ze spływów powierzchniowych i ścieków (zarówno oczyszczonych, jak i nieoczyszczonych), a także z przelewów kanalizacji ogólnospławnej, ścieków przemysłowych, zdegradowanych odpadów tworzyw sztucznych i depozycji atmosferycznej. Istnieją jednak ograniczone dane pozwalające określić ilościowo, jaki jest udział każdego z wymienionych źródeł MP. Znane są dowody wskazujące, że mikroplastik znajdujący się w wodzie do picia może pochodzić z uzdatniania i dystrybucji wody wodociągowej i/lub butelkowania wody.

W ostatnich latach ogólnoswiatowa dystrybucja MS w środowisku wodnym znacząco wzrosła. W 2014 roku oszacowano, że w oceanach znajdowało się od 15 do 51 bilionów cząsteczek mikroplastiku, co odpowiadało masie od 93 000 do 236 000 Mg (Ioakeimidis i in., 2016). Barnes i in. (2009) na podstawie przeglądu literatury wykazali stały wzrost MP w wodzie morskiej w ciągu ostatniej dekady. Zanieczyszczenie środowiska MP to nowy, ale stale rosnący problem na świecie ze względu na duże zużycie tworzyw sztucznych w większości dziedzin życia ludzi. Najwyższe stężenia MP zaobserwowano w Zatoce Perskiej (Abayomi i in., 2017),

w Morzu Śródziemnym i Adriatyckim (Gajšt i in., 2016; Pedrotti i in., 2016; Sendra i in., 2021). W części północno-wschodniej Oceanu Atlantyckiego w 89% wody wykazano 2,46 cząstek MP/m³, również w 95% arktycznych wód polarnych wykazano obecność do 1,31 cząstek/m³ (Bui i in., 2020; Lusher i in., 2014), w wodach Morza Północnego 1,77 cząstek MP/m³ (Bui i in., 2020; Dubaish i Liebezeit, 2013).

Rodzaj zbieranego plastiku zależy od odległości od wybrzeża. W pobliżu wybrzeży odnotowano wyższe zawartości polistyrenu (PS) i włókien poliakrylowych, natomiast w próbkach pobranych z większych odległości dominowały polietylen (PE) i polipropylen (PP) w zakresie od 86 do 97% (Pedrotti i in., 2016). W środowisku wodnym odpady z tworzyw sztucznych kumulują się głównie w osadach (Retama i in., 2016). Według Covernton i in. (2019), mikroplastiki częściej występują na plażach piaszczystych niż na żwirowych. Odpady z tworzyw sztucznych występują nie tylko w środowisku abiotycznym, ale także w wielu różnych organizmach wodnych, od mikroalg po duże ssaki (Ferreira i in., 2019; Sendra i in., 2021).

Do chwili obecnej przeprowadzono niewiele globalnych badań dotyczących wielkości i rozkładu mikroplastików w oceanach. Większość badań skupia się na konkretnych regionach oceanicznych oraz obszarach, takich jak tereny przybrzeżne, morza regionalne lub na biegunie. Ostatnie doniesienia podają, że zanieczyszczenie mikroplastikiem rozprzestrzeniło się w oceanach od powierzchni wody do osadów. Obecność mikroplastiku odnotowano także w arktycznym lodzie morskim, gdzie zawartość była o dwa rzędy wielkości wyższa niż w silnie zanieczyszczonych wodach powierzchniowych. Biorąc pod uwagę zachodzące zmiany klimatu i związane z tym topnienie lodu arktycznego, proces ten może mieć poważne konsekwencje, gdyż spowoduje uwolnienie mikroplastiku do arktycznego ekosystemu morskiego. Pomimo tego, że zagrożenia wynikające z obecności mikroplastiku w środowisku wodnym są znane od lat 60. XX wieku, a oczyszczalnie są uznawane za istotne źródło tych mikrozanieczyszczeń, do tej pory nie wprowadzono przepisów prawnych nakazujących analizę i ograniczanie ładunków MP w ściekach oczyszczonych. Do dnia dzisiejszego tylko nieliczne kraje wprowadziły lub wprowadzają przepisy dotyczące ograniczenia produkcji i sprzedaży produktów zawierających mikroplastik. W Stanach Zjednoczonych w 2017 roku wprowadzono zakaz produkcji materiałów higienicznych, w składzie których występuje mikroplastik z wyjątkiem tych zawierających biodegradowalny mikroplastik. Dodatkowo w 2018 roku wprowadzono zakaz sprzedaży kosmetyków zawierających niebiodegradowalny mikroplastik. Należy podkreślić, że tego rodzaju przepisy wprowadzono nie tylko na poziomie federalnym, ale odrębne uregulowania wprowadziły także wybrane stany USA, jak Illinois, Maine, Kolorado i Wisconsin. W Kanadzie w 2018 roku wprowadzono zakaz produkcji niebiodegradowalnego mikroplastiku i nie można także sprzedawać kosmetyków zawierających mikroplastik. Od stycznia 2018 roku zakaz produkcji kosmetyków zawierających mikroplastik obowiązuje także w Wielkiej Brytanii (od czerwca 2018 roku wprowadzono zakaz ich sprzedaży). Podobne regulacje weszły życie w 2018 roku w Nowej Zelandii. We Włoszech od 2020 roku wprowadzono zakaz sprzedaży kosmetyków zawierających mikroplastik (Wiśniowska i in., 2018).

3.2.1. Charakterystyka, źródła emisji i drogi migracji w środowisku

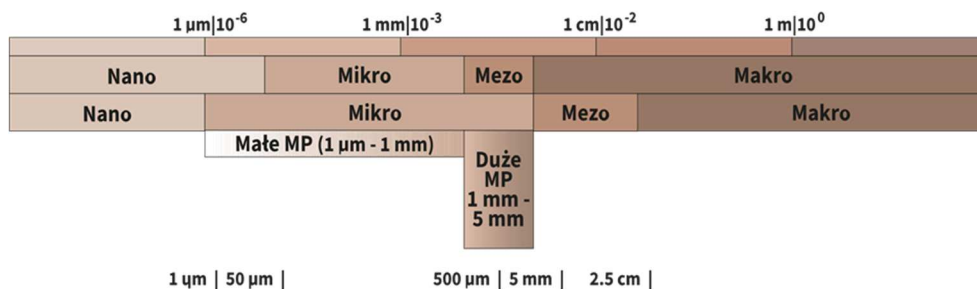
W literaturze nie ma jednoznacznych definicji rozmiaru cząstek odpadów z tworzyw sztucznych określanych jako „mikroplastiki”. Termin „mikroplastik” został początkowo zastosowany do cząstek plastiku o wielkości około 50 μm (Barboza i in., 2019; Thompson i in., 2004).

W zależności od zaczerpniętego źródła literaturowego cząstki mikroplastiku definiowane są jako kawałki tworzywa sztucznego o rozmiarze mniejszym niż podane zakresy średnic (rys. 3.2.1), które są różne i mogą wynosić (Bogusz i Cejner, 2015):

- < 10 mm,
- < 5 mm,
- 2-6 mm,
- < 2 mm,
- < 1 mm.

Ze względu na duże zagrożenie mikroplastiku dla fauny morskiej w porównaniu z makroplastikiem inni Autorzy (Ryan, 2015; Van Cauwenberghe i in., 2015a; 2015b) wprowadzili bardziej rygorystyczne kryteria rozmiarów w klasyfikacji mikroplastiku odpowiadające cząstkom o średnicy mniejszej niż 500 μm .

MIKROPLASTIK



Rys. 3.2.1. Klasyfikacje zakresów wielkości cząstek mikroplastiku według danych literaturowych (Barboza i in., 2019; Ryan, 2015; Van Cauwenberghe i in., 2015a; 2015b)

Definicja mikroplastiku jest wciąż dyskutowana. Część naukowców uważa, że do mikroplastiku zalicza się cząstki mniejsze od 1 mm (Browne, 2008), inni natomiast, że to cząstki, których wielkość zawiera się pomiędzy 0,1 a 100 μm (Vert, 2012). Niekonsekwencja w klasyfikacji mikroplastików pod kątem rozmiaru cząstek nastęrcza wielu problemów podczas porównywania danych literaturowych dotyczących występowania mikroplastiku w środowisku. W części artykułów dotyczących odpadów z tworzyw sztucznych sklasyfikowano mikroplastik jako tworzywa sztuczne o cząstkach mniejszych niż 5 μm . Rozważając wyżej wymienione

niedogodności, w nomenklaturze specjalistycznej wprowadzony został dodatkowy termin „mezoplastiki”. Ta zmiana w nomenklaturze ułatwiła rozróżnianie drobinek tworzyw sztucznych widocznych dla ludzkiego oka i tych, które mogą zostać zidentyfikowane wyłącznie za pomocą mikroskopu.

Ze względu na tak niejednoznaczną definicję mikroplastiku ustalono konsensus, jako kryterium klasyfikacji odpadów plastikowych wybrano ich pochodzenie (pierwotne i wtórne) oraz rozmiar cząstek (Hartmann i in., 2019; Sendra i in., 2021) i podzielono na:

- makroplastik (> 1 cm),
- mezoplastik (1-10 mm),
- mikroplastik (1-1000 μm ; MP),
- nanoplastik (1-1000 nm; NP).

MS powstają z różnych polimerów, takich jak polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS), politereftalan etylenu (PET), polietylen o niskiej gęstości (LDPE), polieterouretan, poliamid, akrylamid, poliakrylany, żywica alkidowa, polichlorek winylu (PVC), polialkohol winylowy (PVA), polieterosulfon (PES). Cząstki MP mają różne kolory, rozmiary i składniki. Najbardziej powszechnymi MP w środowisku morskim są: PE, PP i PVC. Ze względu na hydrofobowy charakter cząstki MP łatwo sorbuje hydrofobowe związki organiczne (Takada, 2006). Środowiskowe próbki mikroplastiku mają różne kolory, według klasyfikacji Endo i in. (2005) są głównie: czarne, białe, postarzone i kolorowe. Perez i in. (2010) podali, że proces starzenia tworzyw sztucznych prowadzi do zmniejszenia ciężaru cząsteczek tworzyw sztucznych, który pośrednio wpływa na właściwości sorpcyjne MP. Holmes i in. (2012; 2014) wykazali, że sorpcja metali była wyraźnie wyższa na granulach plastiku (postarzonych/zwietrzałych) wyrzuconych na brzeg niż na pierwotnych granulach tych materiałów. Na proces starzenia cząstek tworzyw sztucznych w środowisku wpływają warunki atmosferyczne, które przyczyniają się do zwiększenia pojemności sorpcyjnych MP. Wykazano także wpływ pH na sorpcję chemiczną MP. Wang i in. (2015) podali, że sorpcja PFOS na cząstkach PE i PS wzrastała wraz ze zmniejszaniem pH, jednak tej zależności nie zaobserwowano dla oktanu perfluorooctanosulfonamidu (FOSA) (Wang i in., 2018a).

Mikroplastiki w zależności od ich źródła dzieli się na pierwotne i wtórne. Mikroplastiki pierwotne są celowo dodawane do niektórych produktów lub procesów produkcyjnych, ponieważ pełnią tam określone funkcje. Większość pierwotnych mikroplastików jest generowana z produktów przemysłowych i domowych, które zawierają cząstki o rozmiarach mikro lub nano. Pierwotne MP to tworzywa sztuczne uwalniane do środowiska w postaci drobnych cząstek wykorzystywanych jako surowiec w przemyśle tworzyw sztucznych i/lub w przemyśle tekstyliów syntetycznych, w produkcji sprzętu elektronicznego, produktów higienicznych i w produktach do pielęgnacji ciała, np. środki do mycia twarzy, żele do kąpieli, pasty do zębów, balsamy do ciała, cienie do powiek, podkłady, pudry, tusze do rzęs, dezodoranty, lakiery do włosów i paznokci, kremy do opalania, kremy do golenia, produkty dla dzieci, farby do włosów (Fendall i Sewell, 2009; Cole i in., 2011; Sendra i in., 2017). Są one również stosowane jako materiały ściernie w kosmetykach albo jako

nośniki pigmentów w farbach. Tak szerokie wykorzystanie mikroplastiku w PCP wynika z ich właściwości i roli w danym produkcie. Mikroplastiki w kosmetykach pełnią rolę materiału złączającego lub filmotwórczego, także wypełniacza, oraz zwiększają lepkość balsamów do ciała i kremów. W produktach higieny osobistej stosuje się zwykle cząstki mikroplastiku o wielkości 50-1000 μm i $< 2,5 \mu\text{m}$, a ich zawartość w kosmetykach waha się od 1 do 90% (Barboza i in., 2019).

Wtórne mikroplastiki powstają w wyniku używania lub rozpadu większych elementów plastikowych na mniejsze fragmenty (np. z opakowań plastikowych, zabawek), który zachodzi w określonych warunkach atmosferycznych.

Mikroplastiki są celowo wprowadzane do produktów, a podczas ich używania cząstki tworzywa przedostają się do kanalizacji, zanim dotrą do środowiska morskiego. Roczny ładunek cząstek MS z produktów do pielęgnacji ciała, włókien syntetycznych z prania i z kurzu domowego, które są odprowadzane do szwedzkich ścieków komunalnych, oszacowano na 250-2000 Mg. Główna część jest zatrzymywana w oczyszczalniach ścieków, a około 4-30 Mg rocznie jest uwalniana do odbiorników wody. Większość identyfikowanych cząstek MP była rozmiaru $> 300 \mu\text{m}$. Los mniejszych cząstek jest słabo znany, zwłaszcza dla cząstek $< 20 \mu\text{m}$. Dane literaturowe potwierdzają, że wszystkie rodzaje mikroplastiku, powstałego m.in. w procesie ścierania się narzędzi połowowych, wymywania z pomostów lub kadłubów łodzi, kumulują się w morzach i oceanach (Barboza i in., 2019).

MP pochodzi głównie ze źródeł lądowych (około 80%) i w mniejszym stopniu ze źródeł morskich (około 20%). Tworzywa sztuczne trafiają do środowiska na wiele sposobów (rys. 3.2.2). Pierwsza faza transportu MP rozpoczyna się od wyrzucenia produktów konsumpcyjnych. Niektóre dowody sugerują, że zaśmiecanie i nieefektywne gospodarowanie odpadami to główna przyczyna wprowadzania MP do środowiska (Lechner i Ramler, 2015). Plastik jest również szeroko stosowany w produkcji rolniczej oraz w materiałach powlekających produkty do ochrony upraw. MP może przedostawać się do gleby z osadów ściekowych wykorzystywanych jako nawóz (Carr i in., 2017). Według danych literaturowych, w Europie każdego roku w wyniku nawożenia osadami ściekowymi do gleb rolniczych wprowadza się od 125 do 850 Mg MP (Nizzetto i in., 2016). W regionach, w których zachodzi transport plastiku do zbiorników wodnych, takich jak rzeki lub oceany, może dojść do ich znacznej akumulacji w osadach i organizmach wodnych.

Kolejnym elementem środowiska, w którym występuje MP, są wody powierzchniowe (rzeki, jeziora, stawy, kanały itp.) Stanowią one najbardziej złożony system transportu i magazynowania mikroplastiku. Większe fragmenty plastiku są wprowadzane do wody powierzchniowej w wyniku np. nieodpowiedniego usuwania i nielegalnego pozbywania się odpadów. Cząstki MP obecne w ściekach są transportowane przez rzeki i kanały do mórz i oceanów (Jambeck i in., 2015). W rezultacie w oceanach zaobserwowano wysoką zawartość MP. Uważa się, że jest to końcowy etap transportu MP (Bui i in., 2020). W związku z powyższym do oceanów odpady z tworzyw sztucznych docierają kilkoma drogami. Mikroplastik dostaje się do oceanów wraz z nurtem rzek, wodami powierzchniowymi i głębinowymi przy ich

wezbraniach, w czasie kataklizmów zabierających rzeczy bezpośrednio ze statków, z fragmentów sieci rybackich, platform wiertniczych oraz innych obiektów znajdujących się na morzu (np. elektrownie wiatrowe, akwakultury), a częściowo również z atmosfery. Istotnym źródłem mikroplastiku w oceanach są także produkty kosmetyczne i chemia gospodarcza oraz nitki z upranej odzieży z tworzyw sztucznych, w których cząstki są już rozdrobnione z chwilą wyrzucenia odpadów, a przed dotarciem do morza.

Ze względu na swoją trwałość i odporność odpady z tworzyw sztucznych ulegają stopniowej, często bardzo wolnej, ale następującej przed rozkładem chemicznym, fragmentacji do cząstek wielkości kilku milimetrów, a nawet mikrometrów. Zjawisku temu sprzyja specyfika środowiska morskiego: duże zasolenie, falowanie (w tym tarcie o skały i piasek w strefach przybrzeżnych), promieniowanie UV oraz dostępność tlenu. W dalszej kolejności cząstki są transportowane na znaczne odległości, m.in. zgodnie z prądami i globalną cyrkulacją wód łącznie ze strefami konwergencji, a także za sprawą falowania, różnic zasolenia, prądów pływowych i zjawisk lokalnych. Mechanizmy transportu decydują o strefach akumulacji cząstek, z których spora część dociera do umiarkowanych szerokości geograficznych. Istotny jest również ruch pionowy. Przemieszczanie się mikroplastiku na różne głębokości związane jest z naturalnym obiegiem wody w przyrodzie lub czynnikami antropogenicznymi.

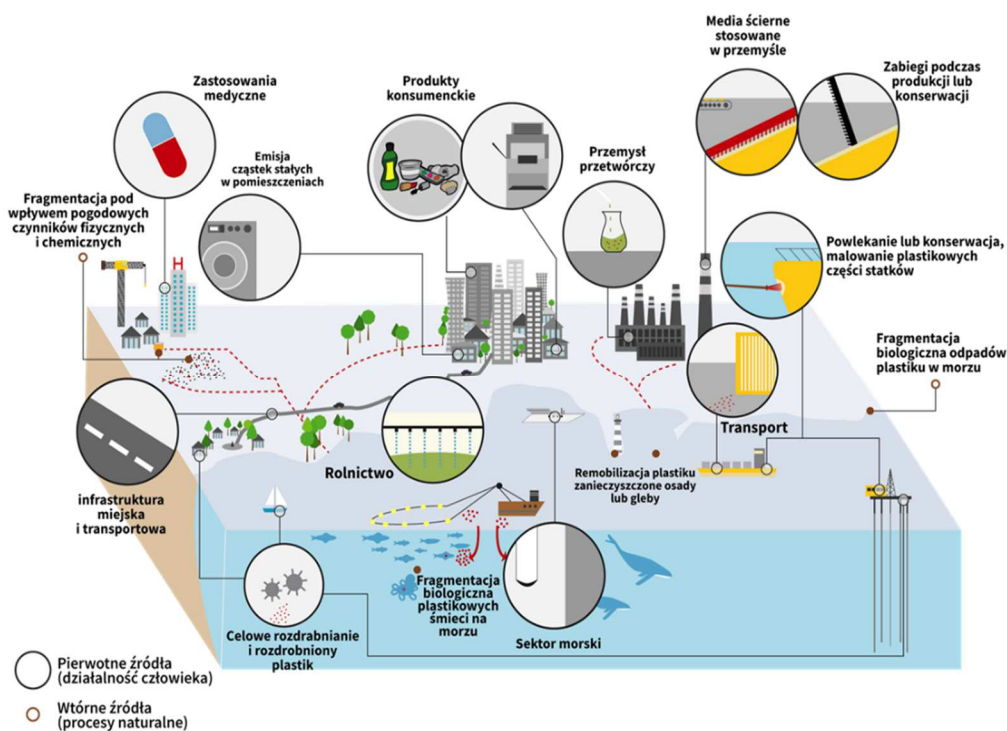
W przypadku najczęściej występujących w środowisku fragmentów polietylenu i polipropylenu cząstki te osiadają na dnie dopiero pod wpływem nagromadzenia się na ich powierzchni materiału biologicznego lub nieorganicznego. Niekorzystnymi konsekwencjami mogą być np. kumulacja na cząstkach MP czynników chorobotwórczych (np. wirów) lub toksycznych (głównie halogenowych pochodnych związków organicznych) oraz przeniesienie gatunków inwazyjnych do innych nisz ekologicznych (gdzie często zaburzają równowagę lokalnego ekosystemu) (Dąbrowska, 2017).

Rodzaj odpadów z tworzyw sztucznych zbieranych na plaży i z powierzchni wody jest związany z produkcją na świecie takich tworzyw, jak: polietylen, polipropylen, polistyren, nylon (Andrady, 2017; Li i in., 2016). W związku z tym mikroplastiki występujące w środowisku tworzą bardzo niejednorodny układ, dlatego wprowadzono kolejną klasyfikację MP opartą na formach mikroplastiku, takich jak: fragmenty, granulki, włókna, folie i pianki. Mikroplastik występuje także jako tzw. pellet, wykorzystywany np. jako materiał do form wtryskowych, czy też w ściernych środkach czyszczących. Mikrowłókna należą do jednych z głównych zagrożeń środowiskowych związanych z mikroplastikami, ponieważ są szeroko produkowane i rozprowadzane w wodzie i osadach. Włókna mogą pochodzić między innymi z ubrań (Browne i in., 2011) lub z degradacji narzędzi połowowych.

Dane w tabeli 3.2.1 przedstawiają rozmieszczenie MP w wodach powierzchniowych w niektórych krajach świata. Zaobserwowano, że w środowisku dominują mikroplastiki w postaci włókien, np. w Wietnamie ta forma stanowi do 99% zidentyfikowanych MP, a w Holandii 100%. W Wietnamie główną przyczyną tak wysokiej zawartości w środowisku wodnym MP w postaci włókien jest mycie się

w rzekach ludzi mieszkających w pobliżu. Oszacowano, że rocznie około $115-164 \cdot 10^{12}$ cząstek MP w postaci włókien odprowadzono do rzeki Sajgon (Strady i in., 2020). W Holandii głównym źródłem zanieczyszczenia mikroplastikami były ścieki z oczyszczalni oraz osady ściekowe wykorzystywane w rolnictwie i leśnictwie (Biu i in., 2020; Leslie i in., 2017).

Zawartości w środowisku MP w postaci pianki i folii były bardzo niskie i wynosiły od 5 do 10%, natomiast MP w postaci pelletu oszacowano między 25 a 70%. Badania wykazały, że w USA, Chinach, Kanadzie, Szkocji i Korei Południowej dominuje MS w postaci fragmentów i włókien. W Szkocji i Szwajcarii dominuje MS w formie fragmentów; we Francji, Finlandii, Szwecji jako pellet; w Ameryce, Australii, Indiach, Holandii, Wielkiej Brytanii, Wietnamie jako włókna (tab. 3.2.1).



Rys. 3.2.2. Transport MP w środowisku (GRID-Arendal; Maphoto/Riccardo Pravettoni) (<http://www.grida.no/resources/6929>; Barboza i in., 2019)

Z danych przedstawionych w tabeli 3.2.1 wynika, że źródłem wysokich stężeń MP były głównie systemy oczyszczania ścieków, pralnie tekstyliów i odpady z połowów. W szczególności, oprócz tych głównych źródeł, bezpośrednie zrzuty ścieków do wód powierzchniowych również przyczyniły się do występowania MP w niektórych obszarach miasta Ho Chi Minh w Wietnamie (Lahens i in., 2018).

Tabela 3.2.1. Rozmieszczenie MP w wodach powierzchniowych w niektórych krajach świata (Bui i in., 2020)

Region	Lokalizacja	Rodzaj MP (%)					Suma (cząstki/dm ³)	Rodzaj polimeru	Źródła	Literatura
		Frag-menty	Pellet	Włókna	Film	Pianka				
Ameryka	Patagonia	<5	-	65-90	< 10	< 20	0,0009±0,0006	PET, PU, PP, PS	Osiedla miejskie, tekstylia, rybołówstwo	Alfonso i in., 2020
Australia	Sydney	0	20	80	0	0	12	Akryl, poli-ester, PA	Mydło, płyny do prania, farby	Ziajahromi i in., 2017
Belgia	Nieuwpoort	25	30	34	11	0	390,7	PP, nylon, PVA, PE, PS	Żeglarsstwo rekreacyjne, aktywność człowieka, przemysł tworzyw sztucznych	Claessens i in., 2011
Kanada	Metro Vancouver	27	-	70	-	-	31,1±6,7	PS, PC, PA, poliester	Miejskie oczyszczalnie ścieków	Gies i in., 2018
Chiny	Shangod Morze Wschodnio-chińskie	69 14,7	0,1 0	1 83,2	0,2 2,1	27,8 0	740,1 0,167±0,138	PE, PP, PS, PU	Aktywność człowieka – plaże, aktywność nadmorska, wędkarstwo	Zhou i in., 2018

Finlandia	Morze Bałtyckie	0	70,49	29,51	0	0	0	630	PE, PP, PS, PU, PA, PACAA, AR, PVC, PVA, PES	Oczyszczalnie ścieków	Talvitie i in., 2015
Francja	Paryż	0	100	0	0	0	0	260-320	-	Mycie, transport rzeczny	Dris i in., 2015
Bliski Wschód	Zatoka Perska	1	0	94	5	0	0	411-482	LDPE, PET, PE, PP	Oczyszczalnie ścieków, wędkarstwo, sieci i liny	Abayomi i in., 2017
Korea	Południowa Korea	31,43	18,1	46,66	3,81	0	0	4200	WWA, PCB	Pralnie, PPCP	Lee i Kim, 2018
Holandia	Wybrzeże Morza Północnego	-	-	100	-	-	-	68-910	PS	Oczyszczalnie ścieków, osady ściekowe	Lesie i in., 2017
Szkocja	Rzeka Clyde	67,3	3	18,5	9,9	1,3	15,7		Akryl, poliestr, żywice alki-dowe, PSA, PU, PA, PP, PE, PET	Oczyszczalnie ścieków, PPCP	Murphy i in., 2016
Szwecja	Szwecja	17,68	70,86	0	11,46	0	15,1±0,89		Poliestr, PE, PP	-	Bui i in., 2020

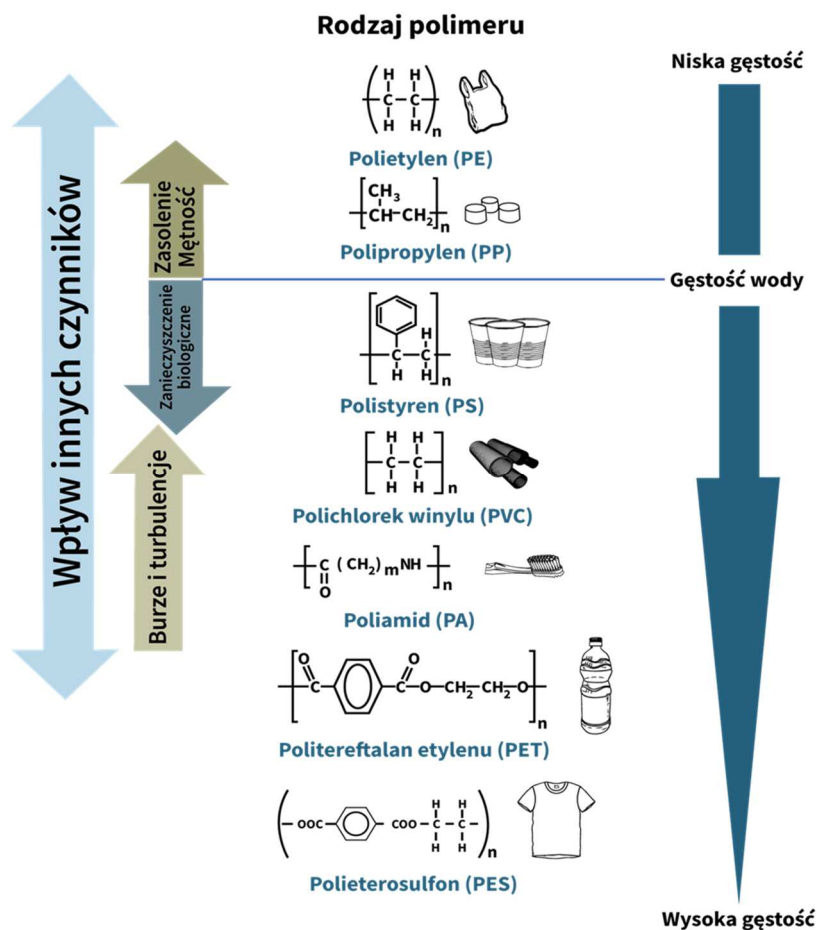
cd. tabeli 3.2.1

Szwajcaria	Szwajcaria	61	2	10	13	14	0,0014±0,0034	PE, PP, PS, PVC	-	Faure i in., 2015
Wielka Brytania	Kanał Angielski i Zatoka Plymouth Sound	19	-	75	-	6	0,0103±0,002	Akryl, BP, poliester, PA, PE, PVC	Mycie, opady atmosferyczne, topniejący śnieg	Lindeque i in., 2020
USA	Zatoka Maine	16	-	84	-	-	0,006±0,001	-	Mycie, opady atmosferyczne, topniejący śnieg	Lindeque i in., 2020
Wietnam	Rzeka Bach Dang	1	0	99	0	0	419,009	PE, PP, PS, PET	Przemysł tekstylny i odzieżowy, oczyszczalnie ścieków, bezpośrednio odprowadzane odpady	Lahens i in., 2018

AR – żywica alkidowa, BP – biopolimer, LDPE – polietylen o małej gęstości, PA – poliamid, PAC – poliakrylany, WWA – wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, PC – poliwęglan, PCB – polichlorowane bifenyle, PE – polietylen, PES – polietersulfon, PET – politereftalan etylenu, PP – polipropylen, PS – polistyren, PSA – polistyren akrylowy, PVA – polialkohol winylowy, PVC – polichlorek winylu, PU – polieteruretan

Wykazano, że w zatłoczonych obszarach miejskich o wyższym standardzie życia występuje więcej źródeł i emisji MP niż w obszarach wiejskich (Eckert i in., 2018). Jednocześnie w obszarach miejskich systemy oczyszczania ścieków i osadów ściekowych są lepsze, więc emisja MP powinna być ograniczona. Yin i in. (2020) porównali emisje MP w obszarach miejskich i wiejskich. Wyniki wykazały, że w obszarach wiejskich wykrywa się wyższe zawartości mikroplastiku. Wskazuje to, że źródła antropogeniczne lub działalność człowieka odgrywają ważną rolę w zanieczyszczeniu środowiska MP (Bui i in., 2020).

W celu zrozumienia losów odpadów z tworzyw sztucznych w środowisku konieczne są badania właściwości MP i ich korelacji z innymi zanieczyszczeniami oraz mikroorganizmami w systemach wodnych. Gęstość tworzywa sztucznego jest jednym z parametrów, który określa jego pływalność i położenie w słupie wody (Anderson i in., 2016; Andradý, 2017) (rys. 3.2.3).



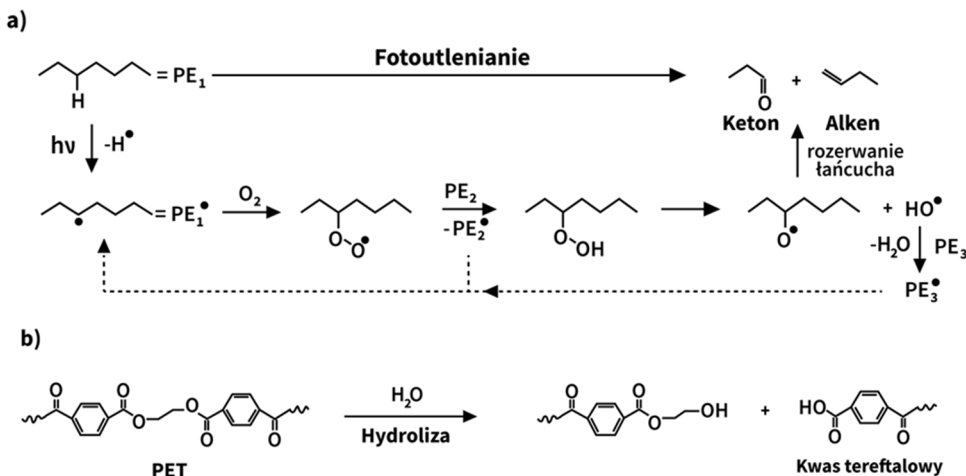
Rys. 3.2.3. Gęstości, struktury i przewidywane rozkłady różnych tworzyw sztucznych w słupie wody (Anderson i in., 2016; Barboza i in., 2019)

Na pływalność MS może wpływać kilka czynników, w tym biofouling, czyli kolonizacja organizmów na polimerach wpływających do morza (Andrady, 2011; Wright, i in., 2013a; Wright i in., 2013b), oraz de-fouling (Wright i in., 2013a; Wright i in., 2013b). Mikroplastik o dużej gęstości może opadać na dno i sorbować się na osadzie (Wright i in., 2013a; Wright i Kelly, 2017). Burze i turbulencje mogą spowodować jego ponowne zawieszenie i dalszą redystrybucję w wodzie (Anderson i in., 2016; Bui i in., 2020). W związku z tym, że MP ma mniejszą gęstość niż morska woda, to w wodzie słonej cząstki zazwyczaj unoszą się na powierzchni. Jednak pływalność i ciężar właściwy tworzyw sztucznych może ulec zmianie pod wpływem warunków atmosferycznych i zanieczyszczeń biologicznych, co przyczynia się do ich rozprzestrzenienia w całej objętości morza, w głębszych warstwach, na dnie morza, plażach i w lodzie morskim.

3.2.2. Aktualna wiedza na temat fragmentacji mikroplastiku

Fragmentacja plastiku w środowisku zachodzi pod wpływem różnych mechanizmów, np. fotoutleniania światłem UV, hydrolizy, rozrywania mechanicznego wywołanego procesem abrazyj lub turbulencji wodnej, bioasymilacji (Enfrin i in., 2019; Gewert i in., 2015). Wykazano, że nawet ukąszenia zwierząt i inne czynniki wywołane przez faunę i florę oraz dodatkowe parametry mogą przyczynić się do rozdrobnienia polimeru na mniejsze fragmenty (Barboza i in., 2019). Fragmentacja tworzyw sztucznych zachodzi często w wyniku równoczesnego działania kilku procesów. Pod wpływem promieniowania słonecznego UV w wodzie i na zewnątrz zachodzi utlenianie tworzyw sztucznych, takich jak PE, PP, PS, PET i PLA (Cai i in., 2018; Cooper i Corcoran, 2010; Lambert i in., 2013; Lambert i Wagner, 2016a; 2016b). Hydroliza jest jednym z głównych procesów degradacji polimerów zawierających heteroatomy, takie jak PU i PET (Gewert i in., 2015). Rozerwanie wiązań estrowych prowadzi do powstania grup karboksylowych wywołujących autokatalityczną hydrolizę, ponieważ warunki kwasowe zwiększają szybkość hydrolizy (rys. 3.2.4). Procesy fotooksydacji, degradacji i hydrolizy prowadzą do pęknięć i powstawania wżerów na powierzchni przedmiotów plastikowych, indukując kruchość plastyczną tworzywa (Cai i in., 2018; Cooper i Corcoran, 2010; Lambert i in., 2013). Efekty te powodują osłabienie mechanicznych naprężeń, co prowadzi do rozpadu tworzyw sztucznych na cząstki (Cooper i Corcoran, 2010; Klein i in., 2018; Lambert i Wagner, 2016b).

Mechanizm fragmentacji tworzyw sztucznych zależy od warunków panujących w środowisku, rodzaju materiału i dodatków w nim występujących (Gewert i in., 2015; Klein i in., 2018). Wykazano, że obecność przeciwutleniaczy i stabilizatorów UV, takich jak bisfenol A oraz nonylofenol, zapobiega fragmentacji plastiku (Hahladakis i in., 2018). Mechanizm fragmentacji tworzyw sztucznych zależy również od wcześniej wywoływanych naprężeń mechanicznych materiału, które mogą być uprzednio osłabione, np. podczas procesu produkcji lub użytkowania tworzywa.



Rys. 3.2.4. Degradacja polimerów: a) fotodegradacja polietylenu pod wpływem promieniowania UV, b) degradacja PET w wyniku hydrolizy (Enfrin i in., 2019; Gewert i in., 2015)

Przeprowadzone badania dotyczące szybkości degradacji odpadów z tworzyw sztucznych (Kalogerakis i in., 2017; Weinstein i in., 2016; Welden, 2015) wykazały powstawanie MP z tworzyw, jednak niewiele jest danych określających ilościowo rzeczywistą produkcję MP. Degradacja tworzyw sztucznych w środowisko zachodzi bardzo wolno (Shrivastava, 2018), ale znane są badania powstawania MP z tworzyw sztucznych już po 8 tygodniach (Tokiwa i in., 2009). Wiadomo, że pod wpływem fragmentacji tworzywa sztucznego zmniejsza się masa cząsteczkowa polimeru, a tym samym wzrasta jego skłonność do degradacji enzymatycznej. Ostatnie badania wykazały, że szczepy bakterii *Bacillus sp.* i *Rhodococcus sp.* w ciągu 40 dni były w stanie zdegradować 6,3% PP (Auta i in., 2018), podczas gdy szczep *I. sakaiensis* w ciągu 6 tygodni w temperaturze 30°C zdegradował prawie całą masę polimeru PET (Yoshida i in., 2016).

3.2.2.1. Propozycja mechanizmu fragmentacji mikroplastiku

Przyjęto, że chemiczna degradacja tworzyw sztucznych wywołana promieniowaniem UV zachodzi głównie dla odpadów znajdujących się na plaży i powierzchni wód (Andrady, 2017; Cai i in., 2018; Cooper i Corcoran, 2010). Natomiast los odpadów z tworzyw sztucznych, takich jak fragmenty występujące w ściekach lub płytkiej wodzie, które nie są narażone na działanie promieniowania UV, nadal nie jest wyjaśniony. Fragmentacja pod wpływem czynników fizycznych hipotetycznie jest możliwa, jednak nie jest rozpoznany mechanizm fragmentacji. Niektórzy Autorzy podają, że uszkodzenia podczas produkcji tworzyw sztucznych spowodowane rozwarstwieniem i erozją powierzchni tworzywa w wodzie (Andrady, 2017; Lambert i Wagner, 2016b) mogą wywołać fragmentację tworzyw sztucznych. Procesy wytłaczania, formowania lub odlewania elementów plastikowych mogą

pozostawić naprężenia szczątkowe. Zniekształcenia lub pęknięcia spowodowane np. nierównomiernym chłodzeniem osłabiają strukturę tworzywa (Adhikari i in., 2016; Kim i Min, 2017). Naprężenia szczątkowe mogą zwiększyć wydajność materiału, ale skrócić jego żywotność, zmieniając właściwości tworzywa sztucznego podczas użytkowania (Macías i in., 2015). Tworzenie naprężeń szczątkowych podczas produkcji tworzyw sztucznych nie jest oczywiste, jednak dopuszcza się ich powstawanie podczas użytkowania. Po zakończeniu cyklu życia produktu osłabiony kawałek tworzywa sztucznego uwolniony do wody traci odporność na korozję naprężeniową (ESC), a zatem zwiększa swoją zdolność do fragmentacji i generowania cząstek MP. ESC może być wywołana turbulencjami wody, a także oddziaływaniem ze współobecnymi materiałami i odpadami, takimi jak piasek, skały lub kawałki innych tworzyw sztucznych, szczególnie w obszarach, w których występuje dużo odpadów plastikowych (Kalogerakis i in., 2017). W zależności od właściwości mechanicznych tworzywa sztucznego, np. ich udatności i wytrzymałości, plastikowe elementy mogą ulec uszkodzeniu i fragmentacji na mikrocząstki (Ward i Sweeney, 2012). Na wymienione właściwości mechaniczne tworzyw sztucznych wpływa proces produkcji i wykorzystanie danego tworzywa sztucznego. Po wytłoczeniu PS w temperaturze 290°C wykazano zmniejszenie ESC tworzywa o 29% (Kalfoglou i Chaffey, 1979). Badania wskazują, że pod wpływem czynników fizycznych może dojść do całkowitej fragmentacji tworzyw sztucznych i uwolnienia mikrocząstek plastiku do wody. Niemniej jednak nadal nie ma danych dotyczących oceny stopnia rozdrobnienia tworzywa sztucznego w wodzie w wyniku kontaktu z piaskiem lub innymi cząstkami plastiku.

Większość tworzyw sztucznych zawiera dodatki poprawiające właściwości mechaniczne (Cherif Lahimer i in., 2017). W związku z tym, że tworzywa sztuczne bez dodatków mogą ulec uszkodzeniu i rozdrobnieniu, materiały o wysokiej wydajności stają się bardziej odporne na czynniki fizyczne i uwalniają mniej cząstek MP. Mechanizmy rozdrobnienia odpadów plastikowych nie zostały potwierdzone eksperymentalnie i nadal nie przeprowadzono dokładnych badań. Zakłada się, że pod wpływem czynników atmosferycznych zachodzi naruszenie struktury tworzywa, które rozpoczyna się od uszkodzeń na powierzchni materiału, co prowadzi do powstawania pęknięć, dodatkowo jest stymulowane przez siły ścinające. Ostatecznie erozja powierzchni elementów plastikowych zachodzi przed ich fragmentacją prowadzącą do powstawania MP. Ten teoretyczny mechanizm fragmentacji należy zwerfikować i przeprowadzić nowe badania, uwzględniając historię mechaniczną materiałów, skład chemiczny tworzywa sztucznego i siłę ścinającą w procesie starzenia materiału (Enfrin i in., 2019).

3.2.2.2. Fragmentacja mikroplastiku do nanoplastiku

Przypuszcza się, że fragmentacja MP do nanoplastiku (NP) przebiega według tego samego mechanizmu jak fragmentacja tworzyw sztucznych do MP. Obecność nanocząstek potwierdza, że proces degradacji dużych fragmentów tworzyw sztucznych do MP można poszerzyć o kolejny etap, czyli degradację cząstek mikroplastiku do jeszcze mniejszych fragmentów, takich jak NP (Costa i in., 2018). Tworzenie NP

o rozmiarach cząstek do 30 μm odnotowano dla granulatów: PS, PE i PP pod wpływem środowiska wodnego (Lambert i in., 2013; Lambert i Wagner, 2016a; 2016b). W takim środowisku w przypadku PE liczba nanocząstek wzrosła o pięć rzędów wielkości w porównaniu do PE nienarażonego na te warunki (Lambert i Wagner, 2016b).

NP wykryto również w produktach kosmetycznych do spłukiwania, co sugeruje, że fizyczny proces fragmentacji cząstek MS w kosmetykach podczas produkcji lub użytkowania może prowadzić do tworzenia i uwalniania NP do wody, a także zwiększać udział wtórnych cząstek NP/MP w odpadach z tworzyw sztucznych. Proces ten ma wpływ na fragmentację MP, ponieważ już w procesie wytwarzania MP mogą powstawać uszkodzenia. Pierwotne mikroplastiki, np. granulki przemysłowe, proszek i wypełniacze, są zwykle produkowane podczas procesu rozdrabniania, gdzie rozmiar cząstek stałych jest celowo zmniejszany przez siły ścinające lub ściskające (Somani i in., 2017). Rozdrabnianie zwykle przeprowadza się przez kruszenie i mielenie, które wywołują uszkodzenia, takie jak pęknięcia cząstek aż do całkowitego rozbicia ich na fragmenty. W zależności od wytrzymałości na rozciąganie i modułu sprężystości materiału można zaobserwować pęknięcia na powierzchniach materiałów (Fuerstenau i in., 2004; Ghorbani i in., 2013). W przypadku MP trafiających do wody czynniki środowiskowe (np. turbulencja wody) oraz pierwotne uszkodzenia osłabiają powierzchnię cząstek MP i zwiększają ESC. Wiedza dotycząca mechanizmu fragmentacji MP do NP oraz rozmiaru, kształtu i liczby cząstek powstałych w wyniku tego procesu jest nadal niepełna, ponieważ cząstki NP są nadal trudne do wykrycia. W związku z tym należy rozwijać metody analityczne w kierunku identyfikacji NP i poszerzać wiedzę o losach tych cząstek w środowisku.

3.2.3. MP nośnikiem zanieczyszczeń i patogenów

Mikroplastiki charakteryzują się dużym stosunkiem powierzchni do objętości. Właściwość ta wiąże się bezpośrednio ze zdolnością MP do akumulacji szeregu zanieczyszczeń nieorganicznych, jak również organicznych, między innymi jonów metali, substancji zaburzających działanie systemu wewnątrzwydzielniczego, hydrofobowych oraz innych trwałych zanieczyszczeń organicznych (Bogusz i Cejner, 2015; Fleituch, 2016). Uważa się, że 78% wymienionych na liście US EPA zanieczyszczeń priorytetowych jest związanych z odpadami plastikowymi, które mogą być biodostępne dla organizmów wodnych. Są one określane jako „koktajl chemicznych” lub „koń trojański” (Fleituch, 2016; Sendra i in., 2017). Odpady z tworzyw sztucznych pełnią bowiem rolę nośnika dla wielu zanieczyszczeń, co wynika z wzajemnego oddziaływania między MP a zanieczyszczeniami organicznymi. Na proces ten wpływ mają także warunki panujące w środowisku. Mikroplastiki szczególnie łatwo łączą się z metalami ciężkimi wykazującymi zdolność do akumulacji, np. w drobinach polietylenu (Ashton i in., 2010). MP zarówno o małej, jak i dużej gęstości mogą adsorbować nie tylko metale, WWA, PBDE, PCB czy DDT. W porach cząstek mikroplastiku zidentyfikowano również niebezpieczne i słabo biodegradowalne substancje, takie jak: nonylofenol (stosowany jako przeciwutleniacz, emulgator i środek zwiększający rozpuszczalność, dodatek do olejów, dodatek

do detergentów do prania i mycia naczyń) oraz bisfenol A stosowany m.in. w opakowaniach.

Potwierdzeniem zdolności mikroplastiku do adsorpcji zanieczyszczeń nieorganicznych są badania eksperymentalne, w których niezanieczyszczone, nieprzetworzone tworzywa sztuczne, tj. polietylen o dużej (HDPE) oraz niskiej gęstości (LDPE), PP i PVC, umieszczono w trzech różnych lokalizacjach na terenie Zatoki San Diego (USA). Następnie po 1, 3, 6, 9 oraz 12 miesiącach pobrano próbki materiałów i zbadano stężenia następujących jonów metali: Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd i Pb. Zakres stężeń badanych metali mieścił się w granicach od 10^{-1} do 10^5 ng/g. Zaobserwowano, że w przeciwieństwie do zanieczyszczeń organicznych akumulacja metali na mikroplastikach nie jest ściśle związana z rodzajem polimeru. Wykazano, że w stosunku do jonów Cr, Ni, Zn, Cd oraz Pb tylko HDPE wykazywał znacznie mniejsze zdolności sorpcyjne, natomiast ten sam materiał charakteryzował się największą pojemnością adsorpcyjną PCB w porównaniu z pozostałymi polimerami (Bogusz i Cejner, 2015).

Obecność PCB na powierzchni mikroplastików polistyrenowych po raz pierwszy wykryto w próbkach wód Zatoki Niantic (USA). Jednak nie podano żadnych dodatkowych informacji. Kolejne dane literaturowe potwierdziły, że granulki żywicy polipropylenowej znalezione w wodach Japonii zawierały na swojej powierzchni kilka różnych rodzajów zanieczyszczeń organicznych, między innymi PCB, DDE i nonylofenol, nawet w stężeniach wyższych niż oznaczone w osadach. Badaniom na obecność mikroplastików zostały również poddane próbki z dwóch portugalskich plaż. W próbkach mikroplastiku wykryto WWA i PCB o stężeniach w zakresie 0,2-319,2 i 0,02-15,56 ng/g. Badania wykazały, że stężenia mikrozanieczyszczeń organicznych, np. PCB i WWA, były znacznie wyższe w czarnych i postarzanych plastikowych granulatach niż w białych i kolorowych (Antunes i in., 2013). Analiza próbek pobranych ze stref nerytycznej (pływów) i pelagicznej (otwartej wody) Pacyfiku zawierających fragmenty z tworzyw sztucznych (< 10 mm) wskazuje na obecność szerokiej gamy zanieczyszczeń chemicznych, takich jak: PCB, WWA, PBDE, bisfenol A, DDT i produkty jego metabolizmu, w stężeniach mieszczących się w zakresie od 1 do 10 000 ng/g.

Badania laboratoryjne wykazały, że związek z grupy WWA, tj. fenantren, miał zdolność do akumulacji na powierzchni małych cząstek tworzyw sztucznych, zwłaszcza na polietylenie, charakteryzującym się rozległymi porami. Zaobserwowano, że w sprzyjających warunkach fenantren w środowisku wodnym chętniej akumulował się na powierzchni mikroplastików niż osadów. Jednak w przypadku gdy zanieczyszczone pory mikroplastików będą miały bezpośredni kontakt z zanieczyszczonym osadem, wówczas będzie zachodzić konkurencyjna desorpcja fenantrenu z powierzchni tworzywa sztucznego do materii organicznej zawartej w osadzie. Proces ten odbywa się z wykorzystaniem gradientu stężeń. Wykazano także wpływ stanu fizycznego mikroplastików na ich zdolność do akumulacji zanieczyszczeń. Udowodniono, iż mikroplastiki ulegające zmianom fizycznym, np. „żółknięcia”, charakteryzują się wyższymi zdolnościami sorpcji PCB. Uważa się, że „żółknięcie” jest wynikiem utlenienia dodatków fenolowych obecnych w strukturze

mikroplastików. Ponadto efekt ten jest wskaźnikiem czasu przebywania w środowisku odpadów z tworzyw sztucznych. Należy podkreślić, że im dłużej dany fragment tworzywa sztucznego przebywa w zanieczyszczonych wodach, tym jego stopień akumulacji związków chemicznych wzrasta (Rochman i in., 2013a; 2013b). Jednocześnie wiadomo, że stan równowagi adsorpcyjnej mikroplastiku w wodach modelowych jest osiąganym wolniej niż w warunkach naturalnych w wodzie morskiej (Fischer i in., 2007).

MP sorbuje zanieczyszczenia występujące w środowisku wodnym, których stężenie w formie związanej z cząstkami MP może być milion razy większe niż w formie niezwiązanej, co przyczynia się do podwyższenia toksyczności dla wielu gatunków morskich. Ze względu na dużą powierzchnię cząstek MP i NP, a tym samym duży stosunek powierzchni do objętości cząstek odpady z tworzyw sztucznych charakteryzują się dużą zdolnością do bioakumulacji (Sendra i in., 2017a). Interakcje między MP i NP wywołują dodatkowe addytywne, synergiczne i antagonistyczne działania na organizmy. Nadal jednak brakuje informacji na temat wpływu innych potencjalnych zanieczyszczeń zasorbowanych na MP, szczególnie dotyczy to środków farmaceutycznych i ich pochodnych. Aktualnie prowadzone są badania adsorpcji-desorpcji różnych związków chemicznych potwierdzających, że MP pełnią rolę wektora (tj. nośnika) zanieczyszczeń ze środowiska wodnego do fauny i flory. Eksperymentalne badania wykazały kumulację w organizmach ryb cząstek MP z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami, co wywoływało niepożądane objawy, takie jak nadmierne wyczerpanie glikogenu i zmiany histopatologiczne (Rochman i in. 2013; Sendra i in., 2021).

Oprócz wielu toksycznych substancji zaadsorbowanych na MP, istnieje jeszcze inny powód do niepokoju – niebezpieczeństwo zakażenia mikroorganizmami rozwijającymi się na błonie biologicznej (tzw. biofilm) utworzonej na powierzchni MP. Mikroplastik może bowiem służyć jako substrat dla społeczności bakteryjnych, stając się nośnikami patogenów w ekosystemach wodnych (Anderson i in., 2016; Bui i in., 2020; Kor i Mehdinia, 2020). W związku z tym gatunki morskie, jeśli zawierają jakiegokolwiek rodzaju patogeny, mogą również stanowić zagrożenie dla konsumpcji i zdrowia ludzi. W tym przypadku ważne jest określenie wielkości cząstek, ponieważ od tego zależy zdefiniowanie zbioru organizmów morskich, które mogą „konsumować” mikropozostałości. Na przykład cząstki MP i NP są spożywane przez zooplankton w dolnej części piramidy żywieniowej, natomiast mezo-plastiki w formie granulatu wykrywane są m.in. u delfinów. Zjawisko przenoszenia patogenów na mikroplastiku zaobserwowano głównie w siedliskach morskich. Pierwotne tworzywa sztuczne, stosowane w produkcji wyrobów z plastiku, są zasadniczo nietoksyczne i nie do strawienia przez dowolny organizm morski. Większe fragmenty mogą być natomiast niebezpieczne, ponieważ mogą powodować niedrożność jelit lub przydatków filtrujących.

MP mają szeroki zakres oddziaływań na organizmy na wielu różnych poziomach, takich jak struktura i ekspresja genów oraz czynności biochemiczne (np. odpowiedź immunologiczna, aktywność enzymów oksydacyjnych), zmiany behawioralne (np. pływanie, karmienie, węch, reakcje zapalne i inne normalne czynności), zmiana cech (np. rozwój, rozmnażanie, wielkość i waga), pogorszenie stanu zdrowia (np. wady

rozwojowe, choroby) (Auta i in., 2017). Badania wykazały również występowanie zróżnicowanego zespołu drobnoustrojów (tzw. plastisfera) na powierzchni mikroplastiku zidentyfikowanego w północnym Atlantyku. W plastisferze znaleziono kilka grup bakterii rozkładających węglowodory, które mogą rozkładać odpady z tworzyw sztucznych. W strukturze MP zidentyfikowano również oportunistyczne przecinkowce z rodzaju *Vibrio* (wiele gatunków jest odpowiedzialnych za zakażenia pokarmowe). W związku z tym nieoczekiwanie tworzywa sztuczne stały się w środowisku morskim nośnikami ludzkich patogenów, wpływających na pogorszenie się stanu sanitarnego wód.

3.2.4. Wyzwania analityczne związane z nano/mikroplastikami

Szeroki zakres stężeń mikroplastiku podawany w literaturze przez różnych Autorów jest wynikiem nie tylko rzeczywistego zróżnicowania zawartości mikroplastiku w środowisku, ale przede wszystkim braku wiarygodnej i ujednoliconej procedury analitycznej, co rzutuje na rzetelność podawanych wyników (Efrin i in., 2019).

Przygotowanie próbek i analiza składu jakościowo-ilościowego NP oraz MP jest trudna i wymagająca specjalistycznej aparatury (Costa i in., 2018), dlatego konieczne jest wprowadzenie do praktyki laboratoryjnej dodatkowych zabiegów i operacji, aby zachować wymóg reprezentatywności próbki i wiarygodności wyniku. Każdy proces analityczny składa się z kilku etapów, których wykonanie ma istotny wpływ na wiarygodność informacji analitycznej. Procedura analityczna dla mikroplastików w środowisku składa się z pobierania i przygotowywania próbek, ekstrakcji, izolacji (lub separacji), identyfikacji i kwantyfikacji (lub klasyfikacji). Najwięcej błędów w procesie analitycznym popełnianych jest w trakcie pobierania i przygotowywania próbki do analizy właściwej. Selektywne pobieranie próbek polega na pobieraniu materiału, na powierzchni którego wizualnie można rozpoznać szukane fragmenty tworzyw sztucznych. Metodę tę można zastosować jedynie w celu potwierdzenia obecności tworzywa sztucznego w pobieranym materiale. Dodatkowo należy zaznaczyć, że tą metodą można dostrzec cząstki plastiku o średnicy od 1 do 6 mm. Mniejsze cząstki oraz takie, które posiadają nieregularny kształt oraz porowatą powierzchnię (na której jest absorbowana materia organiczna), mogą pozostać niezauważone. Próbkę całkowitą pobiera się w sytuacji, kiedy wizualnie nie można zidentyfikować obecności mikroplastiku w pobieranym materiale. Zdarza się bowiem, że cząstki mikroplastiku pokrywają się drobinami osadu lub materii organicznej, co utrudnia identyfikację. Podczas pobierania próbek są sytuacje, kiedy objętość pobranego materiału jest zmniejszana. Metodę stosuje się do pobierania próbek wody, gdzie dodatkowo używa się sieci filtrujących w celu wydobycia cząstek tworzyw sztucznych (Efrin i in., 2019).

Metody pobierania próbek w celu analizy mikroplastiku są bardzo zróżnicowane. Do przesiewania wykorzystywane są urządzenia, które umożliwiają separację cząstek w rozdziale do 300 μm , do 125 μm (Mason i in., 2016) i do 10 μm (Mintenig i in., 2017), co może wpływać na ostateczną liczbę i średni rozmiar cząstek oddzielonych do dalszych badań. W związku z tym nie wszystkie nanocząstki będą

zatrzymane na sitach o średnicy oczek na poziomie mikrometrów, co prowadzi do niedoszacowania liczby cząstek plastiku. Oznaczenie cząstek mikroplastiku o rozmiarach 1-45 μm jest trudne i wymaga zastosowania specjalnych podbieraków (np. Sammlera van Dorna), a następnie wyseparowania w warunkach laboratoryjnych najdrobniejszych frakcji poprzez filtrację próżniową za pomocą filtrów o odpowiedniej wielkości oczek. Jeżeli próbki wody lub ścieków pobiera się z użyciem sieci planktonowych typu Manta czy Bongo, najczęściej oznaczane są frakcje mikroplastiku o rozmiarach $> 330 \mu\text{m}$.

W literaturze są przykłady badań dotyczących określania rozmiaru, liczby i składu chemicznego cząstek tworzyw sztucznych, które mogą być stosowane do jakościowej i ilościowej analizy mikroplastiku (Fries i in., 2013; Harrison i in., 2012; Hidalgo-Ruz i in., 2012; Maes i in., 2017; Mintenig i in., 2017). Jednak pomimo że techniki te zostały zoptymalizowane, nadal istnieje luka metodologiczna dotycząca analizy mikroplastiku (Rios Mendoza i in., 2018; Schwaferts i in., 2019; Strungaru i in., 2019). W związku z tym konieczne jest opracowanie kompleksowej procedury analitycznej oznaczania mikroplastiku w różnych matrycach środowiskowych (Efrin i in., 2019).

Wykazano, że mikroplastiki gromadzą się w każdej strefie plaży, zwykle w pobliżu linii brzegowej i w górnych strefach plaży. Ustalono, że drobiny mikroplastiku mogą znajdować się nawet do 60 cm poniżej powierzchni plaży. Rozmieszczenie cząstek tworzywa sztucznego w strefie dennej morza jest uwarunkowane kierunkiem oraz siłą prądów, wiatrów, a także aktywnością zwierząt. Próbki piasku z plaży należy pobierać za pomocą specjalnego próbnika, który jest zbudowany z metalowej rury i uchwyty przymocowanego w górnej części. Lance pobierczą wkłada się pod kątem prostym do wymaganej głębokości w powierzchnię piasku, otworem pobierczym skierowanym w dół. Po osiągnięciu wymaganej głębokości próbnik obraca się o 180°C otworem skierowanym ku górze. Następnie metalową szpatułką pobiera się próbki piasku przez otwory wlotowe z różnych głębokości.

Do pobrania próbek osadu z dna zbiornika wodnego używa się próbnika osadów dennych typu Beekera. Dzięki niemu można pobierać próbki nawet z głębokości kilkunastu metrów. Próbnik zbudowany jest z liny i rury, do której pobierany jest badany osad poprzez jej wbicie w dno zbiornika wodnego. W dolnej części rury znajduje się głowica tnąca, która zabezpiecza pobrane próbki. Szczelnie zamkniętą w rurze próbkę wyciąga się za pomocą liny przymocowanej do górnej części próbnika. Po wyciągnięciu próbnika z wody próbki przenosi się do szczelnych i czystych pojemników.

Inna strategia wykrywania włókien i cząstek MP obejmuje ich mozolną, wizualną separację od innych zanieczyszczeń za pomocą mikroskopu optycznego. Jest to bardzo czasochłonna metoda, podatna również na błędy, wynikające zarówno z małego rozmiaru cząstek (poniżej 1 mm), jak i czynnika ludzkiego.

Procedura analityczna mikroplastiku powinna umożliwiać pełną charakterystykę cząstek, tj. ich rozmiaru, kształtu, typu polimeru oraz składu chemicznego. Uzyskane wyniki muszą też być powtarzalne, reprezentatywne, dokładne i otrzymane zgodnie z wytycznymi QA/QC. W literaturze znane są przykłady specjalistycznych technik identyfikacji i oznaczania ilościowego NP/MP, takich jak: skaningowa

mikroskopia elektronowa (SEM), spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR), matryca detektorowa płaszczyzn ogniskowych (FPA), mikro-FT-IR, piroliza sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią mas (Pyr-GC-MS), spektroskopia Ramana, dynamiczne rozpraszanie światła (DLS) i metoda śledzenia nanocząstek (NTA) (Rocha-Santos i Duarte, 2015; Silva i in., 2018; Strungaru i in., 2019).

Mikroskopia ramanowska oraz mikroskopia w podczerwieni pozwalają na charakterystykę włókien materiału w szerokim zakresie rozmiarów średnicy cząstek (1-5000 μm). Mikroskop ramanowski umożliwia wykrycie cząstek o średnicy powyżej 1 μm w obecności innych zanieczyszczeń z wysoką rozdzielczością przestrzenną do 0,5 μm . Z kolei algorytmy analizy oprogramowania pozwalają na spektralną identyfikację wykrytych włókien z wykorzystaniem bibliotek polimerów. Niektóre stosowane mikroskopy zapewniają zarówno automatyczne ogniskowanie na próbce, jak i automatyczną kalibrację, co przekłada się na powtarzalność uzyskiwanych wyników. Z kolei szybką i efektywną analizę włókien materiału o średnicy powyżej 10 μm zapewnia mikroskop w podczerwieni.

Zarówno metoda analizy NTA, jak i DLS do pomiaru wielkości nanocząstek wykorzystuje ruchy Browna. W metodzie DLS światło lasera pada na zdyspergowane w roztworze cząstki. Pomiar polega na zarejestrowaniu przez detektor światła rozproszonego. Z uwagi na to, że szybkość poruszania nanocząstek zależy od temperatury, podczas badań ważnym parametrem jest temperatura próbki, która jest mierzona przez wbudowany termometr. W celu kontroli jakości pomiaru do analizatora DLS stosowane są materiały odniesienia (nanocząstki o określonej wielkości). Metoda DLS pozwala na bardzo precyzyjny pomiar wielkości cząstek monodispersyjnych w szerokim zakresie (0,3-10 μm). Analizatory DLS pozwalają również na pomiar próbek w szerokim zakresie stężeń, a sam pomiar możliwy jest w dowolnym medium dyspergującym. Technika DLS pomimo wielu zalet ma też poważne ograniczenia, zakłada bowiem, że mierzone cząstki mają rozmiar kulisty. Dlatego w tej metodzie wyniki nie są wiarygodne dla cząstek o innych kształtach. Innym poważnym ograniczeniem jest to, że metoda nie nadaje się do pomiaru próbek polidispersyjnych. Wynik otrzymuje się w postaci średniej, a obecność nawet niewielkiej ilości cząstek o większych rozmiarach zawyża wynik. Tym samym metoda jest wrażliwa na obecność agregatów czy zanieczyszczeń w próbce. Ograniczenie to może być zaletą w przypadku badań stabilności nanocząstek.

Pomiar metodą NTA polega na oświetleniu roztworu nanocząstek światłem lasera o określonej długości fali. Światło zostaje rozproszone, a jego rozbłyski rejestrowane są przez kamerę umieszczoną w mikroskopie. Do analizatora są wprowadzane materiały odniesienia (nanocząstki o określonej wielkości) w celu kontroli jakości pomiaru. Najważniejszą zaletą tej metody jest dokładność pomiaru zarówno dla próbek monodispersyjnych, jak i polidispersyjnych. Za pomocą NTA można badać nie tylko rozmiar nanocząstek, ale także rozkład wielkości.

Metodę Pyr-GC-MS wykorzystuje się do identyfikacji składu cząstek tworzyw sztucznych poprzez analizę degradacji termicznej produktów mikroplastiku. Pyr-GC-MS jest popularnym narzędziem do badania próbek tworzyw sztucznych o minimalnej masie 10 μg , jednak nie nadaje się do analizy cząstek MP większych

od 500 μm (Liu i in., 2018a). Alternatywą dla tego ograniczenia jest zastosowanie metody FPA mikro-FT-IR. Zastosowanie tej techniki pozwala na wykrycie cząstek o średnicy do 10 μm (Loder i in., 2015) i sprawdza się w analizie nanocząsteczek. Ponadto analiza cząstek o nieregularnych kształtach uniemożliwia zinterpretowanie widma z powodu rozpraszania światła, stąd FPA i mikro FT-IR jest wykorzystywana do oznaczania mikrocząstek plastiku (Harrison i in., 2012). Większość technik rozpraszania światła i technik spektroskopowych wykorzystywanych do analizy mikroplastiku jest wrażliwa na zanieczyszczenia, dlatego podczas analizy mikroplastiku w wodzie i ściekach wymagana jest obróbka wstępna (np. reakcje enzymatyczne, dodatek odczynnika Fentona). Wprowadzenie etapu oczyszczania próbki nie jest wystarczające, ponieważ procedury analityczne muszą być zoptymalizowane, tak aby uwzględniały nieregularny kształt, zmienny skład chemiczny powierzchni i polidispersyjny rozmiar MP. Opracowano już kilka procedur analitycznych do oznaczania składu ilościowo-jakościowego MP w rzeczywistych matrycach wodnych, osadach morskich (Harrison i in., 2012; Loder i in., 2015) i ściekach (Sun i in., 2019). Niemniej jednak możliwości analizy MP i NP są nadal ograniczone ze względu na różną rozdzielczość mikrometryczną technik analitycznych. Brak ujednoliconej procedury analitycznej do oznaczania mikroplastiku utrudnia porównywanie wyników składu jakościowego i ilościowego NP/MP otrzymanych przez różnych naukowców.

3.2.5. Wpływ na ekosystem i zdrowie ludzi

Aktualnie zanieczyszczenie mikroplastikiem jest jednym z najpoważniejszych problemów środowiskowych na całym świecie (Chae i An, 2017). Odpady z tworzyw sztucznych mają wpływ na środowisko i zdrowie ludzi. Wiecej badań poświęconych jest wpływowi mikroplastiku niż makroplastiku na organizmy wodne (Bui i in., 2020). W badaniach na obszarach zanieczyszczonych wykorzystuje się określone organizmy jako bioindykatory plastiku, które powinny wykazywać trzy cechy:

- 1) wszechobecność, w tym stosunkową łatwość do pobierania,
- 2) znaczącą interakcję z otaczającym środowiskiem,
- 3) spożycie większości cząstek plastiku, na które jest narażony.

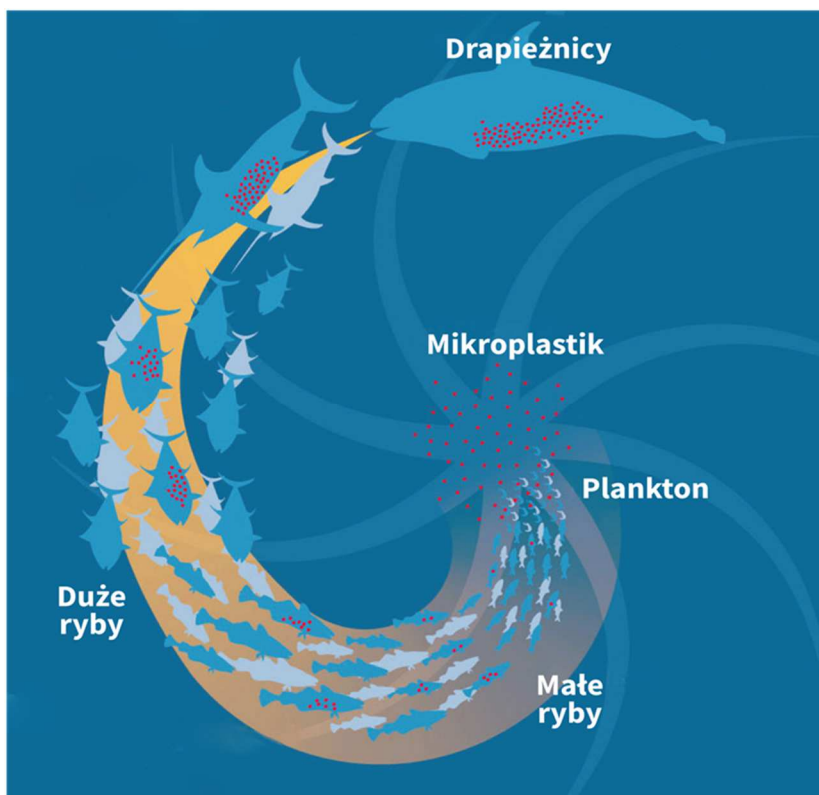
Obecność MP wykryto w różnych organizmach wodnych, od pierwszych konsumentów po czołowe drapieżniki, takie jak: koralowce, wieloszczety, strzykwy, zooplankton, skorupiaki, mięczaki, ryby, gady, ptaki wodne i ssaki morskie. Duże organizmy (np. ryby, gady, ptaki, ssaki) są narażone zarówno na mikro-, jak i makroplastiki, podczas gdy mniejsze organizmy (np. zooplankton, robaki, koralowce, skorupiaki, mięczaki, małe ryby) głównie na MP. W związku z większym bogactwem gatunkowym mniejszych organizmów w środowisku wodnym więcej gatunków jest narażonych na MP. Mikroplastiki oznaczono w zooplanktonie, małżach, rybach i ptakach. Cząstki tworzywa sztucznego o niskiej gęstości unoszą się przy powierzchni wody. W tej strefie są dostępne, a zarazem niebezpieczne dla żyjącego w niej zooplanktonu i małych ryb. Cząstki o dużej gęstości opadają na dno. Kumulowane w osadach dennych zostają wchłaniane przez organizmy na skutek mylenia ich z naturalnym pokarmem ((Bui i in., 2020).

Makroplastik wywiera negatywny wpływ na kręgowce, takie jak: ssaki, gady i ptaki wodne, uniemożliwiając ich zachowania (np. pływanie, oddychanie, karmienie), zmniejszając zdolności przeżycia oraz hamując wzrost i reprodukcję. Spożycie MP może wywołać skutki mechaniczne lub chemiczne u zwierząt. Do mechanicznych należy np. przyczepianie się polimeru do powierzchni zewnętrznej przewodu pokarmowego, utrudniając jego ruchliwość lub zatykając go. Skutki chemiczne to np. zapalenie wątroby, spowolniony wzrost (Auta i in., 2017). Ramesh i in. (2019) udokumentowali wpływ makroplastiku na żółwie morskie. Żółwie mogą konsumować makroplastik, błędnie identyfikując tworzywa sztuczne jako pożywienie. Żółwie mogą być również zaplątane i uwięzione przez duże kawałki plastiku w sieci na ryby, co w konsekwencji wpływa na zmniejszenie dostępu do pokarmu i uniemożliwia unikanie drapieżników (Li i in., 2016; Nelms i in., 2016). Li i in. (2016) szczegółowo zbadali występowanie cząstek plastiku (zarówno mikro, jak i makro) u wielu gatunków ptaków morskich, ryb i ssaków z regionów tropikalnych i umiarkowanych. Występowanie makroplastiku w organizmach zwierząt wywołało uszkodzenia i niedrożność układu pokarmowego, co u samic było przyczyną obniżenia zdolności reprodukcyjnych (Nelms i in., 2016). Uważa się, że śmierć ssaków morskich (np. manatów) jest wynikiem zablokowania przewodu pokarmowego fragmentami tworzyw sztucznych. Wiadomo, że makroplastik jest nośnikiem zanieczyszczeń, w związku z tym zaobserwowano drugorzędne skutki spożycia makroplastików przez duże zwierzęta. Przyczyna ta była związana z wypłukiwaniem zasorbowanych zanieczyszczeń, takich jak śladowe ilości metali i innych toksyn z mikroplastiku obecnego w przewodzie pokarmowym zwierząt. Odpady z plastiku znajdujące się na plaży powodują obniżenie temperatury piasku, co znacząco wpływa na stosunki płciowe gadów (np. żółwie) składających jaja na plażach (Nelms i in., 2016).

Niektóre gatunki organizmów są zdolne do wydalania lub usuwania, podczas gdy inne zatrzymują, gromadzą i unieruchamiają MP w organizmie (Anderson i in., 2016; Li i in., 2016). Mikroplastik obecny w przewodach pokarmowych organizmów wodnych zostaje przenoszony w łańcuchu pokarmowym (rys. 3.2.5), a w rezultacie może trafić do przewodu pokarmowego człowieka (Beer i in., 2018; Eerkes-Medrano i in., 2015).

Ludzie są konsumentami owoców morza, w których gromadzą się duże ilości MP. Według bazy danych FAO (2016), w światowym rybołówstwie morskim w 11 gatunkach z ponad 25 zidentyfikowano mikroplastik. Liczba cząstek MP wchłanianych przez organizmy z przybrzeżnych zasobów pokarmowych była większa niż z obszarów morskich. MP wykryto w jelicie homara (Hara i in., 2020; Potocka i in., 2019), w przewodzie pokarmowym, wątrobie i skrzelach morlesza bogara (Savoca i in., 2019), w organizmach sardynek (Savoca i in., 2020), ryb i skorupiaków (Baechler i in., 2020) oraz w przewodzie pokarmowym krewetek (Hossain i in., 2020). Obecność MP wykazano w różnych produktach spożywczych, takich jak: sardynki, karp, szproty w puszkach (Hanachi i in., 2019), sól (Lee i in., 2019; Peixoto i in., 2019), piwo (Kosuth i in., 2018; Liebezeit i Liebezeit, 2014), wodorosty (Li i in., 2020b), owoce morza (Smith i in., 2018), miód i cukier (Liebezeit

i Liebezeit, 2013) itp. Dane literaturowe potwierdzają obecność MP w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi oraz w wodach butelkowanych. Według Peixoto i in. (2019), sól morską w różnych krajach zawiera do 19 800 cząstek MP/kg. Dane literaturowe podają, że człowiek przyjmuje większe ilości MP z kurzem domowym niż np. podczas spożycia omułków (Catarino i in., 2018).



Rys. 3.2.5. Akumulacja mikroplastiku w łańcuchu troficznym (Rochman, 2015)

Postawiono hipotezę, że wchłanianie MP przez człowieka zależy od wielkości cząstek. Cząstki o rozmiarach mniejszych od 150 μm łatwo wchłaniają się i mogą aktywnie przemieszczać się z jelita do układu limfatycznego, układu krążenia (Barboza i in., 2019). Mikroplastik może wywoływać efekty toksyczne w organizmie człowieka, wywołując stres oksydacyjny i uszkodzenie tkanek (Schirinzi i in., 2017). Badania Wrighta i Kelly (2017) wykazały, że absorpcja i przemieszczanie mikroplastiku w przewodzie pokarmowym człowieka zależą od wielu czynników. Cząstki o mniejszych rozmiarach przemieszczają się łatwo, natomiast cząstki o rozmiarach większych ($> 2 \mu\text{m}$) pozostają w przewodzie pokarmowym. Cząstki MP mogą dostać się do krwiobiegu, ale z powodu ograniczeń związanych z rozmiarem trudno przedostają się przez błonę komórkową w głąb tkanek i są usuwane przez śledzionę. Im mniejsze cząstki MP, tym większa ich zdolność do translokacji do

tkanki obwodowej i układu krążenia, co prowadzi do ogólnoustrojowej ekspozycji na MP. Jednak dla pacjentów z chorobą jelit wydajność translokacji MP może być znacznie większa ze względu na przepuszczalność tkanki wywołanej stanem zapalnym (Schmidt i in., 2013). Niezależnie od sporadycznych badań interakcji mikroplastiku z komórkami w organizmie człowieka szkodliwość mikroplastiku dla ludzi została potwierdzona (Schirinzi i in., 2017; Triebkorn i in., 2019; Wang i in., 2018a; Wang i in., 2018b). Jednak badania wpływu MP i NP na zdrowie człowieka dopiero rozpoczęto, w związku z tym efekty toksyczne MP wymagają dalszych potwierdzeń (Bui i in., 2020).

3.2.6. Występowanie mikroplastiku w środowisku wodno-ściekowym

Mikroplastik może przedostawać się do oczyszczalni ścieków dwoma drogami: wraz ze ściekami bytowymi oraz ze spływami powierzchniowymi (w przypadku kanalizacji ogólnospławnej). Zawartość mikroplastiku w ściekach deszczowych zależy głównie od rodzaju nawierzchni, z której są odprowadzane, a także od stopnia uprzedzenia. Źródłem mikroplastiku w ściekach mogą być również farby i lakiery. Mikroplastik może przedostawać się do ścieków wraz ze spływami z dróg i wymywany z opon samochodowych (Wiśniowska i in., 2018). MP dopływający ze ściekami do oczyszczalni to przede wszystkim tzw. mikroplastik pierwotny. Podczas oczyszczania ścieków część zawartych w nich tworzyw sztucznych może ulegać rozdrobnieniu, tworząc tzw. mikroplastik wtórny (Browne i in., 2011; Carr i in., 2017). Mikroplastik, który występuje w ściekach, klasyfikowany jest zwykle ze względu na formę, tj.: włókna, skrawki, fragmenty folii czy granulki. Dotychczas prowadzone badania wykazały, że w ściekach dopływających do oczyszczalni mikroplastik występuje przede wszystkim w postaci włókien, które stanowią zazwyczaj około 70% tej formy mikrozanieczyszczeń wprowadzanych do oczyszczalni. Drobinę mikroplastiku składają się z różnych tworzyw sztucznych, takich jak: polietylen, polipropylen, polichlorek winylu, polistyren, poliuretan, politereftalan etylenu, poliamid. Obecny w ściekach MP może się składać także z innych rodzajów tworzyw, takich jak: kopolimer polietylenu z octanem winylu (EVA), kopolimer akrylowy (ACS) czy polikwaternium 7 (P-7). Dane literaturowe podają, że w zależności od oczyszczalni w ściekach występują przede wszystkim takie tworzywa, jak poliester, poliamid, polipropylen oraz akryl i polichlorek winylu.

W ściekach wykazano obecność cząstek mikroplastiku o rozmiarach od 20 do 1000 μm (Efrin i in., 2019; Mason i in., 2016; Mintenig i in., 2017; Murphy i in., 2016; Sutton i in., 2016). W zależności od zastosowanych technologii oczyszczania ścieków tylko część cząstek MP jest usuwana ze ścieków surowych, a reszta przechodzi do ścieków oczyszczonych. Badania wykazały, że mikrowłókna tworzyw sztucznych, które stanowią duży udział mikroplastiku w ściekach surowych, mieszają się z włóknami celulozowymi (papier toaletowy oraz resztki roślinne) i wraz z nimi są efektywnie usuwane ze ścieków podczas sedymentacji wstępnej. Tworzywa sztuczne o mniejszej gęstości kumulują się także w pianie, która flotuje na powierzchnię osadników wstępnych lub odtłuszczaczy. Efektywność usuwania mikroplastiku podczas mechanicznego oczyszczania ścieków zależy od rozmiarów

cząstek oraz ich gęstości i rośnie wraz ze wzrostem ich rozmiarów. Badania wykazały, że podczas mechanicznego oczyszczania ścieków efektywnie osiedlają i/lub flotują cząsteczki polietylenu lub polipropylenu o rozmiarach 20-500 μm .

Najnowsze badania potwierdziły, że w podstawowych procesach oczyszczania może być usuwane do 45% MP (cząstki o rozmiarach od 100 do 5000 μm) (Dris i in., 2018). Stwierdzono, że podczas procesów oczyszczania wtórnego ze ścieków usuwa się 50% MP, w tym wszystkie cząstki o rozmiarach mniejszych niż 500 μm (Mintenig i in., 2017; Ziajahromi i in., 2017). W ściekach po zaawansowanych metodach oczyszczania, głównie po filtracji membranowej, ultrafiltracji i odwróconej osmozie, zidentyfikowano poniżej 2% MP o rozmiarach cząstek od 20 do 100 μm (Ziajahromi i in., 2017). Dane literaturowe wskazują na skuteczność procesów membranowych w usuwaniu cząstek MP, ale jednocześnie należy zwrócić uwagę na problem negatywnego oddziaływania cząstek MP na membrany.

W związku z problemami analitycznymi oznaczania składu ilościowego i jakościowego mikroplastiku, szczególnie nanoplastiku, w literaturze mało jest przykładów badań dotyczących losów i występowania tych cząstek w oczyszczalniach ścieków (Silva i in., 2018; Sun i in., 2019). W przypadku MP niektóre procedury analityczne zostały zoptymalizowane w celu ich dokładnej analizy w rzeczywistych matrycach wodnych i ściekowych (Harrison i in., 2012; Hurley i in., 2018; Loder i in., 2015), jednak wykrywanie nanocząstek jest nadal trudne. Fakt ten może wskazywać, że zawartość NP i MP w ściekach oczyszczonych jest znacznie większa od dotychczas podawanych zawartości. MP obecne w ściekach i wodzie mogą mieć kształty nieregularne, kuliste lub włókniste i nie wszystkie dostępne techniki oraz metody analityczne umożliwiają oznaczanie tych form MP. Jest to przyczyną niespójności danych dotyczącej faktycznej ilości MP usuwanego w procesach oczyszczania ścieków (Carr i in., 2016; Ziajahromi i in., 2017). Wreszcie, biorąc pod uwagę tendencję MP do fragmentacji na NP, siły ścinające występujące podczas mieszania lub pompowania w oczyszczalniach ścieków mogą wpływać na obniżenie zawartości MP, ale proces ten generuje powstawanie NP w ściekach oczyszczonych. W rezultacie podczas oznaczania w ściekach oczyszczonych tylko MP liczba tych cząstek może być pozornie niższa. Wiarygodne oznaczanie MP w wodzie i ściekach nie będzie możliwe do momentu wprowadzenia ujednoczonych procedur analitycznych i metodami umożliwiającymi identyfikację oraz oznaczanie składu ilościowego mikroplastiku o różnych rozmiarach, w tym NP (Efrin i in., 2019).

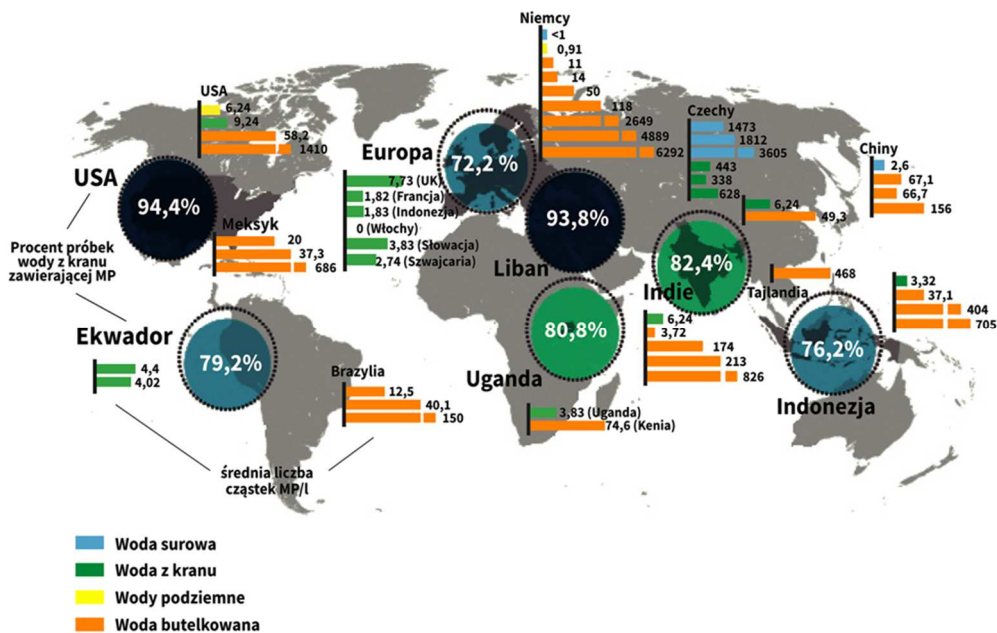
3.2.6.1. Źródła i występowanie mikroplastiku w wodzie przeznaczanej do spożycia przez ludzi

W literaturze jest niewiele badań dotyczących występowania MP w wodzie przeznaczanej do spożycia przez ludzi. Badania przeprowadzone przez Kosutha i in. (2018) wykazały, że na 159 analizowanych próbek wody do picia w około 81% próbek wykryto MP (156 próbek wody wodociągowej z 14 krajów i 3 próbki wody butelkowanej z USA). Zawartość mikroplastiku w badanych próbkach wody wahała się od 0 do 62 cząstek MP/dm³. Większość zidentyfikowanego MP występowała w postaci włókien (około 98,3%) o długości od 0,1 do 5 mm. Z kolei Pivokonsky

i in. (2018) analizowali wodę surową i wodę przeznaczoną do spożycia pobraną z trzech czeskich stacji uzdatniania zasilanych wodami powierzchniowymi (ze zbiorników wodnych i rzeki). Wykazali oni obecność MP we wszystkich próbkach, a ich średnie wartości wynosiły od 338 do 628 cząstek MP/dm³. Zawartość MP w wodzie surowej mieściła się w zakresie od 1648 do 4464 cząstek MP/dm³. Mintenig i in. (2019) badali występowanie mikroplastiku w wodach gruntowych i wodzie przeznaczonej do spożycia w Niemczech. Podali oni, że w obydwu rodzajach wód zidentyfikowano tylko kilka cząstek MP (od 0 do 7, wartość średnia była równa 0,7 cząstek MP/m³). Autorzy podają, że zawartość MP zależy od źródła analizowanej wody i jest wyższa dla wód powierzchniowych niż dla wód gruntowych (Novotna i in., 2019).

Konsumpcja wody butelkowanej to kolejny możliwy sposób narażenia człowieka na mikroplastik. Na rysunku 3.2.6 przedstawiono występowanie mikroplastiku w wodach surowych, wodociągowych (w tym wody uzdatnionej), gruntowych i butelkowanych na świecie. Dane dotyczą ilości cząstek mikroplastików na objętość wody. Badania potwierdzają występowanie MP w wodzie do picia przechowywanej w butelkach wykonanych z różnego materiału (Shen i in., 2020). Według badań, największe średnie zawartości MP wykazano w wodzie butelkowanej (6292 cząsteczki MP/dm³) przechowywanej w jednorazowych butelkach plastikowych PET (Oßmann i in., 2018), następnie w wodzie uzdatnionej (628 cząstek MP/dm³) (Pivokonsky i in., 2018), w wodzie z kranu w USA (9,24 cząstek MP/dm³) (Kosuth i in., 2018). Również Mason i in. (2018) zidentyfikowali mikroplastik w wodzie butelkowanej. Wykazali oni, że 93% próbek (259 butelek łącznie) było zanieczyszczone mikroplastikiem. Stężenie MP wahało się od kilku do tysięcy cząstek/dm³, przy średniej liczbie cząstek 10,4/dm³. W próbkach dominował mikroplastik głównie w postaci fragmentów (66%) oraz włókien. Inne badania przeprowadzone przez Oßmann i in. (2018) wykazały, że w wodzie przechowywanej w butelkach plastikowych PET jednorazowego użytku zawartość MP wynosiła odpowiednio od 2649 do 6292 cząstek/dm³. W wodzie w plastikowych butelkach PET wielokrotnego użytku i butelkach szklanych dominowały cząstki o rozmiarach < 5 µm (90%).

Możliwymi źródłami zanieczyszczenia wody butelkowanej są maszyny myjące lub czynności podczas napełniania wodą, a także tworzywo, z którego wykonane są butelki PET. Schymanski i in. (2018) podali, że zawartość MP w wodzie przechowywanej w butelkach zwrotnych wynosiła 118 cząstek/dm³, a tylko 11 i 14 cząstek/dm³ w wodach przechowywanych odpowiednio w kartonach i jednorazowych opakowaniach plastikowych. Autorzy sugerują, że powyższe rozbieżności mogą wynikać z różnic w stosowanych procesach uzdatniania wody. Należy podkreślić, że głównym źródłem mikroplastiku w wodzie butelkowanej może być tworzywo sztuczne, z którego wykonana jest większość butelek. Według aktualnych danych literaturowych, zauważalne są duże różnice w zawartości MP w wodzie do picia w zależności od kraju, a nawet danego regionu. Jest to ściśle powiązane ze stosowaną procedurą analityczną MP, w tym metodą pobierania próbek, obróbką wstępną i identyfikacją, które nie są ujednolicone i wpływają na zróżnicowanie i wiarygodność wyników.



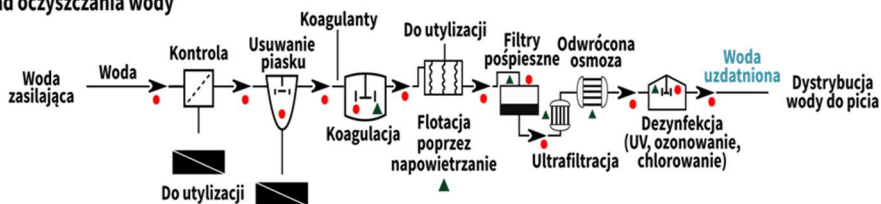
Rys. 3.2.6. Występowanie mikroplastików w wodach surowych, wodociągowych, gruntowych i butelkowanych na świecie (Kosuth i in., 2018; Pivokonsky i in., 2018; Mintenig i in., 2019; Shen i in., 2020)

3.2.7. Wpływ procesów oczyszczania wody i ścieków na losy nano/mikroplastików

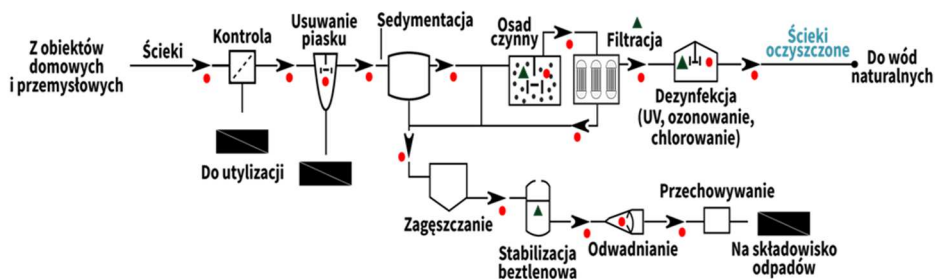
W literaturze niewiele jest przykładów badań fragmentacji NP/MP podczas procesów oczyszczania ścieków. Mieszanie, pompowanie lub bulgotanie oddziałują na cząstki mikroplastiku. Również zastosowanie procesów obróbki z wykorzystaniem materiałów twardszych od NP/MP, np. krzemionki podczas szybkiej filtracji piaskowej, wpływa na fragmentację MS. Krzemionka jest dziesięciokrotnie twardsza od NP/MP i prawdopodobnie podczas filtracji cząstki mikroplastiku są rozdrobnione przez ziarna krzemionki. Uzasadnione jest więc założenie, że siły ścinające wpływają na fragmentację NP/MP. W konsekwencji NP/MP mogą występować w ściekach zarówno jako pojedyncze fragmenty, jak i aglomeraty. Losy mikroplastiku w oczyszczalniach ścieków przedstawiono na rysunku 3.2.7.

Potencjalne zagrożenie związane z fragmentacją mikrocząstek plastiku wpływa na obniżenie skuteczności oczyszczania ścieków. W kilku badaniach opisano wpływ zmiennego działania siły ścinającej na cząstki o rozmiarach zbliżonych do MP (Byrne i in., 2002). Opracowano kilka modeli do przewidywania skutków siły ścinającej na nanocząstki i mikrocząstki (Bari i Pandit, 2014; Liu i in., 2018a). Sumitomo i in. (2018) wykazali, że pod wpływem promieniowania ultradźwiękowego można rozbić aglomeraty o rozmiarach 10 µm w pojedyncze cząstki o wielkości 2 µm, natomiast pod wpływem ciśnienia aglomeraty o rozmiarach 400 µm uległy fragmentacji do cząstek 40 µm (Efrin i in., 2019; Wengeler i Nirschl, 2007).

Zakład oczyszczania wody



Oczyszczalnia ścieków



- Fragmentacja MP do NP, interakcja między cząstkami MP podczas procesów oczyszczania

Rys. 3.2.7. Losy nano/mikroplastiku w zakładzie oczyszczania wody oraz w oczyszczalni ścieków (Enfrin i in., 2019)

Ostatnie badania wykazały, że w wyniku fragmentacji MP do NP podczas procesów oczyszczania ścieków ilość NP/MP zwiększyła się o jeden rząd wielkości. Ponadto inne badania prognozują, że w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni znajduje się do 25% technicznych nanomateriałów, takich jak krzemionka, tlenek glinu i nanorurki węglowe (Keller i Lazareva, 2014). Według danych literaturowych, ilość NP/MP w ściekach odprowadzanych może wzrosnąć do 200%. Te wartości są znacznie wyższe od podanych przez Sun i in. (2019). Według Autorów, tylko 14% MP jest uwalniane do ścieków.

Oprócz fragmentacji MP do NP, procesy stosowane w oczyszczalniach ścieków mogą modyfikować właściwości fizyczne i chemiczne NP/MP i wpływać na oddziaływanie między tymi cząstkami a innymi zanieczyszczeniami obecnymi w ściekach. Aktualne badania wykazały, że obecna w osadzie czynnym materia organiczna może utleniać MP, powodując zwiększenie ich przewodności, co prowadzi do dziesięciokrotnego wzrostu adsorpcji zanieczyszczeń (np. metali) na cząstkach MP (Li i in., 2019). Podobnie jak wykazano w wodzie, MP może być nośnikiem mikroorganizmów wodnych poprzez tworzenie biofilmu na powierzchni cząstek (McCormick i in., 2014). Utworzony biofilm może zmienić właściwości powierzchniowe MP, zmniejszając ich hydrofobowość (Lobelle i Cunliffe, 2011) oraz zwiększając chropowatość (Webb i in., 2009). Tym można tłumaczyć łatwiejszą adsorpcję zanieczyszczeń, takich jak DDT i WWA na MP (Wu i in., 2017). Dodatkowo proces dezynfekcji stosowany w oczyszczalniach ścieków może wywołać i wzmocnić

degradację NP/MP. Ozonowanie (Nasuhoglu i in., 2018), promieniowanie UV lub chlorowanie wykorzystywane do dezynfekcji mogą wywoływać zmiany NP i MP. Promieniowanie UV wywołuje degradację polimerów, w wyniku czego powstają grupy karboksylowe i zachodzi rozrywanie łańcuchów polimerowych (Gewert i in., 2015). Z kolei działanie ozonu i chloru na MP prowadziło do tworzenia grup karbonylowych na powierzchni tworzywa sztucznego, wywołując degradację plastiku.

3.2.8. Strategie usuwania mikroplastiku z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

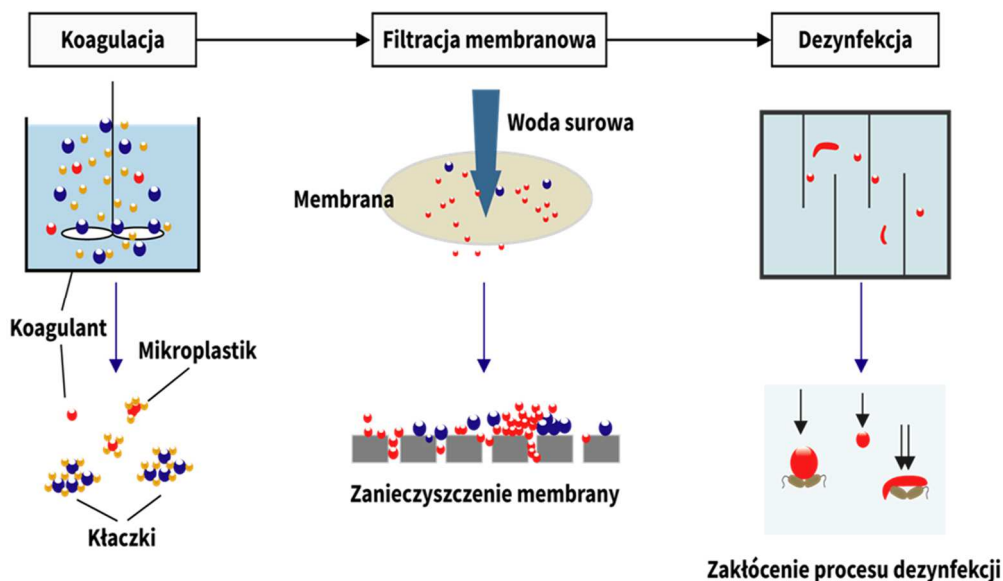
Stacje uzdatniania wody (SUW) przeznaczonej do spożycia przez ludzi są tak zaprojektowane, aby polepszały jakość wody, która będzie spełniała standardy konsumpcji społecznej. Celem tradycyjnego uzdatniania jest zapewnienie ludziom bezpieczeństwa wody do picia poprzez usuwanie zanieczyszczeń fizycznych, chemicznych i biologicznych, np. zawieszane cząstki, metale ciężkie i drobnoustroje. SUW odgrywają kluczową rolę w zapobieganiu przenikaniu mikroplastików z wody surowej do wody do picia. Jednak obecnie nie są znane skuteczne i bezpośrednie techniki usuwania mikroplastików, a także nie ma rządowych aktów prawnych określających standardowe limity zawartości MP w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Wynika to ze zróżnicowanych standardów uzdatniania wody stosowanych w różnych krajach i regionach (Kosuth i in., 2018; Shen i in., 2020).

W pierwszej kolejności należy więc opracować strategie usuwania MP podczas uzdatniania, które powinny uwzględnić dwa aspekty:

- 1) pomiar zawartości MP w dopływie oraz odpływie SUW lub na określonych etapach technologicznych,
- 2) badania wpływu różnych procesów oczyszczania w SUW na szybkość usuwania MP.

Zasadniczo do usuwania MP niezbędna jest koagulacja/flokulacja, po której następuje oddzielenie utworzonych agregatów (rys. 3.2.8). Proces ten jest szeroko stosowany, głównie w SUW, do których doprowadza się wody powierzchniowe. Proces koagulacji zastosowany w uzdatnianiu wody ma na celu połączenie rozpuszczonych lub koloidalnych związków w celu utworzenia agregatów nadających się do późniejszej separacji. Jeśli proces jest skutecznie zoptymalizowany, metoda ta może potencjalnie usunąć różne zanieczyszczenia, w tym nieorganiczne cząstki, substancje humusowe, glony i komórki cyjanobakterii, materię organiczną itp. (Shen i in., 2020). Czasami jako pośredni etap separacji stosuje się sedymentację lub flotację. Filtracja piaskiem zasadniczo służy do usuwania cząstek o rozmiarach w przybliżeniu w zakresie kilkudziesięciu mikrometrów (Pivokonsky i in., 2011). Prawdopodobne jest, że duże agregaty zamiast zostać przechwycone przez górną warstwę filtra mogą wnikać w złożę filtracyjne. Biorąc pod uwagę źródła wody SUW w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, należy spodziewać się mniejszych cząstek MP w oparciu o rozkłady wielkości MP przedstawione w tabeli 3.2.3. Obecność mikroplastików w wodzie może pośrednio zwiększyć ilość koagulantów potrzebnych do koagulacji, co stwarza ryzyko zanieczyszczenia powierzchni i zatykania porów, zmniejszając tym samym skuteczność filtracji membranowej, a także efektywność procesów dezynfekcji (Shen i in., 2020).

Efektywność usuwania MP z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi testowano w warunkach laboratoryjnych podczas procesów koagulacji i ultrafiltracji (Ma i in., 2019). We wszystkich wodach ze SUW badanych przez Pivokonsky i in. (2011) zastosowano koagulację/flokulację. Autorzy wykazali, że podczas tego procesu efektywność usuwania MP wynosiła około 70-80%. W związku z tym można oczekiwać, że MP mogą być częściowo usuwane podczas koagulacji/flokulacji, jednak żeby dokładnie ocenić skuteczność usuwania MP w wyniku zastosowania tych procesów, konieczne są dalsze, dokładne badania.



Rys. 3.2.8. Wyzwania związane z realizacją procesów oczyszczania wody z MP (Shen i in., 2020)

Ma i in. (2018) przeprowadzili proces koagulacji cząstek PE z użyciem $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Najlepsze efekty usuwania PE ($17 \pm 2\%$) autorzy uzyskali przy $\text{pH} = 8$ i dawce koagulantu $2,0 \text{ mmol/dm}^3$. Zastosowana dawka koagulantu w przeliczeniu na żelazo (112 mgFe/dm^3) była znacznie wyższa w porównaniu do dawek powszechnie stosowanych do koagulacji innych zanieczyszczeń w uzdatnianiu wody do picia (20 mgFe/dm^3) (Henderson i in., 2008a; Gonzalez-Torres i in., 2014). Ma i in. (2019) zbadali skuteczność koagulantów $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w usuwaniu MP. Wykazano, że przy $\text{pH} = 7$ koagulant na bazie Al okazał się efektywniejszy (do $37 \pm 3\%$), jednak wymagana dawka była niezwykle wysoka i wynosiła 15 mmol/dm^3 , co odpowiadało 405 mgAl/dm^3 . Skuteczność usuwania PE przy standardowych dawkach tego koagulantu wynosiła tylko 8%. Autorzy zbadali również wpływ dodatku flokulantu poliakryloamidu (PAM) na koagulację mikroplastiku PE. Wyniki pokazały, że przy dawkach $3\text{--}15 \text{ mgPAM/dm}^3$ i $\text{pH} = 7$ skuteczność usuwania PE wynosiła $50\text{--}60\%$, a przy 5 mmolAl/dm^3 i $2,0 \text{ mmol Fe/dm}^3$ i $\text{pH} = 7$ wynosiła od 85 do 90% (Ma i in., 2018; 2019). Jednak podwyższenie stężenia flokulantu PAM znacznie

przekroczyło maksymalny dopuszczalny poziom (nie więcej niż 1 mg/dm³) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi (World Health Organization, 2011).

Tabela 3.2.3. Występowanie MP w wodzie do picia (Novotna i in., 2019)

Rodzaj wody	Mikroplastik (1/dm ³)						Literatura
	1-5 µm	5 ^a -10 µm	10-20 µm	20-50 µm	50-100 µm	> 100 µm	
Zaopatrzenie w wodę do spożycia przez ludzi							
Stacja uzdatniania wody do picia „DWT1 ^b ”, Czechy	269	131		43	0	0	Pivokonsky i in., 2018
Stacja uzdatniania wody pitnej „DWT2”, Czechy	105	163		69	1	0	Pivokonsky i in., 2018
Stacja uzdatniania wody pitnej „DWT3”, Czechy	293	272		62	1	0	Pivokonsky i in., 2018
Woda do picia ^c , DWTP Nethen, Niemcy	NM ^d	NM	NM	0		< 1	Minteing i in., 2018
Woda do picia ^c , DWTP Holdorf, Niemcy	NM	NM	NM	0		< 1	Minteing i in., 2018
Woda butelkowana							Mason i in., 2018
Butelka plastikowa, marka Aqua	NA			374		8	Mason i in., 2018
Butelka plastikowa, marka Aquafina	NA			200		13	Mason i in., 2018
Butelka plastikowa, marka Bisleri	NA			338		9	Mason i in., 2018
Butelka plastikowa, marka Dasani	NA			109		10	Mason i in., 2018
Butelka plastikowa, marka Evian	NA			114		14	Mason i in., 2018
Butelka plastikowa, marka Gerolsteiner	NA			1396		15	Mason i in., 2018
Butelka szklana, marka Gerolsteiner	NA			159		9	Mason i in., 2018
Butelka plastikowa, marka Minalba	NA			63		4	Mason i in., 2018

cd. tabeli 3.2.3

Butelka plastikowa, marka Nestle Pure Life	NA			912		20	Mason i in., 2018
Butelka plastikowa, marka San Pellgrino	NA			27		2	Mason i in., 2018
Woda w butelkach z PET	2604	45			0	6	Oßmann i in., 2018
Woda w butelkach z recyklingu PET	4664	142			83		Oßmann i in., 2018
Woda w szklanych butelkach	4895	969			434		Schymanski i in., 2018
Napój w kartonach	NM	4	3	2	1	1	Szymanski i in., 2018

NA – w tej kategorii nie oznaczano MP, ^a klasa wielkości zaczyna się od 6,5 dla wyników podanych przez Mason i in. (2018), ^b obejmuje wodę do picia na wylocie zakładu, wodomierzu i kranie w gospodarstwie domowym

W uzdatnianiu wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi stosuje się przede wszystkim techniki membranowe, których siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany. Ziajahromi i in. (2017) wykazali, że przy wysokiej zawartości mikroplastiku w wodzie surowej (10^6 - 10^7 cząstek/dzień) zaobserwowano minimalne zwiększenie interakcji między mikroplastikiem a powierzchnią membrany. Średni rozmiar porów membrany jest zwykle mniejszy niż cząstki mikroplastiku, w związku z tym zachodzi ryzyko zanieczyszczenia powierzchni i zatykania porów membrany, zmniejszając tym samym wydajność filtracji membranowej (Ma i in., 2019; Shen i in., 2020). W literaturze jest mało badań dotyczących zanieczyszczenia membran podczas filtracji MP. Ostatnie badania sugerują, że podczas oczyszczania ścieków zachodzi rozpad MP na NP, co zwiększa liczbę nanocząstek plastiku w wodzie (Enfrin i in., 2019). Cząstki te mogą gromadzić się, wywołując fouling membrany. Ponadto mikroplastiki są nośnikami organizmów wodnych, które osadzają się na cząstkach, tworząc biofilm na ich powierzchni, co w konsekwencji podczas uzdatniania wody może spowodować biologiczne blokowanie membran. Zjawisko blokowania membran jest powszechnie znane i zwykle rozwiązywane poprzez modyfikację właściwości membran. Modyfikacja membran polega na zmianie właściwości powierzchniowych, tak aby zapobiegać zjawiskom adsorpcji i adhezji niepożądanych substancji na powierzchni membrany. Modyfikacja powierzchni membrany w celu zmniejszenia obrastania nanocząstkami jest trudna, ponieważ musi być dostosowana do właściwości NP/MP w wodzie. Uważa się, że zwiększenie hydrofilowości membrany zmniejszyłoby adsorpcję NP/MP, przede wszystkim dlatego, że membrany są wykonane głównie z hydrofobowych materiałów polimerowych, takich jak PE, PP i PS. Ponadto obniżenie chropowatości powierzchni membran zmniejszałoby interakcję z NP/MPs. Badania wykazały, że

NP/MP mają ujemny ładunek powierzchniowy (Fotopoulou i Karapanagioti, 2012), czyli membrana z ujemnym ładunkiem powierzchniowym spowodowałaby odpychanie NP/MP, a tym samym zmniejszyła stopień zanieczyszczenia membrany. Niemniej jednak tworzenie się podwójnej warstwy elektrycznej wokół cząstek NP/MPs zmieniłoby ich ładunek powierzchniowy, ale bez szczegółowej znajomości chemizmu powierzchni cząstek właściwa modyfikacja membran jest trudna. Większość membran obecnie stosowanych do usuwania NP/MP została już zmodyfikowana, lecz wprowadzone zmiany należy zoptymalizować w celu ograniczenia blokowania membran cząstkami NP/MP (Enfrin i in., 2019).

Pomimo że koagulacja, jak też ultrafiltracja mają pewne wady, to perspektywy ich zastosowania do usuwania MP w skali laboratoryjnej i przemysłowej są bardzo obiecujące.

Generalnie uważa się, że tradycyjne procesy oczyszczania są bardziej skuteczne w usuwaniu z wód surowych małych cząstek MP o rozmiarach poniżej 1 μm . Dezynfekcja jest zwykle ostatnim etapem oczyszczania w procesie uzdatniania wody do picia. Mikro- i nanocząstki plastiku występujące na tym etapie mogą oddziaływać z mikroorganizmami obecnymi w wodzie do picia. Tworzenie się biofilmu na powierzchni cząstek MP może obniżyć skuteczność procesu dezynfekcji (Enfrin i in., 2019). MP może działać jak podłoże ochronne dla bakterii, w związku z tym mikroorganizmy będą odporne na proces chlorowania lub ozonowania (Enfrin i in., 2019). Cząstki MP zawieszane w wodzie obniżają również wydajność procesu dezynfekcji promieniowaniem UV (Carre i in., 2018).

Prowadząc badania w warunkach laboratoryjnych, należy stworzyć warunki panujące w rzeczywistych stacjach uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dodatkowo, aby opracować skuteczną strategię usuwania MP, należy dokładnie poznać rozkład wielkości cząstek mikroplastiku w wodzie surowej i interakcje cząstek mikroplastiku z innymi współobecnymi zanieczyszczeniami (Enfrin i in., 2019).

Produkty z tworzyw sztucznych są ciągle szeroko stosowane w życiu codziennym, dlatego w dalszej perspektywie badania nad mikroplastikami obecnymi w wodzie do picia powinny być skoncentrowane na:

- ustanowieniu polityki i regulacji w celu kontroli źródeł zanieczyszczenia MP i poszerzenie świadomości społecznej,
- ścisłym nadzorze nad odprowadzaniem ścieków zawierających MP, uaktualnianiu lub opracowywaniu metod oczyszczania wody do picia z MP,
- wykorzystywaniu większej ilości materiałów biodegradowalnych, takich jak skrobia, celuloza i lignina do produkcji tworzyw sztucznych,
- ocenie potencjalnych zagrożeń związanych z narażeniem na mikroplastik obecny w wodzie do picia.

Powyższe działania wymagają multidyscyplinarnego podejścia, tj. społecznego, inżynierskiego, epidemiologicznego i technologicznego, zmierzającego do rozwiązania problemu MP w środowisku.

4. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne w wodach i ściekach

4.1. Drobnoustroje lekooporne

Do głównych zagrożeń wód stanowiących odbiorniki ścieków i potencjalnie źródło wody do spożycia należą nie tylko wspomniane we wcześniejszych rozdziałach emerging pollutants, ale także zanieczyszczenia mikrobiologiczne. W rutynowych badaniach pomijana jest obecność bakterii mających fenotypy lekooporności o znaczeniu klinicznym oraz zawierających geny oporności na antybiotyki i geny rekombinacyjne, które w aspekcie zagrożeń związanych z rozprzestrzenianiem mikroorganizmów przenoszonych drogą wodną są uznane za nowo wyłaniającą się klasę zanieczyszczeń.

Do poważnych emitorów do środowiska zanieczyszczeń mikrobiologicznych zalicza się oczyszczalnie ścieków komunalnych. Głównym źródłem mikroorganizmów chorobotwórczych są: ścieki miejskie (zawierające fekalia oraz mocz ludzki), ścieki przemysłowe (np. z rzeźni), fekalia zwierzęce (głównie psów i kotów) splukiwane wodami opadowymi z powierzchni, a także fekalia szczurów zamieszkujących systemy kanalizacyjne. W wyniku niewłaściwej pracy oczyszczalni do wód powierzchniowych, gleby i powietrza mogą dostawać się chorobotwórcze mikroorganizmy oraz jaja pasożytów. Transmisja patogenów odbywa się przez ścieki odprowadzane do wód lub wykorzystywane w rolnictwie jako nawóz oraz niewłaściwe stosowanie osadów ściekowych (Olańczuk-Neyman i in., 2012).

Według danych literaturowych, nie tylko ścieki surowe, ale także ścieki oczyszczone mogą stanowić poważne zagrożenie mikrobiologiczne dla jakości wód w odbiornikach, w szczególności tych, które są wykorzystywane do celów rekreacyjnych, do hodowli ryb, do nawodnień w rolnictwie, a przede wszystkim do produkcji wody do spożycia (Olańczuk-Neyman i in., 2012; Olańczuk-Neyman i Quant, 2015). Ze środowiska wodnego najczęściej izolowane bakterie chorobotwórcze to patogeny pochodzenia jelitowego, które mogą dostawać się do wody wraz z kałem zwierząt, a także ściekami bytowo-gospodarczymi (Lyautey i in., 2007).

Do najczęściej identyfikowanych bakterii chorobotwórczych występujących w ściekach należą: *Salmonella* spp., *Shigella* spp., *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*, *Listeria monocytogenes* i *Clostridium perfringens* (Butarewicz i in., 2003; Czeszejko i in., 2003; Gantzer i in., 2001). Zdecydowaną większość mikroorganizmów w ściekach stanowią wirusy należące do około 140 typów (Bixo i in., 2006), których liczba cząstek może nawet pięciokrotnie przewyższać liczbę komórek bakterii (Simmons i Xagorarakis, 2011). W ściekach dominują również bakterie, a wśród nich saprofity, które mają znaczący i pozytywny wpływ

na biologiczne procesy oczyszczania ścieków. Wśród wirusów do najważniejszych należą: adenowirusy, kalciwirusy (w tym *Calcivirus*, *Hepatitis E virus*), pikornawirusy (w tym enterowirusy; poliowirusy, koksakiwirusy A i B, ekowirusy i hepatitis A), reowirusy (w tym Rotavirus). Do bakterii chorobotwórczych pochodzenia wodnego zalicza się m.in. gatunki: *Campylobacter jejuni*, *Campylobacter coli*, patogeniczne szczepy *Escherichia coli*, *Salmonella* spp. (w tym gat. *S. typhi* i *S. paratyphi*), *Shigella* spp., *Vibrio cholerae*, *Yersinia enterocolitica*, *Legionella* spp., *Pseudomonas aeruginosa*, *Aeromonas* spp. (WHO, 1996). Powszechnie wiadomo, że surowe ścieki komunalne oprócz bardzo licznych mikroorganizmów patogennych zawierają oportunistyczne, a także antybiotykooporne, w tym wielolekooporne, głównie pochodzenia jelitowego (Quant i in., 2009). Rozpowszechnienie poszczególnych typów mikroorganizmów chorobotwórczych w ściekach jest często charakterystyczne dla określonego kraju i podlega kontroli służb sanitarno-epidemiologicznych (Olańczuk-Neyman i in., 2012).

Drobnoustroje chorobotwórcze mogą przeżyć poza ustrojem żywiciela przez pewien czas, w związku z tym ich obecność w ściekach i osadach ściekowych stanowi zagrożenie sanitarne. Do najdłużej zachowujących aktywność należą wirusy (do około 3 miesięcy) oraz jaja helmintów, pasożytów przewodu pokarmowego (wiele miesięcy). W niesprzyjających warunkach środowiska, niezależnie od tego, czy powodują je czynniki biotyczne czy abiotyczne, wiele bakterii patogennych dzięki wstrzymaniu wzrostu i syntezy ściany komórkowej, a także dzięki spowolnieniu przemian metabolicznych uzyskuje możliwość przetrwania w tych warunkach i uaktywnienia się w bardziej korzystnym środowisku.

Aby ograniczyć możliwość przenoszenia mikroorganizmów chorobotwórczych do otaczającego środowiska, należy przestrzegać zasad związanych z gospodarowaniem ściekami zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Rozporządzenie, 2019). Zgodnie z powyższym rozporządzeniem, ścieki nie powinny zawierać substancji szkodliwych w ilościach określonych w załącznikach, a także nie mogą one wywoływać w wodach takich zmian, które uniemożliwiłyby prawidłowe funkcjonowanie ekosystemów wodnych. Jeżeli natomiast ścieki są przeznaczone do rolniczego wykorzystania, to należy przeprowadzić badania mikrobiologiczne i parazytologiczne. W tabeli 4.1.1 zestawiono warunki sanitarne wymagane dla ścieków przeznaczonych do rolniczego wykorzystania.

Tabela 4.1.1. Warunki sanitarne dla ścieków przeznaczonych do rolniczego wykorzystania (Rozporządzenie, 2019)

Wskaźnik	Wielkość dopuszczalna
Bakterie chorobotwórcze z rodzaju <i>Salmonella</i>	niewykrywalne w 1 dm ³
Obecność żywych jaj pasożytów <i>Ascaris sp.</i> , <i>Trichuris sp.</i> , <i>Toxocara sp.</i>	nieobecne w 1 dm ³

Badania biologiczne oraz chemiczne wykonuje się również, jeżeli osady ściekowe wykorzystywane są m.in. w rolnictwie czy do rekultywacji terenów i uprawy roślin. Komunalne osady ściekowe mogą być stosowane na gruntach, jeżeli są spełnione następujące warunki (Rozporządzenie, 2019):

- 1) zawartość metali ciężkich w tych osadach nie przekracza ilości określonych w załączniku nr 1 do rozporządzenia,
- 2) w przypadku stosowania tych osadów w rolnictwie i do rekultywacji gruntów na cele rolne – nie wyizolowano bakterii z rodzaju *Salmonella* w reprezentatywnej próbce osadów o masie 100 g uzyskanej zgodnie z § 5 ust. 3 rozporządzenia,
- 3) łączna liczba żywych jaj pasożytów jelitowych *Ascaris sp.*, *Trichuris sp.*, *Toxocara sp.* w 1 kg suchej masy, zwanej dalej s.m., osadów przeznaczonych do badań stosowanych.

Zgodnie z raportem Światowej Organizacji Zdrowia, w procesie oczyszczania wody szczególnie wysoki priorytet ma usuwanie z wody mikroorganizmów chorobotwórczych (np. *Escherichia coli*, *Salmonella*, *Shigella*, *Campylobacter jejuni*), a ponadto bakterii oportunistycznych chorobotwórczych dla ludzi (np. *Pseudomonas aeruginosa*, *Aeromonas spp.*, *Legionella spp.*, *Mycobacterium spp.*) zdolnych do rozmnażania się w wodzie. Jednak w rutynowych badaniach mikrobiologicznych kontrolowana jest jedynie obecność bakterii wskaźnikowych, których obecność świadczy o zanieczyszczeniu wody materiałem pochodzenia kałowego, a zatem ma potencjalną możliwość występowania organizmów chorobotwórczych pochodzenia jelitowego, przenoszonych drogą wodną.

Jakość mikrobiologiczną wód w Polsce regulują zarówno rozporządzenia ministra zdrowia, jak i ministra gospodarki morskiej i żeglugi śródlądowej. Najbardziej rygorystyczne prawo odnosi się do jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi opisane w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Zgodnie z rozporządzeniem, woda jest zdatna do użycia, jeżeli:

- jest wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów w liczbie stanowiącej potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego,
- stężenia wszelkich substancji są poniżej wartości stanowiących potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego,
- nie wykazuje agresywnych właściwości korozyjnych,
- spełnia wymagania mikrobiologiczne określone w części A załącznika nr 1 do rozporządzenia (tab. 4.1.2) oraz chemiczne określone w części B załącznika nr 1 do rozporządzenia.

Do parametrów mikrobiologicznych objętych monitoringiem wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi należą: *Escherichia coli* (*E. coli*), bakterie grupy coli oraz ogólna liczba mikroorganizmów w temperaturze 22°C. Przedsiębiorstwa wodociągowo-kanalizacyjne zobowiązane są, aby woda spełniała określone wymagania, w tym mikrobiologiczne określone w części C załącznika nr 1 do rozporządzenia (tab. 4.1.3), tj. bakterie grupy coli, ogólna liczba mikroorganizmów w temperaturze 22°C oraz *Clostridium perfringens* (łącznie ze sporami). Występowanie *Clostridium perfringens* należy badać w wodzie z ujęć powierzchniowych i mieszanych. Wprowadzono również obowiązek badania w „cieplej” wodzie parametru

Legionella spp. (część A załącznika nr 5) w budynkach zamieszkania zbiorowego oraz zamkniętych zakładach opieki zdrowotnej (tab. 4.1.4).

Tabela 4.1.2. Wymagania mikrobiologiczne (Rozporządzenie, 2017)

Parametr/wymagania	Wartość parametryczna	
	liczba mikroorganizmów (jtk lub NPL)	objętość próbki (cm ³)
Wymagania mikrobiologiczne		
<i>Escherichia coli</i>	0	100
Enterokoki	0	100
Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda wprowadzana do jednostkowych opakowań¹		
<i>Escherichia coli</i>	0	250
Enterokoki	0	250
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0	250
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 36±2°C	20	1
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 22±2°C	100	1
Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda w cysternach, zbiornikach magazynujących wodę w środkach transportu lądowego lub wodnego		
<i>Escherichia coli</i>	0	100
Enterokoki	0	100
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	0	100
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 36±2°C	100	1
Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać woda w zbiornikach magazynujących wodę w środkach transportu powietrznego		
<i>Escherichia coli</i>	0	
Enterokoki	0	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	≤ 10 ^a > 10 ≤ 100 ^{a i b}	100 100
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 36±2°C	100	

¹ dotyczy wody wodociągowej rozprowadzanej w opakowaniach w sytuacjach nadzwyczajnych (powódzie, awarie sieci itp.)

^a należy badać w miejscu (punkcie czerpalnym) położonym najdalej od zbiornika magazynującego wodę w środkach transportu powietrznego po zakończonym locie

^b należy przedsięwziąć działania zaradcze

Tabela 4.1.3. Wymagania mikrobiologiczne (Rozporządzenie, 2017)

Parametr	Wartość parametryczna	
	liczba mikroorganizmów (jtk lub NPL)	objętość próbki (cm ³)
Bakterie grupy coli ¹⁾	0	100
Ogólna liczba mikroorganizmów w temp. 22°C ²⁾	Bez nieprawidłowych zmian	
<i>Clostridium perfringens</i> (łącznie ze sporami) ³⁾	0	100

¹⁾ dopuszcza się pojedyncze bakterie < 10 jtk (NPL). W przypadku wykrycia bakterii grupy coli < 10 jtk (NPL)/100 ml należy wykonać badanie parametru *E.coli* i enterokoki w związku z § 21 ust. 4 rozporządzenia

²⁾ zaleca się, aby ogólna liczba mikroorganizmów nie przekraczała: – 100 jtk /1 cm³ w wodzie wprowadzanej do sieci wodociągowej, – 200 jtk /1 cm³ w kranie konsumenta

³⁾ należy badać w wodzie pochodzącej z ujęć powierzchniowych i mieszanych, a w przypadku przekroczenia dopuszczalnych wartości należy zbadać, czy nie ma zagrożenia dla zdrowia ludzkiego wynikającego z obecności innych mikroorganizmów chorobotwórczych, np. *Cryptosporidium*

Tabela 4.1.4. Wymagania mikrobiologiczne, jakim powinna odpowiadać ciepła woda (Rozporządzenie, 2017)

Parametr	Wartość parametryczna	
	liczba mikroorganizmów (jtk)	objętość próbki (cm ³)
<i>Legionella</i> spp.	< 100 ¹⁾	100
	< 50 ²⁾	1000

¹⁾ należy badać w próbkach wody ciepłej pobranych w przedsiębiorstwach podmiotu wykonującego działalność leczniczą w rodzaju stacjonarne i całodobowe świadczenia zdrowotne i w budynkach zamieszkania zbiorowego oraz w budynkach użyteczności publicznej, w których w trakcie ich użytkowania wytwarzany jest aerozol wodno-powietrzny

²⁾ wartość parametru dotyczy przedsiębiorstw podmiotu wykonującego działalność leczniczą w rodzaju stacjonarne i całodobowe świadczenia zdrowotne, w których przebywają pacjenci o obniżonej odporności, w tym objęci leczeniem immunosupresyjnym

W wodach powierzchniowych występuje szereg drobnoustrojów: wirusów, bakterii, grzybów, glonów, pierwotniaków oraz produktów ich przemian materii. Duża część mikroorganizmów żyjących w wodzie to organizmy patogeniczne. US EPA zidentyfikowała ponad 500 patogenów, które mogą stanowić potencjalny problem chorobotwórczy dla ludzi w wodzie do picia (Kacprzak, 2019). Jakość wód powierzchniowych reguluje Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 roku w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi. W rozporządzeniu ustalano trzy kategorie jakości wód:

- 1) kategoria A1 – wody wymagające prostego uzdatniania fizycznego, w szczególności filtracji oraz dezynfekcji;
- 2) kategoria A2 – wody wymagające typowego uzdatniania fizycznego i chemicznego, w szczególności utleniania wstępnego, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji oraz dezynfekcji przez chlorowanie końcowe;
- 3) kategoria A3 – wody wymagające wysokosprawnego uzdatniania fizycznego i chemicznego lub metod biologicznych, w szczególności utleniania, koagulacji, flokulacji, dekantacji, filtracji, adsorpcji na węglu aktywnym oraz dezynfekcji przez ozonowanie lub chlorowanie końcowe.

Wymagania, jakim powinny odpowiadać kategorie jakości wód A1-A3, w tym wymagania mikrobiologiczne, określa załącznik nr 1 do rozporządzenia (tab. 4.1.5). Obowiązkiem badań w wodach powierzchniowych są objęte bakterie z grupy coli, *Escherichia coli* oraz enterokoki.

Tabela 4.1.5. Wymagania, jakim powinny odpowiadać kategorie jakości wód A1-A3 (Rozporządzenie, 2019)

Wskaźniki jakości wody	Jednostki miary	Wartości graniczne wskaźników jakości wody		
		A1	A2	A3
		dopuszczalne	dopuszczalne	dopuszczalne
Bakterie grupy coli	liczba jednostek tworzących kolonie (jtk) lub najbardziej prawdopodobna liczba (NPL) w 100 cm ³ wody	50	5000	50 000
<i>Escherichia coli</i>	jw.	20	2000	20 000
Enterokoki	jw.	20	1000	10 000

W związku z rozprzestrzenianiem się mikroorganizmów przenoszonych drogą wodną nowym istotnym problemem jest nasilające się zjawisko lekooporności. Jako niebezpieczne mikrozanieczyszczenia dostające się do środowiska można zakwalifikować geny antybiotykooporności (*antibiotic resistance genes* – ARGs) oraz bakterie lekooporne (*antibiotic resistant bacteria* – ARB). Szacuje się, że rocznie w wyniku odprowadzania ścieków z oczyszczalni ścieków, obornika z ferm hodowlanych, a także wyrzucania niewykorzystanych i przeterminowanych leków do środowiska wprowadza się kilka tysięcy ton antybiotyków, co wywołuje negatywne skutki, takie jak wzrost i rozprzestrzenianie się lekoodporności drobnoustrojów. Ze względu na swoją dynamikę i zasięg geograficzny problem lekooporności drobnoustrojów stał się przedmiotem zainteresowań wielu międzynarodowych instytucji: Komisji Europejskiej, Światowej Organizacja Zdrowia, Parlamentu Europejskiego,

Centres for Diseases Control and Prevention (CDC) czy *Food and Drug Administration (FDA)* (Olańczuk-Neyman i in., 2012). Instytucje międzynarodowe coraz więcej uwagi poświęcają zrozumieniu trendów związanych z występowaniem lekooporności nabytej wśród bakterii odludzkich bytujących w środowiskach przyrodniczych. Obecne w wodzie bakterie nabywają bowiem odporności na poszczególne typy związków wchodzących w skład leków, co prowadzi do rozwoju populacji mikroorganizmów całkowicie niewrażliwych na określone substancje.

Cecha lekooporności jest przekazywana z komórek opornych w obrębie nie tylko tego samego gatunku, ale także na drodze tzw. transferu horyzontalnego genów pomiędzy populacjami bakteryjnymi ze środowisk przyrodniczych a wnoszonymi do środowiska populacjami wchodzącymi w skład saprofitycznej i patogennej mikroflory człowieka. W procesie tym bakterie komensalne uważane są za potencjalne wektory transferu genów oporności (Łebkowska, 2009; Olańczuk-Neyman i in., 2012).

Drobnoustroje lekooporne występują w ściekach oczyszczonych biologicznie, w wodach powierzchniowych i w wodzie przeznaczonej do spożycia. Głównymi źródłami ich pochodzenia są ścieki bytowo-gospodarcze, szpitalne, ścieki z hodowli zwierząt, z obiektów weterynaryjnych i zakładów farmaceutycznych (Baquero i in., 2008). Bakterie odporne na antybiotyki dostają się bezpośrednio do zbiorników wodnych, takich jak jeziora lub rzeki, które są odbiornikami ścieków oczyszczonych lub wraz z bioaerozolami do otaczającego powietrza na terenie oczyszczalni ścieków i w ich sąsiedztwie. Drugi pośredni sposób to ich migracja ze ściekami wykorzystywanymi do nawadniania pól oraz osadami ściekowymi wykorzystywanymi do rolniczego nawożenia pól do gleby, a tym samym do wód gruntowych, jak również do roślin uprawianych na tych terenach.

Lkooporność drobnoustrojów przejawia się m.in. w:

- wytwarzaniu enzymów unieczyniających antybiotyków czy modyfikujących jego budowę,
- modyfikacji miejsc docelowych leku,
- zmianach w budowie błony zewnętrznej hamujących transport antybiotyku do komórki,
- wytwarzaniu substancji wiążących leki,
- aktywnym usuwaniu chemioterapeutyku z komórki (Łebkowska, 2009).

Występowanie farmaceutyków w wodzie zwiększa możliwość wzrostu lekooporności wśród mikroorganizmów w wyniku selekcji bakterii podczas kontaktu z tymi związkami, na przykład w biofilmie przewodów wodociągowych. W ramach rozpoznania występowania mikroorganizmów lekoopornych w wodach w Polsce przeprowadzono między innymi badania związane z opornymi na sole rtęci i antybiotyki bakteriami jelitowymi występującymi w ściekach oczyszczalni w Białymstoku i w wodzie rzecznej (rzeka Biała). Badania wykazały, że ponad 50% pałeczek Gram-ujemnych opornych na jony rtęci posiada oporność na antybiotyki.

Dane literaturowe potwierdzają również występowanie mikroorganizmów opornych na wiele antybiotyków w wodach podziemnych, wykorzystywanych jako źródło wody przeznaczonej do spożycia. W nieoczyszczanych wodach podziemnych wykazano obecność ponad 250 szczepów bakterii i przebadano je na oporność

wobec 16 antybiotyków. W przypadku bakterii grupy coli 87% wykazało oporność na jeden antybiotyk, szczególnie na nowobiocynę, cefalotynę i ampicylinę, a 60% na większość badanych leków. Natomiast gatunek *Enterobacter cloacae* wykazał się brakiem wrażliwości na antybiotyki, a gatunek *Citrobacter freundii* w 64%. Bakterie nienależące do grupy coli, jak *Acinetobacter calcoaceticus*, *Aeromonas hydrophila* oraz *Serratia marcescens*, w ponad 95% wykazały oporność na badane antybiotyki (Łebkowska, 2009).

Obecność drobnoustrojów lekoopornych wykazano również w wodach butelkowanych. Badania przeprowadzone w zakładach butelkowania wody mineralnej obejmowały analizę wody ze źródeł, punktów napełniania butelek i w produktach (wodach) końcowych. W badanych próbkach wyizolowano 120 szczepów bakterii, w tym 55,8% z rodzaju *Pseudomonas*, 14,17% z *Acinetobacter*, 10,83% z *Flavobacterium* i 10% z *Achromobacter*. Z pozostałych badanych drobnoustrojów wykryto *Burkholderia*, *Agrobacterium*, *Moraxella* i *Aeromonas*. Wśród przebadanych szczepów ponad 80% charakteryzowało się opornością na jeden lub więcej antybiotyków, a przede wszystkim na chloramfenikol, ampicylinę, kolistinę i sulfametizol. Brak wrażliwości na wiele antybiotyków wykazano u 55% szczepów, głównie z rodzaju *Pseudomonas* (Messi i in., 2005).

Niepokojącym zjawiskiem jest także występowanie drobnoustrojów patogennych i lekoopornych w wodach przeznaczonych do rekreacji. Obecność bakterii lekoopornych wykazano w próbkach wody, a także w piasku plaż pobranych z dwóch kąpielisk w Brazylii, w których zidentyfikowano liczne szczepy *Enterococcus faecalis* i *Enterococcus faecium*. Wśród wykrytych szczepów ponad 60% charakteryzowało się opornością na streptomycynę, erytromycynę i tetracyklinę (de Oliveira i Pinhata, 2008). Wody z kąpielisk morskich i ze ścieków charakteryzowały się obecnością 47 szczepów streptokoków fekalnych wykazujących antybiotykooporność. Badania wykazały, że przez wodę mogą być przenoszone szczepy enterokoków o wysokiej oporności na aminoglikozydy, w tym na kanamycynę, gentamycynę i streptomycynę (Junco i in., 2007; Łebkowska, 2009).

Antybiotykooporne szczepy bakterii wykazują zwiększoną oporność na środki dezynfekcyjne, w tym na związki chloru. Negatywny wpływ środków dezynfekujących na te same struktury i funkcje komórek mikroorganizmów, na które działają antybiotyki, wywołuje zbliżoną oporność u drobnoustrojów. Środki dezynfekcyjne niszczą lub uszkodzają osłony zewnętrzne komórek, zwiększają przepuszczalność błony cytoplazmatycznej, co prowadzi do zakłócenia równowagi transmembranowego gradientu jonowego i do lizy komórek. Uważa się również, że wysokoefektywne metody eliminacji drobnoustrojów z wody z zastosowaniem filtracji membranowej mogą być także nieskuteczne w usuwaniu mikroorganizmów lekoopornych. Wykazano, że szczepy antybiotykooporne charakteryzuje deformacja ściany komórkowej, w wyniku czego mikroorganizmy przechodzą przez pory mniejsze niż wymiar komórek (Łebkowska, 2009).

Ścieki zawierające antybiotyki i ich metabolity nawet w stężeniach subterapeutycznych mogą być czynnikiem presji selekcyjnej, prowadząc do eliminacji wrażliwych szczepów bakteryjnych i selekcji opornych, które rozprzestrzeniają się w powstałej niszy ekologicznej. W przypadku oporności na antybiotyki może mieć

ona charakter niewrażliwości naturalnej (wrodzonej) oraz nabytej. Wrażliwość nabyta powstaje w wyniku mutacji lub uzyskania od innych bakterii genu lub zespołu genów warunkujących oporność. Przykładem oporności nabytej jest selekcjonowanie w osadzie czynnym bakterii niewrażliwych na tetracyklinę w wyniku wprowadzania do ścieków tego antybiotyku (Kim i in., 2007). Jednocześnie stwierdzono, że tetracyklina nie ulega biodegradacji w procesie oczyszczania ścieków.

Według danych literaturowych, spośród 310 przebadanych szczepów bakterii *Enterobacteriaceae* wyizolowanych ze ścieków szpitalnych 95,2, 81,6 i 61,9% wykazało oporność odpowiednio na cefotaksym (CTX), ceftazydim (CAZ) i cefpodoksym (CPD). Badania prowadzone w 8 oczyszczalniach ścieków zlokalizowanych na terenie Warmii i Mazur wykazały zarówno w ściekach, jak i w powietrzu pobieranym na terenie i w sąsiedztwie badanych oczyszczalni obecność patogennych oraz potencjalnie chorobotwórczych mikroorganizmów z rodzajów: *Enterobacter*, *Escherichia*, *Klebsiella*, *Salmonella*, *Citrobacter*, *Staphylococcus*, *Pseudomonas*, a także różnych patogennych i potencjalnie patogennych gatunków drożdży i pleśni (Korzeniewska, 2011; Korzeniewska i in., 2008; Korzeniewska i in., 2009).

Wyniki badań potwierdzają, że oczyszczalnie ścieków zaprojektowane są w sposób ukierunkowany głównie na obniżenie poziomu stężeń związków azotu i fosforu, które mogą powodować wyczerpanie tlenu i eutrofizację wód odbierających ścieki, nie eliminują skutecznie wielu grup mikrozanieczyszczeń, takich jak np. antybiotyki oraz ARB i ARGs. Dlatego zanieczyszczenia te są w sposób ciągły uwalniane do środowiska głównie z odpływami z oczyszczalni ścieków (Osińska i in., 2017; 2020). Bakterie uwalniane w ściekach oczyszczonych odprowadzanych z oczyszczalni mogą mieć zdolność do aktywnego rozprzestrzeniania genów oporności wśród miejscowych mikroorganizmów. Ponadto wykazano, że obfitość ARB i ARGs w oczyszczalniach komunalnych z użyciem osadu czynnego jest bezpośrednio lub pośrednio powiązana z zastosowaną modyfikacją systemu oczyszczania ścieków. Szczególnie w ściekach oczyszczonych z oczyszczalni ścieków z systemem A2/O i z sekwencyjnymi reaktorami okresowymi (SBR) zaobserwowano w całkowitej liczbie mikroorganizmów znaczący, w stosunku do ścieków nieoczyszczonych, wzrost odsetka zarówno ogólnej liczby drobnoustrojów, jak i *E. coli* opornych na antybiotyki nowej generacji (cefotaksym i doksycyklina) (Korzeniewska i Harnisz, 2018; Niestępski i in., 2019; Osińska i in., 2019).

W procesach oczyszczania ścieków wykorzystujących metodę osadu czynnego odbywa się pozytywna selekcja bakterii lekoopornych. Badania Olańczuk-Neyman i in. (2012) wykazały selekcję izolatów *E. coli* opornych na penicyliny, fluorochinolony, tetracykliny i trimetoprim-sulfametoksazol oraz selekcję enterokoków opornych na fluorochinolony, nitrofurantoinę, erytromycynę i tetracyklinę (Łuczkiwicz i in., 2010a; 2010b). Zaobserwowana forma wymiany informacji genetycznej pełni u bakterii funkcję namiastki procesu płciowego i ma ogromne znaczenie w rozprzestrzenianiu się cech oporności bakterii na antybiotyki i chemioterapeutyki oraz do utrwalenia tych cech w obrębie różnych gatunków bakterii (Henriques i in., 2006). W procesach oczyszczania ścieków, zwłaszcza gdy wykorzystywana jest metoda osadu czynnego, zagęszczenie komórek bakteryjnych, ich czas zatrzymania w systemie, obecność związków przeciwbakteryjnych oraz metali ciężkich zwiększa

potencjalną możliwość propagacji cech lekooporności. Dlatego na szczególne zainteresowanie zasługują ekosystemy wodne, które są bezpośrednimi odbiornikami ścieków oczyszczonych i jednocześnie wykorzystywane są do celów rekreacyjnych. Wykazano, że okresowo w odpływach z oczyszczalni cechy oporności wśród bakterii wskaźnikowych na związki przeciwbakteryjne może wykazywać nawet 90% izolatów (Olańczuk-Neyman i in., 2012).

W związku z występowaniem i selekcją izolatów antybiotykoopornych w procesach oczyszczania ścieków oraz potencjalnym przenoszeniem cech oporności do środowiska wodnego odbiorników założono, że podstawowym sposobem eliminacji tego zagrożenia powinna być dezynfekcja ścieków odprowadzanych do środowiska. O wyborze metody dezynfekcji powinien w pierwszym rzędzie decydować kierunek wykorzystania ścieków lub charakter odbiornika. W związku z tym w celu zapobiegania rozpowszechnianiu szczepów opornych na powszechnie stosowane związki przeciwbakteryjne należy rozważyć wprowadzenie końcowej dezynfekcji ścieków oczyszczonych. Łuczkiwicz i in. (2012) do oceny rozpowszechniania cech lekooporności wśród bakterii wskaźnikowych, tj. *Escherichia coli* i *Enterococcus* spp., zaproponowali zastosowanie trzech metod dezynfekcji: ozonowania, naświetlania promieniami UV oraz mikro-/ultrafiltracji. Autorzy wykazali, że jedynie podczas procesu ozonowania odpływów bakterie wrażliwe i lekooporne były usuwane z taką samą efektywnością. Działanie promieniami UV prowadziło natomiast do statystycznie istotnej selekcji szczepów opornych na fluorochinolony i tetracykliny. Z kolei mikro-/ultrafiltracja odpływów wpłynęła na selekcję opornych Gram-ujemnych bakterii *E. coli*.

Stały kontakt bakterii z antybiotykami sprzyja wytwarzaniu przez nie antybiotykooporności, czego efektem jest trudność w leczeniu wielu chorób oraz konieczność stosowania większych dawek antybiotyków i poszukiwania nowych substancji leczniczych. Ze względu na antybiotykooporność rocznie umiera na świecie 700 000 ludzi, a liczba ta stale rośnie. Antybiotykooporność stała się więc przedmiotem globalnych działań, mających na celu redukcję tego zjawiska. Dlatego też promuje się działania mające na celu skuteczne zapobieganie i kontrolę zakażeń oraz odpowiedzialne stosowanie antybiotyków.

4.2. Wirus SARS-CoV-2

Wirusy, które w największym stopniu przekazywane są drogą wodną, to: wirusy polio, Coxsackie, enterowirusy, adenowirusy, reowirusy, rotawirusy, WZW typu A oraz kalciwirusy. Wirusy jelitowe, odpowiedzialne za pojawienie się patogenów chorobotwórczych przenoszonych drogą wodną, ze względu na swoją strukturę komórkową są odporniejsze na procesy uzdatniania wody niż bakterie. Są one również odporne na szeroki zakres pH (od 3 do 10). W grudniu 2019 roku w chińskim mieście Wuhan po raz pierwszy został zdiagnozowany koronawirus SARS-CoV-2 wywołujący chorobę znaną jako COVID-19. Jak podają dane literaturowe, genomy SARS-CoV-2 występowały już w listopadzie 2019 roku w ściekach w mieście Florianopolis, w stanie Santa Catarina, na południu Brazylii (Fongaro i in. 2021).

Pandemia koronawirusa sprawiła, że na wiele miesięcy zmieniło się funkcjonowanie całego świata. Ograniczenie przemieszczania się, wyhamowanie przemysłu i spadek konsumpcji nie pozostały bez wpływu na środowisko naturalne. Jednocześnie na całym świecie rozpoczęły się szeroko zakrojone badania m.in. występowania wirusa SARS-CoV-2 w wodach i ściekach. W związku z powyższym Autorka podjęła próbę podsumowania dotychczasowej wiedzy w tym zakresie.

Badanie ścieków pod kątem obecności patogenów jest znaną i sprawdzoną metodą stosowaną m.in. przez WHO. Nadzór środowiskowy polegający na testowaniu ścieków pod kątem obecności patogenów ma długą historię stosowania, w szczególności w zdrowiu publicznym wirusa polio, a ostatnio oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe (AMR). W literaturze jest wiele przykładów wykorzystania ścieków do badania występowania i rozmieszczenia stanów lub zdarzeń związanych ze zdrowiem w określonych populacjach oraz oddziaływania czynników wpływających na stan zdrowia, a także zastosowanie tej wiedzy do kontrolowania problemów zdrowotnych. Naukowcy zaproponowali zastosowanie epidemiologii ścieków (WBE) nazywanej również nadzorem środowiskowym do oceny sytuacji pandemii, obejmującej przypadki przedobjawowe i bezobjawowe na gęsto zaludnionym obszarze w oparciu o ograniczone testy kliniczne (Kumar i in., 2021; Lahrlich i in., 2021; Pillay i in., 2021). WBE to stosunkowo nowe narzędzie, które można wykorzystać do profilowania narażenia ludzi na zanieczyszczenia chemiczne lub czynniki biologiczne na poziomie danej populacji. W tym kontekście naukowcy porównują badania WBE do przygotowywania prognozy pogody, ponieważ do pewnego stopnia można przewidzieć, jaki będzie przebieg epidemii.

Od 2020 roku naukowcy wiedzą, że badając ścieki za pomocą testów PCR, można ocenić, czy wskaźniki infekcji COVID-19 wzrastają lub maleją na danym obszarze. Chińscy naukowcy wykazali, że wirus SARS-CoV-2 może przedostawać się do jelita osoby chorej i być wydalony z kałem lub moczem. Według Kitajima i in. (2020), zarówno SARS-CoV-2, jak i kwas nukleinowy wirusa są wydalane ze śliną, płwociną, moczem i kałem, które ostatecznie trafiają do ścieków. W kontekście trwającej pandemii COVID-19 nadzór środowiskowy jest wykorzystywany do wykrywania wirusa SARS-CoV-2 wydalanego przez człowieka do ścieków (WHO, 2020). Szacunki oparte na danych uzyskanych z Europy i Ameryki Północnej sugerują, że każda osoba zakażona wirusem SARS-CoV-2 wydalą dziennie do ścieków miliony genomów wirusa, co odpowiada od 0,15 do 141,5 mln genomów wirusa na każdy litr wytworzonych ścieków.

Według danych WHO z sierpnia 2020 roku, niezakaźne fragmenty RNA wirusa SARS-CoV-2 w nieoczyszczonych ściekach i/lub osadach ściekowych odnotowano w wielu miejscach świata, takich jak: Mediolan, Murcia, Brisbane, New Haven, Connecticut i wschodnie Massachusetts, Paryż oraz Pakistan (badania prowadzone przez ośrodki nadzorujące wirus polio). Należy podkreślić, że w ściekach nieoczyszczonych lub oczyszczonych nie zidentyfikowano zakaźnych fragmentów RNA wirusa SARS-CoV-2.

Naukowcy z Holandii, Francji i USA wykazali korelację między zawartością RNA wirusa SARS-CoV-2 w ściekach a przypadkami klinicznymi zachorowań na COVID-19. Badania sugerują, że w ściekach RNA wirusa pojawia się z 4- do

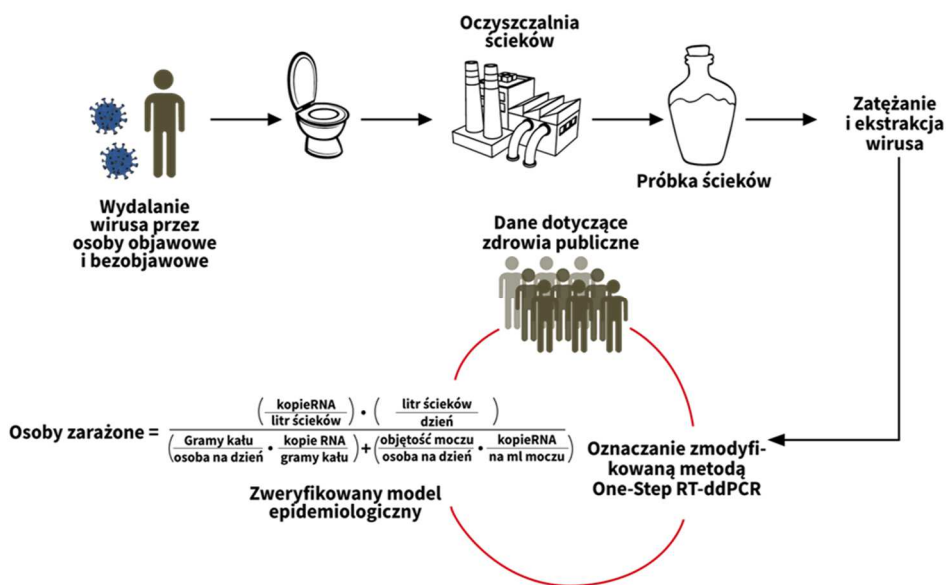
7-dniowym wyprzedzeniem przed potwierdzonymi danymi dotyczącymi przypadków COVID-19 na danym obszarze. Obecność RNA wirusa w ściekach już kilka dni przed tym, jak następuje wzrost nowych potwierdzonych przypadków zakażeń COVID-19 wynika z faktu, że człowiek zaczyna wydalać wirusa dość szybko po zarażeniu, zanim jeszcze zacznie wykazywać objawy. W związku z tym wirus SARS-CoV-2 pojawia się w odchodach ludzkich wcześniej od objawów typowych dla zachorowania na COVID-19. Jednocześnie zaobserwowano, że stężenie RNA wirusa zmniejsza się znacznie, gdy spada liczba przypadków zachorowań w danej społeczności (WHO, 2020).

Niektóre kraje planują lub już wdrożyły rutynowy monitoring wirusa SARS-CoV-2 w ściekach zgodnie z tymczasowymi wytycznymi WHO „Public Health Surveillance for COVID-19” (WHO, 2020). Istnieje bowiem możliwość wykorzystania nadzoru środowiskowego do wczesnego ostrzegania przed wirusem. WHO opublikowało strategię dla COVID-19 zalecającą wykorzystanie nadzoru środowiskowego, zwłaszcza o ogniskach w krajach, które już ograniczyły transmisję i poprawiają zdrowie publiczne lub w przypadku sezonowości. Przy takiej strategii należy przeprowadzić ocenę kosztów i korzyści wynikających z poprawy sytuacji w ramach wczesnego ostrzegania. Zalecane przez WHO podejście wymaga częstego pobierania próbek w celu dostarczenia użytecznych danych. Ponadto wymagana jest duża objętość próbek ze względu na niską czułość metody. Nadzór środowiskowy musi być ściśle powiązany z planem natychmiastowych działań w przypadku pozytywnego sygnału lub znacznego wzrostu liczby zachorowań. Jednak WBE pod kątem wirusa SARS-CoV-2 wymaga dalszych badań, ponieważ nadal pozostaje wiele pytań, np. jaki poziom wzrostu stężenia RNA wirusa jest istotny dla podjęcia działań. W związku z tym wiele ośrodków naukowych na całym świecie rozpoczęło lub kontynuuje badania w tym zakresie. Holandia planuje włączyć codzienny monitoring ścieków do krajowego monitoringu COVID-19.

Podobne podejście do korzystania ze środowiskowej kontroli COVID-19 w ramach rutynowego nadzoru jest stosowane w Niemczech i zostało zainicjowane w Australii oraz Nowej Zelandii (WHO, 2020).

W aktualnej literaturze światowej dostępnych jest wiele rezultatów badań potwierdzających, że metoda WBE sprawdza się w badaniu ścieków pod kątem obecności RNA wirusa SARS-CoV-2 i pomaga precyzyjnie określić, jak rozwija się epidemia na danym obszarze (Baldovin i in., 2021; Kumar i in., 2021; Lahrach i in., 2021; Pillay i in., 2021; Street i in., 2020). WBE może służyć jako źródło danych do śledzenia „hotspotów” COVID-19 i dynamiki choroby rozwijającej się w społeczności zamieszkałej w pobliżu zlewni oczyszczalni ścieków (Lodder i de Roda Husman, 2020). Badanie próbek ścieków pod kątem obecności fragmentów RNA wirusa SARS-CoV-2 prowadzone w oczyszczalniach ścieków pozwala ustalić, ile zakażonych osób znajduje się w danej okolicy. Znając ogniska wirusa, można lepiej chronić wrażliwe populacje. Opierając się na zasadzie WBE, opisanej przez Choi i in. (2018), liczbę kopii RNA wirusa w ściekach nieoczyszczonych można określić ilościowo, wykorzystując dane natężenia przepływu i całkowitej populacji w okolicach zlewni oczyszczalni ścieków. Chociaż WBE nie może zastąpić testów klinicznych, może służyć jako system wczesnego ostrzegania wskazujący na obecność

zakażonych osób w określonej społeczności (tj. dzielnicy, mieście lub miastach) lub w obrębie określonej granicy zlewni oczyszczalni (Hart i Halden, 2020). Kilka badań wykazało przydatność modeli WBE do identyfikacji hotspotów zakażenia wirusem SARS-CoV-2 i oszacowania liczby zakażonych osób (Gonzalez i in., 2020; Hart i Halden, 2020). Przy zastosowaniu odpowiednich modeli WBE można wykorzystać do wczesnego oszacowania narażenia na wirusa SARS-CoV-2 lub częstości występowania infekcji (Hill i in., 2020). Dokładność tego obliczenia zależy od kilku czynników, w tym populacji, współczynników wydalania, stabilności wskaźników, pobierania i przygotowania próbek (Hill i in., 2020; Mao i in., 2020). Według Harta i Haldena (2020), wykorzystując WBE, krytycznymi zmiennymi potrzebnymi do określenia „hotspotów” infekcji są: temperatura i średni czas migracji wirusa do kanalizacji. Aby otrzymać wiarygodny wynik, należy wziąć pod uwagę również wskaźniki degradacji biomarkerów, dane demograficzne społeczności i zużycie wody na osobę. Pillay i in. (2021) opisali wykorzystanie metody WBE do monitorowania dynamiki zakażeń COVID-19 w prowincji KwaZulu-Natal w RPA. Schemat modelu WBE wykorzystanego przez Autorów przedstawiono na rysunku 4.2.1.



Rys. 4.2.1. Schemat modelu WBE do oceny sytuacji pandemii SARS-CoV-2 (Pillay i in., 2021)

Autorzy wybrali cztery oczyszczalnie ścieków i prowadzili badania przez 14 tygodni. Obecność wirusa SARS-CoV-2 w ściekach dopływających określono za pomocą testu PCR, a liczbę zakażonych osób oszacowano, wykorzystując dostępne dane. Średnio liczba kopii wirusa w ściekach z czterech oczyszczalni mieściła się w zakresie odpowiednio: od 0 do $2,73 \cdot 10^5$ kopii/100 cm³, $0-1,52 \cdot 10^5$ kopii/100 cm³, $3 \cdot 10^4-7,32 \cdot 10^4$ kopii/100 cm³ i $1,55 \cdot 10^4-4,12 \cdot 10^4$ kopii/100 cm³. Szczyt

pandemii odpowiadał zgłoszonym infekcjom COVID-19 w okręgach, w których znajdowały się badane oczyszczalnie. Zauważono, że złagodzenie przez władze ograniczeń lockdownu odpowiadało wzrostowi wirusa w ściekach nieoczyszczonych. Oszacowanie liczby zakażeń na podstawie występowania wirusa SARS-CoV-2 w ściekach wykazało, że liczba zakażonych osób może być większa w porównaniu z liczbą przypadków zgłoszonych na podstawie testów klinicznych.

Skuteczny model epidemiologiczny SARS-CoV-2 w ściekach opracowali również Cao i Francis (2021). Badania prowadzono od kwietnia 2020 do lutego 2021 roku. Autorzy analizowali zależność między stężeniami SARS-CoV-2 w ściekach a przypadkami zachorowań na COVID-19. Badano cotygodniowe zmiany stężeń SARS-CoV-2 w ściekach i porównywano z liczbą zachorowań. Dokładność prognozy metodą średniego bezwzględnego błędu procentowego (MAPE) z wyprzedzeniem 1-, 2- i 3-tygodniowym wynosiła zaledwie 11,85; 8,97 i 21,57%. Prognozowanie epidemiologiczne w oparciu o zastosowany model dla krótkich przedziałów czasowych, niestety, nie było zadowalające.

Weidhaas i in. (2021) przeprowadzili badania epidemiologiczne ścieków pobranych z dziesięciu oczyszczalni ścieków, obsługujących 39% stanu Utah (USA). Obecność RNA wirusa SARS-CoV-2 wykazano w 61% badanych próbek ścieków. Zaobserwowano, że wybuch pandemii COVID-19 dla dwóch regionów był dodatnio skorelowany ze wzrostem ilości RNA SARS-CoV-2 w ściekach, podczas gdy spadek przypadków COVID-19 poprzedzał spadek RNA w ściekach. Autorzy potwierdzają, że otrzymane wyniki dostarczają dowodów na przydatność epidemiologii ścieków w celu reagowania na COVID-19 w zakresie zdrowia publicznego.

Wyniki badań metodą WBE COVID-19 przedstawili również Tiwari i in. (2021). W celu wdrożenia metody WBE opracowali oni ramy koncepcyjne nazwane jako „Nadzór ścieków w celu wczesnego przewidywania epidemii” (SWEEP). SWEEP jest nowym podejściem w celu uzyskania wiarygodnych wyników rozwiązania praktycznych problemów w klasycznej metodzie WBE. Autorzy uważają, że SWEEP będzie można włączyć do rutynowego zarządzania wodami. Z kolei Kumar i in. (2021) badali RNA SARS-CoV-2 w próbkach ścieków dopływających, pobranych z czterech oczyszczalni ścieków w Gandhinagar (Indie) w okresie od sierpnia do września 2020 roku. Z 43 przebadanych próbek w 40 uzyskano wyniki pozytywne, tj. mające co najmniej dwa geny SARS-CoV-2. Stężenie genomu wirusa było wyższe w próbkach badanych we wrześniu (około 924,5 kopii/dm³) niż w sierpniu (około 897,5 kopii/dm³), co odpowiadało około 2,2-krotnemu wzrostowi liczby potwierdzonych przypadków zachorowań na COVID-19 przypadających na okres prowadzonych badań. Badania pozwoliły na prognozowanie z wyprzedzeniem 1-2 tygodni procentowej zmiany poziomu stężenia genomu w danym dniu, w stosunku do oficjalnie potwierdzonych przypadków zachorowań w danej skali czasowej. Wyniki Autorów potwierdzają potencjał metody WBE w przewidywaniu fluktuacji przypadków COVID-19 w celu zapewnienia wczesnego ostrzeżenia.

Li i in. (2021) podczas szybko rozwijającej się epidemii COVID-19, a następnie czterotygodniowego lockdownu w Honolulu badali dzienną dynamikę zmian RNA wirusa SARS-CoV-2 w ściekach pobranych z dwóch oczyszczalni. Stężenie RNA

wirusa w ściekach mierzone trzema testami ilościowymi (N1, N2 i E) wykazywało istotne fluktuacje międzydniowe kopii genów w ściekach zarówno we frakcjach ciekłych, jak i stałych, przy czym frakcja stała zawierała większość (82,5-92,5%) masy RNA SARS-CoV-2. W okresie lockdownu zaobserwowano ogólną tendencję spadkową wirusa w badanych ściekach.

Dane literaturowe potwierdzają więc, że, znając ogniska wirusa, można lepiej chronić wrażliwe populacje, łagodząc ograniczenia w regionach wolnych od wirusów i minimalizując zakłócenia gospodarcze i społeczne. Badanie ścieków pozwala bezpośrednio śledzić przebieg epidemii oraz pomaga ustalić, ilu zakażonych, w tym również bezobjawowych nosicieli, znajduje się na danym obszarze. Z kolei wzrost stężenia wirusa w ściekach poprzedza wystąpienie objawów klinicznych, dając opiece medycznej nieco czasu na przygotowania. Dzięki tym danym można lepiej panować nad rozprzestrzenianiem się choroby.

Oprócz przenoszenia wirusa drogą kropelkową, rosną obawy dotyczące potencjalnego rozprzestrzeniania się SARS-CoV-2 do wód powierzchniowych (Ahmed i in., 2020; Cuevas-Ferrando i in., 2020), będących potencjalnym źródłem wody do spożycia. Ta ewentualna droga narażenia na SARS-CoV-2 nie jest dostatecznie zbadana (Bandala i in., 2021). Niektóre wirusy (np. wirusy ryb i skorupiaków, wirus zakaźnej martwicy układu krwiotwórczego) (Oidtmann i in., 2018) są dobrze znane z tego, że pozostają żywotne i zakaźne w naturalnych środowiskach słodkowodnych, w tym w jeziorach i strumieniach oraz w ściekach i wodach zanieczyszczonych ściekami. Dlatego, podobnie jak w przypadku innych szkodliwych wirusów i patogenów, biorąc pod uwagę drogę ścieków od oczyszczalni do wód powierzchniowych, możliwe jest narażenie środowiska wodnego na wirus SARS-CoV-2. Jednak według Lahrich i in. (2021), dobrze zaprojektowana i działająca oczyszczalnia ścieków nie stwarza zagrożenia ze względu na obecność w ściekach SARS-CoV-2. Oczyszczalnie niespełniające tych kryteriów powinny rozważyć dodanie trzeciego stopnia oczyszczania w celu zmniejszenia ryzyka obecności patogenów wirusowych, takich jak SARS-CoV-2. Znane są fizyczne metody dezaktywacji wirusów w ściekach i wodzie (jonizacja promieniowaniem gamma, niejonizujące promieniowanie ultrafioletowe, utlenianie fotodynamiczne oraz promieniowanie termiczne) oraz metody chemiczne z wykorzystaniem chloru, dwutlenku chloru, ozonu, jodu, bromu lub chlorku bromu. Zdaniem Autorów, dezynfekcja ścieków z przestrzeganiem standardowego dawkowania dezyfektanta może skutecznie dezaktywować wirus SARS-CoV-2. W związku z tym bezpieczeństwo ścieków oraz wody przeznaczonej do spożycia zależą od właściwego doboru dawki środka dezynfekującego, a także jego czasu kontaktu z danym medium. Bardziej szczegółową analizę skuteczności stosowanych metod dezynfekcji w dezaktywacji wirusa SARS-CoV-2 opisali Wang i in. (2020). Przedstawili oni ocenę efektywności stosowanych technologii dezynfekcji ścieków i odpadów szpitalnych pochodzących z nowo wybudowanego szpitala w Wuhan, w którym leczy się łagodne przypadki zakażenia COVID-19. Autorzy podkreślają, że wybór określonej technologii dezynfekcji powinien uwzględniać analizę zarówno aspektów ekonomicznych, jak i innych parametrów, takich jak: ilość doprowadzanych ścieków, warunki bezpieczeństwa, odległość

między oczyszczalnią a źródłem ścieków, a także liczbę mieszkańców. Wykazano, że metoda dezynfekcji stosowana od dawna w Chinach do dezynfekcji ścieków szpitalnych jest skuteczna również w dezaktywacji wirusa SARS-CoV-2. Do dezynfekcji stosuje się tam ciekły chlor, dwutlenek chloru i podchloryn sodu. Zalecana dawka chloru wynosi 50 mg/dm³. Zdaniem Autorów, do dezynfekcji ścieków w szambie czas kontaktu dezynfektanta powinien być dłuższy niż 1,5 godziny z pozostałością chloru powyżej 6,5 mg/dm³ i bakteriami kałowymi z grupy coli (kolonie coli w kale poniżej 100/dm³). Ponadto Autorzy sugerują dodatkowo naświetlanie ścieków zawierających wirusy promieniowaniem UV oraz ogrzewanie. Opisu również procedury dezynfekcji odpadów zawierających wirus SARS-CoV-2, np. stosowanie stałych lub płynnych dezynfektantów chlorowych o stężeniu chloru 20 g/dm³ przy czasie dezynfekcji równej 2 godz. W przypadku odpadów farmaceutycznych i chemicznych Autorzy sugerują ich spalenie.

Według Katakai i in. (2021), duże perspektywy w dezaktywacji wirusów, w tym SARS-CoV-2, wykazują niektóre nowo pojawiające się środki dezynfekujące: kwas nadoctowy, kwas nadmanganowy, dichloroizocyjanuran sodu, chlorek benzalkonu. W dezaktywacji wirusa bardzo skuteczne są też nowe technologie oczyszczania ścieków i odpadów szpitalnych, takie jak: dezynfekcja radiacyjna, plazmowa, dezynfekcja metodą termicznego zgazowania lub metodą odwrotnej polimeryzacji. Są to bardzo obiecujące technologie, jednak ze względu na wysokie koszty inwestycje nie stosuje się ich na dużą skalę.

Jak potwierdzają dane literaturowe, obecność materiału genetycznego SARS-CoV-2 w ściekach może służyć do monitorowania rozprzestrzeniania się COVID-19 w społeczności. Wykorzystanie ścieków jako narzędzia do nadzoru pandemii COVID-19 nie jest rozpowszechnione, ale w ostatnim roku obserwuje się znaczny wzrost ich wykorzystania. Brak znormalizowanej procedury monitorowania SARS-CoV-2 w ściekach stawia przed naukowcami duże wyzwania. Wykrywanie SARS-CoV-2 w ściekach wymaga etapu zateżenia wirusa, aby umożliwić ekstrakcję i wykrywanie, jednak wiedza na ten temat jest ograniczona. Konieczne są również dalsze badania udoskonalania metod ilościowego wykrywania wirusów zaadsorbowanych na cząstkach stałych. Istnieje potrzeba regularnego monitorowania wpływu czynników wpływających na przeżycie wirusa oraz uzupełniania danych dotyczących skutecznych metod dezynfekcji i dezynfektantów dla koronawirusów. Ważne są również dalsze badania oceny wydajności metod dezynfekcji w rzeczywistym uzdatnianiu wody zawierającej nowo pojawiające się wirusy w celu wyboru najskuteczniejszej technologii dezynfekcji.

5. Koncepcje gospodarki wodno-ściekowej w aspekcie EP

5.1. Wyzwania i problemy EP w gospodarce obiegu zamkniętego

Nieefektywne wykorzystanie zasobów, emisja gazów cieplarnianych, zanieczyszczenie środowiska szkodliwymi związkami chemicznymi powodują postępującą degradację środowiska. Skutki zmian klimatycznych i rozwój cywilizacji, w tym wzrost liczby ludności na świecie oraz szybka urbanizacja, wpływają na ciągle powstawanie nowych zagrożeń związanych z jakością wody. Zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi oraz dla biocenozy wód stanowią między innymi: organizmy chorobotwórcze, substancje toksyczne oraz nowo pojawiające się rodzaje zanieczyszczeń związane przykładowo z farmaceutykami, środkami higieny osobistej czy mikroplastikiem (Bień i in., 2020). Aby sprostać tym problemom, Komisja Europejska wprowadza nowe strategie, które mają przekształcić Europę w neutralne klimatycznie, sprawiedliwe i dostatnie społeczeństwo o nowoczesnej, zasobooszczędnej i konkurencyjnej gospodarce. W 2015 roku KE określiła plan działania dotyczący gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ), zwanej gospodarką cyrkulacyjną. Ten ambitny plan jest kontynuowany od 2020 roku jako jeden z głównych elementów Europejskiego Zielonego Ładu (EU Green Deal). Celem EU Green Deal jest intensywna proekologiczna przebudowa gospodarki UE, która z trzeciego największego źródła emisji gazów cieplarnianych na świecie ma w ciągu trzech dekad stać się pierwszym obszarem neutralnym klimatycznie. Europejski plan działania dotyczący GOZ oraz EU Green Deal jest dostosowany do globalnych celów zrównoważonego rozwoju i promuje inicjatywy w całym cyklu życia produktów: od produkcji (projektu produktu i procesów), poprzez konsumpcję, do zagospodarowania odpadów i rynku surowców wtórnych. Dzięki tym działaniom do 2030 roku UE zakłada osiągnięcie poziomu 65% ponownego użycia i recyklingu odpadów komunalnych, 75% ponownego użycia i recyklingu odpadów opakowaniowych, 10% składowanych odpadów komunalnych oraz 0% składowania odpadów segregowanych. Realizacja GOZ wymagać będzie długofalowego zaangażowania na wszystkich szczeblach, począwszy od państw członkowskich przez regiony i miasta, a skończywszy na przedsiębiorstwach i obywatelach (Jastrzębska, 2017). GOZ jest więc ważnym elementem przyszłościowej, zrównoważonej gospodarki, jednak jeżeli szkodliwe i niedozwolne związki chemiczne występują w produkcji, który ma zostać poddany recyklingowi, prawidłowa realizacja GOZ może zostać zakłócona, dlatego należy skupić się na stworzeniu czystej gospodarki o obiegu zamkniętym.

Narastający problem niedoboru wody i występujące w niej zanieczyszczenia wymuszają podejmowanie działań mających na celu lepsze zarządzanie wodą. Światowy kryzys wodny jest szybko rosnącym problemem i stanowi główne ryzyko globalne (Mekonnen i Hoekstra, 2016). Według Feulner (2017), do 2030 roku niedobór wody będzie dotyczył około 40% światowej populacji ludzkiej. Deficyt wody systematycznie pogłębia się na całym świecie. Zapotrzebowanie na wodę już przekracza jej dostępność (Fito i Van Hulle, 2021; Voulvoulis, 2018). Oszacowano, że w 2030 roku światowe zapotrzebowanie na wodę będzie o 64% wyższe od dotychczasowego i będzie wynosiło 6900 mld m³. Jednak rozwiązywanie problemów związanych z ochroną zasobów wodnych staje się coraz bardziej skomplikowane, nie tylko w warunkach występujących okresów powodzi czy susz, ale też w normalnych sytuacjach eksploatacji systemów wodno-ściekowych (Bień i in., 2020). Niedobór wody nie jest jedynie ograniczony do obszarów tradycyjnie uznanych za suche, np. kraje Europy Południowej. Problem ten ma miejsce również w innych częściach Europy, gdzie obszary uznane są za wilgotne, zazwyczaj bardziej obfite w wodę. Zmiany klimatyczne powodują bardzo ekstremalne zjawiska pogodowe, takie jak susze czy powodzie, dlatego niedobór wody jest problemem globalnym.

Zrównoważone zarządzanie zasobami wodnymi wymaga integracji pomysłów i podejść w celu oceny związków przyczynowo-skutkowych jako narzędzi służących do definiowania świadomych opcji planowania. W związku z tym GOZ wymaga nowego holistycznego podejścia, które łączy wskaźniki już opracowane z nowymi koncepcjami w celu przygotowania świadomych programów działań i planów gospodarowania wodami. Takie instrumenty powinny być dostosowane do wymagań Ramowej Dyrektywy Wodnej, wpasowując się w zintegrowane zarządzanie zasobami wodnymi. Wdrożenie tych działań wymaga zweryfikowania stosowanych już rozwiązań redukcji zanieczyszczenia wody.

Nowa europejska koncepcja GOZ jest zbieżna z planami zarządzania wodą, ponieważ zakłada efektywne wykorzystanie zasobów na wszystkich etapach życia produktu. Gospodarka cyrkulacyjna ma szczególne zastosowanie w gospodarce odpadowej, a także w gospodarce wodno-ściekowej, ponieważ stwarza nowe szanse i jest inspiracją do innowacyjnych rozwiązań, w tym szczególne w zakresie odnowy wody ze ścieków. Idea GOZ zyskuje coraz większą akceptację, co wpływa na poprawę recyklingu oraz ponowne wykorzystanie ścieków (Neczaj i Grosser, 2018; Seifert i in., 2019). Szczególną uwagę zwraca się na ponowne wykorzystanie wody, które uznano za potencjalne i obiecujące źródło przeciwdziałające globalnemu deficytowi wody (Wade Miller, 2006). Uważa się, że woda morska i ścieki są dwoma potencjalnymi źródłami zwiększenia zasobów wodnych, aby w przyszłości spełnić światowe wymagania związane z zapotrzebowaniem na wodę (Han i in., 2019). Jednak badania potwierdzają, że odzysk wody ze ścieków oczyszczonych jest ekonomicznie bardziej opłacalny niż odsalanie wody morskiej (Gu i in., 2019). Największy procent wykorzystania ścieków oczyszczonych jest na Cyprze (89%) i Malcie (60%), znacznie mniej w Hiszpanii (12%), we Włoszech czy Grecji (5%). Oczyszczanie ścieków i ich ponowne wykorzystanie uważa się za podstawową opcję rozwiązania problemu globalnego deficytu wody (Salgot i Folch, 2018). Zarządzanie

ogromną ilością generowanych ścieków wymaga więc pilnych działań związanych z odpowiednią gospodarką ściekami.

Nowoczesne technologie oczyszczania ścieków muszą nadążać za powstawaniem coraz to nowych zanieczyszczeń i nowymi strategiami ochrony zasobów wodnych. W literaturze jest coraz więcej informacji na temat występowania w środowisku nowo pojawiających się zanieczyszczeń odprowadzanych do wód. Nowe formy zanieczyszczeń, w tym farmaceutyki i środki higieny osobistej, wymagają innowacyjnych rozwiązań technicznych i technologicznych oczyszczania ścieków, ponieważ standardowo stosowane procesy nie są wystarczająco skuteczne. Należy więc ustanowić program badawczo-rozwojowy dla wysokoefektywnych i energooszczędnych metod oczyszczania ścieków oraz przeróbki i zagospodarowania osadów ściekowych, jak też otrzymywania odzyskanej wody ze ścieków do różnych zastosowań (Gromiec, 2020). Działania te powinny być wspomagane odpowiednimi regulacjami prawnymi.

Prawo wodne, które jest podstawowym instrumentem polityki państwa w gospodarce wodnej, spełnia szereg funkcji w dziedzinie ochrony wód przed zanieczyszczeniami i pełni również funkcję kreowania i wdrażania postępu techniczno-technologicznego oraz innowacyjnych rozwiązań, szczególnie w oczyszczaniu ścieków i przeróbce osadów ściekowych. Polityka wodna UE oparta jest głównie na aktach prawnych dotyczących ochrony wód. Kluczowym elementem tej polityki jest osiągnięcie dobrego stanu wód powierzchniowych i podziemnych oraz ochrona wód morskich poprzez ich ochronę przed zanieczyszczeniem. Obecna polityka ochrony wód związana jest głównie z prawną ochroną jakości wód, natomiast przyszłościowa polityka wodna będzie związana z realizowaniem ochrony jakości wody przy najmniejszym koszcie, osiągniętym przez innowacje i wprowadzane nowe koncepcje (Gromiec, 2020).

Od połowy lat 70. XX wieku Europejska Wspólnota Gospodarcza (EWG) wydała wiele dyrektyw związanych z problematyką ochrony wód. Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW, 2000/60/UE) Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 roku, która weszła w życie 22 grudnia 2000 roku, stanowiła kamień milowy ustanowienia ram dla nowoczesnej europejskiej ochrony wód przed zanieczyszczeniami. Polityka wodna UE została oparta na zarządzaniu jakością wody i ochronie wód w dorzeczach. Podstawowe unijne akty prawne w zakresie gospodarowania wodą to przed wszystkim: wspomniana Ramowa Dyrektywa Wodna (2000/60/UE), Dyrektywa Powodziowa (2007/60/UE) oraz wydana w 2008 roku Ramowa Dyrektywa w sprawie Strategii Morskiej – RDSM (2008/56/UE). RDW i RDSM wprowadziły nowe cele dotyczące jakości środowiska wodnego, poszerzyły zakres ochrony wód przed zanieczyszczeniem, wprowadziły umiędzynarodowienie problemów jakości wód i przeznaczyły znaczne środki na ich ochronę. Na świecie, obok regulacji prawnych dotyczących gospodarki wodnej, wprowadzano samodzielne akty prawne, rangi ustawowej, odniesione tylko do ochrony wód przed zanieczyszczeniami (Gromiec, 2020).

Zagadnienie dotyczące ponownego wykorzystania wody zostało uwzględnione w istotnych strategicznych dokumentach KE, takich jak RDW. Inne dokumenty to Plan Zasobów Ochrony Wodnych Europy czy Wytyczne Wspólnego Centrum

Badawczego skupiające się na ponownym wykorzystaniu wody, które stanowiły techniczny wstęp do prac nad nowym rozporządzeniem. Ponowne użycie wody jest również w planie działania GOZ, który jest jednym z komponentów Zielonego Ładu. W rezultacie KE zaproponowała nowe przepisy stymulujące i ułatwiające ponowne wykorzystywanie wody sformułowane w Rozporządzeniu Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 roku w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody, które uwzględnia dwa główne aspekty – pierwszy dotyczący jakości wody, a drugi zarządzania ryzykiem. Rozporządzenie wprowadza także wymogi dotyczące zasad ponownego wykorzystania wody w celu nawodnień w rolnictwie. Dotyczy ono wyłącznie wody odzyskanej ze ścieków komunalnych zebranych i oczyszczonych zgodnie z Dyrektywą 91/271/EWG1, co pomoże Europie dostosować się do skutków zmiany klimatu. Rozporządzenie w pełni zgodne z ideą GOZ ma poprawić dostępność wody i skłonić do jej wydajnego wykorzystywania. Zapewnienie dostatecznej ilości wody do nawadniania pól, zwłaszcza podczas upałów i dotkliwych susz, może pomóc zapobiec zbyt małym zbiorom i niedoborom żywności. Warunki geograficzne i klimatyczne państw członkowskich znacznie się różnią, dlatego każde państwo może zdecydować, że użycie odzyskanej wody do nawodnień rolnych (na części lub na całym jego terytorium) nie jest odpowiednim rozwiązaniem. Celem powyższego rozporządzenia jest ułatwienie ponownego wykorzystania wody we wszystkich sytuacjach, w których jest to odpowiednie i korzystne pod względem kosztów. Umożliwi to stworzenie ram wspomagających dla tych państw członkowskich, które chcą lub muszą stosować ponowne wykorzystanie wody. W myśl proponowanych przepisów woda odzyskana po oczyszczeniu ścieków komunalnych będzie mogła zostać wykorzystana do nawadniania upraw, zarówno spożywczych, jak i niespożywczych.

Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 roku w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody narzuca minimalne wymogi, jakie powinna spełniać odzyskana woda. Określono klasy (A, B, C, D) jakości odzyskanej wody oraz dozwolone zastosowania i metody nawadniania dla każdej klasy. Odzyskana woda powinna spełniać wymagania mikrobiologiczne (zawartość bakterii *E. coli*, *Legionella* spp. oraz nicieni jelit są spełnione w co najmniej 90% próbek). Żadna z wartości próbek nie może przekraczać maksymalnego limitu odchylenia o 1 jednostkę logarytmiczną od wskazanej wartości w badaniu na obecność *E. coli* i *Legionella* spp. oraz o 100% tej wartości dla nicieni jelit. Wskazane są również wartości dla BZT₅, TSS i mętności w klasie A, które muszą być spełnione w co najmniej 90% próbek. Żadna z wartości próbek nie może przekraczać maksymalnego limitu odchylenia w granicach 100% wskazanej wartości. Określono minimalne wymogi w odniesieniu do jakości mające zastosowanie do odzyskanej wody przeznaczonej do nawadniania, które obejmują takie parametry, jak: *E. coli* (liczba/100 dm³), BZT₅ (mg/dm³), zawiesina ogólna (mg/dm³), mętność (NTU) oraz inne (*Legionella* spp.: < 1 000 jtk/dm³, nicienie jelitowe (jaja helmintów): ≤ 1 jajo/dm³). Dodatkowo w rozporządzeniu określono minimalne wymogi w zakresie monitorowania i zarządzania ryzykiem, które ma wyeliminować wszelkie dodatkowe zagrożenia tak, aby woda odzyskana była bezpieczna (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady UE, 2020).

W Polsce najwyższe wartości wskaźników, jakich nie mogą przekraczać ścieki oczyszczone, wprowadzane do wód lub do ziemi, są regulowane przez odpowiednie rozporządzenie (Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej, 2019 r.). Rozporządzenie to określa jedynie ogólne warunki dopuszczenia ścieków do rolniczego wykorzystania (bez rozróżnienia klas jakości ścieków). Wymogi dotyczące najwyższej klasy jakości są znacznie niższe niż wymagania określone w projekcie rozporządzenia (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE), 2020). Z drugiej strony polskie rozporządzenie wymaga dodatkowo prowadzenia badań zawartości metali ciężkich na gruntach rolnych, na których ścieki są stosowane, oraz zaleca prowadzenie monitoringu gleb, na których stosowana będzie odzyskiwana woda. Tego rodzaju wymogów nie przewiduje rozporządzenie unijne.

Ponowne wykorzystanie wody umożliwi dostęp do stałego źródła wody, niezależnego od wspomnianych warunków ekstremalnych zjawisk pogodowych. Stanowi również motywację do oczyszczania ścieków na większą skalę, ponieważ pozwala dać „drugie życie” wodzie. W przeciwnym wypadku woda zostałaby odprowadzona do rzek lub innych zbiorników wodnych. Zamiast tego można taką wodę wykorzystać do innych celów, takich jak np. nawadnianie, zwiększając tym samym dostępność zasobów wodnych. Co więcej, stosując odnowę wody ze ścieków zapewniamy nie tylko wodę, ale także składniki odżywcze, co pozwala rolnikom zaoszczędzić na nawozach. Stosowanie odzyskanej wody jest bardziej ekonomiczne niż metody alternatywne, jak np. odsalanie, które wymaga dużych nakładów energii, wyższych niż w przypadku ponownego wykorzystania wody. Oprócz korzyści wynikających z ponownego wykorzystania wody jest kilka wad. W celu ponownego wykorzystania wody należy ją odpowiednio oczyścić, co wiąże się z nowymi inwestycjami lub modernizacją infrastruktury oczyszczalni ścieków. Wymaga to również wprowadzenia zarządzeń i procedur administracyjnych, które zagwarantują spełnienie odpowiednich wymagań jakościowych wody. Dodatkowo należy prowadzić kontrolę i monitoring. Oprócz wymienionych problemów nie można bagatelizować postaw społecznych, ponieważ występuje niechęć ludzi do wykorzystania takiej wody. Wymienione problemy stanowią wyzwanie w zarządzaniu odzyskaną wodą. W związku z tym należy uświadaczać ludziom korzyści oraz powiązane ryzyka, a także przedstawiać sposoby ich ograniczania lub eliminowania. Pomimo wyraźnych korzyści stosowania odzyskanej wody nie jest to łatwe zadanie. Ponowne wykorzystanie wody to obiecująca opcja dla wielu państw członkowskich, ale obecnie mało krajów faktycznie ją stosuje i wprowadziło ustawodawstwo lub normy w tym zakresie. Dlatego konieczne jest przeanalizowanie potencjalnego zagrożenia i ryzyka związanego z użyciem odzyskanej wody do nawodnień. W Polsce prowadzone są badania ankietacyjne podmiotów posiadających instalacje do oczyszczania ścieków komunalnych dotyczące 225 oczyszczalni ścieków komunalnych. Badania te mają na celu ocenę możliwości wdrożenia zaleceń Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 roku w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody, zarówno pod kątem prawnym, jak i w zakresie dostosowania istniejącej technologii i infrastruktury.

Odnowa wody oparta jest na szeregu procesach oczyszczania przywracających ściekom cechy użytkowe wody. W zależności od sposobu odzysku wody ze ścieków różni się następujące rodzaje wtórnego wykorzystania ścieków: bezpośrednio, w którym stosuje się połączenie systemów oczyszczającego i odbiorczego, oraz pośrednie, które obejmuje procesy mieszania i rozcieńczania odzyskanej wody przed jej wykorzystaniem w naturalnych wodach powierzchniowych i podziemnych.

W zależności od przeznaczenia odzyskanej wody różni się:

- wtórne wykorzystanie do celów konsumpcyjnych, które dotyczy zasilania obiegu wody do picia wodą otrzymaną z wysoko oczyszczonych ścieków,
- wtórne wykorzystanie do celów niekonsumpcyjnych, obejmujące pozostałe zastosowania, w tym do celów komunalnych, przede wszystkim do nawadniania terenów zielonych, ochrony przeciwpowodziowej, rekreacyjnych oraz przemysłowych (w szczególności w procesach chłodzenia i w zamykaniu obiegów wód technologicznych), a także rolniczych.

Wtórne wykorzystanie ścieków komunalnych i innych może mieć bardzo wiele zastosowań praktycznych, w tym do celów przemysłowych, komunalnych, rolniczych, po spełnieniu wymaganych warunków (Gromiec, 2020). Aktualnie, według KE, każdego roku na terenie Europy oczyszcza się około 40 000 hm³ ścieków, ale ponownie wykorzystuje się jedynie około 1000 hm³. Jest to bardzo niewielka ilość, dlatego KE stara się zwiększyć ten odsetek. Komisja Europejska uważa, że przy odpowiednich zachętach i rozwiązaniach prawnych można osiągnąć 6000 hm³ do 2025 roku. Jest to bardzo ambitny cel, jednak świadczy, że KE prowadzi szeroką działalność w zakresie intensyfikacji ponowego wykorzystania wody.

Część krajów UE stosuje już odzyskaną wodę do nawadniania upraw. Duży udział stanowią kraje południowej Europy, czyli kraje, które z powodu niewielkich własnych zasobów wody słodkiej szukają efektywnych metod zarządzania zasobami wody. Nie dziwi zatem fakt dużego zaangażowania krajów Południa w cały proces przygotowania tego rozporządzenia, które nakłada dodatkowe normy i procedury w odniesieniu do norm dotyczących jakości ścieków oczyszczonych.

Bezpieczeństwo odzyskanej wody koncentruje się przede wszystkim na spełnieniu określonych wymagań bakteriologicznych. Nie należy jednak lekceważyć innych zagrożeń odzyskanej wody. Biorąc pod uwagę różnice w pochodzeniu ścieków i stosowanych technologiach ich oczyszczania, w wodzie odzyskanej wykazano nie tylko zanieczyszczenia mikrobiologiczne, ale także chemiczne, np. trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO), metale ciężkie, związki zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego (EDC), produkty farmaceutyczne i środki higieny osobistej (PPCP), endotoksyny, patogeny, antybiotyki, produkty uboczne dezynfekcji (Cao i in., 2005; Deng i in., 2019; Gros i in., 2010; Khan i in., 2008; Xue i in., 2016). Przykładowo, Plumlee i in. (2008) zidentyfikowali w wodzie odzyskanej kwas perfluoroalkilowy (PFAA) w stężeniach od 0,09 do 0,47 mg/dm³. Xue i in. (2016) podali, że 62,9% próbek wody odzyskanej ze ścieków zawierało endotoksyny w stężeniach wyższych od 120 jednostek endotoksyn (UE)/cm³. Różnorodne zastosowanie odzyskanej wody może wywierać bezpośredni lub pośredni toksyczny wpływ na środowisko oraz ludzi. Dlatego w celu zapewnienia wystarczającego

poziomu ochrony środowiska i zdrowia ludzi konieczne jest poszerzenie zakresu wymogów dotyczących jakości wody odzyskanej. Minimalne wymogi są określone w załączniku I rozporządzenia (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody). Uważa się, że poszerzenie zakresu wymogów powinno w szczególności dotyczyć: metali ciężkich, pestycydów, produktów ubocznych dezynfekcji wody, produktów leczniczych, nowo pojawiających się zanieczyszczeń, oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe.

Wymagania stawiane systemom oczyszczania ścieków komunalnych, produkujących wodę odzyskaną, zależą od sposobu jej wykorzystania. W związku z tym uwzględniają zarówno wymaganą jakość wody przeznaczoną do wtórnego wykorzystania, jak i potrzebną ilość wody odzyskanej, co związane jest między innymi ze stopieniem oczyszczania ścieków oraz udziałem ilościowo-jakościowym ścieków przemysłowych w ściekach komunalnych (Gromiec, 2020). Według Deng i in. (2019), procesy pierwotnego i wtórnego oczyszczania ścieków są tylko częściowo skuteczne w usuwaniu zanieczyszczeń. Dlatego poszukuje się rozwiązań z zakresu technologii oczyszczania ścieków, które umożliwią usuwanie mikrozanieczyszczeń przy jednoczesnym zachowaniu podstawowych wymogów zakładów oczyszczania ścieków, takich jak zapewnienie bezpieczeństwa sanitarnego oraz optymalizacja kosztów eksploatacji oczyszczalni. W tym obszarze obiecujące są innowacyjne technologie oparte na mikrofiltracji i zaawansowanych procesach utleniania, które mogą skutecznie usunąć wiele zanieczyszczeń, np. niektóre patogeny i PPCP, których nie można wyeliminować, stosując tradycyjne procesy oczyszczania ścieków.

Wprowadzanie do układów technologicznych oczyszczalni ścieków dodatkowych technologii doczyszczania, np. wykorzystując proces dezynfekcji, rozwiązuje problem zanieczyszczenia mikrobiologicznego, ale nie zawsze jest skuteczne w usuwaniu niektórych zanieczyszczeń organicznych, takich jak np. farmaceutyki, WWA, mikroplastik. Zatem nie każdy proces dezynfekcji prowadzi do odzyskania bezpiecznej wody. Aby uzyskać dobry efekt, ważny jest dobór odpowiedniego środka dezynfekującego oraz określenie warunków skutecznej dezynfekcji (dawka początkowa i czas kontaktu). W literaturze są przykłady badań dotyczących wykorzystania procesów dezynfekcji w celu otrzymania wody odzyskanej (Nurizzo i in., 2005; Ren i in., 2019) oraz badań wpływu różnych metod na zawartość związków toksycznych (Echevarría i in., 2019). Badania dotychczas prowadzone dotyczyły zastosowania procesów UV/Cl₂ do usuwania endotoksyn (Xue i in., 2019), wykorzystania biologicznych reaktorów membranowych (MBR) wspomaganych sorpcją na węglu aktywnym do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych (Echevarría i in., 2019), usuwania antybiotyków fluorochinolonowych w III stopniu oczyszczania ścieków (Ding i in., 2020). Jednak zagadnienia usuwania toksycznych zanieczyszczeń w celu otrzymania odzyskanej wody są nadal niewystarczająco rozpoznane.

Proponowane kierunki rozwoju technologii w oczyszczalniach ścieków w celu otrzymania odzyskanej wody powinny być skoncentrowane na (Kacprzak i in., 2017; 2022; Neczaj, 2019):

- podnoszeniu efektywności technologiczno-funkcjonalnej oczyszczalni (wielofazowe reaktory biologiczne do zintegrowanego usuwania związków węgla, azotu i fosforu, III stopień oczyszczania, psychrofilowa fermentacja ścieków),
- minimalizacji objętości osadów po zakończeniu procesu technologicznego i możliwość ich utylizacji/wykorzystania,
- wdrażaniu rozwiązań technicznych zapewniających niskie zużycie energii,
- minimalizacji zużycia reagentów do produkcji wody (koagulantów, dezynfektantów),
- zastępowaniu koagulantów chemicznych nieorganicznych zamiennikami produkowanymi na bazie roślin, np. pektyn lub tanin roślinnych zamiast koagulantów;
- ograniczeniu stosowania chemicznych utleniaczy do dezynfekcji wody,
- odzysku związków czynnych z koagulantów (np. związków glinu) z osadów pokoagulacyjnych i ich ponowne użycie do uzdatniania wody,
- wykorzystaniu osadów (np. do produkcji materiałów budowlanych ponownie wykorzystywanych na terenie miasta).

Wdrożenie skutecznych rozwiązań będzie wymagać różnorodnych działań technologicznych w zakresie dostosowania oczyszczalni ścieków do proponowanych wymogów. Zakres modernizacji będzie zależny od stosowanych obecnie technologii w oczyszczalniach ścieków. Bez względu na wybraną metodę taka modernizacja wiąże się z koniecznością przebudowy/budowy urządzeń/instalacji technologicznych. Dobór odpowiedniej technologii uzależniony będzie od ilości dopływających ścieków oraz istniejącej infrastruktury. W związku z tym, pomimo że niektóre metody są niedrogie w odniesieniu do innych możliwych rozwiązań, to nadal pozostają ograniczenia w ich wdrożeniu.

5.2. Gospodarka obiegu zamkniętego tworzyw sztucznych generujących mikroplastiki

Syntetyczne związki chemiczne są integralną i istotną częścią współczesnego stylu życia. Znajdują się w szerokiej gamie produktów konsumenckich – od mebli, odzieży i przyborów toaletowych po urządzenia elektryczne, wnętrza samochodów, opakowania do żywności i środki higieny osobistej. Choć wiele z nich niewątpliwie poprawiło jakość naszego życia, niektóre mają niepożądane właściwości, np. substancje zaburzające gospodarkę hormonalną, bisfenole, ftalany, PFAS, zanieczyszczenia farmaceutyczne lub szkodliwe składniki chemiczne wykorzystywane w tworzywach sztucznych (Aurisano i in., 2021).

Plan działania gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ) koncentruje się przede wszystkim na sektorach wykorzystujących najwięcej zasobów, ponieważ tutaj możliwości poprawy obiegu zamkniętego są bardzo duże. Takim obszarem jest sektor tworzyw sztucznych (European Commission, 2019a). Wraz z gwałtownym wzrostem światowej produkcji tworzyw sztucznych świat staje w obliczu rosnącego problemu związanego z zanieczyszczeniem środowiska oraz narażeniem ludzi na zanieczyszczenie plastikiem oraz jego akumulację i degradację w środowisku do mikro- oraz nanocząstek. Szczególne zainteresowanie skupione jest na składnikach

chemicznych obecnych w tworzywach sztucznych i ich potencjalnym wpływie na ludzi i ekosystem w cyklu życia produktów.

Skład tworzyw sztucznych może być różnorodny i zawierać substancje niepożądane, powodujące podczas recyklingu lub rozkładu zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka. Związki chemiczne, które są dodawane podczas produkcji tworzyw sztucznych w celu spełnienia określonych wymagań funkcjonalnych w procesie produkcyjnym i/lub w końcowym materiale z tworzywa sztucznego lub produkcji konsumenckim, nazywane są „dodatkami”. Powszechnie stosowane dodatki obejmują: plastyfikatory, środki zmniejszające palność, pigmenty, przeciwutleniające, stabilizatory, środki antystatyczne i środki nukleujące. Oprócz dodatków w tworzywach sztucznych może występować wiele innych związków, takich jak rozpuszczalniki, nieprzereagowane monomery, substancje wyjściowe lub pomocnicze, a także substancje dodawane w sposób niezamierzony, takie jak: zanieczyszczenia, uboczne produkty reakcji oraz produkty rozpadu, które zwykle występują w niskich (reszkowych) stężeniach (Groh i in., 2019).

Obecnie w literaturze nie ma kompleksowego wykazu związków chemicznych wprowadzonych do tworzyw sztucznych. Do przykładowych szkodliwych związków chemicznych występujących w tworzywach sztucznych należą: ftalany i chlorowane plastyfikatory parafinowe, polibromowany eter difenylowy (PBDE), środki zmniejszające palność, bisfenole (monomery w tworzywach poliwęglanowych), barwniki i stabilizatory zawierające metale oraz biocydy (European Commission, 2019b). W wielu krajach świata obowiązują przepisy ograniczające oraz kontrolujące stosowanie, a także zawartość szkodliwych i niedozwolonych związków chemicznych w nowych lub poddanych recyklingowi produktach konsumenckich wykonanych z tworzyw sztucznych. Jednak nadal brakuje nadrzędnych, globalnych ram zarządzania szkodliwymi związkami w tworzywach sztucznych w całym cyklu życia. Przykładowo w prawodawstwie UE obowiązują różne, często niekompatybilne akty prawne (Botos i in., 2019; van Dijk i in., 2020). Głównym aktem jest Europejskie Rozporządzenie REACH (EC) 1907/2006, dotyczące zapewnienia wysokiego poziomu ochrony środowiska i zdrowia ludzi. Dodatkowo obowiązują inne dyrektywy i rozporządzenia dotyczące substancji wykorzystywanych w produktach, takich jak: materiały biobójcze (EU nr 528/2012), materiały mające kontakt z żywnością (EC nr 76 1953/2004 i EU nr 10/2011), zabawki (2009/48/EU), sprzęt elektryczny i elektroniczny (2002/95/EU). Akty prawne dotyczą również aspektów związanych z chemikaliami, na przykład emisjami przemysłowymi (2010/75/EU) i odpadami (2008/98/EU). W związku z tym wymagania prawne dotyczące substancji i zastosowań produktów mogą różnić się w zależności od kontekstu regulacyjnego i rodzaju niebezpiecznych dodatków objętych ograniczeniami w UE. Zgodnie z Konwencją Sztokholmską, kilku TZO nie można wykorzystywać jako dodatków w tworzywach sztucznych/polimerach, do nich należą: krótkołańcuchowe parafiny chlorowane (SCCP), dekaBDE i HBCD. W przypadku substancji dodawanych w sposób niezamierzony ryzyko należy ocenić nie tylko wtedy, gdy występują w tworzywach sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością (WE nr 282/2008), ale również w przypadku innych zastosowań (Groh i in., 2019). Jednak

brak regulacji prawnych dla wszystkich szkodliwych związków chemicznych występujących w produktach z tworzyw sztucznych będzie hamował europejskie i światowe dążenia do realizacji obiegu zamkniętego. Sprostanie tym wyzwaniom wymaga pełnego rozpoznania stanu wiedzy dotyczącego związków chemicznych w tworzywach sztucznych poprzez:

- mapowanie ich zastosowania, a także uzupełnienie luk w ocenie ich wpływu na środowisko i zdrowie człowieka,
- sporządzenie pełnego wykazu związków chemicznych występujących w tworzywach sztucznych, w tym tych szczególnie szkodliwych,
- ocenę możliwości wprowadzenia GOZ tworzyw sztucznych (Aurisano i in., 2021).

Jednym z głównych problemów w ocenie szkodliwych związków w tworzywach sztucznych są duże braki w danych dotyczących ich właściwości chemicznych i ekotoksyczności (Holmquist i in., 2020). Ponadto związki te są na ogół oceniane indywidualnie, ale w praktyce ludzie i środowisko są jednocześnie narażone na setki związków chemicznych pochodzących z jednego lub wielu źródeł emisji (Fantke i in., 2018). W aktualnych przepisach brakuje oceny ryzyka mieszanin różnych substancji chemicznych, co może prowadzić do potencjalnego niedoszacowania ich zagrożeń (Kortenkamp i Faust, 2018). Uzyskanie wiarygodnych danych dotyczących zakresów zawartości substancji chemicznych w produktach z tworzyw sztucznych jest trudne. Ponadto nadal brakuje narzędzi do ilościowego określenia emisji i narażenia chemicznego, wiarygodnych modeli do szacowania nie tylko ilości tworzyw sztucznych przedostających się do różnych elementów środowiska, ale także ich losów. Przykładowo, w ilościowej ocenie strat środowiskowych tworzyw sztucznych nie uwzględniono substancji chemicznych występujących w tworzywach sztucznych (Aurisano i in., 2021).

GOZ oznacza systemowe przejście od gospodarki liniowej, opartej na podejściu „weź-żyj-wyrzuć”, do nowego podejścia „weź-użyj-powtórz”, polegającego na zamykaniu obiegu cykli wydłużonego życia produktów i traktowaniu odpadów jako cennych surowców wtórnych. Zatem GOZ tworzyw sztucznych jest nie tylko związana z unieszkodliwianiem lub recyklingiem produktów z tworzyw sztucznych, ale obejmuje wszystkie etapy cyklu życia (Aurisano i in., 2021).

Recykling tworzyw sztucznych można podzielić na trzy grupy:

- 1) mechaniczny (materiałowy),
- 2) energetyczny,
- 3) chemiczny (surowcowy).

Recykling mechaniczny ma na celu wytworzenie nowego produktu w wyniku prostej obróbki termiczno-mechanicznej. Nadają się do niego tylko tworzywa termoplastyczne, takie jak: PE, PP, PET, PS. Przykładem surowca powszechnie poddawane recyklingowi materiałowemu są wysortowane z odpadów komunalnych butelki PET. Produkty pochodzące z recyklingu mają wiele atrakcyjnych właściwości: są trwałe, lekkie, łatwe do obróbki, cięcia i łączenia.

Recykling energetyczny polega na spalaniu polimerów jako paliw głównie stałych. Nie wolno utylizować tym sposobem PCV, ponieważ podczas spalania tego tworzywa do powietrza wprowadzane są dioksyny. Inne produkty wydzielające się

podczas spalania tworzyw sztucznych to: fosgen, HBr, nitrozwiązki, nienasycone związki organiczne, chlorowcopochodne organiczne, alkohole, aldehydy. Związki te mają własności toksyczne, jednak ich udział procentowy w produktach spalania tworzyw jest niewielki (Siedlecka, 2017).

W recyklingu odpadów opakowaniowych z tworzyw sztucznych GOZ wykorzystuje się również recykling chemiczny, który przekształca odpady opakowaniowe z tworzyw sztucznych w produkty chemiczne. Jednocześnie w wyniku recyklingu chemicznego powstaje produkt, który jest chemicznie identyczny z zastępowanym produktem. W ten sposób recykling chemiczny pozwala uniknąć strat wydajności zachodzących w przypadku mechanicznego recyklingu opakowań z tworzyw sztucznych, tzw. „downcycling” (Hong i Chen, 2017; Meys i in., 2021). Jednak aby stosować recykling chemiczny bezpieczny dla środowiska, trzeba rozwiązać dwa problemy:

- 1) ocenić skuteczność wielu technologii recyklingu chemicznego przy małej dostępności danych,
- 2) opracować spójną metodologię cyklu życia produktu (LCA).

W recyklingu chemicznym wyróżnia się 4 grupy:

- 1) wykorzystanie jako surowiec rafineryjny,
- 2) produkcja paliw,
- 3) produkcja monomerów,
- 4) upcykling chemiczny.

Odpady opakowaniowe z tworzyw sztucznych mogą być surowcem rafineryjnym. W tym celu można wykorzystać poliolefiny i PS (Lopez i in., 2017). Natomiast surowcem rafineryjnym nie może być PET, ponieważ powoduje powstawanie dużych ilości żrącego kwasu benzoowego.

Rodzaj tworzywa sztucznego i jego skład determinują procesy przygotowawcze oraz warunki prowadzenia konwersji, zastosowaną temperaturę rozkładu czy spalania tworzywa, ilość niezbędnej do tego procesu energii, rodzaj dostarczanego paliwa, skład gazów odlotowych, skład otrzymanych podczas spalania popiołów czy korozyjność produktów procesu. W związku z tym tworzywa mogą być źródłem do produkcji paliw, jeżeli:

- istnieją odpowiednie procesy przygotowujące surowiec do głównego procesu konwersji (różne rodzaje tworzyw, różne sposoby ich przygotowania),
- jest opracowana metoda efektywnej konwersji tworzywa w paliwo (paliwo stałe, ciekłe lub gazowe),
- spalanie paliw z tworzyw pozwala na otrzymanie gazów odlotowych o jakości zgodnej z obowiązującym prawem.

Paliwa płynne można wytwarzać z poliolefin z wydajnością do 95,7%, a w przypadku PET i PS z wydajnością odpowiednio 38,89 i 96,73% (Anuar Sharuddin i in., 2016). W przyszłości oczekuje się, że paliwa te zastąpią olej napędowy i benzynę (Kalargaris i in., 2017).

W planowaniu GOZ ważna jest znajomość wszystkich istotnych etapów cyklu życia produktu. W przypadku tworzyw sztucznych i związków chemicznych brakuje wielu danych do optymalizacji GOZ pod kątem redukcji emisji w procesach produkcyjnych, minimalizowania ilości odpadów z tworzyw sztucznych i maksymalizowania

cyrkulacji przepływu materiałów. Ponadto niektórych dodatków do tworzyw sztucznych nie można wycofać ze względu na specyfikę ich funkcji. Niektóre toksyczne materiały można zastąpić alternatywnymi, bezpiecznymi, ale są one, niestety, dużo droższe (Meys i in., 2021).

Problemem nadal jest światowy handel odpadami z tworzyw sztucznych. Zjawisko to przyczyniło się do przemieszczania się znacznych ilości odpadów z krajów rozwiniętych do krajów rozwijających się, gdzie nie są stosowane przyjazne dla środowiska praktyki recyklingu i unieszkodliwiania, co prowadzi do narażenia ekosystemu na toksyczne składniki (Ferronato i Torretta, 2019). Przykładem mogą być pożary składowisk odpadów, w wyniku których do atmosfery uwalniają się z tworzyw sztucznych związki toksyczne. Niebezpieczeństwo stanowią również dodatki do tworzyw sztucznych w odciekach ze składowisk, które są wykrywane w obszarach odległych od składowisk (Weber i in., 2011).

Z kolei podczas recyklingu materiałów polimerowych zawarte w nich substancje chemiczne mogą zostać przeniesione jako zanieczyszczenia do nowo wytworzonych produktów (zanieczyszczenie krzyżowe). W związku z tym istnieje niebezpieczeństwo nieumyślnego narażenia ludzi i ekosystemów poprzez szereg produktów oraz materiałów pochodzących z recyklingu. Pomimo że stężenia resztkowe, np. środków zmniejszających palność, są zwykle znacznie mniejsze w porównaniu ze stężeniami wielu innych szkodliwych dodatków, to mogą prowadzić do narażeń i zagrożeń. Meys i in. (2020) opracowali teoretyczny model technologii recyklingu chemicznego przy założeniu idealnej wydajności. Model ten pozwala obliczyć minimalny wpływ na środowisko technologii recyklingu chemicznego, dzięki czemu Autorzy mogli porównać go z rzeczywistymi wzorcowymi metodami obróbki odpadów. Wykazano, że takie tworzywa, jak: PET, HDPE, LDPE, PP i PS, nie powinny być poddawane recyklingowi chemicznemu jako surowiec rafineryjny lub produkt paliwowy, a raczej recyklingowi mechanicznemu i odzyskowi energii, przykładowo w piecach cementowych.

Odpady z tworzyw sztucznych zaraz po wykorzystaniu powinny być ponownie zagospodarowane. Poddane recyklingowi mogą zastąpić surowce naturalne, takie jak ropa naftowa czy węgiel. Mogą być również wykorzystane do produkcji nowych tworzyw sztucznych lub paliw stałych, ciekłych czy gazowych o wysokiej wartości opałowej. Szczególne istotne jest jednak dopasowanie technologii recyklingu do rodzaju tworzywa również w aspekcie opłacalności danego procesu. Nie zawsze najlepsze rozwiązania z punktu widzenia środowiska są uzasadnione ekonomicznie. Efektywna konwersja tworzyw wymaga odpowiedniej technologii dostosowanej do lokalnych warunków ekonomicznych, środowiskowych, społecznych i technicznych (Siedlecka i in., 2017).

W związku z tym wyzwaniem dla GOZ tworzyw sztucznych jest kontrola przepływu substancji niebezpiecznych i unikanie recyklingu produktów zawierających te substancje. Obecnie w większości przypadków nie jest to możliwe z powodu braku informacji o składzie chemicznym odpadów z tworzyw sztucznych oraz alternatywnych procesów utylizacji po wycofaniu z eksploatacji. Są to główne przyczyny

niezamierzonego zanieczyszczenia krzyżowego materiałów pochodzących z recyklingu lub upcyklingu, np. polichlorowanymi, bromowanymi i fluorowanymi dodatkami do tworzyw sztucznych, które są trwałe, mobilne, wykazują zdolność do bioakumulacji i są toksyczne dla ludzi lub środowiska. Osiągnięcie obiegu zamkniętego dla tworzyw sztucznych we wszystkich sektorach jest więc ambitnym, jednak koniecznym celem (Aurisano i in., 2021).

Gospodarka o obiegu zamkniętym dotyczy wszystkich etapów cyklu życia produktów z tworzyw sztucznych, od projektu do produkcji, poprzez użytkowanie, aż do etapu wycofania z eksploatacji. Uwalnianie mikro- i nanoplastików zazwyczaj wynika ze zużycia i fragmentacji tych produktów podczas ich cyklu życia, dlatego środki mające na celu ograniczenie generowania mikro(nano)cząstek tworzyw sztucznych należy skoncentrować na minimalizacji powyższych procesów (Syberg i in., 2022). Zużycie może wystąpić, gdy produkt nadal znajduje się w łańcuchu wartości, np. podczas użytkowania. Może się to dodatkowo zdarzyć w przypadku produktów „utraconych” z łańcucha wartości, gdy staną się one zanieczyszczeniem środowiska. Pomimo że gospodarka o obiegu zamkniętym jest najbardziej obiecującą drogą do bardziej zrównoważonego wykorzystania plastiku, to przyszłe innowacje i rozwój w zakresie projektowania produktów z tworzyw sztucznych i stosowania nowych polimerów powinny koncentrować się na zwiększeniu ich trwałości w porównaniu z istniejącymi produktami jednorazowymi oraz ich ponownym użyciu i potencjalnym recyklingu. Jednak znane są przykłady, w których recykling może prowadzić do zwiększonego skażenia mikroplastikiem, dlatego przy projektowaniu nowych materiałów i produktów należy wziąć również pod uwagę los i zachowanie różnych tworzyw sztucznych w środowisku tak, aby nie powodowały długotrwałego zanieczyszczenia w przypadku ich uwalniania do środowiska.

Literatura

1. Abayomi, O.A., Range, P., Al-Ghouti, M.A., Obbard, J.P., Almeer, S.H., Ben-Hamadou, R., 2017. Microplastics in coastal environments of the Arabian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.*, 124(1), 181-188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.011>.
2. Abdel-Shafy, H., Mansour, M.S.M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Pet.*, 25(1), 107-123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
3. Abedi, G., Talebpour, Z., Jamechenarboo, F., 2018. The survey of analytical methods for sample preparation and analysis of fragrances in cosmetics and personal care products. *Trends Anal. Chem.*, 102, 41-59. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.01.006>.
4. Adhikari, A., Bourgade, T., Asundi, A., 2016. Residual stress measurement for injection molded components. *Theor. Appl. Mech. Lett.*, 6(4), 152-156.
5. Agrawal, G.K., Timperio, A.M., Zolla, L., Bansal, V., Shukla, R., Rakwal, R., 2013. Biomarker discovery and applications for foods and beverages: proteomics to nanoproteomics. *J. Proteom.*, 93, 74-92.
6. Ahmad, M., Rajapaksha, A.U., Lim, J.U., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S.S., Ok, Y.S., 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-33.
7. Ahmed, M., Zhou, J., Ngo, H., Guo, W., Thomaidis, N., Xu, J., 2017. Progress in the biological and chemical treatment technologies for emerging contaminants removal from wastewater: a critical review. *J. Hazard. Mater.*, 323, 274-298.
8. Ahmed, W., Angel, N., Edson, J., Bibby, K., Bivins, A., O'Brien, J.W., Choi, P.M., Kitajima, M., Simpson, S.L., Li, J., Tsharke, B., Verhagen, R., Smith, W.J.M., Zaugg, J., Dierens, L., Hugheholtz, P., Thomas, K.V., Mueller, J.F., 2020. First confirmed detection of SARS-CoV-2 in untreated wastewater in Australia: a proof of concept for the wastewater surveillance of COVID-19 in the community. *Sci. Total Environ.*, 728, 138764. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138764>.
9. Akhtar, J., Amin, N., Aris, A., 2011. Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe₂O₃/CeO₂ loaded activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 170, 136-144.
10. Alexander, J.T., Hai, F.I., Al-aboud, T.M., 2012. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential. *J. Environ. Manage.*, 111, 195-207.
11. Alfonso, M.B., Scordo, F., Seitz, C., Manstretta, G.M.M., Ronda, A.C., Arias, A.H., Tomba, J.P., Silva, L.I., Perillo, G.M.E., Piccolo, M.C., 2020. First evidence of microplastics in nine lakes across Patagonia (South America). *Sci. Total Environ.*, 733, 139385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139385>.
12. Alikarami, M., Soltani, R.D.C., Khataee, A., 2019. An innovative combination of electrochemical and photocatalytic processes for decontamination of bisphenol A endocrine disruptor from aquatic phase: Insight into mechanism, enhancers and biotoxicity assay. *Sep. Purif. Technol.*, 220, 42.
13. Almomani, F.A., Shawaqfah, M., Bhosale, R.R., Kumar, A., 2016. Removal of emerging pharmaceuticals from wastewater by ozone-based advanced oxidation processes. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 35, 982-995.

14. Alvarez, D.A., Jones-Lepp, T.L., 2010. Sampling and analysis of emerging pollutants. W: *Water Quality Concepts, Sampling and Analyses* (Chapter 11). Li, Y., Migliaccio, K. (red.), CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 158-199. <https://doi.org/10.1201/b10157-12>.
15. Alvarez-Munoz, D., Huerta, B., Fernandez-Tejedor, M., Rodríguez-Mozaz, R., Barcelò, D., 2015. Multi-residue method for the analysis of pharmaceuticals and some of their metabolites in bivalves. *Talanta*, 136, 174-182.
16. Amélineau, F., Bonnet, D., Heitz, O., Mortreux, V., Harding, A.M.A., Karnovsky, N., et al. (2016). Microplastic pollution in the Greenland Sea: background levels and selective contamination of planktivorous diving seabirds. *Environ. Pollut.*, 219, 1131-1139.
17. Amin, M.T., Alazba, A.A., Manzoor, U., 2014. A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, 2014, 24.
18. Amstaetter, K., Eek, E., Cornelissen, G., 2012. Sorption of PAHs and PCBs to activated carbon: Coal versus biomass-based quality. *Chemosphere* 87, 573-578. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.01.007>.
19. Andersen, H., Siegrist, H., Halling-Sorensen, B., Ternes, A.T., 2003. Fate of estrogens in a municipal sewage treatment plant. *Environ. Sci. Technol.*, 37(18), 4021-4026.
20. Anderson, J.C., Park, B.J., Palace, V.P., 2016. Microplastics in aquatic environments: implications for Canadian ecosystems. *Environ. Pollut.*, 218, 269-280. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2016.06.074>.
21. Anderson, N., Jones, J., Page-Dumroese, D., McCollum, D., Baker, S., Loeffler, D., Chung, W., 2013. A comparison of producer gas, biochar, and activated carbon from two distributed scale thermochemical conversion systems used to process forest biomass. *Energies*, 6, 164-183.
22. Andrady, A.L., 2017. The plastic in microplastics: a review. *Mar. Pollut. Bull.*, 119(1), 12-22.
23. Anglada, A., Urriaga, A., Ortiz, I., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E., 2010. Borondoped diamond anodic treatment of landfill leachate: evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Res.*, 45(2), 828-38.
24. Antunes, J.C., Frias, J.G.L., Micaelo, A.C., Sobral, P., 2013. Resin pellets from beaches of the Portuguese coast and adsorbed persistent organic pollutants. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 130, 62-69.
25. Anuar Sharuddin, S.D., Abnisa, F., Wan Daud, W.M.A., Aroua, M.K., 2016. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Convers. Manage.*, 115, 308-326, [10.1016/j.enconman.2016.02.037](https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037).
26. Appleman, T.D., Dickenson, E.R.V., Bellona, C., Higgins, C.P., 2013. Nanofiltration and granular activated carbon treatment of perfluoroalkyl acids. *J. Hazard. Mater.*, 260, 740-746.
27. Arikan, O.A., Rice, C., Codling, E., 2008. Occurrence of antibiotics and hormones in a major agricultural watershed. *Desalination*, 226, 121-133.
28. Arvaniti, O.S., Andersen, H.R., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., 2014. Sorption of perfluorinated compounds onto different types of sewage sludge and assessment of its importance during wastewater treatment. *Chemosphere*, 111, 405-411.

29. Arvaniti, O.S., Stasinakis, A.S., 2015. Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.*, 524-525, 81-92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.023>.
30. Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., 2012. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients. *J. Hazard. Mater.*, 24-31.
31. Ashton, D., Hilton, M., Thomas, K.V., 2004. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Sci. Total Environ.*, 333, 167-184.
32. Atkinson, C., Blake, S., Hall, T., Kanda, K., Rumsby, P., 2008. Survey of the prevalence of perfluorooctane sulphonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and related compounds in drinking water and their sources. Report DEFRA 7585, Drinking Water Inspectorate, Department for Environment, Food and Rural Affairs.
33. Aurisano, N., Weber, R., Fantke, P., 2021. Enabling a circular economy for chemicals in plastics. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 31, 100513. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100513>.
34. Auta, H.S., Emenike, C.U., Fauziah, S.H., 2017. Distribution and importance of microplastics in the marine environment: a review of the sources, fate, effects, and potential solutions. *Environ. Int.*, 102, 165-176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2017.02.013>.
35. Auta, H.S., Emenike, C.U., Jayanthi, B., Fauziah, S.H., 2018. Growth kinetics and biodegradation of polypropylene microplastics by *Bacillus* sp. and *Rhodococcus* sp. isolated from mangrove sediment. *Mar. Pollut. Bull.*, 127, 15-21.
36. Baciocchi, R., Boni, M.R., D'Aprile, L., 2003. Hydrogen peroxide lifetime as an indicator of the efficiency of 3-chlorophenol Fenton's and Fenton-like oxidation in soils. *J. Hazard. Mater.*, 96, 305-329.
37. Baechler, B.R., Stienbarger, C.D., Horn, D.A., Joseph, J., Taylor, A.R., Granek, E.F., Brander, S.M., 2020. Microplastic occurrence and effects in commercially harvested North American finfish and shellfish: Current knowledge and future directions. *Limnol. Oceanogr. Lett.*, 5(1), 113-136. <http://dx.doi.org/10.1002/lo2.10122>.
38. Baker, D.R., Kasprzyk-Hordern, B., 2013. Spatial and temporal occurrence of illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: new developments. *Sci. Total Environ.*, 454-455C, 442-456.
39. Baldovin, T., Amoroso, I., Fonzo, M., Buja, A., Baldo, V., Cocchio, S., Bertonecello, C., 2021. COVID-19 environmental surveillance in Padua, Veneto Region (NE Italy). *Sci. Total Environ.*, 760, 143329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143329>.
40. Balk, F., Ford, R.A., 1999. Environmental risk assessment for the polycyclic musks, AHTN and HHCB II. Effect assessment and risk characterization. *Toxicol. Lett.*, 111, 81-94.
41. Balmer, M.E., Buser, H.-R., Muller, M.D., Poiger, T., 2004. Occurrence of some organic UV filters in wastewater, in surface waters, and in fish from Swiss lakes. *Environ. Sci. Technol.* 39, 953-962.
42. Bandala, E.R., Kruger, B.R., Cesarino, I., Leao, A.,L., Wijesiri B., Goonetilleke, A., 2021. Impact of COVID-19 pandemic on the wastewater pathway into surface water: A review. *Sci. Total Environ.*, 742, 145586. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.1455860048-9697>.

43. Bandowe, B.A., Meusel, H., Huang, R.J., Ho, K., Cao, J., Hoffmann, T., Wilcke, W., 2014. PM(2.5)-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: seasonal variation, sources and cancer risk assessment. *Sci. Total Environ.*, 473-474, 77-87.
44. Baquero, F., Martinez, J.L., Canton, R., 2008. Antibiotic and antibiotic resistance in water environments. *Curr. Opinion in Biotechnol.*, 19, 260-265.
45. Barbosa, M.O., Moreira, N.F., Ribeiro, A.R., Pereira, M.F., Silva, A.M., 2016. Occurrence and removal of organic micropollutants: an overview of the watch list of EU Decision 2015/495. *Water Res.*, 94, 257-279.
46. Barboza, L.G.A., Frias, J.P.G.L., Booth, A.M., Vieira, L.R., Masura, J., Baker, J., Foster, G., Guilhermino, L., 2019. Chapter 17 – Microplastics Pollution in the Marine Environment, *World Seas: an Environmental Evaluation (Second Edition) Volume III: Ecological Issues and Environmental Impacts*, 305-328. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805052-1.00019-X>.
47. Bari, A.H., Pandit, A.B., 2014. Ultrasound-facilitated particle breakage: estimation of kinetic parameters using population balance modelling. *Can. J. Chem. Eng.*, 92(12), 2046-2052.
48. Barnes, D.K.A., Galgani, F., Thompson, R.C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.*, 364(1526), 1985-1998. <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2008.0205>.
49. Barton, C.A., Butler, L.E., Zarzecki, C.J., Flaherty, J.M., Kaiser, M.A., 2005. Characterizing perfluorooctanoate in ambient air near the fence line of a manufacturing facility: Comparing modeled and monitored values. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 56(1), 48-55.
50. Becker, A., Gerstmann, S., Frank, H., 2008. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere*, 72, 115-121.
51. Beer, S., Garm, A., Huwer, B., Dierking, J., Nielsen, T.G., 2018. No increase in marine microplastic concentration over the last three decades – A case study from the Baltic Sea. *Sci. Total Environ.*, 621, 1272-1279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.101>.
52. Behera, B.K., Das, A., Sarkar, D.J., Weerathunge, P., Parida, P.K., Das, B.K., Thavamani, P., Ramanathan, R., Bansal, V., 2018. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in inland aquatic ecosystems: Perils and remedies through biosensors and bioremediation. *Environ. Pollut.*, 241, 212-233. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.05.016>.
53. Behera, S.K., Kim, H.W., Oh, J.E., Park, H.S., 2011. Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea. *Sci. Total Environ.*, 409(20), 4351-4360.
54. Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A., 2009. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 597-603.
55. Bertilsson, S., Widenfalk, A., 2002. Photochemical degradation of PAHs in freshwaters and their impact on bacterial growth – influence of water chemistry. *Hydrobiologia*, 469, 23-32.

56. Bhatt, I., Tripathi, B.N., 2011. Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. *Chemosphere*, 82, 308-317.
57. Bień, J., Gromiec, M., Pawłowski, L., 2020. Ocena gospodarki ściekowo-osadowej w Polsce. Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska, Monografie, 166.
58. Bihanic, F.L., Sommard, V., Perrine, D.L., Pichon, A., Grasset, J., Berrada, S., Budzinski, H., Cousin, X., Morin, B., Cachot, J., 2015. Environmental concentrations of benz[a]anthracene induce developmental defects and DNA damage and impair photomotor response in Japanese medaka larvae. *Ecotox. Environ. Saf.*, 113, 321-328. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.12.011>.
59. Bixio, D., Thoeye, C., De Koning, J., Joksimovic, D., Savic, D., Wintgens, T., Melin, T., 2006. Wastewater reuse in Europe. *Desalination*, 187, 89-101.
60. Bjerregaard, P., Hansen, P.R., Larsen, K.J., Erratico, C., Korsgaard, B., Holbech, H., 2008. Vitellogenin as a biomarker for estrogenic effects in brown trout, *Salmo trutta*: laboratory and field investigations. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, 2387-2396.
61. Blair, B.D., Crago, J.P., Hedman, C.J., Klaper, R.D., 2013. Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. *Chemosphere*, 93, 2116-2123.
62. Blanco, E., Casais Mdel, C., Mejuto Mdel, C., Cela, R., 2009. Combination of off-line solidphase extraction and on-column sample stacking for sensitive determination of parabens and p-hydroxybenzoic acid in waters by non-aqueous capillary electrophoresis. *Anal. Chim. Acta*, 647(1), 104-111.
63. Bochnia, T., 2010. Nowe zagrożenia dla środowiska wodnego. *Woda i My*, 53, 9-13.
64. Bodzek, M., 2013. Przegląd możliwości i wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego. *Inż. Ochr. Środ.*, 16(1), 5-37.
65. Bogusz, A., Cejner, M., 2015. Mikroplastiki w środowisku wodnym – pochodzenie, akumulacja zanieczyszczeń oraz wpływ na organizmy wodne, *Nauka w służbie przyrodzie – wybrane zagadnienia*, Fundacja na rzecz promocji nauki i rozwoju TYGIEL, Lublin, 61-73.
66. Bojakowska, I., 2003. Charakterystyka wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich występowanie w środowisku. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 405, 5-28.
67. Bojarowicz, H., Wnuk, M., Buciąński, A., 2012. Efektywność i bezpieczeństwo stosowania parabenów. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 93(4), 647-653.
68. Bolong, N., Ismail, A.F., Salim, M.R., Matsuura, T., 2009. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1), 229-246.
69. Borah, P., Kumar, M., Devi, P., 2020. Types of inorganic pollutants: metals/metalloids, acids, and organic forms – Chapter 2. *Inorganic Pollutants in Water*, 17-31. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818965-8.00002-0>.
70. Boreen, A.L., Arnold, W.A., McNeill, K., 2003. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review. *Aquat. Sci.*, 65, 320-341.

71. Bossi, R., Strand, J., Sortkjær, O., Larsen, M., 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environ. Int.*, 34, 443-450.
72. Botos, Á., Graham, J.D., Illés, Z., 2019. Industrial chemical regulation in the European Union and the United States: a comparison of REACH and the amended TSCA. *J. Risk Res.*, 22, 1187-1204.
73. Boulanger, B., Vargo, J., Schnoor, J., Hornbuckle, K., 2005. Evaluation of perfluoro-octane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 5524-5530.
74. Boutonnet, J.-C., Thompson, R.S., De Rooij, C., Garny, V., Lecloux, A., Van Wijk, D., 2004. 1,4-dichlorobenzene marine risk assessment with special reference to the ospar-com region: North Sea. *Environ. Monit. Assess.*, 97, 103-117.
75. Boxall, A.B., Rudd, M.A., Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., Hickmann, S., Innes, E., Ostapyk, K., Staveley, J.P., Verslycke, T., et al., 2012. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? *Environ. Health Perspect.*, 120, 1221-1229.
76. Boyd, G.R., Palmeri, J.M., Zhang, S., Grimm, D.A., 2004. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA. *Sci. Total Environ.*, 333(1-3), 137-148.
77. Brandsma, S.H., de Boer, J., Leonards, P.E.G., Cofino, W.P., Covaci, A., Leonards, P.E.G., 2013. Organophosphorus flame-retardant and plasticizer analysis, including recommendations from the first worldwide interlaboratory study. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 43, 217-228.
78. Braoudaki, M., Hilton, A.C., 2004. Low level cross-resistance between triclosan and antibiotics in *Escheria coli* K-12 and *E. coli* O55 compared to *E. coli* O157. *FEMS Microbiol. Lett.*, 235, 305-309.
79. Brausch, J.M., Rand, G.M., 2011. A review of personal care products in the aquatic environment: Environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82, 1518-1532. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.11.018.
80. Browne, M., Dissanayake, A., Galloway, A., Lowe, T.S., Thompson, R.C. (2008). Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.). *Environ. Sci. Technol.*, 42, 5026-5031.
81. Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T., et al., 2011. Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: sources and sinks. *Environ. Sci. Technol.*, 45(21), 9175-9179. doi: 10.1021/es201811s.
82. Browne, M.A., Galloway, T.S., Thompson, R.C., 2010. Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 3404-3409.
83. Bui, X.-T., Vo, T.-D.-H., Nguyen, P.-T., Nguyen, V.-T., Dao T.-S., Nguyen, P.-D., 2020. Microplastics pollution in wastewater: Characteristics, occurrence and removal technologies. *Environ. Technol. Innov.*, 19, 101013. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101013>.
84. Bujak-Pietrek, S., 2010. Narażenie na nanocząstki w środowisku pracy jako zagrożenie dla zdrowia. *Problemy oceny ekspozycji zawodowej. Med. Pracy*, 61(2), 183-189.
85. Buntner, D., Żabczyński, S., Miksch, K., 2007. Usuwanie farmaceutyków ze ścieków. *Chemik*, 60, 120-124.

86. Buser, H.-R., Müller, M.D., Theobald, N., 1998a. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North sea. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 188-192.
87. Buser, H.-R., Balmer, M.E., Schmid, P., Kohler, M., 2006. Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1427-143.
88. Buser, H.-R., Poiger, T., Müller, M.D., 1998b. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface Waters: rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 3449-3456.
89. Butarewicz A., Kowaluk-Krupa A., Matejczyk M., Rosochacki S., 2003. Zagrożenia związane z występowaniem wirusów w wodzie, ściekach i osadach ściekowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Białostockiej, Inżynieria Środowiska*, 16, 88-93.
90. Buzea, C., Pacheco, I.I., Robbie, K., 2007. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases*, 2(4), 17-71.
91. Byrne, E.P., Fitzpatrick, J.J., Pampel, L.W., Titchener-Hooker, N.J., 2002. Influence of shear on particle size and fractal dimension of whey protein precipitates: implications for scale-up and centrifugal clarification efficiency. *Chem. Eng. Sci.*, 57(18), 3767-3779.
92. Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J., Urban, P.L., 2009. Nanoparticles: their potential toxicity, waste and environmental management. *Waste Manage.*, 29, 2587-2595.
93. Cai, L., Wang, J., Peng, J., Wu, Z., Tan, X., 2018. Observation of the degradation of three types of plastic pellets exposed to UV irradiation in three different environments. *Sci. Total Environ.*, 628-629, 740-747.
94. Calamari, D., Zuccato, E., Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., 2003. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1241-1248.
95. Caliani, I., Porcelloni, S., Mori, G., Frenzilli, G., Ferraro, M., Marsili, L., Casini, S., Fossi, M.C., 2009. Genotoxic effects of produced waters in mosquito fish (*Gambusia affinis*). *Ecotoxicology*, 18, 75-80.
96. Caliman, F.A., Gavriescu, M., 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment a review. *Clean-Soil Air Water*, 37, 277-303.
97. Calvin, V.L., 2002. The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature Biotechnol.*, 21, 10, 1166-1170.
98. Calza, P., Medana, C., Padovano, E., Giancotti, V., Minero, C., 2013. Fate of selected pharmaceuticals in river waters. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, 2262-2270. doi: 10.1007/s11356-012-1097-4.
99. Campo, J., Masiá, A., Picó, Y., Farré, M., Barceló, D., 2014. Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants. *Sci. Total Environ.*, 472, 912-922.
100. Cao, N., Yang, M., Zhang, Y., Hu, J., Ike, M., Hirotsuji, J., Matsui, H., Inoue, D., Sei, K., 2009. Evaluation of wastewater reclamation technologies based on in vitro and in vivo bioassays. *Sci. Total Environ.*, 407, 5, 1588-1597. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.10.048>.

101. Cao, Y., Francis, R., 2021. On forecasting the community-level COVID-19 cases from the concentration of SARS-CoV-2 in wastewater. *Sci. Total Environ.*, 786, 147451. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147451>.
102. Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., 2005. Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Res.*, 39(19), 4790-4796.
103. Carls, M.G., Holland, L., Larsen, M., Collier, T.K., Scholz, N.L., Incardona, J.P., 2008. Fish embryos are damaged by dissolved PAHs, not oil particles. *Aquat. Toxicol.*, 88, 121-127.
104. Carlson, J.C., Stefan, M.I., Parnis, J.M., Metcalfe, C.D., 2015. Direct UV photolysis of selected pharmaceuticals, personal care products and endocrine disruptors in aqueous solution. *Water Res.*, 84, 350-361.
105. Carlsson, G., Norrgren, L., 2004. Synthetic musk toxicity to early life stages of zebrafish (*Danio rerio*). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 46, 102-105.
106. Carr, S.A., Liu, J., Tesoro, A.G., 2016. Transport and fate of microplastic particles in wastewater treatment plants. *Water Res.* 91(15), 174-182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.002>.
107. Carre, E., Perot, J., Jauzein, V., Lopez-Ferber, M., 2018. Impact of suspended particles on UV disinfection of activated-sludge effluent with the aim of reclamation. *J. Water Process Eng.*, 22, 87-93.
108. Carter, K.E., Farrell, J., 2008. Oxidative destruction of perfluorooctane sulfonate using boron-doped diamond film electrodes. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6111-6115.
109. Catarino, A.I., Macchia, V., Sanderson, W.G., Thompson, R.C., Henry, T.B., 2018. Low levels of microplastics (MP) in wild mussels indicate that MP ingestion by humans is minimal compared to exposure via household fibres fallout during a meal. *Environ. Pollut.*, 237, 675-684. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.069>.
110. Celeiro, M., Guerra, E., Lamas, J.P., Lores, M., Garcia-Jares, C., Lompart, M., 2014. Development of a multianalyte method based on micro-matrix-solid-phase dispersion for the analysis of fragrance allergens and preservatives in personal care products. *J. Chromatogr. A.*, 1344, 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.03.070>.
111. Chae, Y., An, Y.J., 2017. Effects of micro-and nanoplastics on aquatic ecosystems: Current research trends and perspectives. *Mar. Pollut. Bull.*, 124(2), 624-632. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.070>.
112. Chaplin, B.P., 2014. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environ. Sci. Proc. Imp.*, 16, 1182-1203.
113. Chaplin, B.P., Schrader, G., Farrell, J., 2010. Electrochemical destruction of N-nitrosodimethylamine in reverse osmosis concentrates using boron-doped diamond film electrodes. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 4264.
114. Chelliapan, S., Wilby, T., Sallis, P.J., 2006. Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Res.*, 40(3), 507-516.
115. Chen, B., Youan, M., 2011. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon by soil amended with biochar. *J. Soils Sediments.*, 11, 62-71.
116. Chen, J., Zhang, P., Liu, J., 2007. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light. *J. Environ. Sci.*, 19, 387-390.

117. Chen, S., Jiao, X.C., Gai, N., Li, X.J., Wang, X.C., Lu, G.H., Piao, H.T., Rao, Z., Yang, Y.L., 2016. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in eastern China. *Environ. Pollut.*, 211, 124-131.
118. Chen, X., Xia, X., Wang, X., Qiao, J., Chen, H., 2011. A comparative study on sorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) by chars, ash and carbon nanotubes. *Chemosphere*, 83, 1313-1319.
119. Cheng, J., Vecitis, C.D., Park, H., Mader, B.T., Hoffmann, M.R., 2008. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 8057-8063.
120. Chenxi, W., Spongberg, A.L., Witter, J.D., 2008. Determination of the persistence of pharmaceuticals in biosolids using liquid-chromatography tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 73, 511-518.
121. Chiron, S., Minero, C., Vione, D., 2006. Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 5977-5983.
122. Choi, K., Kim, Y., Park, J., Park, C.K., Kim, M., Kim, H.S., Kim, P., 2008. Seasonal variations of several pharmaceutical residues in surface water and sewage treatment plants of Han River, Korea. *Sci. Total Environ.*, 405, 120-128.
123. Choi, P.M., Tschärke, B.J., Donner, E., O'Brien, J.W., Grant, S.C., Kaserzon, S.L., Mackie, R., O'Malley, E., Crosbie, N.D., Thomas, K.V., Mueller, J.F., 2018. Wastewater-based epidemiology biomarkers: Past, present and future. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 105, 453-469. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.06.004>.
124. Christiansen, J.S., George, S.G., 1995. Contamination of food by crude oil affects food selection and growth performance, but not appetite, in an Arctic fish, the polar cod (*Boreogadus saida*). *Polar Biol.*, 15, 277-281.
125. Chularueangksorn, P., Tanaka, S., Fujii, S., Kunacheva, C., 2013. Adsorption of perfluorooctanoic acid (PFOA) onto anion exchange resin, non-ion exchange resin, and granular-activated carbon by batch and column. *Desalin. Water Treat.*, 51, 1-7.
126. Claessens, M., De Meester, S., Van Landuyt, L., De Clerck, K., Janssen, C.R., 2011. Occurrence and distribution of microplastics in marine sediments along the Belgian coast. *Mar. Pollut. Bull.*, 62(10), 2199-2204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.06.030>.
127. Clavijo, S., Avivar, J., Suárez, R., Cerdà, V., 2016. N-syringe magnetic stirring-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and silylation prior gas chromatography-mass spectrometry for ultraviolet filters determination in environmental water samples. *J. Chromatogr. A.*, 143, 26-34.
128. Cole, M., Lindeque, P., Halsband, C., Galloway, T.S., 2011. Microplastics as contaminants in the marine environment: a review. *Mar. Pollut. Bull.*, 62(12), 2588-2597.
129. Conkle, J.L., Gan, J., Anderson, M.A., 2012. Degradation and sorption of commonly detected PPCPs in wetland sediments under aerobic and anaerobic conditions. *J. Soils Sedim.*, 12, 1164-1173.
130. Coogan, M.A., Edziyie, R.E., La Point, T.W., Venables, B.J., 2007. Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyl-triclosan in a North Texas wastewater treatment plant receiving stream. *Chemosphere*, 67(10), 1911-1918.

131. Cooper, D.A., Corcoran, P.L., 2010. Effects of mechanical and chemical processes on the degradation of plastic beach debris on the island of Kauai, Hawaii. *Mar. Pollut. Bull.*, 60(5), 650-654.
132. Correia, P., Cruz, A., Santos, L., Alves, A., 2013. Human dermal exposure to galaxolide from personal care products. *Int. J. Cosmet. Sci.*, 35, 299-309. [https:// doi.org/ 10.1111/ics.12043](https://doi.org/10.1111/ics.12043).
133. Cosmetic Ingredient Review, 2008. Final Amended Report on the Safety Assessment of Methylparaben, Ethylparaben, Propylparaben, and Benzylparaben as used in Cosmetic Products. *Int. J. Toxicol.*, 27(suppl. 4), 1-82.
134. Costa, M.F., Pinto da Costa, J., Duarte, A.C., 2018. Sampling of micro(nano)plastics in environmental compartments: how to define standard procedures? *Curr. Opin. Environ. Sci. Eng.*, 1, 36-40.
135. Costanzo, S.D., Watkinson, A.J., Murby, E.J., Kolpin, D.W., Sandstrom, M.W., 2007. Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N, N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments? *Sci. Total Environ.*, 384(1), 214-220.
136. Covernton, G., Collicutt, B., Gurney-Smith, H., Pearce, C., Dower, J., Ross, P., Dudas, S., 2019. Microplastics in bivalves and their habitat in relation to shellfish aquaculture proximity in coastal British Columbia, Canada. *Aquac. Environ. Interact.*, 11, 357-374. [https:// doi.org/10.3354/aei00316](https://doi.org/10.3354/aei00316).
137. Cuevas-Ferrando, E., Perez-Cataluna, A., Allende, A., Guix, S., Randazzo, W., Sanchez, G., 2020. Recovering coronavirus from large volumes of water. *Sci. Total Environ.*, 762, 143101. [10.1016/j.scitotenv.2020.143101](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143101).
138. Czeszejko, K., Bogusławska-Wąs, E., Dąbrowski, W., Kaban, S., Umański, R. 2003. Prevalence of *Listeria monocytogenes* in municipal and industrial sewage. *Electronic J. of Polish Agricultural Univer.*, 6(2), 1-8.
139. D'adamo, R., Pelosi, S., Trotta, P., Sansone, G., 1997. Bioaccumulation and biomagnification of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic organisms. *Mar. Chem.*, 56, 45-49.
140. Daghrir, R., Drogui, P., 2013. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 11, 209-227.
141. Dai, G., Wang, B., Huang, J., Dong, R., Deng, S., Yu, G., 2015. Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China. *Chemosphere*, 119, 1033-1039.
142. Dann, A.B., Hontela, A., 2011. Triclosan: environmental exposure, toxicity and mechanisms of action. *J. Appl. Toxicol.*, 31(4), 285-311.
143. Datta, A.R., Qiao Kang, Q., Chen, B., Xudong Ye, Y., 2018. Fate and transport modeling of emerging pollutants from watersheds to oceans: A review. *Adv. Marine Biol.*, 2018, 97-128. <https://doi.org/10.1016/bs.amb.2018.09.002>.
144. Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.*, 107(Suppl. 6), 907.
145. Dąbrowska, A., 2017. Mikroplastik w środowisku morskim – interdyscyplinarne spojrzenie na problem. *Przetw. Tw. Sztucz.*, 23, 2(176), 110-116.
146. Dąbrowska, L., Karwowska, B., Rosińska, A., Sparczyńska, E., 2021. Oczyszczanie wody w procesach hybrydowych. *Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa*.

147. de Oliveira, A.J.F.C., Pinhata, J.M.W., 2008. Antimicrobial resistance and species composition of *Enterococcus* spp. isolated from waters and sands of marine recreational beaches in southeastern Brazil. *Water Res.*, 42, 2242-2250.
148. Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011. Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 214, 442-448.
149. Deng, S., Yan, X., Zhu, Q., Liao, Ch., 2019. The utilization of reclaimed water: Possible risks arising from waterborne contaminants. *Environ. Pollut.*, 254, 113020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113020>.
150. Deng, S., Yu, Q., Huang, J., Yu, G., 2010. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: effects of resin properties and solution chemistry. *Water Res.*, 44, 5188-5195.
151. D'eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, V.I., Reiner, E.J., Libelo, E.L., Mabury, S.A., 2009. Perfluorinated phosphonic acids in Canadian surface waters and wastewater treatment plant effluent: discovery of a new class of perfluorinated acids. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 2101-2107.
152. Diamante, G., E Silva Müller, G.D.A., Menjivar-Cervantes, N., Xu, E.G., Volz, D.C., Dias Bairy, A.C., Schlenk, D., 2017. Developmental toxicity of hydroxylated chrysene metabolites in zebrafish embryos. *Aquat. Toxicol.*, 189, 77-86. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2017.05.013>.
153. Diaz-Cruz, M.S., Gago-Ferrero, P., Llorca, M., Barcelo, D., 2012. Analysis of UV filters in tap water and other clean waters in Spain. *Anal. Bioanal. Chem.*, 402(7), 2325-2333.
154. Dietrich, D.R., Hitzfield, B.C., 2004. Bioaccumulation and ecotoxicity of synthetic musks in the aquatic environment. *Handbook Environ. Chem.*, 3, 233-244.
155. Ding, G., Chen, G., Liu, Y., Li, M., Liu, X., 2020. Occurrence and risk assessment of fluoroquinolone antibiotics in reclaimed water and receiving groundwater with different replenishment pathways. *Sci. Total Environ.*, 738, 139802. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139802>.
156. Ding, G.H., Fromel, T., Brandhof, E.J., Baerselman, R., Peijnenburg, W.J.G.M., 2012. Acute toxicity of poly- and perfluorinated to two cladocerans, *Daphnia magna* and *Chydorus sphaericus*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 605-610.
157. Ding, Z., Yi, Y., Zhang, Q., Zhuang, T., 2019. Theoretical investigation on atmospheric oxidation of fluorene initiated by OH radical. *Sci. Total Environ.*, 669, 920-929. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.400>.
158. Dinglasan, M.J., Yeh, Y., Edwards, E.A., Mabury, S.A., 2004. Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 2857-2864.
159. Dobbins, L.L., Usenko, S., Brain, R.A., Brooks, B.W., 2009. Probabilistic ecological hazard assessment of parabens using *Daphnia magna* and *Pimephales promelas*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 2744-2753.
160. Domingueza, J.R., Gonzalez, T., Paloa, P., Cuerda-Correa, E.M., 2014. Advanced photochemical oxidation of emergent micropollutants: Carbamazepine. *J. Environ. Sci. Health Part A*, 49, 988-997.
161. Doron, S., Friedman, M., Falach, M., Sadovnic, E., Zvia, H., 2001. Antibacterial effect of parabens against planktonic and biofilm *Streptococcus sobrinus*. *Int. J. Antimicrob. Agents*, 18, 575-578.

162. Dougherty, J.A., Swarzenski, P.W., Pinicola, R.S., Reinhard, M., 2010. Occurrence of herbicides and pharmaceuticals and personal care products in surface water and groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *J. Environ. Qual.*, 49, 1173-1180.
163. Downs, C.A., Kramarsky-Winter, E., Segal, R., Fauth, J., Knutson, S., Bronstein, O., Ciner, F., Jeger, R., Lichtenfeld, Y., Woodley, C., Pennington, P., Cadenas, K., Kushmaro, A., Loya, Y., 2016. Toxicopathological effects of the sunscreen UV filter, oxybenzone (benzophenone-3), on coral planulae and cultured primary cells and its environmental contamination in Hawaii and the U.S. Virgin Islands. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 70(2), 265-88.
164. Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Saad, M., Renault, N., Tassin, B., 2015. Microplastic contamination in an urban area: a case study in Greater Paris. *Environ. Chem.*, 12(5), 592-599. <http://dx.doi.org/10.1071/EN14167>.
165. Dris, R., Gasperi, J., Rocher, V., Tassin, B., 2018. Synthetic and non-synthetic anthropogenic fibers in a river under the impact of Paris Megacity: sampling methodological aspects and flux estimations. *Sci. Total Environ.*, 618(Suppl. C), 157-164.
166. Du, Z., Deng, S., Bei, Y., Huang, Q., Wang, B., Huang, J., Yu, G., 2014. Adsorption behaviour and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents – a review. *J. Hazard. Mater.*, 274, 443-454.
167. Duan, J., Gregory J., 2003. Coagulation by hydrolyzing metal salts. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 100-102, 475-502. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(02)00067-2).
168. Duan, L., Zhang, Y., Wang, B., Deng, S., Huang, J., Wang, Y., Yu, H., 2018. Occurrence, elimination, enantiomeric distribution and intra-day variations of chiral pharmaceuticals in major wastewater treatment plants in Beijing, China. *Environ. Poll.*, 239, 473-482.
169. Dubaish, F., Liebezeit, G., 2013. Suspended microplastics and black carbon particles in the jade system, southern North Sea. *Water Air Soil Pollut.*, 224(2), 1352. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1352-9>.
170. Dudziak, M. 2015. Próba oceny wpływu składu roztworu modelowego na rozkład wybranych ksenobiotyków w procesie utleniania z wykorzystaniem promieni nadfioletowych i nadtlenku wodoru. *Ochr. Środ.*, 37(2), 21-25.
171. Dudziak, M., Bodzek, M., 2009a. Usuwanie estrogennych mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie odwróconej osmozy (RO) i nanofiltracji (NF). *Monografie Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska, II Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska*, 58, 63-72.
172. Dudziak, M., Bodzek, M., 2009b. Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych w wysokociśnieniowych procesach membranowych. *Ochr. Środ.*, 31, 3, 33-36.
173. Dymicky, M., Huhtanen, C.N., 1979. Inhibition of *Clostridium botulinum* by p-hydroxybenzoic acid n-alkyl esters. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 15, 798-801.
174. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U. L 327 z 22.12.2000, s. 1).
175. Dyrektywa Komisji (UE) 2015/1787 z dnia 6 października 2015 r. zmieniająca załączniki II oraz III do Dyrektywy Rady 98/83/WE w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

176. Dyrektywa Komisji 2010/51/UE z dnia 11 sierpnia 2010 r. zmieniająca Dyrektywę 98/8/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w celu włączenia N,N-dietylo-meta-toluamidu jako substancji czynnej do załącznika I do tej dyrektywy.
177. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca Dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156 EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, 2008.
178. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
179. Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r., w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz.U. Wspólnot Europejskich L330/32.
180. Dz.U. 2009 Nr 14, poz. 76, poz. 77.
181. Dz.Urz. UE seria L Nr 1582, 30.4.2004.
182. EA. 2007. Environment Agency. Investigation of PFOS and other perfluorochemicals in groundwater and surface water in England and Wales. Environment Agency, Bristol, UK.
183. Earth Negotiations Bulletin (ENB), Monday, 13 May 2019. Number 269. In: Summary of the Meetings of the Conferences of the Parties to the Basel, Rotterdam and Stockholm Conventions 29 April e 10 May 2019 j Geneva, Switzerland, vol. 15. EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), et al., 2019. EFSA J. 16, 5194.
184. Ebele, A.J., Abdallah, M.A.-E., Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contamin.*, 3, 1, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>.
185. Echevarría, C., Valderrama, C., Cortinaa, J.L., Martín, I., Arnaldos, M., Bernat, X., De la Cal, A.D., Boleda, M.R., Vega, A., Teuler, A., Castellví, E., 2019. Techno-economic evaluation and comparison of PAC-MBR and ozonation-UV revamping for organic micro-pollutants removal from urban reclaimed wastewater. *Sci. Total Environ.*, 671, 288-298. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.365>.
186. Eckert, E.M., Di Cesare, A., Kettner, M.T., Arias-Andres, M., Fontaneto, D., Grossart, H.-P., Corno, G., 2018. Microplastics increase impact of treated wastewater on freshwater microbial community. *Environ. Pollut.* 234, 495-502. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.070>.
187. Edokpayi, J.N., Odiyo, J.O., Durowoju, O.S., 2017. Impact of wastewater on surface water quality in developing countries: a case study of South Africa. In: Tutu, H. (Ed.), *Water Quality*. IntechOpen, London. <https://doi.org/10.5772/66561>.
188. Eerkes-Medrano, D., Thompson, R.C., Aldridge, D.C., 2015. Microplastics in freshwater systems: a review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Res.*, 75, 63-82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.012>.
189. EFSA (European Food Safety Authority), 2008. Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food chain on perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. EFSA J., 653, 1-131.
190. Eklund, T., 1980. Inhibition of growth and uptake processes in bacteria by some chemical food preservatives. *J. Appl. Bacteriol.*, 48, 423-432.

191. Ellis, J.B., 2005. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environ. Pollut.*, 144(1), 184-9. doi: 10.1016/j.envpol.2005.12.018.
192. EL-Saeid, M.H., Al-Turki, A.M., Nadeem, M.E.A., Hassanin, A.S., Al-Wabel M.I., 2015. Photolysis degradation of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) on surface sandy soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 9603-9616.
193. Endo, S., Takizawa, R., Okuda, K., Takada, H., Chiba, K., Kanehiro, H., Ogi, H., Yamashita, R., Date, T., 2005. Concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in beached resin pellets: variability among individual particles and regional differences. *Mar. Pollut. Bull.*, 50, 1103-1114.
194. Enfrin, M., Dumee, L.F., Lee, J., 2019. Nano/microplastics in water and wastewater treatment processes, Origin, impact and potential solutions, *Water Res.*, 161, 621-638. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.06.049>.
195. EPA, 2000. Equilibrium Partitioning Sediment Guidelines (Esgs) for the Protection of Benthic Organisms: PAH Mixtures. US Environmental Protection Agency, Office of Science and Technology and Office of Research and Development, Washington, DC.
196. EPA, United States Environmental Protection Agency, 2017. Fourth Unregulated Contaminant Monitoring Rule. Retrieved 8 November 2017 from <https://www.epa.gov/dwucmr/fourth-unregulated-contaminant-monitoring-rule>.
197. Eschauzier, C., Beerendonk, E., Scholte-Veenendaal, P., de Voogt, P., 2012. Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 1708-1715.
198. Escobar, I.C., Randall, A., 2001. Assimilable organic carbon (AOC) and biodegradable dissolved organic carbon (BDOC): complementary measurements. *Water Res.*, 35(18), 4444-4454.
199. European Commission, 2019a. A circular economy for plastics – Insights from research and innovation to inform policy and funding decisions. *Eur. Comm.*, [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00173-7.10.2777/269031](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00173-7.10.2777/269031).
200. European Commission, 2019b. Communication from the Commission: The European Green Deal. COM(2019) 640 Final.
201. Evgenidou, E.N., Konstantinou, I.K., Lambropoulou, D.A., 2015. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: a review. *Sci. Total Environ.*, 505, 905-926.
202. Fábrega, F., Kumar, V., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., Nadal, M. 2014. PBPK modeling for PFOS and PFOA: Validation with human experimental data. *Toxicol. Lett.*, 230(2), 244-251.
203. Falandysz, J., Taniyasu, S., Yamashita, N., Jeczek L., Rostkowski, P., Gulkowska, A., Mostrag, A., Walczykiewicz, B., Zegarowski, L., Zalewski, K., 2006. Związki perfluorowane w środowisku przyrodniczym, żywności i organizmie człowieka. *Rocz. PZH*, 57, 113-24.
204. Fang, T.-H., Nan, F.-H., Chin, T.-S., Feng, H.-M., 2012. The occurrence and distribution of pharmaceutical compounds in the effluents of a major sewage treatment plant in Northern Taiwan and the receiving coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.*, 64, 1435-1444.
205. Fantke, P., Aylward, L., Bare, J., et al., 2018. Advancements in life cycle human exposure and toxicity characterization. *Environ. Health Perspect.*, 126, 125001.

206. FAO, 2016. The state of world fisheries and aquaculture 2016. In: Contributing to Food Security and Nutrition for All. Food and Agriculture Organization. <http://www.fao.org/3/a-i5555e.pdf>.
207. Farré la, M., Pérez, S., Kantiani, L., Barceló, D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 27, 991-1007. doi: 10.1016/j.trac.2008.09.010.
208. Fasano, W.J., Carpenter, S.C., Gannon, S.A., Snow, T.A., Stadler, J.C., Kennedy, G.L., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Hinderliter, P.M., Kemper, R.A., 2006. Absorption, distribution, metabolism, and elimination of 8-2 fluorotelomer alcohol in the rat. *Toxicol. Sci.*, 91, 341-355.
209. Faure, F., Demars, C., Wieser, O., Kunz, M., De Alencastro, L.F., 2015. Plastic pollution in Swiss surface waters: nature and concentrations, interaction with pollutants. *Environ. Chem.*, 12(5), 582-591. <http://dx.doi.org/10.1071/EN14218>.
210. Fendall, L.S., Sewell, M.A., 2009. Contributing to marine pollution by washing your face: Microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.*, 58(8), 1225-1228.
211. Fent, K., Kunz, P.Y., Zenker, A., Rapp, M., 2009. A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4, and 3-benzylidene camphor. *Mar. Environ. Res.*, 69, Suppl 1, S4-6. doi:10.1016/j.marenvres.2009.10.010.
212. Fent, K., Weston, A.A., Caminada, D., 2006. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat. Toxicol.*, 76, 122-159.
213. Ferrando-Climent, L., Collado, N., Buttiglieri, G., Gros, M., Rodriguez-Roda, I., Rodriguez-Mozaz, S., Barcelo, D., 2012. Comprehensive study of ibuprofen and its metabolites in activated sludge batch experiments and aquatic environment. *Sci. Total Environ.*, 438, 404-413.
214. Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxeaus, N., Giudice, R.L., Pollio, A., Garric, J., 2004. Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environ. Toxicol. Chem.*, 23, 1344-1354.
215. Ferreira, A.P., 2014. Identification and quantification of ibuprofen in conventional wastewater treatment plants in Rio de Janeiro, Brazil, and their discharge to the aquatic environment. *J. Adv. Biol.*, 4, 1, 303-311.
216. Ferreira, I., Venâncio, C., Lopes, I., Oliveira, M., 2019. Nanoplastics and marine organisms: what has been studied? *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 67, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.01.006>.
217. Ferrero-Gago, P., Mastroianni, N., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2013. Fully automated determination of nine ultraviolet filters and transformation products in natural waters and wastewaters by on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 1294, 106-116.
218. Ferronato, N., Torretta, V., 2019. Waste mismanagement in developing countries: A review of global issues. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16, 1060.
219. Feulner, G., 2017. Global challenges: Climate change. *Global Chall.*, 1(1), 5-6. <https://doi.org/10.1002/gch2.1003>.
220. Fick, J., Soderstrom, H., Lindberg, R.H., Phan, C., Tysklind, M., Larsson, D.G.J., 2009. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 2522-2527.

221. Filippo, P.D., Pomata, D., Riccardi, C., Buiarelli, F., Gallo, V., 2015. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated urban aerosol. *J. Aerosol Sci.*, 87, 126-134. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.05.008>.
222. Fischer, A.C., Kroon, J.J., Verburg, T.G., Teunissen, T., Wolterbeek, H.T., 2007. On the relevance of iron adsorption to container materials in small-volume experiments on iron marine chemistry: ⁵⁵Fe-aided assessment of capacity, affinity and kinetics. *Mar. Chemistry*, 107, 533-546.
223. Fito, J., Van Hulle, S.W.H., 2021. Wastewater reclamation and reuse potentials in agriculture: towards environmental sustainability. *Environ. Dev. Sustain.*, 23(9), 2949-2972. doi: 10.1007/s10668-020-00732-y.
224. Fleituch, T., 2016. Mikroplastki – koń trojański ekosystemów wodnych? *Chrońmy Przyr. Ojcz.*, 72 (1), 3-13.
225. Fongaro, G., Stoco, P.H., Souzaa, D.S.M., Grisard, E.C., Magri, M.E., Rogovski, P., Schörner., M.A., Barazzetti, F.H., Christoff, A.P., de Oliveira, L.F.V. i in., 2021. The presence of SARS-CoV-2 RNA in human sewage in Santa Catarina, Brazil, November 2019. *Sci. Total Environ.*, 778, 146198. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146198>.
226. Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., 2012. Surface properties of beached plastic pellets. *Mar. Environ. Res.*, 81, 70-77.
227. Fredslund, L., Sniegowski, K., Wick, L.Y., Jacobsen, C.S., De Mot, D., Springael, D., 2008. Surface motility of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-degrading mycobacteria. *Res. Microbiol.*, 159, 255-262.
228. Fries, E., Dekiff, J.H., Willmeyer, J., Nuelle, M.-T., Ebert, M., Remy, D., 2013. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. *Environ. Sci.: Process. Impacts*, 15(10), 1949-1956.
229. Fromme, H., Tittlemier, S.A., Völkel, W., Wilhelm, M., Twardella, D., 2009. Perfluorinated compounds – Exposure assessment for the general population in western countries. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 212, 239-270. doi:10.1016/j.ijheh.2008.04.007.
230. Fudala-Książek, S., Szopińska, M., Jankowska, K., Łuczkiwicz, A., 2019. Czy ścieki oczyszczone stanowią istotne źródło farmaceutyków w środowisku wodnym? *Wod. Pol.*, 40-45.
231. Fuerstenau, D.W., De, A., Kapur, P.C., 2004. Linear and nonlinear particle breakage processes in comminution systems. *Int. J. Miner. Process.*, 74, S317-S327.
232. Fujii, S., Polprasert, C., Tanaka, S., Lien, N. P., Qui, Y., 2007. New POPs in the water environment: distribution, bioaccumulation and treatment of perfluorinated compounds: a review paper. *J. Water Suppl. Res. Technol. – AQUA*, 56, 313-326.
233. Fukumoto, S., Nakagawa, T., Kawai, S., Nakashima, T., Kawai, T., 2011. Syntheses and photochromic properties of diaryl acenaphthylene derivatives. *Dyes Pigments*, 89(3), 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.04.004>.
234. Furl, C.V., Meredith, C.A., Strynar, M.J., Nakayama, S.F., 2011. Relative importance of wastewater treatment plants and non-point sources of perfluorinated compounds to Washington State rivers. *Sci. Total Environ.*, 409, 2902-2907.
235. Gago-Ferrero, P., Mastroianni, N., Diaz-Cruz, M.S., Barcelo, D., 2013. Fully automated determination of nine ultraviolet filters and transformation products in natural waters

- and wastewaters by on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A.*, 1294, 106-116.
236. Gajšt, T., Bizjak, T., Palatinus, A., Liubartseva, S., Kržan, A., 2016. Sea surface microplastics in Slovenian part of the Northern Adriatic. *Mar. Pollut. Bull.*, 113, 392-399. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.031>.
 237. Gan, S., Lau, E.V., Ng, H.K., 2009. Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *J. Hazard. Mater.*, 172, 532-549.
 238. Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., Bolchi, M., Gawlik, B.M., 2010. Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.*, 44, 4115-4126.
 239. Gantzer, C., Gaspard, P., Galvez, L., Huyard, A., Dumouthier, N., Schwartzbrod, J. 2001. Monitoring of bacterial and parasitological contamination during various treatment of sludge. *Water Res.*, 35, 16, 3763-3770.
 240. Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Aguinaco, A., 2010. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO₂ catalysed processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 85, 798-804.
 241. Gaurav, G.K., Yadav, D., 2020. Probing the excellence of wastewater PAHs removal approaches: A critical review. *J. Contam. Hydrol.*, 236, 103715.
 242. Gavrilesco, M., Demnerova, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F., 2015. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnol.*, 32, 147-156.
 243. Gbeddy, G., Goonetilleke, A., Ayoko, G.A., Egodawatta, P., 2020. Transformation and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban road surfaces: Influential factors, implications and recommendations. *Environ. Pollut.*, 257, 113510. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113510>.
 244. Geissen, V., Molb, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadale, M., van der Ploega, M., van de Zee, S.E.A.T.M., Ritsema, C.J., 2015. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *Inter. Soil and Water Conservat. Res.*, 3, 1, 57-65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63299-9.00001-6>.
 245. Generalna Dyrekcja Ochrony Środowiska. 2017. Opracowanie propozycji rozwiązań dotyczących procedury oceny występowania znaczącego zagrożenia dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska w przypadku stwierdzenia przekroczenia dopuszczalnych zawartości substancji powodujących ryzyko w glebie, ziemi lub wodach gruntowych oraz zasad wyboru właściwego sposobu i technologii przeprowadzania remediacji. Opracowanie eksperckie. Wykonawca: Generalna Dyrekcja Ochrony Środowiska Konsorcjum REMEDIUM: Cenia-Ekspertyzy Anicenta Bubak, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Geo-Logik Wojciech Irmiński HYDROEKO – Biuro Poszukiwań i Ochrony Wód Andrzej Rodzoch, Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, URBI CONSULTING Tomasz Sławiński, 1-210.
 246. Gewert, B., Plassmann, M.M., MacLeod, M., 2015. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci.: Process. Impacts*, 17(9), 1513-1521.
 247. Ghorbani, Y., Mainza, A.N., Petersen, J., Becker, M., Franzidis, J.P., Kalala, J.T., 2013. Investigation of particles with high crack density produced by HPCR and its effect on the redistribution of the particle size fraction in heaps. *Miner. Eng.*, 43-51.

248. Gibson, R., Smith, M.D., Spary, C.J., Tyler, C.R., Hill, E.M., 2005. Mixtures of estrogenic contaminants in bile of fish exposed to wastewater treatment works effluents. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2461-247.
249. Gies, E.A., LeNoble, J.L., Noël, M., Etemadifar, A., Bishay, F., Hall, E.R., Ross, P.S., 2018. Retention of microplastics in a major secondary wastewater treatment plant in Vancouver, Canada. *Mar. Pollut. Bull.*, 133, 553-561. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.006>.
250. Gilliom, R.J., 2007. Pesticides in U.S. streams and groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 41(10), 3408-3414. <https://doi.org/10.1021/es072531u>.
251. Giri, R.R., Ozaki, H., Okada, T., Taniguchi, S., Takanami, T., 2012. Factors influencing UV photodecomposition of perfluorooctanoic acid in water. *Chem. Eng. J.*, 180, 197-203.
252. Glassmeyer, S.T., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Cahill, J.D., Zaugg, S.D., Werner, S.L., Meyer, M.T., Kryak, D.D., 2005. Transport of chemical and microbial compounds from known wastewater discharges: potential for use as indicators of human fecal contamination. *Environ. Sci. Technol.*, 39(14), 5157-5169.
253. Główny Inspektor Ochrony Środowiska, 2020. Informacja o realizacji zadań inspekcji ochrony środowiska w 2019 roku, Warszawa 2020. https://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/raporty/Informacja_o_realizacji_zadan_IOS_2019.pdf.
254. Gmurek, M., Olak-Kucharczyk, M., Ledakowicz, S., 2017. Photochemical decomposition of endocrine disrupting compounds – A review. *Chem. Eng. J.*, 310, 437-456.
255. Godoy, M., Sánchez, J., 2020. Chapter 12 – Antibiotics as Emerging Pollutants in Water and Its Treatment, W: Antibiotic Materials in Healthcare. Kokkarachedu, V., Kaniki-reddy, V., Sadiku, R. (red.), Academic Press, 221-230. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820054-4.00012-4>.
256. Gogoi, A., Mazumder, P., Tyagi, V.K., Chaminda, G.T., An, A.K., Kumar, M., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. *Groundw. Sustain. Dev.*, 6, 169-180.
257. Golden, R., Gandy, J., Vollmer, G., 2005. A review of the endocrine activity of parabens and implications for potential risks to human health. *Crit. Rev. Toxicol.*, 35, 435-458.
258. Gomes, J., Costa, R., Quinta-Ferreira, R.M., Martins, R.C., 2017. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Sci. Total Environ.*, 586, 265-283.
259. Gomez, E., Pillon, A., Fenet, H., Rosain, D., Duchesne, M.J., Nicolas, J.C., Balaguer, P., Casellas, C., 2005. Estrogenic activity of cosmetic components in reporter cell lines: parabens, UV screens, and musks. *J. Toxicol. Environ. Health*, 68, 239-251.
260. Gonçalves, A., Órfão, J., Pereira, M., 2013a. Ceria dispersed on carbon materials for the catalytic ozonation of sulfamethoxazole. *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 260-269.
261. Gonçalves, A., Órfão, J., Pereira, M., 2013b. Ozonation of bezafibrate promoted by carbon materials. *Appl. Catal. B Environ.*, 140-141, 82-91.
262. Gonçalves, A., Órfão, J., Pereira, M., 2014. Ozonation of erythromycin over carbon materials and ceria dispersed on carbon materials. *Chem. Eng. J.*, 250, 366-376.
263. Gonçalves, A., Órfão, J., Pereira, M., 2015. Ozonation of bezafibrate over ceria and ceria supported on carbon materials. *Environ. Technol.*, 36, 776-785.
264. Gonzalez, R., Curtis, K., Bivins, A., Bibby, K., Weir, M.H., Yetka, K., Thompson, H., Keeling, D., Mitchell, J., Gonzalez, D., 2020. COVID-19 surveillance in Southeastern

- Virginia using wastewater-based epidemiology. *Water Res.*, 186, 116296. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116296>.
265. Gonzalez-Torres, A., Putnam, J., Jefferson, B., Stuetz, R.M., Henderson, R.K., 2014. Examination of the physical properties of *Microcystis aeruginosa* flocs produced on coagulation with metal salts. *Water Res.*, 60, 197-209. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.04.046>.
 266. Gómez, C., Vicente, J., Echavarri-Erasun, B., Porte, C., Lacorte, S., 2011. Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain). *Mar. Pollut. Bull.*, 62, 948-955.
 267. Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A., Giger, W., 2005. Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 39(11), 3981-3989.
 268. Gracia-Lor, E., Martinez, M., Sancho, J.V., Penuela, G., Hernandez, F., 2012. Multi-class determination of personal care products and pharmaceuticals in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid-chromatography-tandem mass spectrometry. *Talanta*, 99, 1011-1023.
 269. Grandelement, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Roche, N., Doumenq, P., 2017. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water Res.*, 111, 297-317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>.
 270. Groh, K.J., Backhaus, T., Carney-Almroth, B., Carney-Almroth, B., Geucke, B., Inostroza, P.A., Lennquist, A., Lied, H.A., Maffini, M., Slunge, D., Trasande, L., Warhurst, A., Muncke, J., 2019. Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards. *Sci. Total Environ.*, 651, 3253-3268.
 271. Gromiec, M., 2020. Nowe koncepcje gospodarki wodno-ściekowej-osadowej, W: Ocena gospodarki ściekowo-osadowej w Polsce, red. Bień, J., Gromiec, M., Pawłowski, L., Wydawnictwo Polskiej Akademii Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska, Monografie, 166, 7-32.
 272. Gross, M., Petrovic, M., Ginebreda, A., Barcelo, D., 2010. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ. Int.*, 36, 15-26. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2009.09.002>.
 273. Grover, D.P., Zhou, J.L., Frickers, P.E., Readman, J.W., 2011. Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water. *J. Hazard. Mater.*, 185(2), 1005-1011.
 274. Gruber, L., Schlummer, M., Ungewiss, J., Wolz, G., Moeller, A., Weise, N., Sengl, M., Frey, S., Gerst, M., Schwaiger, J., 2007. Tissue distribution of perfluorooctansulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in fish. *Organohalogen Compd.*, 69, 3.
 275. Gu, J., Liu, H., Wang, S., Zhang, M., Liu, Y., 2019. An innovative anaerobic MBR-reverse osmosis-ion exchange process for energy-efficient reclamation of municipal wastewater to NEWater-like product water. *J. Clean. Prod.*, 230, 1287-1293. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.198>.
 276. Gu, S.-Y., Ekpeghere, K.I., Kim, H.-Y., Lee, I.-S., Kim, D.-H., Choo, G., Oh, J.-E., 2017. Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: occurrence, source and bioaccumulation. *Sci. Total Environ.*, 601-602, 1182-1191.

277. Guillén, D., Ginebreda, A., Farré, M., Darbra, R.M., Petrovic, M., Gros, M., Barceló, D., 2012. Prioritization of chemicals in the aquatic environment based on risk assessment: Analytical, modeling and regulatory perspective. *Sci. Total Environ.*, 440, 236-252. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.06.064.
278. Gulkowska, A., Jiang, Q., So, M.A., Taniyasu, S., Lam, P.K.S., Yamashita, N., 2006. Persistent perfluorinated acids in seafood collected from two cities of China. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3736-3741.
279. Guo, R., Sim, W.J., Lee, E.S., Lee, J.H., Oh, J.E., 2010. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Res.*, 44, 3476-3486.
280. Guo, Y., Kannan, K., 2015. Chapter 1 – Analytical Methods for the Measurement of Legacy and Emerging Persistent Organic Pollutants in Complex Sample Matrices. *Compr. Anal. Chem.*, 67, 1-56.
281. Gupta, H., Gupta, B., 2015. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon benzo[a]pyrene by iron oxides and identification of degradation products. *Chemosphere*, 138, 924-931.
282. Hahladakis, J.N., Velis, C.A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard Mater.*, 344, 179-199.
283. Halden, R.U., Paull, D.H., 2005. Co-occurrence of triclocarban and triclosan in US water resources. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 1420-1426.
284. Han, N., Reinhard, M., Khan, E., Chen, H., Tung, V., Li, Y., et al., 2019. Environment emerging contaminants in wastewater, stormwater runoff, and surface water: Application as chemical markers for diffuse sources. *Sci. Total Environ.*, 676, 252-267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.160>.
285. Hanachi, P., Karbalaei, S., Walker, T.R., Cole, M., Hosseini, S.V., 2019. Abundance and properties of microplastics found in commercial fish meal and cultured common carp (*Cyprinus carpio*). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26(23), 23777-23787. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-05637-6>.
286. Hara, J., Frias, J., Nash, R., 2020. Quantification of microplastic ingestion by the decapod crustacean *Nephrops norvegicus* from Irish waters. *Mar. Pollut. Bull.*, 152, 110905. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110905>.
287. Harada, K., Saito, N., Sasaki, K., Inoue, K., Koizumi, A., 2003. Perfluorooctane sulfonate contamination of drinking water in the Tama River, Japan: estimated effects on resident serum levels. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 71, 31-36.
288. Haritash, A.K., 2009. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. *J. Hazard. Mater.*, 169, 1-15.
289. Harrison, J.P., Ojeda, J.J., Romero-Gonzalez, M.E., 2012. The applicability of reflectance micro-Fourier-transform infrared spectroscopy for the detection of synthetic microplastics in marine sediments. *Sci. Total Environ.*, 416, 455-463.
290. Hart, O.E., Halden, R.U., 2020. Computational analysis of SARS-CoV-2/COVID-19 surveillance by wastewater-based epidemiology locally and globally: Feasibility, economy, opportunities and challenges. *Sci. Total Environ.*, 730, 138875. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138875>.
291. Hartmann, N.B., Hüffer, T., Thompson, R.C., Hassellöv, M., Verschoor, A., Daugaard, A.E., Rist, S., Karlsson, T., Brennholt, N., Cole, M., Herrling, M.P., Hess, M.C., Ivleva,

- N.P., Lusher, A.L., Wagner, M., 2019. Are we speaking the same language? Recommendations for a definition and categorization framework for plastic debris. *Environ. Sci. Technol.*, 53, 1039-1047. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05297>.
292. Hatzinger, B.P., Martin, A., 1995. Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 537-545.
293. He, F., Liu, P., 2007. Solubility of acenaphthylene in different solvents between (278 and 323) K. *J. Chem. Eng. Data*, 5(6), 2536-2537. <https://doi.org/10.1021/jc700347h>.
294. Heberer, T., 2002. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.*, 131, 5-17.
295. Hedgespeth, M.L., Sapozhnikova, Y., Pennington, P., Clum, A., Fairey, A., Wirth, E., 2012. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in treated wastewater discharges into Charleston Harbor, South Carolina. *Sci. Total Environ.*, 437, 1-9.
296. Hekster, F.M., Laane, R.W., de Voogt, P., 2003. Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 179, 99-121.
297. Henderson, R.K., Parsons, S.A., Jefferson, B., 2008. The impact of algal properties and preoxidation on solid-liquid separation of algae. *Water Res.*, 42(8-9), 1827-1845. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.11.039>.
298. Henderson, W.M., Smith, M.A., 2007. Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorononanoic acid (PFNA) in fetal and neonatal mice following in utero exposure to 8-2 fluorotelomer alcohol (FTOH). *Toxicol. Sci.*, 95, 462-447.
299. Henriques, I.S., Fonseca, F., Alves, A., Saavedra, M.J., Correia, A., 2006. Occurrence and diversity of integrons and beta-lactamase genes among ampicillin-resistant isolates from estuarine waters. *Res. Microbiol.*, 157(10), 938-947.
300. Hernández-Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buisman, C.J.N., 2011. Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Res.*, 45(9), 2887-2896.
301. Hidalgo-Ruz, V., Gutow, L., Thompson, R.C., Thiel, M., 2012. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification and quantification. *Environ. Sci. Technol.*, 46(6), 3060-3075.
302. Hill, K., Zamyadi, A., Deere, D., Vanrolleghem, P.A., Crosbie, N.D., 2020. SARS-CoV-2 known and unknowns, implications for the water sector and wastewater-based epidemiology to support national responses worldwide: early review of global experiences with the COVID-19 pandemic. *Water Qual. Res. J.*, 56(2), 57-67. <https://doi.org/10.2166/wqrj.2020.100>.
303. Hilton, M.J., Thomas, K.V., 2003. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1015, 129-141.
304. Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K.-L., 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.*, 225, 109-118.
305. Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C., 2012. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environ. Pollut.*, 160, 42-48.
306. Holmes, L.A., Turner, A., Thompson, R.C., 2014. Interactions between trace metals and plastic production pellets under estuarine conditions. *Mar. Chem.*, 167, 25-32.

307. Holmquist, H., Fantke, P., Cousins, I.T., Owsianiak, M., Liagkouridis, I., Peters, G.M., 2020. An (eco)toxicity life cycle impact assessment framework for per- and polyfluoroalkyl substances. *Environ. Sci. Technol.*, 54, 6224-6234.
308. Homem, V., Avelino Silva, J., Cunha, C., Alves, A., Santos, L., 2013. New analytical method for the determination of musks in personal care products by quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction followed by GCeMS. *J. Sep. Sci.*, 36, 2176-2184. <https://doi.org/10.1002/jssc.201300190>.
309. Hong, M., Chen, EY-X., 2017. Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability. *Green Chem.*, 19(16), 3692-3706, 10.1039/C7GC01496A.
310. Hopkins, Z.R., Blaney, L., 2016. An aggregate analysis of personal care products in the environment: Identifying the distribution of environmentally-relevant concentrations. *Environ. Inter.*, 92-93, 301-316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.04.026>.
311. Horii, Y., Kannan, K., 2008. Survey of organosilicone compounds, including cyclic and linear siloxanes, in personal-care and household products. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 55(4), 701-710.
312. Hossain, M.S., Rahman, M.S., Uddin, M.N., Sharifuzzaman, S., Chowdhury, S.R., Sarker, S., Chowdhury, M.S.N., 2020. Microplastic contamination in penaeid shrimp from the Northern Bay of Bengal. *Chemosphere*, 238, 124688. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124688>.
313. Hristozov, D., Malsch, I., 2009. Hazard and risk of engineered nanoparticles for the environment and human health. *Sustainability*, 1(4), 1161-1194, <http://doi.org/10.3390/su1041161>.
314. Hu, X., Zhou, Q., Luo, Y., 2010. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environ. Pollut.*, 158, 2992-2998.
315. Hu, Z., Shi, Y., Cai, Y., 2011. Concentrations, distribution, and bioaccumulation of synthetic musks in the Haihe River of China. *Chemosphere*, 84(11), 1630-1635.
316. Hua, F.L., Tsang, Y.F., Chua, H., 2008. Progress of water pollution control in Hong Kong. *Aquat. Ecosyst. Health Manag.*, 11, 225-229.
317. Huang, C.-H., Sedlak, D.L., 2001. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20, 133-139.
318. Huber, M., Canonica, S., Park, G., von Gunten, U., 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1016-1024.
319. Hughes, S.R., Kay, P., Brown, L.E., 2013. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 661-677.
320. Hurley, R.R., Lusher, A.L., Olsen, M., Nizzetto, L., 2018. Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices. *Environ. Sci. Technol.*, 52(13), 7409-7417.
321. Huset, C., Chiaia, A.C., Barofsky, D.F., Jonkers, N., Kohler, H.P.E., Ort, C., Giger, W., Field, J.A., 2008. Occurrence and mass flows of fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 6369-6377.

322. Idowu, O., Semple, K.T., Ramadass, K., O'Connor, W., Hansbro, P., Thavamani, P., 2019. Beyond the obvious: environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Int.*, 123, 543-557. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.05>.
323. Inui, M., Adachi, T., Takenaka, S., Inui, H., Nakazawa, M., Ueda, M., Watanabe, H., Mori, C., Igistuchi, T., Miyatake, K., 2003. Effect of UV screens and preservatives on vitellogenin and choriogenin production in male medaka (*Oryzias latipes*). *Toxicology*, 194, 43-50.
324. Ioakeimidis, C., Fotopoulou, K.N., Karapanagioti, H.K., Geraga, M., Zeri, C., Papathanassiou, E., Galgani, F., Papatheodorou, G., 2016. The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach. *Sci. Rep.*, 6(1), 1-8. <http://dx.doi.org/10.1038/srep23501>.
325. ISO/TS 27687:2008, 2008. Nanotechnologies-Terminology and Definitions for Nano-Objects, Nanoparticles, Nanofibre and Nanoplate. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
326. Jambeck, J.R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T.R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K.L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science*, 347(6223), 768-771. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1260352>.
327. Janiec, W., 2005. *Kompedium farmakologii*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa.
328. Jastrzębska, E., 2017. Gospodarka o obiegu zamkniętym – nowa idea czy stare podejście? Dobre praktyki społecznie odpowiedzialnych przedsiębiorstw. *Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu*, 491, 221-234.
329. Jelić, A., Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., Barceló, D., 2012. Occurrence and elimination of pharmaceuticals during conventional wastewater treatment. W: *Emerging and Priority Pollutants in Rivers: Bringing Science Into River Management Plans*. Guasch, H., Ginebreda, A., Geiszinger, A. (red.), Springer, Berlin, Heidelberg, 1-23.
330. Jia, H., Li, L., Chen, H., Zhao, Y., Li, X., Wang, C., 2015. Exchangeable cations-mediated photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on smectite surface under visible light. *J. Hazard. Mater.*, 287, 16-23.
331. Jia, H., Zhao, J., Li, L., Li, X., Wang, C., 2014. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on Fe(III)-modified clay minerals: Role of molecular chemistry and clay surface properties. *App. Catal. B: Environmental*, 154-155, 238-245.
332. Jiang, J.-Q., Zhou, Z., Sharma, V.K., 2013. Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micro pollutants in waste water – A review from global views. *Microchem. J.*, 110, 292-300. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.04.014>.
333. Jin, L., Zhang, P., Shao, T., Zhao, S., 2014. Ferric ion mediated photodecomposition of aqueous perfluorooctane sulfonate (PFOS) under UV irradiation and its mechanism. *J. Hazard. Mater.*, 271, 9-15.
334. Johnson, C.A., Sumpter, P.J., 2001. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environ. Sci. Technol.*, 35(24), 4697-4703.
335. Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., van Bavel, B., Lundstedt, S., Haglund, P., Tysklind, M., 2007. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: a multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties. *J. Hazard. Mater.*, 149, 86-96.

336. Junco, M.T.T., Martin, M.G., Toledo, M.L.P., Gomez, P.L., Barrasa, J.L.M., 2007. Identification and antibiotic resistance of faecal enterococci isolated from water samples. *Int. J. of Hygiene Env. Health*, 203, 4, 363-368.
337. Kacprzak, M., 2019. Zanieczyszczenia mikrobiologiczne wód w Polsce, Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska nr 164 Zanieczyszczenia wód w Polsce, stan, przyczyny, skutki. Raport. Gromiec M., Pawłowski L. (red.), Lublin, 40-57.
338. Kacprzak, M., Neczaj, E., Fijałkowski, K., Grobelak, A., Grosser, A., Worwag, M., Rorat, A., Brattebo, H., Almås, Å., Singh, B.R., 2017. Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environ. Res.*, 156, 39-46.
339. Kacprzak, M., Kupich, I., Jasińska A., Fijałkowski, K., 2022. Bio-based waste' substrates for degraded soil improvement – advantages and challenges in European context. *Energies*, 15(1), 385. <https://doi.org/10.3390/en15010385>.
340. Kaiser, R.P., Caivano, I., Katora, M., 2019. Transition-metal-catalyzed methods for synthesis of fluorenes. *Tetrahedron*, 75(22), 2981-2992. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.04.045>.
341. Kalantari, M., Zhang, J., Liu, Y., Yu, C., 2019. Dendritic mesoporous carbon nanoparticles for ultrahigh and fast adsorption of anthracene. *Chemosphere*, 215, 716-724. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.071>.
342. Kalargaris, I., Tian, G., Gu, G., 2017. The utilisation of oils produced from plastic waste at different pyrolysis temperatures in a DI diesel engine. *Energy*, 131, 179-185. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.024>.
343. Kalfoglou, N.K., Chaffey, C.E., 1979. Effects of extrusion on the structure and properties of high-impact polystyrene. *Polym. Eng. Sci.*, 19(8), 552-557.
344. Kallenborn, R., 2006. Persistent organic pollutants (POPs) as environmental risk factors in remote high-altitude ecosystems. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 63, 100-107.
345. Kalogerakis, N., Karkanorachaki, K., Kalogerakis, G.C., Triantafyllidi, E.I., Gotsis, A.D., Partsiavelos, P., Fava, F., 2017. Microplastics generation: onset of fragmentation of polyethylene films in marine environment mesocosms. *Front. Mar. Sci.*, 4(84), 1-15.
346. Kambala, V.S.R., Naidu, R., 2013. Amine modified clay sorbents, W: US Patent 20,130,023,408.
347. Kapelewska, J., 2018. Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska wodnego. Rozprawa doktorska. Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny, Białystok.
348. Kargi, F., Pamukoglu, M.Y., 2004. Adsorbent supplemented biological treatment of pretreated landfill leachate by fed-batch operation. *Bioresour. Technol.*, 94(3), 285-291.
349. Karoyo, A.H., Wilson, L.D., 2013. Tunable macromolecular-based materials for the adsorption of perfluorooctanoic and octanoic acid anions. *J. Colloid Interface Sci.*, 402, 196-203.
350. Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., 2008. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Res.*, 42, 3498-3518.
351. Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B Environ.*, 46, 639-669.
352. Katakai, S., Chatterjee, S., Vairale, M.G., Sharma, S., Dwivedi, S.K., 2021. Concerns and strategies for wastewater treatment during COVID-19 pandemic to stop plausible

- transmission. *Res. Conserv. Recycl.*, 164, 105156. <https://doi.org/10.1016/j.rescon-rec.2020.105156>.
353. Kawano, S., Kida, T., Takemine, S., Matsumura, C., Nakano, T., Kuramitsu, M., Adachi, K., Akashi, M., 2013. Efficient removal and recovery of perfluorinated compounds from water by surface-tethered beta-cyclodextrins on polystyrene particles. *Chem. Lett.*, 42, 392-394.
 354. Keiluweit, M., Kleber, M., Sparrow, M.A., Simoneit, B.R.T., Prah, F.G., 2012. Solvent extractable polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar: influence of pyrolysis temperature and feedstock. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 9333-9334.
 355. Keller, A.A., Lazareva, A., 2014. Predicted releases of engineered nanomaterials: from global to regional to local. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 1(1), 65-70.
 356. Kennedy, G.L., Butenhoff, J.L., Olsen, G.W., O'Connor, J.C., Seacat, A.M., Perkins, R.G., Biegel, L.B., Murphy, S.R., Farrar, D.G., 2004. The toxicology of perfluorooctanoate. *Crit. Rev. Toxicol.*, 34, 351-384.
 357. Key, B.D., Howell, R.D., Criddle, C.S., 1998. Defluorination of organofluorine sulfur compounds by *Pseudomonas* sp. strain D2. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2283-2287.
 358. Khadam, I.M., Kaluarachchi, J.J., 2003. Multi-criteria decision analysis with probabilistic risk assessment for the management of contaminated ground water. *Environ. Impact Assess. Rev.*, 23(6), 683-721.
 359. Khan, S., Aijun, L., Zhang, S., Hu, Q., Zhu, Y.-G., 2008. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in lettuce grown in the soils contaminated with long-term wastewater irrigation. *J. Hazard. Mater.*, 152, 2, 506-515. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.014>.
 360. Kidak, R., Dogan, S., 2018. Medium-high frequency ultrasound and ozone based advanced oxidation for amoxicillin removal in water. *Ultrasonics Sonochem.*, 40, 131-139.
 361. Kim, A., Park, M., Yoon, T.K., Lee, W.S., Ko, J.J., Lee, K., Bae, J., 2011. Maternal exposure to benzo[b]fluoranthene disturbs reproductive performance in male offspring mice. *Toxicol. Lett.*, 203(1), 54-61. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2011.03.003>.
 362. Kim, B., Min, J., 2017. Residual stress distributions and their influence on postmanufacturing deformation of injection-molded plastic parts. *J. Mater. Process. Technol.*, 245, 215-226.
 363. Kim, J.-W., Jang, H.-S., Kim, J.-G., Ishibashi, H., Hirano, M., Nasu, K., Ichikawa, N., Takao, Y., Shinohara, R., Arizono, K., 2009. Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River, South Korea. *J. Health Sci.*, 55, 249-258.
 364. Kim, K.W., Lee, S.K., Park, J.W., Choi, K., Cargo, J., Schlenk, D., Jung, J., 2014. Integration of multi-level biomarker responses to cadmium and benzo[k]fluoranthene in the pale chub (*Zacco platypus*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 110, 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.08.025>.
 365. Kim, S., Im, J.K., Kang, Y.M., Jung, S.Y., Kho, Y.L., Zoh, K.D., 2012. Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs). *J. Hazard. Mater.*, 201-202, 82-91.
 366. Kim, S., Jensen, J.N., Aga, D.S., Weber, A.S., Tetracycline as a selector for resistant bacteria in activated sludge. *Chemosphere*, 66, 1643-1651.

367. Kim, S.D., Cho, J., Kim, I.S., Vanderford, B.J., Snyder, S.A., 2007. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.*, 41, 1013-1021.
368. Kinney, C.A., Furlong, E.T., Kolpin, D.W., Burkhardt, M.R., Zaugg, S.D., Werner, S.L., Bossio, J.P., Benotti, M.J., 2008. Bioaccumulation of pharmaceuticals and other anthropogenic waste indicators in earthworms from agricultural soil amended with bio-solid or swine manure. *Environ. Sci. Technol.*, 42(6), 1863-1870.
369. Kitajima, M., Ahmed, W., Bibby, K., Carducci, A., Gerba, C.P., Hamilton, K.A., Hara-moto, E., Rose, J.R., 2020. SARS-CoV-2 in wastewater: State of the knowledge and research needs. *Sci. Total Environ.*, 739, 139076. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139076>.
370. Klaine, S., Alvarez, P.J.J., Batley, G.E., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., et al., 2008. Critical review – nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27(9), 1825-1851.
371. Klein, S., Dimzon, I.K., Eubeler, J., Knepper, T.P., 2018. Freshwater Microplastics: Emerging Environmental Contaminants? W: Microplastics in inland waterways and co-astal waters – origin, fate, and impact. Wagner, M., Lambert, S. (red.), Springer International Publishing, Cham, 51-67.
372. Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.*, 36(6), 1202-1211.
373. Kolpin, D.W., Skopec, M., Meyer, M.T., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., 2004. Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Sci. Total Environ.*, 328(1-3), 119-130.
374. Komunikat Komisji, 2019. Komunikat Komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady i Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-społecznego. Strategiczne podejście Unii Europejskiej do substancji farmaceutycznych w środowisku. COM(2019) 128 final. Bruksela, dnia 11.3.2019 r.
375. Kong, H., He, J., Gao, Y., Han, J., Zhu, X., 2011. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution on soybean stalk-based carbon. *J. Environ. Qual.*, 40, 1737-1744.
376. Konwick, B.J., Tomy, G.T., Ismail, N., Peterson, J.T., Fauver, R.J., Higginbotham, D., Fisk, A.T., 2008. Concentrations and patterns of perfluoroalkyl acids in Georgia, USA surface waters near and distant to a major use source. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, 2011-2018.
377. Kopczyńska, J., 2020. https://www.wody.gov.pl/aktualnosci/1059-wody-polskie-o-problemie-zanieczyszczenia-wod-lekami?cookie_512a00e0e2765ec7b92e42ba332ff5b8=accepted.
378. Kor, K., Mehdinia, A., 2020. Neustonic microplastic pollution in the Persian Gulf. *Mar. Pollut. Bull.*, 150, 110665. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110665>.
379. Kortenkamp, A., Faust, M., 2018. Regulate to reduce chemical mixture risk. *Science*, 361, 224-226.
380. Korzeniewska E., 2011. Emission of bacteria and fungi in the air from wastewater treatment plants – a review. *Frontiers in Biosci.*, S3(2), 393-407.

381. Korzeniewska, E., Filipkowska, Z., Gotkowska-Płachta, A., Janczukowicz, W., Dixon, B., Czulowska, M., 2009. Determination of emitted airborne microorganisms from a BIO – PAK Wastewater Treatment Plant. *Water Res.*, 43, 2841-2851.
382. Korzeniewska, E., Filipkowska, Z., Gotkowska-Płachta, A., Janczukowicz, W., Rutkowski, B., 2008. Bacteriological pollution of the atmospheric air at the municipal and dairy waste water treatment plant area and in the surroundings. *Arch. Environ. Protect.*, 34(4), 13-23.
383. Korzeniewska, E., Harnisz, M., 2018. Relationship between modification of activated sludge wastewater treatment and changes in antibiotic resistance of bacteria. *Sci. Total Environ.*, 639, 304-315.
384. Kosma, C.I., Lambropoulou, D.A., Albanis, T.A., 2010. Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece. *J. Hazard. Mater.*, 179(1-3), 804-817.
385. Kosuth, M., Mason, S.A., Wattenberg, E.V., 2018. Anthropogenic contamination of tap water, beer, and sea salt. *PLoS One*, 13(4). <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0194970>.
386. Koszowska, A., Ebisz, M., Krzyśko-Łupicka, T., 2015. Obecność farmaceutyków i środków kosmetycznych w środowisku wodnym jako nowy problem zdrowia środowiskowego. *Med. Środ. – Environ. Med.*, 18, 1, 62-69.
387. Kowal, A., Świdarska-Bróż, M., 2009. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa.
388. Kozarska, A., 2017. Oznaczanie filtrów UV w środowisku wodnym z wykorzystaniem technik chromatograficznych. *LAB Laboratoria Aparatura Badania*, 22, 4, 14-23. <https://doi.org/10.1007/s10668-020-00732-y>.
389. Kozarska, A., Krzyżewska, I., 2017. Chromatograficzne metody oznaczania parabenów w próbkach środowiskowych i kosmetykach. Cz. 1. *LAB Laboratoria Aparatura Badania*, 22, 1, 18-21.
390. Kreyling, W.G., Semmler-Behnke, M., Möller, W., 2006. Health implication of nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 8, 543-562.
391. Król, A., Holewa J., 2012. Oznaczanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w biogazie. *Nafta Gaz*, 68, 1135-1139.
392. Kronenberg, M., Trably, E., Bernet, N., Patureau, D., 2017. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: using microbial bioelectrochemical systems to overcome an impasse. *Environ. Pollut.*, 231, 509-523. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.048>.
393. Kryłów, M., Kwaśny, J., Balcerzak, W., 2017. Zanieczyszczenie wód i osadów dennych związkami WWA i ich pochodnymi. *Przegląd literaturowy. Przem. Chem.*, 96(8), 1695-1698.
394. Książek, S., Kkida, M., Koszelnik, P., 2015. Występowanie perfluorowanych związków organicznych w środowisku i fizykochemiczne metody usuwania ich z roztworów wodnych. *Budow. Inż. Środ.*, 52. doi: 10.7862/rb.2015.52.
395. Kubiak, M.S., 2013. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – ich występowanie w środowisku i w żywności. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 94(1), 31-36.
396. Kuczyńska, A., 2017. Wyniki pilotażowego badania zawartości substancji czynnych farmaceutyków w wodach podziemnych w próbkach wody pobranych z krajowej sieci monitoringu wód podziemnych. *Prz. Geolog.*, 65, 11(1), 1096.

397. Kudlek, E., 2020. Wpływ materii organicznej na rozkład zanieczyszczeń szczególnie niebezpiecznych w środowisku wodnym. *Proc. ECOpole*, 14, 1, 97-105. doi: 10.2429/proc.2020.14(1)010.
398. Kudlek, E., Dudziak, M., 2017. Wpływ wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych na ekosystemy wodne. *Inż. Ekolog.*, 18.3, 83-90.
399. Kulczycka, J., 2019. Gospodarka o obiegu zamkniętym w polityce i badaniach naukowych. Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków.
400. Kumar, M., Josh, M., Patel, A.K., Joshi, C.G., 2021. Unravelling the early warning capability of wastewater surveillance for COVID-19: A temporal study on SARS-CoV-2 RNA detection and need for the escalation. *Environ. Res.*, 196, 110946. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110946>
401. Kunacheva, C., Tanaka, S., Fujii, S., Boontanon, S.K., Musirat, C., Wongwattana, T., Shivakoti, B.R., 2011. Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand. *Chemosphere*, 83, 737-744.
402. Kunz, P.Y., Gries, T., Fent, K., 2006. The ultraviolet filter 3-benzylidene camphor adversely affects reproduction in fathead minnows (*Promelas pimephales*). *Toxicol. Sci.*, 93, 311.
403. Kurniawan, T.A., Lo, W.H., Chan, G.Y., 2006. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from landfill leachate. *J. Hazard. Mater.*, 129, 80-100.
404. Kwon, B.G., Lim, H.J., Na, S.H., Choi, B.I., Shin, D.S., Chung, S.Y., 2014. Biodegradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) as an emerging contaminant. *Chemosphere*, 109, 221-225.
405. La Farre, M., Perez, S., Kantiani, L., Barcelo', D., 2008. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 27(11), 991-1007.
406. Lahens, L., Strady, E., Kieu-Le, T.-C., Dris, R., Boukerma, K., Rinnert, E., Gasperi, J., Tassin, B., 2018. Macroplastic and microplastic contamination assessment of a tropical river (Saigon River, Vietnam) transversed by a developing megacity. *Environ. Pollut.*, 236, 661-671. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2018.02.005>.
407. Lahrich, S., Laghrib, F., Farahi, A., Bakasse, M., Saqrane, S., El Mhammedi, M.A., 2021. Review on the contamination of wastewater by COVID-19 virus: Impact and treatment. *Sci. Total Environ.*, 751, 142325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142325>.
408. Laird, D.A., 2008. The charcoal vision: a win-win-win scenario for simultaneously producing bioenergy, permanently sequestering carbon, while improving soil and water quality. *Agron. J.*, 100, 178-181.
409. Lakerman, A., Paine, A.J., Lockley, D.J., Sanders, D.J., Pendlington, R., Forbes, B., 2006. Transestrification of p-hydroxybenzoate esters (parabens) by human intestinal (Caco-2) cells. *Xenobiotica*, 36(9), 739-749.
410. Lambert, S., Sinclair, C.J., Bradley, E.L., Boxall, A.B.A., 2013. Effects of environmental conditions on latex degradation in aquatic systems. *Sci. Total Environ.*, 447, 225-234.
411. Lambert, S., Wagner, M., 2016a. Characterisation of nanoplastics during the degradation of polystyrene. *Chemosphere*, 145 (Suppl. C), 265-268.

412. Lambert, S., Wagner, M., 2016b. Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. *Chemosphere* 161 (Suppl. C), 510-517.
413. Lamichhane, S., Krishna K.C.B, Sarukkalige, R., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere*, 148, 336-353.
414. Langauer-Lewowicka, H., Pawlas, K., 2014. Nanocząstki, nanotechnologia – potencjalne zagrożenia środowiskowe i zawodowe. *Medycyna Środowiskowa – Environmental Medicine*, 17, 2, 7-14.
415. Langford, K.H., Reid, M., Thomas, K.V., 2011. Multi-residue screening of prioritised human pharmaceuticals, illicit drugs and bactericides in sediments and sludge. *J. Environ. Monit.*, 13, 2284-2291.
416. Langford, K.H., Thomas, K.V., 2008. Inputs of chemicals from recreational activities into the Norwegian coastal zone. *J. Environ. Monit.*, 10(7), 894-898.
417. Lapresta-Fernández, A., Fernández, A., Blasco, J., 2012. Nanoecotoxicity effects of engineered silver and gold nanoparticles in aquatic organisms. *Trends Anal. Chem.*, 32, 40-59.
418. Larabee, M.H., Reinhard, M., 2008. Perfluorochemicals in water reuse. *Chemosphere*, 72, 1541-1547. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.04.057.
419. Lahimer, C.M., Ayed, N., Horriche, J., Belgaied, S., 2017. Characterization of plastic packaging additives: food contact, stability and toxicity. *Arabian J. Chem.*, 10, S1938-S1954.
420. Latimer, J.S., Zheng, J., 2003. *The Sources, Transport, and Fate of PAHs in the Marine Environment, W: PAHs: An Ecotoxicological Perspective*. John Wiley & Sons, Ltd, 7-33.
421. Lautenschlager, K., Hwang, C., Liu, W.T., Boon, N., Köster, O., Vrouwenvelder, H., Egli, T., Hammes, F., 2013. A microbiology-based multi-parametric approach towards assessing biological stability in drinking water distribution networks. *Water Res.*, 47(9), 3015-3025. [https://doi.org/ 10.1016/j.watres.2013.03.002](https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.03.002).
422. Lawal, A.T. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *Cogent Environ. Sci.*, 3, 1-86.
423. Layton, C.A., Gregory, W.B., Seward, R.J., Schultz, W.T., Sayler, S.G., 2000. Mineralization of steroidal hormones by biosolids in wastewater treatment systems in Tennessee USA. *Environ. Sci. Technol.*, 34(18), 3925-3931.
424. Łebkowska, M., Występowanie bakterii antybiotykoopornych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Ochr. Środ.*, 31, 2, 11-15.
425. Lechner, A., Ramler, D., 2015. The discharge of certain amounts of industrial microplastic from a production plant into the river danube is permitted by the Austrian legislation. *Environ. Pollut.*, 200, 159-160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.019>.
426. Lee, H., Kim, Y., 2018. Treatment characteristics of microplastics at biological sewage treatment facilities in Korea. *Mar. Pollut. Bull.*, 137, 1-8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.050>.
427. Leslie, H.A., Brandsma, S.H., Van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D., 2017. Microplastics en route: Field measurements in the dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ. Int.*, 101, 133-142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>.

428. Lee, H., Kunz, A., Shim, W.J., Walther, B.A., 2019. Microplastic contamination of table salts from Taiwan, including a global review. *Sci. Rep.*, 9(1), 1-9. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-46417-z>.
429. Lee, I.S., Lee, S.H., Oh, J.E., 2010. Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment. *Water Res.*, 44(1), 214-222.
430. Lee, T., Puligundla, P., Mok, C., 2019. Degradation of benzo[a]pyrene on glass slides and in food samples by low-pressure cold plasma. *Food Chem.*, 286, 624-628. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.210>.
431. Lee, Y., von Gunten, U., 2010. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrate IV, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radicals). *Water Res.* 44, 555-566.
432. Lei, B., Huang, S., Zhou, Y., Wang, D., Wang, Z., 2009. Levels of six estrogens in water and sediment from three rivers in Tianjin area, China. *Chemosphere*, 76, 36-42.
433. Lein, N.P., Fujii, S., Tanaka, S., Nozoe, M., Tanaka, H., 2008. Contamination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in surface water of the Yodo River basin (Japan). *Desalination*, 226, 338-347. doi:10.1016/j.desal.2007.01.247.
434. Leslie, H.A., Brandsma, S.H., Van Velzen, M.J.M., Vethaak, A.D., 2017. Microplastics en route: Field measurements in the dutch river delta and Amsterdam canals, wastewater treatment plants, North Sea sediments and biota. *Environ. Int.*, 101, 133-142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2017.01.018>.
435. Leung, H.W., Minh, T.B., Murphy, M.B., Lam, J.C., So, M.K., Martin, M., Lam, K.S.P., Richardson, B.J., 2012. Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong. South China. *Environ. Int.*, 42, 1-9.
436. Leusch, L.D.F., Van den Heuvel, R.M., Chapman, F.H., Gooneratne, R.S., Eriksson, E.M.A., Louis, A., 2006. Development of methods for extraction and in vitro quantification of estrogenic and androgenic activity of wastewater samples. *Tremblay Comp. Biochem. Physiol. Part C*, 143, 117-126.
437. Li, B., Doris Di, D.Y.W., Saingam, P., Jeon, M.K., Yan, T., 2021. Fine-scale temporal dynamics of SARS-CoV-2 RNA abundance in wastewater during A COVID-19 lockdown. *Water Res.*, 197, 117093. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117093>.
438. Li, J., Qu, X., Su, L., Zhang, W., Yang, D., Kolandhasamy, P., et al., 2016. Microplastics in mussels along the coastal waters of China. *Environ. Pollut.*, 214, 177-184.
439. Li, Q., Feng, Z., Zhang, T., Ma, C., Shi, H., 2020b. Microplastics in the commercial seaweed nori. *J. Hazard. Mater.*, 122060. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122060>.
440. Li, W., Guo, C., Su, B., Xu, J., 2012a. Photodegradation of four fluoroquinolone compounds by titanium dioxide under simulated solar light irradiation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87, 643-650.
441. Li, W., Shi, Y., Gao, L., Liu, J., Cai, Y., 2012b. Occurrence of antibiotics in water, sediments, aquatic plants, and animals from Baiyangdian Lake in North China. *Chemosphere*, 89, 1307-1315.
442. Li, W.C., Tse, H.F., Fok, L., 2016. Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Sci. Total Environ.*, 566, 333-349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>.

443. Li, X., Chen, S., Quan, X., Zhang, Y., 2011a. Enhanced adsorption of PFOA and PFOS on multiwalled carbon nanotubes under electrochemical assistance. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8498-8505.
444. Li, X., Mei, Q., Chen, L., Zhang, H., Dong, B., Dai, X., He, C., Zhou, J., 2019. Enhancement in adsorption potential of microplastics in sewage sludge for metal pollutants after the wastewater treatment process. *Water Res.*, 157, 228-237.
445. Li, X., Peng, P., Zgang, S., Man, R., Sheng, G., Fu, J., 2009. Removal of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by three coagulants in simulated coagulation processes for drinking water treatment. *J. Hazard. Mater.*, 162, 180-185.
446. Li, X., Zhao, H., Quan, X., Chen, S., Zhang, Y., Yu, H., 2011b. Adsorption of ionizable organic contaminants on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents. *J. Hazard. Mater.*, 186, 407-415.
447. Lia, T., Zhua, Z., Wanga, D., Yaob, C., Tang, H., 2006. Characterization of floc size, strength and structure under various coagulation mechanisms. *Powder Technol.*, 168, 104-110. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.07.003>.
448. Liebezeit, G., Liebezeit, E., 2014. Synthetic particles as contaminants in German beers. *Food Addit. Contam. A*, 31(9), 1574-1578. <http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2014.945099>.
449. Lin, A.Y.C., Yu, T.H., Lateef, S.K., 2009. Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan. *J. Hazard. Mater.*, 167(1-3), 1163-1169.
450. Lin, C., Nguyen, K.A., Vu, C.T., Senoro, D., Villanueva, M.C., 2017. Contamination levels and potential sources of organic pollution in an Asian river. *Water Sci. Technol.*, 76(9), 2434-2444. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.419>.
451. Lin, D., Tian, X., Wu, F., Xing, B., 2010. Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment. *J. Environ. Qual.*, 39, 2-13.
452. Lin, J., Hu, C., Lo, S., 2016. Effect of surfactants on the degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by ultrasonic (US) treatment. *Ultrason. Sonochem.*, 28, 130-135.
453. Lin, J-L., Ika, A.R., 2020. Minimization of halogenated DBP precursors by enhanced PACl coagulation: The impact of organic molecule fraction changes on DBP precursors destabilization with Al hydrates. *Sci. Total Environ.*, 703, 134936. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134936>.
454. Lin, Jr-L., Huang, Ch., Pan, J.R., Wang, D., 2008. Effect of Al(III) speciation on coagulation of highly turbidity water. *Chemosphere*, 72, 189-196.
455. Lin, W.-C., Chen, H.-C., Ding, W.-H., 2005. Determination of pharmaceutical residues in waters by solid-phase extraction and large-volume on-line derivatization with gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1065, 279-285.
456. Lindeque, P.K., Cole, M., Coppock, R.L., Lewis, C.N., Miller, R.Z., Watts, A.J., Wilson-McNeal, A., Wright, S.L., Galloway, T.S., 2020. Are we underestimating microplastic abundance in the marine environment? A comparison of microplastic capture with nets of different mesh-size. *Environ. Pollut.*, 114721. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114721>.
457. Lindstrom, A., Buerge, I.J., Poiger, T., Bergqvist, P.-A., Muller, M.D., Buser, H.-R., 2002. Occurrence and its environmental behavior of the bactericide triclosan and its methyl derivative in surface waters and in wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2322-2329.

458. Liou, J.S.C., Szostek, B., DeRito, C.M., Madsen, E.I., 2010. Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere*, 80, 176-183.
459. Liu, C., Chang, V.W.C., Gin, K.Y.H., Nguyen, V.T., 2014. Genotoxicity of perfluorinated chemicals (PFCs) to the green mussel (*Perna viridis*). *Sci. Total Environ.*, 487, 117-122.
460. Liu, D., Wang, Z., Chen, X., Liu, M., 2018a. Simulation of agglomerate breakage and restructuring in shear flows: coupled effects of shear gradient, surface energy and initial structure. *Powder Technol.*, 336, 102-111.
461. Liu, J., Wang, R., Huang, B., Lin, C., Wang, Y., Pan, X., 2011. Distribution and bioaccumulation of steroidal and phenolic endocrine disrupting chemicals in wild fish species from Dianchi Lake, China. *Environ. Pollut.*, 159, 2815-2822.
462. Liu, J.L., Wong, M.H., 2013. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): a review on environmental contamination in China. *Environ. Int.*, 59, 208-224.
463. Liu, Y., Ma, L., Yang, Q., Li, G., Zhang, F., 2018. Occurrence and spatial distribution of perfluorinated compounds in groundwater receiving reclaimed water through river bank infiltration. *Chemosphere*, 211, 1203-1211. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.08.028>.
464. Llompарт, M., Celeiro, M., Lamas, J.P., Sanchez-Prado, L., Lores, M., Garcia-Jares, C., 2013. Analysis of plasticizers and synthetic musks in cosmetic and personal care products by matrix solid-phase dispersion gas chromatography mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1293, 10-19. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.03.067>.
465. Lobelle, D., Cunliffe, M., 2011. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Mar. Pollut. Bull.*, 62(1), 197-200.
466. Lodder, W., de Roda Husman, A.M., 2020. SARS-CoV-2 in wastewater: potential health risk, but also data source. *Lancet Gastroenterol. Hepatol.*, 1253, 30087. [https://doi.org/10.1016/S2468-1253\(20\)30087-X](https://doi.org/10.1016/S2468-1253(20)30087-X).
467. Loder, M.G.J., Kuczera, M., Mintenig, S., Lorenz, C., Gerdts, G., 2015. Focal plane array detector-based micro-Fourier-transform infrared imaging for the analysis of microplastics in environmental samples. *Environ. Chem.*, 12(5), 563-581.
468. Loganathan, B.G., Sajwan, K.S., Sinclair, E., Senthilkumar, K., Kannan, K., 2007. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. *Water Res.*, 41, 4611-4620. doi: 10.1016/j.watres.2007.06.045.
469. Loos, R., Gawlik, B.M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., Bidoglio, G., 2009. EU wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environ. Pollut.*, 157, 561-568.
470. Loos, R., Locoro, G., Huber, T., Wollgast, J., Christoph, E.H., de Jager, A., Gawlik, B.M., Hanke, G., Umlauf, G., Zaldívar, J.-M., 2008. Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy. *Chemosphere*, 71, 306-313.
471. Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., 2007. Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenyl and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Anal. Bioanal. Chem.*, 387, 1469-1478.

472. Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M., 2017. Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 73, 346-368.
473. Lopez-Avila, V., Hites, R.A., 1980. Organic compounds in an industrial wastewater. Their transport into sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 1382-1390.
474. Lopez-Serna, R., Petrović, M., Barcelo, D., 2012. Occurrence and distribution of multiclass pharmaceuticals and their active metabolites and transformation products in the Ebro River basin (NE Spain). *Sci. Total Environ.*, 440, 280-289.
475. Loraine, G.A., Pettigrove, M.E., 2006. Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in southern California. *Environ. Sci. Technol.*, 40(3), 687-695.
476. Lorenzo, M., Campo, J., Picò, J., 2018. Analytical challenges to determine emerging persistent organic pollutants in aquatic ecosystems. *TRAC – Trends Anal. Chem.*, 103, 137-155.
477. Löffler, D., Ternes, T.A., 2003. Determination of acidic pharmaceuticals, antibiotics and ivermectin in river sediment using liquid chromatography – tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1021, 133-144.
478. Lu, Y., Yuan, T., Wang, W., Kannan, K., 2011. Concentrations and assessment of exposure to siloxanes and synthetic musks in personal care products from China. *Environ. Pollut.*, 159(12), 3522-3528.
479. Lundstedt, S., Haglund, P., Oberg, L., 2006. Simultaneous extraction and fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in soil using selective pressurized liquid extraction. *Anal Chem.*, 78, 2993-3000.
480. Lundstedt, S., White, P.A., Lemieux, C.L., Lynes, K.D., Lambert, I.B., Öberg, L., Haglund, P., Tysklind, M., 2007. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. *AMBIO: A Journal of the Human Environ.*, 36, 475-485.
481. Lung, S.C.C., Wu, M.J., Lin, C.C. 2004. Customers' exposure to PM 2.5 and polycyclic aromatic hydrocarbons in smoking/nonsmoking sections of 24-h coffee shops in Taiwan. *J. Exp. Anal. Environ. Epidemiol.*, 14(7), 529-535.
482. Luo, Y.L., Guo, W.S., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X.C.C., 2014. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.*, 473, 619-641.
483. Lusher, A.L., Burke, A., O'Connor, I., Officer, R., 2014. Microplastic pollution in the Northeast Atlantic Ocean: validated and opportunistic sampling. *Mar. Pollut. Bull.* 88(1-2), 325-333. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.023>.
484. Lyautey, E., Lapen, D.R., Wilkes, G., McCleary, K., Pagotto, F., Tyler K., Hartmann, A., Piveteau, P., Rieu, A., Robertson, W.J., Medeiros, D.T., Edge, T.A., Gannon, V., Topp, E., 2007. Distribution and characteristics of *Listeria monocytogenes* isolates from surface waters of the South Nation River Watershed, Ontario, Canada. *App. Environ. Microbiol.*, 73, 5401-5410.
485. Lyndall, J., Fuchsman, P., Bock, M., Barber, T., Lauren, D., Leigh, K., Perruchon, E., Capdevielle, M., 2010. Probabilistic risk evaluation for triclosan in surface water, sediment, and aquatic biota tissues. *Integr. Environ. Assess. Manage.*, 6, 419-440.

486. Łuczkiwicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Quant, B., Olańczuk-Neyman, K., 2010a. Diversity of fecal coliforms and their antimicrobial resistance patterns in wastewater treatment model plant. *Water Sci. Technol.*, 61(6), 1383-1392.
487. Łuczkiwicz, A., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Olańczuk-Neyman, K., 2010b. Antimicrobial resistance of fecal indicators in municipal wastewater treatment plant. *Water Res.*, 44(17), 5089-5097.
488. Łuczkiwicz, A., Jankowska, K., Bray, R., Kulbat, E., Quant, B., Sokołowska, A., Olańczuk-Neyman, K., 2011. Antimicrobial resistance of fecal indicators in disinfected wastewater. *Water Sci. Technol.*, 64(12), 2352-2361.
489. Ma, B., Xue, W., Ding, Y., Hu, C., Liu, H., Qu, J., 2018. Removal characteristics of microplastics by Fe-based coagulants during drinking water treatment. *J. Environ. Sci.* 78, 267-275.
490. Ma, B., Xue, W., Hu, C., Liu, H., Qu, J., Li, F., 2019. Characteristics of microplastic removal via coagulation and ultrafiltration during drinking water treatment. *Chem. Eng. J.*, 359, 159-167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.155>.
491. Ma, M., Wang, M., Cao, X., Lin, Y., Gu, J., 2019. Yield of trihalomethane, haloacetic acid and chloral upon chlorinating algae after coagulation-filtration: Is pre-oxidation necessarily negative for disinfection by-product control? *J. Hazard. Mater.*, 364, 762-769.
492. Ma, R., Shih, K., 2010. Perfluorochemicals in wastewater treatment plants and sediments in Hong Kong. *Environ. Pollut.*, 158, 1354-1362.
493. Ma, Y.R., Zhang, X.L., Zeng, T., Cao, D., Zhou, Z., Li, W.H., Niu, H., Cai, Y.Q., 2013. Polydopamine-coated magnetic nanoparticles for enrichment and direct detection of small molecule pollutants coupled with MALDI-TOF-MS. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 1024-1030.
494. Ma, Z., Yin, X., Ji, X., Yue, J.Q., Zhang, L., Qin, J.J., et al., 2016. Evaluation and removal of emerging nanoparticle contaminants in water treatment: a review. *Desalin. Water Treat.*, 57, 11221-11232.
495. Macdonald, R.W., Barrie, L.A., Bidleman, T.F., Diamond, M.L., Gregor, D.J., Semkin, R.G., Strachan, W.M.J., Li, Y.F., Wania, F., Alae, M., et al., 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *Sci. Total Environ.*, 254, 93-234.
496. Macías, C., Meza, O., Perez, E., 2015. Relaxation of residual stresses in plastic cover lenses with applications in the injection molding process. *Eng. Fail. Anal.*, 57, 490-498.
497. Mackay, D., Barnthouse, L., 2010. Integrated risk assessment of household chemicals and consumer products: addressing concern about triclosan. *Integr. Environ. Assess. Manage.*, 6, 390-392.
498. Mackay, D., Hickie, B., 2000. Mass balance model of source apportionment, transport and fate of PAHs in Lac Saint Louis, Quebec. *Chemosphere*, 41, 681-692.
499. Mackay, D., Shiu, W.Y., Ma, K.C., 1992. *Illustrated Handbook of Physical-chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Volume II: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Polychlorinated Dioxins, and Dibenzofurans.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 597, 1992.
500. Madsen, T., 2009. *Environmental and Health Assessment of Substances and Household Detergents and Cosmetic Detergent Products.* Danish Environmental Protection Agency. Project No. 2001-615.

501. Maes, T., Jessop, R., Wellner, N., Haupt, K., Mayes, A.G., 2017. A rapid-screening approach to detect and quantify microplastics based on fluorescent tagging with Nile Red. *Sci. Rep.*, 7, 44501.
502. Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G., 2010. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochem.*, 17, 990-1003.
503. Majumdar, D., Rajaram, B., Meshram, S., Suryawanshi, P., Chalapati Rao, C.V., 2016. Worldwide distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road dust. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 14, 397-420.
504. Makles, Z., 2005. Nanomateriały nowe możliwości, nowe zagrożenia. *Bezp. Pracy*, 2, 2-4.
505. Malińska, K., Mielgieś, K., 2016. Aktualne wymagania jakościowe i prawne dla biowęgla jako nawozu i polepszacza gleby. *Prace ICiMB*, 26, 82-95.
506. Mallick, S., 2019. Biodegradation of acenaphthene by *Sphingobacterium* sp. strain RTSB involving trans-3-carboxy-2-hydroxybenzylidenepyruvic acid as a metabolite. *Chemosphere*, 219, 748-755. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.046>.
507. Managaki, S., Murata, A., Takada, H., Tuyen, B.C., Chiem, N.H., 2007. Distribution of macrolides, sulfonamides, and trimethoprim in tropical waters: ubiquitous occurrence of veterinary antibiotics in the Mekong delta. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 8004-8010.
508. Manan, T.S.B.A., Khan, T., Sivapalan, S., Jusoh, H., Sapari, N., Sarwono, A., Ramli, R.M., Harimurti R., Beddu, S., Sadon, S.N., Kamal, N.L.M., Malakahmad, A., 2019. Application of response surface methodology for the optimization of polycyclic aromatic hydrocarbons degradation from potable water using photo-Fenton oxidation process. *Sci. Total Environ.*, 665, 196-212.
509. Mandal, S.K., Das, N., 2018. Biodegradation of perylene and benzo[ghi]perylene (5-6 rings) using yeast consortium: kinetic study, enzyme analysis and degradation pathway. *J. Environ. Bio.*, 39, 5-15. <https://doi.org/10.22438/jeb/39/1/MRN-540>.
510. Mao, K., Zhang, K., Du, W., Ali, W., Feng, X., Zhang, H., 2020. The potential of wastewater-based epidemiology as surveillance and early warning of infectious disease outbreaks. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.*, 17, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.04.006>.
511. Martínez-Giron, A.B., Crego, A.L., Gonzalez, M.J., Marina, M.L., 2010. Enantiomeric separation of chiral polycyclic musks by capillary electrophoresis: application to the analysis of cosmetic samples, *J. Chromatogr. A*, 1217, 1157-1165. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.021>.
512. Martins, R., Cardoso, M., Dantas, R., Sans, C., Esplugas, S., Quinta-Ferreira, R., 2015. Catalytic studies for the abatement of emerging contaminants by ozonation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 90, 1611-1618.
513. Martins, R., Quinta-Ferreira, R., 2009. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn-Ce-O catalyst. *Appl. Catal. B Environ.*, 90, 268-277.
514. Mason, S.A., Garneau, D., Sutton, R., Chu, Y., Ehmann, K., Barnes, J., Fink, P., Papazissimos, D., Rogers, D.L., 2016. Microplastic pollution is widely detected in US municipal wastewater treatment plant effluent. *Environ. Pollut.*, 218 (Suppl. C), 10451054.
515. Mason, S.A., Welch, V.G., Neratko, J., 2018. Synthetic polymer contamination in bottled water. *Front. Chem.*, 6, 1-11. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00407>.

516. Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., Bayona, J.M., 2009. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *Water Res.*, 43(1), 55-62.
517. Matilainen, A., Vepsäläinen, M., Sillanpää, M., 2010. Natural organic matter removal by coagulation during water treatment, A review. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 159, 189-197.
518. Matranga, V., Corsi, I., 2012. Toxic effects of engineered nanoparticles in the marine environment: model organisms and molecular approaches. *Mar. Environ. Res.*, 76, 32-40.
519. McAvoy, D.C., Schatowitz, B., Jacob, M., Hauk, A., Eckhoff, W.S., 2002. Measurement of triclosan in wastewater treatment systems. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21(7), 1323-1329.
520. McClellan, K., Halden, R.U., 2010. Pharmaceuticals and personal care products in archived U.S. biosolids from the 2001 EPA national sewage sludge survey. *Water Res.*, 44(2), 658-668.
521. Meador, J., Sommers, F., Ylitalo, G., Sloan, C., 2006. Altered growth and related physiological responses in juvenile Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) from dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 63, 2364-2376.
522. Meinel, F., Ruhl, A.S., Sperlich, A., Zietzschmann, F., Jekel, M., 2015. Pilot-scale investigation of micropollutant removal with granular and powdered activated carbon. *Water Air Soil Pollut.*, 226(1), 1-10.
523. Mekonnen, M.M., Hoekstra, Y.A., 2016. Four billion people facing severe water scarcity. *American Association for the Advancement of Science*, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.acra.2014.09.014>.
524. Messi, P., Guerrieri, E., Bondi, M., 2005. Antibiotic resistance and antibacterial activity in heterotrophic bacteria of mineral water origin. *Sci. Total Environ.*, 346, 213-219.
525. Metcalfe, C.D., Koenig, B.G., Bennie, D.T., Servos, M., Ternes, T.A., Hirsch, R., 2003. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 2872-2880.
526. Meys, R., Frick, F., Westhues, S., Sternberg, A., Klankermayer, J., Bardow, A., 2020. Towards a circular economy for plastic packaging wastes – the environmental potential of chemical recycling. *Resour., Conserv. Recyc.*, 162, 105010. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105010>.
527. Mhadhbi, L., Rial, D., Pérez, S., Beiras, R., 2012. Ecological risk assessment of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in marine environment using *Isochrysis galbana*, *Paracentrotus lividus*, *Siriella armata* and *Psetta maxima*. *J. Environ. Monit.*, 14, 1375-1382.
528. Miao, X.S., Yang, J.J., Metcalfe, C.D., 2005. Carbamazepine and its metabolites in wastewater and in biosolids in a municipal wastewater treatment plant. *Environ. Sci. Technol.*, 39(19), 7469-7475.
529. Miarov, O., Tal, A., Avisar, D., 2020. A critical evaluation of comparative regulatory strategies for monitoring pharmaceuticals in recycled wastewater. *J. Environ. Manage.*, 254, 109794. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109794>.
530. Miege, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M., 2009. Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants-conception of a database and first results. *Environ. Pollut.*, 157(5), 1721-1726.

531. Miksch, K., Felis, E., Kalka, J., Sochacki, A., Drzymała, J., 2016. Mikrozanieczyszczenia w środowisku – występowanie, interakcje, usuwanie. *Rocz. Ochr. Środ.*, 3(3), 1-84.
532. Mintenig, S.M., Int-Veen, I., Loder, M.G.J., Primpke, S., Gerdts, G., 2017. Identification of microplastic in effluents of waste water treatment plants using focal plane array-based micro-Fourier-transform infrared imaging. *Water Res.*, 108(Suppl. C), 365-372.
533. Mintenig, S.M., Löder, M.G.J., Primpke, S., Gerdts, G., 2019. Low numbers of microplastics detected in drinking water from ground water sources. *Sci. Total Environ.*, 648, 631-635. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.178>.
534. Mohamed, A.-M., Paleologos, E., 2018. Emerging Pollutants: Fate, Pathways, and Bioavailability, Chapter 10. W: *Fundamentals of Geoenvironmental Engineering*. Elsevier, Butterworth-Heinemann, 327-358. doi: 10.1016/B978-0-12-804830-6.00010-7.
535. Mojiri, A., Zhou, J.L., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., 2019. Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Sci. Total Environ.*, 696, 133971. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>.
536. Moldovan, Z., 2006. Occurrences of pharmaceuticals and personal care products as micropollutants in rivers from Romania. *Chemosphere*, 64, 1808-1817.
537. Monteiro, S.C., Boxall, A.B., 2010. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 202, 53-154.
538. Moore, M.N., 2006. Do nanoparticles present ecotoxicological risk for the health of the aquatic environment? *Environ. Inter.*, 32, 967-976.
539. Moradi, M., Vasseghian, Y., Khataee, A., Kobya, M., Arabzade, H., Dragoi, E.-N., 2020. Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review. *J. Indust. Eng. Chem.*, 87, 18-39.
540. Morillo, E., Romero, A.S., Madrid, L., Villaverde, J., Maqueda, C., 2008. Characterization and sources of PAHs and potentially toxic metals in urban environments of Sevilla (Southern Spain). *Water Air Soil Pollut.*, 187, 41-51.
541. Moriwaki, M., Takagi, Y., Tanaka, M., Tsuruho, K., Okitsu, K., Maeda, Y., 2006. Sonochemical decomposition of perfluorooctano sulfonate and perfluorooctanoic acid. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3388-3392.
542. Mottaleb, M.A., Usenko, S., O'Donnell, J.G., Ramirez, A.J., Brooks, B.W., Chambliss, C.K., 2009. Gas chromatography-mass spectrometry screening methods for select UV filters, synthetic musks, alkylphenols, an antimicrobial agent, and an insect repellent in fish. *J. Chromatogr. A*, 1216(5), 815-823.
543. Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K., 2015. Investigating the potential of carbon activated with NH₄Cl for catalyzing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process. *Chem. Eng. Res. Des.*, 97, 91-99.
544. Mrowiec B., 2015. Farmaceutyki – zagrożenie środowiska wodnego. *Eduk. Biol. i Środ.*, 4, 25-33.
545. Mukerjee, P., Gumkowski, M.J., Chan, C.C., Sharma, R., 1999. Determination of critical micelization concentration of perfluorocarboxylates using ultraviolet spectroscopy: Some unusual counterion effects. *J. Phys. Chem.*, 94, 8832-8835.
546. Munoz, G., Vo Duy, S., Budzinski, H., Labadie, P., Liu, J., Sauve, S., 2015. Quantitative analysis of poly- and perfluoroalkyl compounds in water matrices using high resolution mass spectrometry: optimization for a laser diode thermal desorption method. *Anal. Chim. Acta*, 881, 98-106.

547. Murakami, M., Kuroda, K., Sato, N., Fukushi, T., Takizawa, S., Takada, H., 2009. Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 3480-3486.
548. Murphy, F., Ewins, C., Carbonnier, F., Quinn, B., 2016. Wastewater treatment works (WwTW) as a source of microplastics in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.*, 50(11), 5800-5808. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b05416>.
549. Nadal, M., Kumar, V., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. 2006. Definition and GIS-based characterization of an integral risk index applied to a chemical/petrochemical area. *Chemosphere*, 64, 1526-1535.
550. Nadal, M., Kumar, V., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. 2008. Applicability of a neuroprobabilistic integral risk index for the environmental management of polluted areas: A case study. *Risk Anal.*, 28, 271-286.
551. Nagtegaal, M., Ternes, T.A., Baumann, W., Nagel, R., 1997. Detection of UV-sunscreen agents in water and fish of the Meerfelder Maar the Eifel, Germany. *Environ. Sci. Europe*, 9, 79-86.
552. Nakamura, Y., Yamamoto, H., Sekizawa, J., Kondo, T., Hirai, N., Tatarazako, N., 2008. The effects of pH on fluoxetine in Japanese medaka (*Oryzias latipes*): acute toxicity in fish larvae and bioaccumulation in juvenile fish. *Chemosphere*, 70, 865-873.
553. Nasuhoglu, D., Isazadeh, S., Westlund, P., Neamatallah, S., Yargeau, V., 2018. Chemical, microbial and toxicological assessment of wastewater treatment plant effluents during disinfection by ozonation. *Chem. Eng. J.*, 346, 466-476.
554. Nataraja, R., Azerad, R., Bader, B., Copin, E., 2005. Microbial cleavage of C-F bond. *J. Fluorine Chem.*, 126, 425-436.
555. Nawrocki, J., Kasprzyk-Hordern, B., 2010. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl. Catal. B Environ.*, 99, 27-42.
556. Neczaj, E., 2019. Wyzwania dla gospodarki wodno-ściekowej a popyt na innowacje w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym. *Industry Week 2019*, IETU, Katowice, 19 marca 2019.
557. Neczaj, E., Grosser, A., 2018. Circular economy in wastewater treatment plant-challenges and barriers. *MDPI Proceedings*, 2(11), 614. <https://doi.org/10.3390/proceedings2110614>.
558. Nelms, S.E., Duncan, E.M., Broderick, A.C., Galloway, T.S., Godfrey, M.H., Hamann, M., Lindeque, P.K., Godley, B.J., 2016. Plastic and marine turtles: a review and call for research. *ICES J. Mar. Sci.*, 73(2), 165-181. <http://dx.doi.org/10.1093/icesjms/fsv165>.
559. Nguyen, V.H., Thi, L.-A.P., Van, Le Q., Singh, P., Raizada, P., Kajitvichyanukul, P., 2020. Tailored photocatalysts and revealed reaction pathways for photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water, soil and other sources. *Chemosphere*, 260, 127529.
560. Niall O'Brien, N., Cummin, E., 2010. Nano-scale pollutants: Fate in Irish surface and drinking water regulatory systems. *Human and Ecological Risk Assessment*, 16(4), 847-872.
561. Niestępski, S., Harnisz, M., Korzeniewska, E., Aguilera-Arreola, M.G., Contreras-Rodríguez, A., Filipkowska, Z., Osińska, A., 2019. The emergence of antimicrobial resistance in environmental strains of the *Bacteroides fragilis* group. *Environ. Internat.* 124, 408-419.

562. Nikolić, V.M., Karić, S.D., Nikolić, Ž.M., Tošić, M.S., Tasić, G.S., Milovanovic, D.M., Kaninski, M.P.M., 2017. Novel photochemical advanced oxidation process for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from polluted concrete. *Chem. Eng. J.*, 312, 99-105.
563. Ning, X., Shen, L., Sun, J., Lin, C., Zhang, Y., Yang, Z., Chen, S., 2015. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in textile dyeing sludge by O₃/H₂O₂ treatment. *RSC Advances*, 5, 38021-38029.
564. Niu, J., Chen, J., Martens, D., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F., Seidlitz, H.K., Schramm K.W., 2004. The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies*(L) Karst) needles. *Sci. Total Environ.*, 322, 231-241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.017>.
565. Niu, J., Lin, H., Xu, J., Wu, H., Li, Y., 2012. Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by Ce-doped modified porous nanocrystalline PbO₂ film electrode. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 10191.
566. Niu, J., Li, J., Shang, E., Xu, Z., Liu, J., 2016. Electrochemical oxidation of perfluorinated compounds in water. *Chemosphere*, 146, 526-553. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.115>.
567. Nizzetto, L., Futter, M., Langaas, S., 2016. Are agricultural soils dumps for microplastics of urban origin? *Environ. Sci. Technol.*, 50(20), 10777-10779. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.6b04140>.
568. Noguera-Oviedo, K., Aga, D.S., 2016. Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. *J. Hazard. Mater.*, 316, 242-251.
569. NORMAN Network, 2016. List of Emerging Substances. www.norman-network.net.
570. Novotna, K., Cermakova, L., Pivokonska, L., Cajthaml, T., Pivokonsky, M., 2019. Microplastics in drinking. *Sci. Total Environ.*, 667, 1, 730-740. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.431>.
571. Nowacka, A., Włodarczyk-Makuła, M., 2015. Effectiveness of priority PAH removal in water coagulation process. *Water Sci. Technol.: Water Sup.*, 15(4), 683-692.
572. Nurizzo, C., Antonelli, M., Profaizer, M., Romele, L., 2005. By-products in surface and reclaimed water disinfected with various agents. *Desalination*, 10, 241-253. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.012>.
573. Nwaichi, E., Ntorgbo, S., 2016. Assessment of PAHs levels in some fish and seafood from different coastal waters in the Niger Delta. *Toxicol. Rep.*, 3, 167-172.
574. O'Mahony, M.M., Dobson, A.D.W., Barnes, J.D., Singleton, I., 2006. The use of ozone in the remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon contaminated soil. *Chemosphere*, 63, 307-314.
575. Oaks, J.L., Gilbert, M., Virani, M.Z., Watson, R.T., Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Shivaprasad, H.L., Ahmed, S., Iqbal Chaudhry, M.J., Arshad, M., Mahmood, S., Ahmed Khan, A. Ali, A., 2004. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427, 630-633.
576. Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., 2008. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere*, 72, 1588-1593.

577. Oidtmann, B., Dixon, P., Way, K., Joiner, C., Bayley, A.E., 2018. Risk of waterborne virus spread-review of survival of relevant fish and crustacean viruses in the aquatic environment and implications. *Rev. in Agricul.*, 10(3), 641-669.
578. Olańczuk-Neyman, K., Bray, R., Fudala-Książek, S., Jankowska, K., Kulbat, E., Łuczkiwicz, A., Quant, B., Sokołowska, A., 2012. Wybrane, mikrobiologiczne aspekty dezynfekcji ścieków oczyszczonych, *Technol. Wody*, 3(17), 38-45.
579. Olańczuk-Neyman, K., Quant, B., 2015. *Dezynfekcja ścieków*. Wydawnictwo Seidel Przywecki sp. z o.o., Warszawa.
580. Olańczuk-Neyman, K., Sokołowska A., 2004. Bakterie i wirusy w wodzie wodociągowej. *Most Wiedzy*, 7, 3/4, 259-276.
581. Oleszczuk, P., Hale, S.E., Lehmann, J., Cornelissen, G., 2012. Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresour. Technol.*, 111, 84-91.
582. Oliveira, T.S., Murphy, M., Mendola, N., Wong, V., Carlson, D., Waring, L., 2015. Characterization of pharmaceuticals and personal care products in hospital effluent and waste water influent/effluent by direct-injection LC-MS-MS. *Sci. Total Environ.*, 518, 459-478.
583. Olsen, G.W., Burris, J.M., Ehresman, D.J., Froehlich, J.W., Seacat, A.M., Butenhoff, J.L., Zobel, L.R., 2007. Half-life of serum elimination of perfluorooctanesulfonate, perfluorohexanesulfonate, and perfluorooctanoate in retired fluorochemical production workers. *Environ. Health Perspect.*, 115, 1298-1305.
584. Omar, Y.Y., Parker, A., Smith, J.A., Pollard, S.J.T., 2017. Risk management for drinking water safety in low and middle income countries – cultural influences on water safety plan (WSP) implementation in urban water utilities. *Sci. Total Environ.*, 576, 895-906. [https://doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.131](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.131).
585. Onesios, K.M., Yu, J.T., Bouwer, E.J., 2009. Biodegradation and removal of pharmaceuticals and personal care products in treatment systems: a review. *Biodegradation*, 20, 441.
586. Ort, C., Lawrence, M.G., Rieckermann, J., Joss, A., 2010. Sampling for PPCPs and illicit drugs in wastewater systems: are your conclusions valid? A critical review. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6024-6035.
587. Orvos, D.R., Versteeg, D.J., Inauen, J., Capdevielle, M., Rothenstein, A., Cunningham, V., 2002. Aquatic toxicity of triclosan. *Environ. Toxicol. Chem.*, 21, 1338-1349.
588. Osenbrück, K., Glaser, H.-R., Knöller, K., Weise, S.M., Möder, M., Wennrich, R., Schirmer, M., Reinstorf, F., Busch, W., Strauch, G., 2007. Sources and transport of selected organic micropollutants in urban groundwater underlying the city of Halle (Saale), Germany. *Water Res.*, 41, 3259-3270.
589. Osińska, A., Korzeniewska, E., Harnisz, M., Felis, E., Bajkacz, S., Jachimowicz, P., Niestępski, S., Konopka, I., 2020. Small-scale wastewater treatment plants as a source of the dissemination of antibiotic resistance genes in the aquatic environment. *J. Hazard. Mater.*, 381, 121221.
590. Osińska, A., Korzeniewska, E., Harnisz, M., Niestępski, S., 2017. The prevalence and characterization of antibiotic-resistant and virulent *Escherichia coli* strains in the municipal wastewater system and their environmental fate. *Sci. Total Environ.*, 577, 367-375.

591. Osińska, A., Korzeniewska, E., Harnisz, M., Niestępski, S., 2019. Quantitative occurrence of antibiotic resistance genes among bacterial populations from wastewater treatment plants using activated sludge. *Applied Sci.*, 9, 387.
592. Osorio, V., Imbert-Bouchard, M., Zonja, B., Abad, J.L., Pérez, S., Barceló, D., 2014. Simultaneous determination of diclofenac, its human metabolites and microbial nitration/nitrosation transformation products in wastewaters by liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1347, 63-71.
593. Osorio, V., Larranaga, A., Acena, J., Perez, S., Barcelò, D., 2016. Concentration and risk of pharmaceuticals in freshwater systems are related to the population density and the livestock units in Iberian Rivers. *Sci. Total Environ.*, 540, 267-277.
594. Oßmann, B.E., Sarau, G., Holtmannspötter, H., Pischetsrieder, M., Christiansen, S.H., Dicke, W., 2018. Small-sized microplastics and pigmented particles in bottled mineral water. *Water Res.*, 141, 307-316. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.027>.
595. Othman, H.B., Le Boulanger, C., Le Floch, E., Mabrouk, H.H., Hlaili, A.S., 2012. Toxicity of benz(a)anthracene and fluoranthene to marine phytoplankton in culture: does cell size really matter? *J. Hazard. Mater.* 243, 204-2011. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.10.020>.
596. Owen, R., Depledge, M., 2005. Nanotechnology and the environment: Risk and rewards. *Mar. Pollut. Bull.*, 50, 609-612.
597. Oyama, T., Otsu, T., Hidano, Y., Tsukamoto, T., Serpone, N., Hidaka, H., 2014. Remediation of aquatic environments contaminated with hydrophilic and lipophilic pharmaceuticals by TiO₂-photoassisted ozonation. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2, 1, 84-89.
598. Ozaki, N., Takemoto, N., Kindaichi, T., 2010. Nitro-PAHs and PAHs in atmospheric particulate matters and sea sediments in Hiroshima Bay Area, Japan. *Water Air Soil Pollut.*, 207(1/4), 263-271. <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0134-5>.
599. Pal, A., Gin, K.Y.H., Lin, A.Y.C., Reinhard, M., 2010. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci. Total Environ.*, 408, 24, 6062-6069.
600. Pal, R., Mallavarapu, M., Kirkbride, P., Naidu, R., 2012. Illicit drugs and the environment – a review. *Sci. Total Environ.*, 463.
601. Pan, L., Ren, J., Liu, J., 2005. Effects of benzo(k)fluoranthene exposure on the biomarkers of scallop *Chlamys farreri*. *Comp. Biochem. Phys. C*, 141(3), 248-256. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2005.07.005>.
602. Pan, Y., Shi, Y., Wang, J., Cai, Y., 2011. Evaluation of perfluorinated compounds in seven wastewater treatment plants in Beijing urban areas. *Sci. China Chem.*, 54, 552-558.
603. Park, H., Vecitis, C.D., Cheng, J., Dalleska, N.F., Mader, T., Hoffmann, M.R., 2009. Reductive defluorination of aqueous perfluorinated alkyl surfactants: Effects of ionic headgroup and chain length. *J. Phys. Chem.*, 113, 690-696.
604. Park, H., Vecitis, C.D., Cheng, J., Dalleska, N.F., Mader, T., Hoffmann, M.R., 2011. Reductive degradation of perfluoroalkyl compounds with aquated electrons generated from iodide photolysis at 254 nm. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 10, 1945-1953.
605. Parrott, J.L., Alaei, M., Wang, D., Sverko, E., 2013. Fathead minnow (*Pimephales promelas*) embryo to adult exposure to decamethylcyclopentasiloxane (D5). *Chemosphere*, 93(5), 813-818.

606. Pašková, V., Hilscherová, K., Feldmannová, M., Bláha, L., 2009. Toxic effects and oxidative stress in higher plants exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons and their N-heterocyclic derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25(12), 3238-3245. <https://doi.org/10.1897/06-162R.1>.
607. Pawłowska, M., 2012. Zastosowanie modelowania molekularnego w projektowaniu i ocenie właściwości polimerów ze śladem molekularnym. *Biul. Wydz. Farm. WUM*, 2, 9-17.
608. Paustenbach, D.J., Panko, J. M., Scott, P.K., Unice, K.M. 2007. A methodology for estimating human exposure to perfluorooctanoic acid (PFOA): a retrospective exposure assessment of a community (1951-2003). *J. Toxicol. Environ. Health*, 70, 28-57. doi: 10.1080/ 15287390600748815.
609. Pavlovic, D.M., Babic, S., Horvat, A.J.M., Kastelan-Macan, M., 2007. Sample preparation in analysis of pharmaceuticals. *TRAC – Trends in Analytical Chem.*, 26(11), 1062-1075.
610. Peck, A.M., 2006. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386, 907-939.
611. Pedersen, J.A., Soliman, M., Suffet, I.H., 2005. Human pharmaceuticals, hormones, and personal care product ingredients in runoff from agricultural fields irrigated with treated wastewater. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 1625-1632.
612. Pedrotti, M.L., Petit, S., Elineau, A., Bruzaud, S., Crebassa, J.C., Dumontet, B., Martí, E., Gorsky, G., Cózar, A., 2016. Changes in the floating plastic pollution of the Mediterranean Sea in relation to the distance to land. *PLoS One*, 11, 1-14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0161581>.
613. Pedrouzo, M., Borrull, F., Marce, R.M., Pocurull, E., 2009. Ultra-high-performance liquid chromatography tandem mass spectrometry for determining the presence of eleven personal care products in surface and wastewaters. *J. Chromatogr. A*, 1216, 6994-7000.
614. Peijnenburg, W.J.G.M., Baalousha, M., Chen, J., Chaudry, Q., Kammer, F.V.D., Kuhlbusch, T.A.J., et al., 2015. Determining the fate of engineered nanomaterials in the aquatic environment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 45, 2084-2134.
615. Peixoto, D., Pinheiro, C., Amorim, J., Oliva-Teles, L., Guilhermino, L., Vieira, M.N., 2019. Microplastic pollution in commercial salt for human consumption: A review. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 219, 161-168. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2019.02.018>.
616. Peng, R.-H., Xiong, A.-S., Xue, Y., Fu, X.-Y., Gao, F., Zhao, W., Tian, Y.-S., Yao, Q.-H., 2008. Microbial biodegradation of polyaromatic hydrocarbons. *FEMS Microbiol. Rev.*, 32, 927- 955.
617. Pera-Titus, M., Garcí'a-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Appl. Catal. B Environ.*, 47, 219-256.
618. Perez, J.M., Vilas, J.L., Laza, J.M., Arna'iz, S., Mijangos, F., Bilbao, E., Rodr'iguez, M., Leo'n, L.M., 2010. Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties. *J. Mater. Process. Technol.*, 210, 727-733.
619. Pesqueira, J.F., Pereira, M.F.R., Silva, A., 2020. Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: a review. *J. Clean. Prod.*, 261, 121078.

620. Pillay, L., Amoah, I.D., Deepnarain, N., Pillay, K., Awolusi, O.O., Kumari, S., Bux, F., 2021. Monitoring changes in COVID-19 infection using wastewater-based epidemiology: A South African perspective. *Sci. Total Environ.*, 10, 786, 147272. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147273>.
621. Pivokonsky, M., Cermakova, L., Novotna, K., Peer, P., Cajthaml, T., Janda, V., 2018. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Sci. Total Environ.*, 643, 1644-1651.
622. Pluciennik-Koropczuk, E., 2014. Non-steroid anti-inflammatory drugs in municipal wastewater and surface waters. *CEER Civ. Environ. Eng. Reports*, 14, 1, 63-74.
623. Plumlee, M.H., Larabee, J., Reinhard, M., 2008. Perfluorochemicals in water reuse. *Chemosphere*, 72, 1541-1547.
624. Pogorzelec, M., Piekarska, K., 2018. Application of semipermeable membrane devices for long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons at various stages of drinking water treatment. *Sci. Total Environ.*, 631, 1431-1439.
625. Poiger, T., Buser, H.-R., Balmer, M.E., Bergqvist, P.-A., Muller, M.D., 2004. Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes. *Chemosphere*, 55, 951-963.
626. Pojana, G., Gomiero, A., Jonkers, N., Marcomini, A., 2007. Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environ. Int.*, 33, 929-936.
627. Potocka, M., Bayer, R.C., Potocki, M., 2019. Plastic pollution affects American lobsters, *Homarus americanus*. *Mar. Pollut. Bull.*, 138, 545-548. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.12.017>.
628. Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., 2006. Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 32-44.
629. Próba, M., 2013. Sezonowe wahania zawartości substancji promieniochronnych, farmaceutyków i środków odurzających w ściekach komunalnych i środowisku wodnym. *J. Ecol. Health*, 17, 3, 115-120.
630. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of water intended for human consumption (recast), 2016. (5813/20 No. Cion doc.: 5846/18 – COM(2017) 753 final + ADD 1).
631. Punyapalakul, P., Suksomboon, K., Prarat, P., Khaodhiar, S., 2013. Effects of surface functional groups and porous structures on adsorption and recovery of perfluorinated compounds by inorganic porous silicas. *Sep. Sci. Technol.*, 48, 775-788.
632. Qi, Y., Huo, S., Hu, S., Xi, B., Su, J., Tang, Z., 2016. Identification, characterization, and human health risk assessment of perfluorinated compounds in groundwater from a suburb of Tianjin, China. *Environ. Earth Sci.*, 75, 5, 1-12.
633. Qiao, M., Bai, Y., Huo, Y., Zhao, X., Liu, D., Li, Z., 2018. Impact of secondary effluent from wastewater treatment plants on urban rivers: polycyclic aromatic hydrocarbons and derivatives. *Chemosphere*, 211, 185-191. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.167>.
634. Qiu, Y., Zheng, Z., Zhou, Z., Sheng, G.D., 2009. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. *Bioresour. Technol.*, 100, 5348-5351.
635. Qu, Y., Zhang, C., Li, F., Chen, J., Zhou, Q., 2010. Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water. *Water Res.*, 44, 2939-2947.

636. Qu, Y., Zhang, C., Li, F., Chen, J., Zhou, Q., 2014. Effect of initial solution pH on photo-induced reductive decomposition of perfluorooctanoic acid. *Chemosphere*, 107, 218-223.
637. Quant, B., Bray, R., Olańczuk-Neyman, K., Jankowska, K., Kulbat, E., Łuczkiwicz, A., Sokołowska, A., Fudala, S., 2009. Badania nad dezynfekcją ścieków oczyszczonych odprowadzanych do wód powierzchniowych, III Ogólnopolski Kongres Inżynierii Środowiska.
638. Rahman, M.F., Peldszus, S., Anderson, W.B., 2014. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review. *Water Res.*, 50, 318-340.
639. Rajkumar, D., Palanivelu, K., 2004. Electrochemical treatment of industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 113, 123.
640. Rakocz, K., Rosińska, A., 2016. Changes in the content of biodegradable organic matter in tap water in the city of Częstochowa. *CEER Civ. Environ. Eng. Reports*, 20(1), 089-099. DOI: 10.1515/ceer-2016-0009.
641. Ramesh, C.H., Koushik, S., Shunmugaraj, T., Ramana Murthy, M.V., 2019. Mortality of sea turtles *Chelonia mydas* and *lepidochelys olivacea* due to entanglement in fishing nets, in Mandapam region. *Int. J. Curr. Res.*, 11(05), 3660-3662. <http://dx.doi.org/10.24941/ijcr.35256.05.2019>.
642. Ramirez, A.J., Brain, R.A., Usenko, S., Mottaleb, M.A., O'donnell, J.G., Stahl, L.L., Wathen, J.B., Snyder, B.D., Pitt, J.L., Perez-Hurtado, P., Dobbins, L.L., Brooks, B.W., Chambliss, C.K., 2009. Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in fish: results of a national pilot study in the United States. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 2587-2597.
643. Ramos, S., Homem, V., Alves, A., Santos, L. 2015. Advances in analytical methods and occurrence of organic UV filters in the environment – A review. *Sci.Total Environ.*, 526, 278-311.
644. Ramowa Dyrektywa w sprawie Strategii Morskiej – RDSM, 2008/56/WE z dnia 17 czerwca 2008 r.
645. Raouafi, S., Aloui, F., 2019. Synthesis and photophysical properties of new nitrile grafted benzo[ghi]perylene derivatives. *J. Mol. Struct.*, 1195, 153-160. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.100>.
646. Rattanaoudom, R., Visvanathan, C., Boontanon, S.K., 2012. Removal of concentrated PFOS and PFOA in synthetic industrial wastewater by powder activated carbon and hydrotalcite. *J. Water Sustain.*, 2, 245-258.
647. Real, F.J., Benitez, F.J., Acero, J.L., Roldan, G., 2012. Combined chemical oxidation and membrane filtration techniques applied to the removal of some selected pharmaceuticals from water systems. *J. Environ. Sci. Health A*, 47(4), 522-533.
648. Redeker, M., Wick, A., Meermann, B., Ternes, T.A., 2014. Removal of the iodinated X ray contrast medium diatrizoate by anaerobic transformation. *Environ. Sci. Technol.*, 48, 10145-10154.
649. Ren, Y., Kong, J., Xue, J., Shi, X., Li, H., Qiao, J., Lu, Y. 2019. Effects of ozonation on the activity of endotoxin and its inhalation toxicity in reclaimed water. *Water Res.*, 154, 1, 153-161. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.051>.

650. Restivo, J., Garcia-Bordejé, E., Órfão, J., Pereira, M., 2016. Carbon nanofibers doped with nitrogen for the continuous catalytic ozonation of organic pollutants. *Chem. Eng. J.*, 293, 102-111.
651. Restivo, J., Órfão, J., Armenise, S., Garcia-Bordeje, E., Pereira, M., 2012. Catalytic ozonation of metolachlor under continuous operation using nanocarbon materials grown on a ceramic monolith. *J. Hazard. Mater.*, 239-240, 249-256.
652. Restivo, J., Órfão, J., Pereira, M., Garcia-Bordejá, E., Roche, P., Bourdin, D., Houssais, B., Coste, M., Derrouiche, S., 2013. Catalytic ozonation of organic micropollutants using carbon nanofibers supported on monoliths. *Chem. Eng. J.*, 230, 115-123.
653. Retama, I., Jonathan, M.P., Shruti, V.C., Velumani, S., Sarkar, S.K., Roy, P.D., Rodríguez Espinosa, P.F., 2016. Microplastics in tourist beaches of Huatulco Bay, Pacific coast of southern Mexico. *Mar. Pollut. Bull.*, 113, 530-535. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.053>.
654. Rezka, P., Balcerzak, W., 2017. The occurrence of non-steroidal anti-inflammatory drugs in wastewater and water environment and methods of their removal – selected issues. *Arch. Gospod. Odpadami i Ochr. Środ.*, 17, 33-38.
655. Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., Silva, A.M.T., 2015. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.*, 75, 33-51.
656. Richardson, M.L., Bowron, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.*, 37(1), 1-12. doi: 10.1111/j.2042-7158.1985.tb04922.x.
657. Ringuet, J., Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E., 2012. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. *Atmos. Environ.*, 61, 15-22. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.025>.
658. Rios Mendoza, L.M., Karapanagioti, H., Alvarez, N.R., 2018. Micro(nanoplastics) in the marine environment: current knowledge and gaps. *Curr. Opin. Environ. Sci. Eng.*, 1, 47-51.
659. Riva, M., Healy, R.M., Flaud, P.M., Perraudin, E., Wenger, J.C., Villenave, E., 2017. Gas- and particle-phase products from the photooxidation of acenaphthene and acenaphthylene by OH radicals. *Atmos. Environ.*, 142, 104-113. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.07.012>.
660. Rivas, F., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments. *J. Hazard. Mater.*, 138, 234-251.
661. Rocha, A.C., Palma, C., 2019. Source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil sediments: application of different methods. *Sci. Total Environ.*, 652, 1077-1089. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.014>.
662. Rocha-Santos, T., Duarte, A.C., 2015. A critical overview of the analytical approaches to the occurrence, the fate and the behavior of microplastics in the environment. *Trac. Trends Anal. Chem.* 65, 47-53.
663. Rochman, C.M., 2015. The complex mixture, fate and toxicity of chemicals associated with plastic debris in the marine environment. *Mar. Anthropog. Litter*, 117-140.
664. Rochman, C.M., Hoh, E., Hentschel, B.T., Kaye, S., 2013a. Long-term field measurement of sorption of organic contaminants to five types of plastic pellets: Implications for plastic marine debris. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 1646-1654.

665. Rochman, C.M., Browne, M.A., Halpern, B.S., Hentschel, B.T., Hoh, E., Karapanagioti, H.K., Rios-Mendoza, L.M., Takada, H., Teh, S., Thompson, R.C., 2013b. Policy: classify plastic waste as hazardous. *Nature*, 494, 169-170. <https://doi.org/10.1038/494169a>.
666. Rodil, R., Quintana, J.B., Concha-Grana, E., Lopez-Mahia, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodriguez, D., 2012. Emerging pollutants in sewage, surface and drinking water in Galicia (NW Spain). *Chemosphere*, 86(10), 1040-1049.
667. Rodríguez, S.G.S., Kennedy, M.D., Diepeveen, A., Prummel, H., Schippers, J.C., 2008. Optimization of PACl dose to reduce RO cleaning in an IMS. *Desalination*, 220, 239-251. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.039>.
668. Rodriguez-Narvaez, O.M., Peralta-Hernandez, J.M., Goonetilleke, A., Bandala, E.R., 2017. Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chem. Eng. J.*, 323, 361-380.
669. Röhricht, M., Krisam, J., Weise, U., Kraus, U.R., Düring, R.A., 2009. Elimination of carbamazepine, diclofenac and naproxen from treated wastewater by nanofiltration. *Clean Soil Air Water*, 37(8), 638-641.
670. Roosens, L., Covaci, A., Neels, H., 2007. Concentrations of synthetic musk compounds in personal care and sanitation products and human exposure profiles through dermal application. *Chemosphere*, 69, 1540-1547. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.05.072>.
671. Roshani, B., McMaster, I., Rezaei, E., Soltan, J., 2014. Catalytic ozonation of benzotriazole over alumina supported transition metal oxide catalysts in water. *Sep. Purif. Technol.*, 135, 158-164.
672. Rosińska, A., 2021. The influence of UV irradiation on PAHs in wastewater. *J. Environ. Manage.*, 293, 112760. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112760>.
673. Rosińska, A., Dąbrowska, L., 2017. Selection of coagulants for the removal of chosen micropollutants from drinking water. *Proceedings of the 15th International Conference on Environmental Science and Technology, Greece, CEST2017-00580*.
674. Rosińska, A., Dąbrowska, L., 2018. Selection of coagulants for the removal of chosen PAH from drinking water. *Water*, 10(7), 886-899. <https://doi.org/10.3390/w10070886>.
675. Rosińska, A., Dąbrowska, L., 2020. Wpływ pH za zmiany zawartości WWA w wodzie podczas koagulacji chlorkiem poliglinu, W: *Mikrozanieczyszczenia w ściekach, odpadach i środowisku*. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 224-233.
676. Rosińska, A., Dąbrowska, L., 2021. The influence of the type and dose of the coagulant on the effectiveness of PAH removal in coagulation water treatment. *Water Sci. Eng.*, 14(3), 193-200.
677. Rosińska, A., Rakocz, K., 2020. Risk assessment and the effect of chlorination on the content of forms of biodegradable organic carbon in water intended for consumption. *Desal. Water Treat.*, 199, 371-379. doi: 10.5004/dwt.2020.25887199 (2020) 371-379.
678. Rosińska, A., Rakocz, K., 2021. The influence UV/chlorination process on changes of biodegradable fraction in water. *J. Clean. Prod.*, 278, 123947. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123947>.
679. Rosińska, A., Sobczak P., 2018. Assessing the concentration of chosen PAH in drinking water. *Desal. Water Treat.*, 134, 265-271, 2018. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23224>.
680. Ross, G., 2006. A perspective on the safety of cosmetic products: a position paper of the American Council on Science and Health. *Int. J. Toxicol.*, 25, 269-277.

681. Rostkowski, P., Taniyasu, S., Yamashita, N., Falandysz, J., 2008. Związki perfluorowane w wodzie pitnej. *Rocz. PZH* 59, 3, 283-292.
682. Rostkowski, P., Yamashita, N., So, I.M.K., Tanyasau, S., Lam, P.K.S., Falandysz, J., Lee, K.T., Kim, S.K., Seong, J.S., Im, S.H., Newsted, J.L., Jones, P.D., Kannan, K., Giesy, K.J., 2006. Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa Industrial Zone and Lake Shihwa, South Korea. *Environ. Toxicol. Chem.*, 25, 2374-2380. <https://doi.org/10.1897/05-627R.1>.
683. Rout, P.R., Zhang, T.C., Bhunia, P., Surampalli, R.Y., 2021. Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.*, 753, 141990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>.
684. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 358/2014 z dnia 9 kwietnia 2014 r. zmieniające załączniki II i V do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 dotyczącego produktów kosmetycznych, 2014.
685. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 29 sierpnia 2019 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe 173 wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi, poz. 1747.
686. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub urządzeń wodnych.
687. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, poz. 2294.
688. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/741 z dnia 25 maja 2020 r. w sprawie minimalnych wymogów dotyczących ponownego wykorzystania wody.
689. Rubio-Clemente, A., Torres-Palma, R.T., Penuela, G.A., 2014. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: a review. *Sci. Total Environ.*, 478, 201-225. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.126>.
690. Rumsby, P.C., McLaughlin, C.L., Hal, T., 2009. Review Perfluorooctane sulphonate and perfluorooctanoic acid in drinking and environmental waters. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367, 4119-4136. doi: 10.1098/rsta.2009.0109.
691. Ryan, P.G., 2015. A brief history of marine litter research. W: *Marine Anthropogenic Litter*, Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M., (red.). Springer, Cham, 1-25.
692. Saito, N., Harada, K., Inoue, K., Sasaki, K., Yoshinga, T., Koizumi, A., 2004. Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *J. Occup. Health*, 46, 49-59. doi:10.1539/joh.46.49.
693. Salgot, M., Folch, M., 2018. Wastewater treatment and water reuse. *Curr. Opini. Environ. Sci. & Health*, 2, 64-74. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.005>.
694. Sánchez-Avila, J., Meyer, J., Lacorte, S., 2010a. Spatial distribution and sources of perfluorochemicals in the NW Mediterranean coastal waters (Catalonia, Spain). *Environ. Pollut.*, 2833-2840.
695. Sandstrom, M.W., Kolpin, D.W., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., 2005. Widespread detection of N, N-diethyl-m-toluamide in US Streams: comparison with concentrations of

- pesticides, personal care products, and other organic wastewater compounds. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24(5), 1029-1034.
696. Sauvé, S., Desrosiers, M., 2014. A review of what is an emerging contaminant. *Chem. Cent. J.*, 2, 8, 15. doi: 10.1186/1752-153X-8-15.
697. Savoca, S., Bottari, T., Fazio, E., Bonsignore, M., Mancuso, M., Luna, G.M., Romeo, T., D'Urso, L., Capillo, G., Panarello, G., 2020. Plastics occurrence in juveniles of *Engraulis encrasicolus* and *Sardina pilchardus* in the Southern Tyrrhenian Sea. *Sci. Total Environ.*, 718, 137457. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137457>.
698. Savoca, S., Capillo, G., Mancuso, M., Bottari, T., Crupi, R., Branca, C., Romano, V., Faggio, C., D'Angelo, G., Span o, N., 2019. Microplastics occurrence in the tyrrhenian waters and in the gastrointestinal tract of two congener species of seabreams. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 67, 35-41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2019.01.011>.
699. Schäfer, A.I., Akanyeti, I., Semi o, A.J., 2011. Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 164(1-2), 100-117.
700. Schirrinzi, G.F., Perez-Pomeda, I., Sanch s, J., Rossini, C., Farre, M., Barcelo, D., 2017. Cytotoxic effects of commonly used nanomaterials and microplastics on cerebral and epithelial human cells. *Environ. Res.*, 159, 579.
701. Schlumpf, M., Cotton, B., Conscience, M., Haller, V., Steinmann, B., Lichtensteiger, W., 2001. In vitro and in vivo estrogenicity of UV screens. *Environ. Health Perspect.*, 109, 239-244.
702. Schlüter-Vorberg, L., Prasse, C., Ternes, T.A., M uckter, H., Coors, A., 2015. Toxication by transformation in conventional and advanced wastewater treatment: the antiviral drug acyclovir. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2(12), 342-346.
703. Schmidt, C., Lautenschlaeger, C., Collnot, E.M., Schumann, M., Bojarski, C., 2012. Nano- and microscaled particles for drug targeting to inflamed intestinal mucosa: a first in vivo study in human patients. *J. Control Release*, 165(2), 139-45. doi: 10.1016/j.jconrel.2012.10.019.
704. Schmidt, M.L., Snow, N.H., 2016. Making the case for QuEChERS-gas chromatography of drugs. *Trends Analyt. Chem.*, 75, 49-56. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.012>.
705. Schmitt, C., Oetken, M., Dittberner, O., Wagner, M., Oehlmann, J., 2008. Endocrine modulation and toxic effects of two commonly use UV screens on the aquatic invertebrates *Potamopyrgus antipodarum* and *Lumbriculus variegatus*. *Environ. Pollut.*, 152, 322-329.
706. Schröder, H., Jose, H.J., Gebhardt, W., Moreira, R.F.P.M., Pinnekamp, J., 2010. Biological wastewater treatment followed by physicochemical treatment for the removal of fluorinated surfactants. *Water Sci. Technol.*, 61, 3208-3215.
707. Schröder, H.F., Meesters, R.J.W., 2005. Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes – A follow up of degradation products using flow injection mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1082, 110-119.
708. Schultz, M.M., Barofsky, D., Field, J., 2006. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry-characterization of municipal wastewaters. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 289-295.

709. Schultz, M.M., Barovsky, D.F., Field, J.A., 2003. Fluorinated alkyl surfactants. *Environ. Eng. Sci.*, 20, 487-501.
710. Schulzke, J.D., et al., 2013. Nano- and microscaled particles for drug targeting to inflamed intestinal mucosa: a first in vivo study in human patients. *J. Contr. Release*, 165, 139-145.
711. Schwaferts, C., Niessner, R., Elsner, M., Ivleva, N.P., 2019. Methods for the analysis of submicrometer- and nanoplastic particles in the environment. *TrAC – Trends in Anal. Chem.*, 112, 52-65. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.12.014>.
712. Schymanski, D., Goldbeck, C., Humpf, H.-U., Fürst, P., 2018. Analysis of microplastics in water by micro-Raman spectroscopy: release of plastic particles from different packaging into mineral water. *Water Res.*, 129, 154-162. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.11.011>.
713. Seifert, C., Krannich, T., Guenther, E., 2019. Gearing up sustainability thinking and reducing the bystander effect – A case study of wastewater treatment plants. *J. Environ. Manage.*, 231, 155-165. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.087>.
714. Sendra, M., Pintado-Herrera, M.G., Aguirre-Martínez, G.V., Moreno-Garrido, I., Martín Díaz, L.M., Lara-Martín, P.A., J, Blasco, 2017. Are the TiO₂ NPs a “Trojan horse” for personal care products (PCPs) in the clam *Ruditapes philippinarum*? *Chemosphere*, 185, 192-204. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.009>.
715. Sendra, M., Sparaventi, E., Novoa, B., Figueras, A., 2021. An overview of the internationalization and effects of microplastics and nanoplastics as pollutants of emerging concern in bivalves. *Sci. Total Environ.*, 753, 142024. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142024>.
716. Senthilkumar, K., Ohi, E., Sajwan, K., Takasuga, T., Kannan, K., 2007. Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 79, 427-431. <https://doi.org/10.1007/s00128-007-9243-2>.
717. Serpone, N., Artemev, Y.M., Ryabchuk, V.K., Emeline, A.V., Horikoshi, S. 2017. Light-driven advanced oxidation processes in the disposal of emerging pharmaceutical contaminants in aqueous media: A brief review. *Curr. Opinion in Green and Sustainable Chem.*, 6, 18-33.
718. Sharma, A., Lee, B.K., 2015. Adsorptive/photo-catalytic process for naphthalene removal from aqueous media using in-situ nickel doped titanium nanocomposite. *J. Environ. Manage.*, 155, 114-122. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.03.008>.
719. Shen, M., Song, B., Zhu, Y., Zeng, G., Zhang, Y., Yang, Y., Wen, X., Chen, M., Yi, H., 2020. Removal of microplastics via drinking water treatment: Current knowledge and future directions. *Chemosphere*, 251, 126612. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126612>.
720. Shrivastava, A., 2018. Introduction to Plastics Engineering, Vols. 207-232. Cambridge, William Andrew Publishing, Elsevier, Oxford, UK.
721. Siebielska, I., Szymański, K., 2005. Zagrożenia wynikające z obecności WWA w wodach podziemnych. W: *Gospodarka odpadami komunalnymi*, Szymański, K., (red.), Wydawnictwo FENIKS, 211-221.
722. Siedlecka, E.M., 2017. Recykling tworzyw sztucznych. Polski Klub Ekologiczny. <http://pke.gdansk.pl/wp-content/uploads/2017/03/Wyk%C5%82ad-4-recykling-tworzyw-sztucznych.pdf>.

723. Sillanpää, M., Ncibi, M.Ch., Matilainen, A., Vepsäläinen, M., 2018. Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review. *Chemosphere*, 190, 54-71.
724. Silva, A.B., Bastos, A.S., Justino, C.I.L., da Costa, J.P., Duarte, A.C., Rocha-Santos, T.A.P., 2018. Microplastics in the environment: challenges in analytical chemistry – a review. *Anal. Chim. Acta*, 1017, 1-19.
725. Silva, B.F.D., Jelic, A., Lopez-Serna, R., Mozeto, A.A., Petrovic, M., Barcelò, D., 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in surface water, suspended solids and sediments of the Ebro river basin, Spain. *Chemosphere*, 85, 1331-1339.
726. Sim, W.-J., Lee, J.-W., Lee, E.-S., Shin, S.-K., Hwang, S.-R., Oh, J.-E., 2011. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere*, 82, 179-186.
727. Simmons, F.J., Xagorarakis, I., 2011. Release of infectious human enteric viruses by full-scale wastewater utilities. *Water Res.*, 45, 3590-3598.
728. Sinclair, E., Kannan, K., 2006. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1408-1414.
729. Sirés, I., Brillas, E., 2012. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environ. Int.*, 40, 212-229.
730. Skutlarek, D., Exner, M., Farber, H., 2006. Perfluorinated surfactants in surface and drinking water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 13, 299-307. <https://doi.org/10.1065/espr2006.07.326>.
731. Smith, M., Love, D.C., Rochman, C.M., Neff, R.A., 2018. Microplastics in seafood and the implications for human health. *Curr. Environ. Health Rep.*, 5(3), 375-386. <http://dx.doi.org/10.1007/s40572-018-0206-z>.
732. Snopczyński, T., Góralczyk, K., Czaja, K., Strucinski, P., Hernik, A., Korcz W., Ludwicki, J.K., 2009. Nanotechnologia – możliwości zagrożenia. *Rocz. PZH*, 60(2), 101-111.
733. Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C., Yoon, Y., 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202(1-3), 156-181.
734. So, M. et al., 2007. Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere*, 68, 2085-2095. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.02.008.
735. Soni, M.G., Carabin, I.G., Burdock, G.A., 2005. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food Chem. Toxicol.*, 43, 985-1015.
736. Sosnowska, K., Styszko-Grochowiak, K., Gołaś, J., 2009. Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia. IV Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, Pro Futuro-AGH, 395-404.
737. Sousa, J.V., McNamara, P.C., Putt, A.E., Machado, M.W., Surprenant, D.C., Hamelink, J.L., Kent, D.J., Silberhorn, E.M., Hobson, J.F., 1995. Effects of octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS) on freshwater and marine organisms. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14(10), 1639-1647.
738. Spongberg, A.L., Witter, J.D., Acuna, J., Vargas, J., Murillo, M., Umana, G., Gomez, E., Perez, G., 2011. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water Res.*, 45, 6709-6717.

739. Stackelberg, P.E., Gibs, J., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Lippincott, R.L., 2007. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Sci. Total Environ.*, 377(2), 255-272.
740. Stamatis, N.K., Konstantinou, I.K., 2013. Occurrence and removal of emerging pharmaceutical, personal care compounds and caffeine tracer in municipal sewage treatment plant in Western Greece. *J. Environ. Sci. Health B*, 48(9), 800-813.
741. Stander, L., Theodore, L., 2011. Environmental implications of nanotechnology – An update. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 8, 470-479.
742. Staniszevska, A., Siwek, A., Zaremb, M., Juszczyk, G., Religioni, U., Bujalska-Zadrożny, M., 2015. Wybrane aspekty związane z lekami przeterminowanymi. *Probl. Hig. Epidemiol.*, 96(3), 697-703.
743. Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D., Lekkas, T.D., 2013. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Sci. Total Environ.*, 463-464, 1067-1075.
744. Stepnowski, P., Synak, B., Szafranek, B., Kaczyński, Z., 2010. Monitoring i analityka zanieczyszczeń w środowisku. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk.
745. Stevens, K.J., Kim, S.-Y., Adhikari, S., Vadapalli, V., Venables, B.J., 2009. Effects of triclosan on seed germination and seedling development of three wetland plants: *Sesbania herbacea*, *Eclipta prostrata*, and *Bidens frondosa*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 2598-2609.
746. Stigliani, W.M., Jaffe, P.R., Anderberg, S., 1993. Heavy metal pollution in the Rhine basin. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 786-793.
747. Stogiannidis, E., Laane, R., 2015. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 49-133.
748. Strady, E., Le, K.T.C., Gasperi, J., Tassin, B., 2020. Temporal dynamic of anthropogenic fibers in a tropical river-estuarine system. *Environ. Pollut.*, 259, 113897. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113897>.
749. Street, R., Malema, S., Mahlangeni, N., Mathee, A., 2020. Wastewater surveillance for Covid-19: An African perspective. *Sci. Total Environ.*, 743, 140719. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140719>.
750. Strungaru, S.-A., Jijie, R., Nicoara, M., Plavan, G., Faggio, C., 2019. Micro-(nano) plastics in freshwater ecosystems: abundance, toxicological impact and quantification methodology. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 110, 116-128.
751. Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R.-D., Silvana Vianna, R., Baumann, W., 1999. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro. *Brazil. Sci. Total Environ.*, 225, 135-141.
752. Syberg, K., Nielsen, M.B., Oturi, N.B., Clausen, L.P.W., Ramos, T.M., Hansen, S.F., 2022. Circular economy and reduction of micro(nano)plastics contamination. *J. Hazard. Mater. Adv.*, 5, 100044. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100044>.
753. Subbaramaiah, V., Srivastava, V.C., Mall, I.D., 2013. Catalytic wet peroxidation of pyridine bearing wastewater by cerium supported SBA-15. *J. Hazard. Mater.*, 248-249, 355-363.

754. Subedi, B., Mottaleb, M.A., Chambliss, C.K., Usenko, S., 2011. Simultaneous analysis of select pharmaceuticals and personal care products in fish tissue using pressurized liquid extraction combined with silica gel cleanup. *J. Chromatogr. A*, 1218, 6278-6284.
755. Sui, Q., Huang, J., Deng, S., Yu, G., Fan, Q., 2010. Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China. *Water Res.*, 44(2), 417-426.
756. Sumitomo, S., Koizumi, H., Uddin, M.A., Kato, Y., 2018. Comparison of dispersion behavior of agglomerated particles in liquid between ultrasonic irradiation and mechanical stirring. *Ultrason. Sonochem.*, 40, 822-831.
757. Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M.C.M., Ni, B.-J., 2019. Microplastics in wastewater treatment plants: detection, occurrence and removal. *Water Res.*, 152, 21-37.
758. Sutton, R., Mason, S.A., Stanek, S.K., Willis-Norton, E., Wren, I.F., Box, C., 2016. Microplastic contamination in the san francisco bay, California, USA. *Mar. Pollut. Bull.*, 109(1), 230-235.
759. Suzuki, T., Nakagawa, Y., Takano, I., Yaguchi, K., Yasuda, K., 2004. Environmental fate of bisphenol A and its biological metabolites in river water and their xeno-estrogenic activity. *Environ. Sci. Technol.*, 38(8), 2389-2396.
760. Suzuki, Y., Maruyama, T., 2006. Fate of natural estrogens in batch mixing experiments using municipal sewage and activated sludge. *Water Res.*, 40(5), 1061-1069.
761. Świdorska-Bróż, M., 1993. Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania. *Ochr. Środ.*, 3(50), 23-28.
762. Szczygielski, T., 2015. Minerale antropogeniczne a gospodarka o obiegu zamkniętym. Politechnika Warszawska Instytut Badań Stosowanych, Warszawa.
763. Szponder, D.K., 2010. Nanomateriały w środowisku – korzyści i zagrożenia. V Krakowska Konferencja Młodych Uczonych. Kraków, 375-385.
764. Szymański, K., Sidelko, R., Janowska, B., Sibilska, I., Walendzik, B., 2017. Modelowanie parametrów migracji zanieczyszczeń chemicznych w podłożu gruntowym składowisk odpadów komunalnych. *Rocz. Ochr. Środ.*, 19, 651-667.
765. Szymański, K., Janowska, B., Iżewska, A., Sidelko, R., Siebielska, I., 2018. Method of evaluating the impact of landfill leachate on groundwater quality. *Environ. Monit. Assess.*, 190, 415.
766. Szymański, K., Siebielska, I., 2002. Migracja benzo(a)pirenu w podłożu składowiska odpadów komunalnych. Materiały z VI Konferencji Naukowej nt. Dioksyny w przemyśle i środowisku. Kraków, 183-192.
767. Szymański, K., Werno, M., Janowska, B., 2007. Procesy degradacji węglowodorów aromatycznych w warunkach gruntowych. W: *Gospodarka odpadami komunalnymi*, T. 3, Szymański, K., (red.), Wydawnictwo Feniks, Koszalin, 283-298.
768. Szymonik, A., Lach, J., 2012. Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych. *Inż. Ochr. Środ.*, 15, 3, 249-263.
769. Tadkaew, N., Hai, F.I., McDonald, J.A., Khan, S.J., Nghiem, L.D., 2011. Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Res.*, 45, 2439-2451.
770. Takada, H., 2006. Call for pellets! International Pellet Watch global monitoring of POPs using beached plastic resin pellets. *Mar. Pollut. Bull.*, 52, 1547-1548.

771. Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe, S., Kannan, K., 2008. Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan. *Chemosphere*, 72, 1409-1412. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.05.034.
772. Takayose, M., Nishimoto, K., Matsui, J., 2012. A fluorous synthetic receptor that recognizes perfluorooctanoic acid (PFOA) via fluorous interaction obtained by molecular imprinting. *Analyst*, 137, 2762-2765.
773. Takeuchi, I., Miyoshi, N., Mizukawa, K., Takada, H., Ikemoto, T., Omori, K., Tsuchiya, K., 2009. Biomagnification profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols and polychlorinated biphenyls in Tokyo Bay elucidated by d13C and d15N isotope ratios as guides to trophic web structure. *Mar. Pollut. Bull.*, 58, 663-671.
774. Talvitie, J., Heinonen, M., Pääkkönen, J.P., Vahtera, E., Mikola, A., Setälä, O., Vahala, R., 2015. Do wastewater treatment plants act as a potential point source of microplastics? preliminary study in the coastal Gulf of Finland, Baltic Sea. *Water Sci. Technol.*, 72(9), 1495-1504. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2015.360>.
775. Tamakawa, K., 2008. Chapter 17 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Compr. Anal. Chem.*, 51, 599-651. doi: 10.1016/S0166-526X(08)00017-2.
776. Tamura, I., Kimura, K., Kameda, Y., Nakada, N., Yamamoto, H., 2013. Ecological risk assessment of urban creek sediments contaminated by untreated domestic wastewater: potential contribution of antimicrobials and a musk fragrance. *Environ. Technol.*, 34, 1567-1575.
777. Tang, C.Y., Shiang Fu, Q., Criddle, C.S., Leckie, J.O., 2007. Effect on flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2008-2014.
778. Tang, H., Xiang, Q., Lei, M., Yan, J., Zhu, L., Zou, J., 2012. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process. *Chem. Eng. J.*, 184, 156-162.
779. Tang, X., Wang, S., Qian, L., Li, Y., Lin, Z., Xu, D., Zhang, Y., 2015. Corrosion behavior of nickel base alloys, stainless steel and titanium alloy in supercritical water containing chloride, phosphate and oxygen. *Chem. Eng. Res. Des.*, 100, 530-541.
780. Tashiro, Y., Kameda, Y., 2013. Concentration of organic sun-blocking agents in seawater of beaches and coral reefs of Okinawa Island, Japan. *Mar. Pollut. Bull.*, 77(1-2), 333-340.
781. Teodosiu, C., Gilca, A.-F., Barjoveanu, J., Fiore, S., 2018. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J. Clean. Prod.*, 197, 1, 1210-1221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>.
782. Teran, T., Lamon, L., Marcomini, A., 2012. Climate change effects on POPs' environmental behaviour: a scientific perspective for future regulatory actions. *Atmos. Pollut. Res.*, 3, 466-476.
783. Ternes, T. 2004. Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. Project acronym POSEIDON. Energy, Environment and Sustainable Development, 11-2.

784. Ternes, T., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H., Haist-Gulde, B., Preuss, G., Wilme, U., Zulei-Seibert, N., 2002. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3855-3863.
785. Thomaidi, V.S., Stasinakis, A.S., Borova, V.L., Thomaidis, N.S., 2015. Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study. *J. Hazard. Mater.*, 283, 740-747.
786. Thomas, K.V., Hilton, M.J., 2004. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Mar. Pollut. Bull.*, 49, 436-444.
787. Thompson, J., Eaglesham, G., Reungoat, J., Poussade, Y., Bartkow, M., Lawrence, M., Mueller, J., 2011. Removal of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl acids at water reclamation plants in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, 82, 9-17.
788. Thompson, R.C., Olsen, Y., Mitchell, R.P., Davis, A., Rowland, S.J., John, A.W.G. et al. 2004, Lost at sea: where is all the plastic? *Science*, 304(5672), 838.
789. Tijani, J.O., Fatoba, O.O., Babajide, O.O., Petrik, L.F., 2016. Pharmaceuticals, endocrine disruptors, personal care products, nanomaterials and perfluorinated pollutants: a review. *Environ. Chem. Lett.*, 14, 27-49.
790. Tiwari, B., Drogui, P., Tyag, R.D., 2020. Chapter 18 – Removal of emerging micro-pollutants from pharmaceutical industry wastewater. W: *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Emerging Organic Micro-pollutants*. Elsevier, London, 457-480. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819594-9.00018-8>.
791. Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R.D., Buelna, G., 2017. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresour. Technol.*, 224, 1-12.
792. Tiwari, S.B., Gahlot, P., Vinay Tyagi, V.K., Zhang, L., Zhou, Y., Kazmi, A.A., Kumar, M., 2021. Surveillance of Wastewater for Early Epidemic Prediction (SWEEP): Environmental and health security perspectives in the post COVID-19 Anthropocene. *Environ. Res.*, 195, 110831. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.110831>.
793. Tokiwa, Y., Calabia, B.P., Ugwu, C.U., Aiba, S., 2009. Biodegradability of plastics. *Int. J. Mol. Sci.*, 10(9), 3722-3742.
794. Tolls, J., 2001. Sorption of veterinary pharmaceuticals in Soils: a review, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3397-3406.
795. Tomy, G.T., Budakowski, W., Halldorson, T., Helm, P.A., Stern, G.A., Friesen, K., Pepper, K., Tittlemier, S.A., Fisk, A.T., 2004. Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6475-6481.
796. Tran, N.H., Reinhard, M., Gin, K.Y.H., 2018. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions a review. *Water Res.*, 133, 182-207.
797. Tremblay, L.A., Gielen, G., Northcott, G.L., 2016. *Organic Materials Guidelines – Organic Contaminants Review*. Centre for Integrated Biowaste Research, New Zealand, 23.
798. Triebkorn, R., Braunbeck, T., Grummt, T., Hanslik, L., Huppertsberg, S., Jekel, M., 2019. Relevance of nano- and microplastics for freshwater ecosystems: a critical review. *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 110, 375e392.
799. Trojanowicz, M., Bojanowska-Czajka, A., Bartosiewicz, I., Kulisa, K., 2018. Advanced oxidation/reduction processes treatment for aqueous perfluorooctanoate (PFOA) and

- perfluorooctanesulfonate (PFOS) – A review of recent advances. *Chem. Eng. J.*, 336, 170-199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.153>.
800. Turek, A., Włodarczyk-Makula, M., Bajdur, W., 2015. Effect of catalytic oxidation for removal of PAHs from aqueous solution. *Desalin. and Water Treatm.*, 57, 3.
 801. UNECE, 1998. Agreement on UN Global Technical Regulations (UN GTRs). ECE/TRANS/132 – Global technical regulations for wheeled vehicles, equipment and parts which can be fitted and/or be used on wheeled vehicles.
 802. UNEP, 2007. Emerging Challenges – Nanotechnology and the Environment, United Nations Environment Programme, Global Environment Outlook – GEO YEAR BOOK, 62-70.
 803. UNEP, 2020. Our Planet is Drowning in Plastic Pollution. United Nations Environment Programme, <https://www.unenvironment.org/interactive/beatplastic-pollution/> (accessed on 11 March 2020).
 804. UNESCO, 2017. International Initiative on Water Quality (2015). <http://unesdoc.unesco.org/images/0024/002436/243651e.pdf>.
 805. US EPA, 2010. Emerging Contaminants – Nanomaterials. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA 505-F-10-008.
 806. US EPA, 2014. Technical Fact Sheet – Nanomaterials. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC. EPA 505-F-14-002.
 807. Uskovic, V., 2007. Nanotechnologies: What we do not know. *Technol. Society*, 29, 43-61.
 808. Uytendaele, M., Vermeir, S., Wattiau, P., Ryngaert, A., Springael, D., 2007. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Mycobacterium Strains. *Appl. Environ. Microbiol.*, 73, 3159-3164.
 809. Vaalgamma, S., Vähätalo, A.V., Perkola, N., Huhtala, S., 2011. Photochemical reactivity of perfluorooctanoic acid (PFOA) in conditions representing surface water. *Sci. Total Environ.*, 409, 3043-3048.
 810. Valarie, P., 2000. Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water. *J. Chromatogr. A*, 885(1-2), 195-215.
 811. Vallack, H.W., Bakker, D.J., Brandt, I., Broström-Lundén, E., Brouwer, A., Bull, K.R., Gough, C., Guardans, R., Holoubek, I., Jansson, B., i in., 1998. Controlling persistent organic pollutants-what next? *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 1, 6(3), 143-75. [https://doi.org/10.1016/s1382-6689\(98\)00036-2](https://doi.org/10.1016/s1382-6689(98)00036-2).
 812. Van Cauwenberghe, L., Claessens, M., Vandegehuchte, M.B., Janssen, C.R., 2015a. Microplastics are taken up by mussels (*Mytilus edulis*) and lugworms (*Arenicola marina*) living in natural habitats. *Environ. Pollut.*, 199, 10-17.
 813. Van Cauwenberghe, L., Devriese, L., Galgani, F., Robbens, J., Janssen, C.R., 2015b. Microplastics in sediments: a review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environ. Res.*, 111, 5-17.
 814. van Dijk, J., Gustavsson, M., Dekker, S.C., van Wezel, A.P., 2020. Towards ‘one substance – one assessment’: An analysis of EU chemical registration and aquatic risk assessment frameworks. *J. Environ. Manage.*, 280, 111692.
 815. Van Wieren, E.M., Seymour, M.D., Peterson, J.W., 2012. Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: adsorption and breakdown. *Sci. Total Environ.*, 441, 1-9.

816. Varga, M., Dobor, J., Helenkar, A., Jurecska, L., Yao, J., Zaray, G., 2010. Investigation of acidic pharmaceuticals in river water and sediment by microwave-assisted extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Microchem. J.*, 95, 353-358.
817. Vargas-Berrones, K., Bernal-Jácome, L., Díaz de León-Martínez, L., Flores-Ramírez, R., 2020. Emerging pollutants (EPs) in Latin América: A critical review of under-studied EPs, case of study-nonylphenol. *Sci. Total Environ.*, 726, 138493. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138490048-9697>.
818. Vaz Jr., S., 2018. *Analytical Chemistry Applied to Emerging Pollutants*. Springer, Switzerland.
819. Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R., 2009. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Front. Environ. Sci. Eng. China*, 3, 129-151.
820. Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R., 2008. Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products. *J. Phys. Chem. A*, 112, 4261-4270.
821. Verenitch, S.S., Lowe, C.J., Mazumder, A., 2006. Determination of acidic drugs and caffeine in municipal wastewaters and receiving waters by gas chromatography-ion trap tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1116, 193-203.
822. Vert, M., et al., 2012. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure Appl. Chem.*, 84, 337-410.
823. Von der Ohe, P.C., Dulio, V., Slobodnik, J., De Deckere, E., Kühne, R., Ebert, R.-U., 2011. A new risk assessment approach for the prioritization of 500 classical and emerging organic microcontaminants as potential river basin specific pollutants under the European Water Framework Directive. *Sci. Total Environ.*, 409, 2064-2077.
824. Voulvoulis, N., 2018. Water reuse from a circular economy perspective and potential risks from an unregulated approach. *Curr. Opinion in Environ. Sci. Health*, 2, 32-45. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.01.005>.
825. Wade Miller, G., 2006. Integrated concepts in water reuse: Managing global water needs. *Desalination*, 187(1-3), 65-75. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.068>.
826. Wang, Z., Zhang, X.H., Huang, Y., Wang, H., 2015. Comprehensive evaluation of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in typical highly urbanized regions across China. *Environ. Pollut.*, 204, 223-232.
827. Wang, C., Wang, Y., Herath, H.M.S.K., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochem.*, 114, 1-11.
828. Wang, D., Sui, Q., Lu, S.G., Zhao, W.T., Qiu, Z.F., Miao, Z.W., Yu, G., 2014. Occurrence and removal of six pharmaceuticals and personal care products in a wastewater treatment plant employing anaerobic/anoxic/aerobic and UV processes in Shanghai, China. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21(6), 4276-4285.
829. Wang, D.G., Steer, H., Tait, T., Williams, Z., Pacepavicius, G., Young, T., Ng, T., Smyth, S.A., Kinsman, L., Alae, M., 2013. Concentrations of cyclic volatile methylsiloxanes in biosolid amended soil, influent, effluent, receiving water, and sediment of wastewater treatment plants in Canada. *Chemosphere*, 93(5), 766-773.

830. Wang, F., Shih, K., 2011. Adsorption of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on alumina: influence of solution pH and cations. *Water Res.*, 45, 2925-2930.
831. Wang, F., Shih, K.M., Li, X.Y., 2015. The partition behavior of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanesulfonamide (FOSA) on microplastics. *Chemosphere*, 119, 841-847.
832. Wang, F., Wang, F., Zeng, E.Y., 2018a. Chapter 7. Sorption of Toxic Chemicals on Microplastics. W: *Microplastic Contamination in Aquatic Environments, An Emerging Matter of Environmental Urgency*, Zeng, E., (red.), Elsevier, London, 225-247. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813747-5.00007-2>.
833. Wang, F., Wong, C.S., Da, C., Lu, X., Fei, W., Zeng, E.Y., 2018b. Interaction of toxic chemicals with microplastics: a critical review. *Water Res.*, 139, 208.
834. Wang, J., Liu, X., Liu, G., Zhang, Z., Cui, B., Bai, J., Zhang, W., 2019. Size effect of polystyrene microplastics on sorption of phenanthrene and nitrobenzene. *Ecotox. Environ. Safe*, 173, 331-338. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.037>.
835. Wang, J., Wang, S., 2020. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chem. Eng. J.*, 401, 126158.
836. Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., 2011. 6:2 fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere*, 82, 853-858.
837. Wang, N., Stostek, B., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Buck, R.C., Berti, W.R., Gannon, J.T., 2005. Aerobic biotransformation of 14C-labeled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from domestic sewage treatment plant. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 531-538.
838. Wang, Q., Li, Q., Tsuboi, Y., Zhang, Y., Zhang, H., Zhang, J., 2018. Decomposition of pyrene by steam reforming: the effects of operational conditions and kinetics. *Fuel Process. Technol.*, 182, 88-94. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.08.008>.
839. Wang, Q.H., Tao, T., Xin, K.L., Li, S.P., Zhang, W.F., 2014. A review research of assimilable organic carbon bioassay. *Desal. Water Treat.*, 52, 2734-2740. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.830683>.
840. Wang, Y., Zhang, P., 2011. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO₂ in the presence of oxalic acid. *J. Hazard. Mater.*, 192, 1869-1875.
841. Wang, Y., Zhang, P., 2014. Effects of pH on photochemical decomposition of perfluorooctanoic acid in different atmospheres by 185 nm vacuum ultraviolet. *J. Environ. Sci.*, 26, 2207-2214.
842. Wania, F., Mackay, D., 1996. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 390A-396A.
843. Wanot, B., Domagała, M., 2019. Zanieczyszczenie wody hormonami i innymi farmaketykami oraz ich degradacja. *Technol. Wody*, 4(66), 30-34.
844. Ward, I.M., Sweeney, J., 2012. *Mechanical Properties of Solid Polymers*. John Wiley and Sons, New Jersey, USA.
845. Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D., 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Res.*, 41(18), 4164-4176.

846. Webb, H.K., Crawford, R.J., Sawabe, T., Ivanova, E.P., 2009. Poly (ethylene terephthalate) polymer surfaces as a substrate for bacterial attachment and biofilm formation. *Microb. Environ.*, 24(1), 39-42.
847. Weber, R., Watson, M., Forter, M., Oliaei, F., 2011. Persistent organic pollutants and landfills – A review of past experiences and future challenges. *Waste Manag. Res.*, 29, 107-121.
848. Weidhaas, J., Aanderud, Z.T., Roper, D.K., VaDerslice, J., Gaddis, E.B., Ostermiller, J., Hoffman, K., Jamal, R., Heck, P., Zhang, Y., Torgersen, K., Laan, J.V., LaCrossh, N., 2021. Correlation of SARS-CoV-2 RNA in wastewater with COVID-19 disease burden in sewersheds, *Sci. Total Environ.*, 775, 145790. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145790>.
849. Weinstein, J.E., Crocker, B.K., Gray, A.D., 2016. From macroplastic to microplastic: degradation of high-density polyethylene, polypropylene, and polystyrene in a salt marsh habitat. *Environ. Toxicol. Chem.*, 35(7), 1632-1640.
850. Welden, N.A.C., 2015. Microplastic Pollution in the Clyde Sea Area: A Study Using the Indicator Species *Nephrops norvegicus*. University of Galsgow, Glasgow, Scotland.
851. Wen, Y., Schoups, G., de Giesen, N.V., 2017. Organic pollution of rivers: combined threats of urbanization, livestock farming and global climate change. *Sci. Rep.*, 7, 43289. <https://doi.org/10.1038/srep43289>.
852. Wengeler, R., Nirschl, H., 2007. Turbulent hydrodynamic stress induced dispersion and fragmentation of nanoscale agglomerates. *J. Colloid Interface Sci.*, 306(2), 262-273.
853. Westerhoff, P., Yoon, Y., Snyder, S., Wert, E., 2005. Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6649-6663.
854. White, R., Jobling, S., Hoare, S., Sumpter, J., Parker, M., 1994. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. *Endocrinology*, 135(1), 175-182.
855. WHO, 1996. Fact sheets on environmental sanitation. Epidemic diarrhoeal diseases control. *Eng.*, 4(1) 43-50. Geneva, World Health Organization. WHO/EOS/964.
856. WHO, 2020. Status of environmental surveillance for SARS-CoV-2 virus Scientific brief 5 August 2020. WHO-2019-nCoV-Sci_Brief-EnvironmentalSampling-2020.1-eng.pdf.
857. WHO, 1998. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
858. Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D., Biswas, P., 2006. Assessing the risks of manufactured nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.*, 40(14), 4337-4345.
859. Wilcke, W., Kiesewetter, M., Bandowe, B.A., 2014. Microbial formation and degradation of oxygen containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) in soil during short-term incubation. *Environ Pollut.*, 184, 385-390.
860. Wilhelm, M., Bergmann, S., Dieter, H.H., 2010. Occurrence of perfluorinated compounds (PFCs) in drinking water of North Rhine-Westphalia, Germany and new approach to assess drinking water contamination by shorter-chained C4-C7 PFCs. *J. Hyg. Environ. Health*, 213, 224-232.
861. Winkler, M., Kopf, G., Hauptvogel, C., Neu, T., 1998. Fate of artificial musk fragrances associated with suspended particulate matter (SPM) from the River Elbe (Germany) in comparison to other organic contaminants. *Chemosphere*, 37, 1139-1156.
862. Wiśniowska, E., Moraczewska-Majkut, K., Nocoń, W., 2018. Możliwości usuwania mikroplastiku w procesie oczyszczania ścieków. *Technol. Wody*, 3, 59, 28-32.

863. Witter, A.E., Nguyen, M.H., 2016. Determination of oxygen, nitrogen, and sulphur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban stream sediments. *Environ. Pollut.*, 209, 186-196. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.10.0>.
864. Włodarczyk-Makuła, M., 2011. Application of UV-rays in removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from treated wastewater. *J. Environ. Sci. Health. A Tox. Hazar. Subst. Environ. Eng.*, 46, 248-257.
865. Włodarczyk-Makuła, M., 2011. Trwałe zanieczyszczenia organiczne w aspekcie konwencji sztokholmskiej. *Zeszyty Naukowe*, 144, *Inżynieria Środowiska*, Uniwersytet Zielonogórski, 70-80.
866. Włodarczyk-Makuła, M., Wierzbicka, M., 2013. Warunki biodegradacji WWA w środowisku wodnym. *Laboratoria Aparatura*, 18, 3, 28-32.
867. Wollenberger, L., Breitholtz, M., Kusk, K.O., Bengtsson, B.E., 2003. Inhibition of larval development of the marine copepod *Acartia tonsa* by four synthetic musk substances. *Sci. Total Environ.*, 305, 53-64.
868. Wolny, A., Krupa, K., 2012. Narażenie populacji na perfluorowane związki alifatyczne – świadomość zagrożeń. *J. Ecology and Health*, 16, 1, 10-15.
869. Wontorska, K., Wąsowski, J., 2018. Problematyka usuwania farmaceutyków w procesach oczyszczania ścieków. *GWITS*, 36-42.
870. World Health Organization, 2011. *Acrylamide in Drinking-Water (Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality)*.
871. Wójciuk, K., *Podstawy nanotechnologii. Laboratoria Net.* <http://laboratoria.net/artykul/15958.html>.
872. Wright, D.A., Welbourn, P., 2002. *Environmental Toxicology*. Cambridge University Press.
873. Wright, S.L., Rowe, D., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013a. Microplastic ingestion decreases energy reserves in marine worms. *Curr. Biol.*, 23(23), R1031-R1033.
874. Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013b. The physical impacts of microplastics on marine organisms: a review. *Environ. Pollut.*, 178, 483-492.
875. Wright, S.L., Kelly, F.J., 2017. Plastic and human health: a micro issue? *Environ. Sci. Technol.*, 51, 6634.
876. Wu, C., Witter, J.D., Spongberg, A.L., Czajkowski, K.P., 2009. Occurrence of selected pharmaceuticals in an agricultural landscape, western Lake Erie basin. *Water Res.*, 43, 3407-3416.
877. Wu, X., Dodgen, L.K., Conkle, J.L., Gan, J., 2015. Plant uptake of pharmaceutical and personal care products from recycled water and biosolids: a review. *Sci. Total Environ.*, 536, 655-666.
878. Wydro, U., Wolejko, E., Struk-Sokołowska, J., Puchlik, M., 2016. Pozostałości farmaceutyków w środowisku oraz możliwości ich usuwania. *Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska*, 286-299.
879. Xiao, R., Luo, Z., Wei, Z., Luo, S., Spinney, R., Yang, W., Dionysiou, D.D., 2018. Activation of peroxymonosulfate/persulfate by nanomaterials for sulfate radical-based advanced oxidation technologies. *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 19, 51-58. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2017.12.005>.
880. Xie, Z., Lu, G., Liu, J., Yan, Z., Ma, B., Zhang, Z., Chen, W., 2015. Occurrence, bioaccumulation, and trophic magnification of pharmaceutically active compounds in Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 138, 140-147.

881. Xing, B., Vecitis, C.D., Senesi, N., 2016. *Engineered Nanoparticles and the Environment: Biophysicochemical Processes and Toxicity*. Wiley-IUPAC.
882. Xiong, X., Yang, Z., Huang, Y., Jiang, L., Chen, Y., Shen, Y., Chen, B., 2013. Organic-inorganic hybrid fluorinated monolithic capillary column for selective solid-phase microextraction of perfluorinated persistent organic pollutants. *J. Sep. Sci.*, 36, 923-931.
883. Xu, B., Qi, F., Sun, D., Chen, Z., Robert, D., 2016. Cerium doped red mud catalytic ozonation for bezafibrate degradation in wastewater: efficiency, intermediates, and toxicity. *Chemosphere*, 146, 22-31.
884. Xu, C., Dong, D., Meng, X., Su, X., Zheng, X., Li, Y., 2013. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces under UV irradiation. *J. Environ. Sci.*, 25, 569-575.
885. Xu, L., Krenitsky, D.M., Seacat, A.M., Butenhoff, J.L., Anders, M.W., 2004. Biotransformation of N-ethyl-N-(2-hydroxyethyl)perfluorooctanesulfonamide by rat liver microsomes, cytosol, and slices and by expressed rat and human cytochromes P450. *Chem. Res. Toxicol.*, 17, 767-775.
886. Xu, R.K. Xiao, S.C., Yuan, J.H., Zhao, A.Z., 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. *Bioresour. Technol.*, 102, 10293-10298.
887. Xu, W.-H., Zhang, G., Zou, S.-C., Li, X.-D., Liu, Y.-C., 2007. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut.*, 145, 672-679.
888. Xu, X., Xiao, R., Dionysiou, D.D., Spinney, R., Fu, T., Li, Q., Wang, Z., Wang, D., Weih, Z., 2018. Kinetics and mechanisms of the formation of chlorinated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons during chlorination. *Chem. Eng. J.*, 351, 248-257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.075>.
889. Xue, J., Zhang, J., Qiao, J., Lu, Y., 2019. Effects of chlorination and combined UV/C12 treatment on endotoxin activity and inhalation toxicity of lipopolysaccharide, gram-negative bacteria and reclaimed water. *Water Res.*, 155, 124-130. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.02.021>.
890. Xue, J., Zhang, J., Xu, B., Xie, J., Wu, W., Lu, L., 2016. Endotoxins: The critical risk factor in reclaimed water via inhalation exposure. *Environ. Sci. Technol.*, 1, 50(21), 11957-11964. doi: 10.1021/acs.est.6b02395. Epub 2016 Oct 19.
891. Yakout, S.M., Daifullah, A.A.M., El-Reefy, S.A., 2013. Adsorption of naphthalene, phenanthrene and pyrene from aqueous solution using low-cost activated carbon derived from agricultural wastes. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 31, 293-302.
892. Yamagishi, T., Miyazaki, T., Horii, S., Akiyama, K., 1983. Synthetic musk residues in biota and water from Tama River and Tokyo Bay (Japan). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 12, 83-89.
893. Yamagishi, T., Miyazaki, T., Horii, S., Kaneko, S., 1981. Identification of musk xylene and musk ketone in freshwater fish collected from the Tama River, Tokyo. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 26, 656-662.
894. Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Okazawa, T., Petrick, G., Gamo, T., 2004. Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5522-5528.

895. Yamashita, N., Kannan, K., Taniyasu, S., Horii, Y., Petrick, G., Gamo, T., 2005. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Mar. Pollut. Bull.*, 51, 658-668.
896. Yamashita, N., Taniyasu, S., Petrick, G., Wei, S., Gamo, T., Lam, P.K.S., Kannan, K., 2008. Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters. *Chemosphere*, 70, 1247-1255.
897. Yan, J., Wang, L., Fu, P.P., Yu, H., 2004. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen*, 557, 99-108.
898. Yang, J.-F., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Tao, R., Su, H.-C., Chen, F., 2010. Simultaneous determination of four classes of antibiotics in sediments of the Pearl Rivers using RRL-CeMS/MS. *Sci. Total Environ.*, 408, 3424-3432.
899. Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.-H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.*, 596-597, 303-320. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.
900. Yang, Y.-Y., Toor, G.S., Williams, C.F., 2015. Pharmaceuticals and organochlorine pesticides in sediments of an urban river in Florida, USA. *J. Soils Sediments*, 15, 993-1004.
901. Yang, Z., Gao, B., Wang, Y., Wang, Q., Yue, Q., 2011b. Aluminum fractions in surface water from reservoirs by coagulation treatment with polyaluminum chloride (PAC): Influence of initial pH and OH-/Al³⁺ ratio. *Chem. Eng. J.*, 170, 107-113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.036>.
902. Yangali-Quintanilla, V., Maeng, S.K., Fujioka, T., Kennedy, M., Li, Z., Amy, G., 2011. Nanofiltration vs. reverse osmosis for the removal of emerging organic contaminants in water reuse. *Desal. Water Treat.*, 34(1-3), 50-56.
903. Yao, Y., Volchek, K., Brown, C.E., Robinson, A., Obal, T., 2014. Comparative study on adsorption of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) by different adsorbents in water. *Water Sci. Technol.*, 70, 1983-1991.
904. Yarahmadi, H., Duy, S.V., Hachad, M., Dorner, S., Sauve, S., Prevost, M., 2018. Seasonal variations of steroid hormones released by wastewater treatment plants to river water and sediments: distribution between particulate and dissolved phases. *Sci. Total Environ.*, 635, 144-155.
905. Yargeau, V., Leclair, C., 2008. Potential of ozonation for the degradation of antibiotics in wastewater. *Water Sci. Technol.*, 55(12), 321-326.
906. Yargicoglu, E.N., Sadasivam, B.Y., Reddy, K.R., Spokas, K., 2015. Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars. *Waste Manage.* 36, 256-268.
907. Ye, Y., Ma, F.Y., Wu, M., Wei, X.Y., Liu, J.W., 2016. Increase of acenaphthene content in creosote oil by hydrodynamic cavitation. *Chem. Eng. Process.*, 104, 66-74. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.03.001>.
908. Yeung, L.W.Y., Yamashita, N., Falandysz, J., 2019. Legacy and emerging perfluorinated and polyfluorinated compounds: An update. *Chemosphere*, 237, 124506. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124506.
909. Yin, L., Wen, X., Du, C., Jiang, J., Wu, L., Zhang, Y., Hu, Z., Hu, S., Feng, Z., Zhou, Z., 2020. Comparison of the abundance of microplastics between rural and urban areas: A case study from East Dongting Lake. *Chemosphere*, 244, 125486. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125486>.

910. Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B.-G., Snyder, S., 2008. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in Han River (Seoul, South Korea). *Sci. Total Environ.*, 408, 636-643.
911. Yoshida, S., Hiraga, K., Takehana, T., Taniguchi, I., Yamaji, H., Maeda, Y., Toyohara, K., Miyamoto, K., Kimura, Y., Oda, K., 2016. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate). *Science*, 351(6278), 1196.
912. Young, T.A., Heidler, J., Matos-Perez, C.R., Sapkota, A., Toler, T., Gibson, K.E., Schwab, K.J., Halden, R.U., 2008. Ab initio and in situ comparison of caffeine, triclosan, and triclocarban as indicators of sewage-derived microbes in surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3335-3340.
913. Yu, J., Hu, J., 2011. Adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon and activated sludge. *J. Environ. Eng.*, 137, 945-951.
914. Yu, Q., Deng, S., Yu, G., 2008. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. *Water Res.*, 42, 3089-3097.
915. Yu, J., Hu, J., Tanaka, S., Fujii, S., 2009a. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Res.*, 43, 2399-2408.
916. Yu, Q., Zhang, R., Deng, S., Huang, J., Yu, G., 2009b. Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study. *Water Res.*, 43, 1150-1158.
917. Yuan, M., Tong, S., Zhao, S., Jia, C.Q., 2010. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water using petroleum coke-derived porous carbon. *J. Hazard. Mater.*, 181, 1115-1120.
918. Yusà, V., Quintas, G., Pardo, O., Pastor, A., Guardia, M.d.l., 2006. Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection-gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, 69, 807-815.
919. Zając, A., 2017. Skuteczność usuwania wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych ze ścieków metodą osadu czynnego. Rozprawa doktorska. Politechnika Poznańska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Poznań.
920. Zając, A., Kruszelnicka, I., Ginter-Kramarczyk, D., Zembrzuska, J., 2012. Problematyka obecności farmaceutyków w ściekach. *Wodociągi – Kanalizacja, E-czytelnia*, 5, 96-99.
921. Zaky, A.M., Chaplin, B.P., 2013. Porous substoichiometric TiO₂ anodes as reactive electrochemical membranes for water treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 47, 6554.
922. Zdyb, A., 2018. Nanostuktury w energetyce, W: Najnowsze doniesienia z zakresu nanotechnologii. Maciąg, M., Maciąg, K. (red.). Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. z o.o., Lublin.
923. Zhang, C., Li, Y., Shen, H., Shuai, D., 2021. Simultaneous coupling of photocatalytic and biological processes: A promising synergistic alternative for enhancing decontamination of recalcitrant compounds in water. *Chem. Eng. J.*, 403, 126365. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126365>.
924. Zhang, C., Li, Y., Wang, C., Niu, L., Cai, W., 2016. Occurrence of endocrine disrupting compounds in aqueous environment and their bacterial degradation: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 46, 1-59.

925. Zhang, C., Li, Y., Wang, D., Zhang, W., Wang, Q., Wang, Y., Wang, P., 2015. Ag@helical chiral TiO₂ nanofibers for visible light photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 22, 10444-10451.
926. Zhang, C., Yan, H., Li, F., Hu, X., Zhou, Q., 2013. Sorption of short- and long-chain perfluoroalkyl surfactants on sewage sludges. *J. Hazard. Mater.*, 260, 689-699.
927. Zhang, G., Pan, Z., Wang, X., Mo, X., Li, X., 2015. Distribution and accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the food web of Nansi Lake, China. *Environ. Monit. Assess.*, 187, 173.
928. Zhang, H., Yamada, H., Tsuno, H., 2008. Removal of endocrine-disrupting chemicals during ozonation of municipal sewage with brominated byproducts control. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3375-3380.
929. Zhang, Q., Deng, S., Yu, G., Huang, J., 2011. Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: sorption kinetics and uptake mechanism. *Bioresour. Technol.*, 102, 2265-2271.
930. Zhao, H., Gao, J., Zhao, G., Fan, J., Wang, Y., Wang, Y., 2013a. Fabrication of novel SnO₂-Sb/carbon aerogel electrode for ultrasonic electrochemical oxidation of perfluorooctanoate with high catalytic efficiency. *Appl. Catal., B: Environ.*, 136-137, 278-286.
931. Zhao, J.-L., Zhang, Q.-Q., Chen, F., Wang, L., Ying, G.-G., Liu, Y.-S., Yang, B., Zhou, L.-J., Liu, S., Su, H.-C., Zhang, R.-Q., 2013. Evaluation of triclosan and triclocarban at river basin scale using monitoring and modeling tools: implications for controlling of urban domestic sewage discharge. *Water Res.*, 47, 395-405.
932. Zhao, L., McCausland, P.K., Folsom, P.W., Wolstenholme, B.W., Sun, H., Wang, N., Buck, R.C., 2013b. 6:2 fluorotelomer alcohol aerobic biotransformation in activated sludge from two domestic wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 92, 464-470.
933. Zhao, S., Jia, H., Nulaji, G., Gao, H., Wang, F., Wang, C., 2017. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on Fe³⁺ – montmorillonite surface under visible light: Degradation kinetics, mechanism, and toxicity assessments. *Chemosphere*, 184, 1346-1354.
934. Zheng, W., Guob, M., Chowa, T., Bennetta, D.N., Rajagopalana, N., 2010. Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. *J. Hazard. Mater.*, 181, 121-126.
935. Zhou, L.-J., Ying, G.-G., Zhao, J.-L., Yang, J.-F., Wang, L., Yang, B., Liu, S., 2011. Trends in the occurrence of human and veterinary antibiotics in the sediments of the Yellow River, Hai River and Liao River in northern China. *Environ. Pollut.*, 159, 1877-1885.
936. Zhou, Q., Deng, S., Yu, Q., Zhang, Q., Yu, G., Huang, J., He, H., 2010a. Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites. *Chemosphere*, 78, 688-694.
937. Zhou, Q., Deng, S., Zhang, Q., Fan, Q., Huang, J., Yu, G., 2010b. Sorption of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge. *Chemosphere*, 81, 453-458.
938. Zhou, Q., Pan, G., Shen, W., 2013. Enhanced sorption of perfluorooctane sulfonate and Cr(VI) on organo montmorillonite: influence of solution pH and uptake mechanism. *Adsorption*, 19, 709-715.
939. Zhou, Q., Zhang, H., Fu, C., Zhou, Y., Dai, Z., Li, Y., Tu, C., Luo, Y., 2018. The distribution and morphology of microplastics in coastal soils adjacent to the Bohai Sea and

- the Yellow Sea. *Geoderma*, 322, 201-208. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.02.015>.
940. Zhou, W., Jiang, S., Xiao, Y., Zheng, G., Zhou, L., 2018. Impact of sludge conditioning treatment on the bioavailability of pyrene in sewage sludge. *Ecotox. Environ. Safe.*, 163, 196-204. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.088>.
941. Zhou, Y., Wang, X., Zhu, C., Dionysiou, D.D., Zhao, G., Fang, G., Zhou, D., 2018. New insight into the mechanism of peroxymonosulfate activation by sulfur-containing minerals: Role of sulfur conversion in sulfate radical generation. *Water Res.*, 142, 208-216.
942. Zhu, X., Jin, L., Yang, J., Wu, J., Zhang, B., Zhang, X., Yu, N., Wei, S., Wu, J., Yu, H., 2017. Perfluoroalkyl acids in the water cycle from a freshwater river basin to coastal waters in eastern China. *Chemosphere*, 168, 390-398.
943. Zhuo, Q., Luo, M., Guo, Q., Yu, G., Deng, S., et al., 2016. Electrochemical oxidation of environmentally persistent perfluorooctane sulfonate by a novel lead dioxide anode. *Electrochim. Acta*, 213, 358-367.
944. Ziajahromi, S., Neale, P.A., Rintoul, L., Leusch, F.D.L., 2017. Wastewater treatment plants as a pathway for microplastics: development of a new approach to sample wastewater-based microplastics. *Water Res.*, 112, 93-99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.042>.
945. Ziylan, A., Nilsun, H.I., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.*, 187, 24-36.
946. Ziylan, A., Ince, N.H., 2011. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *J. Hazard. Mater.*, 187, 24-36. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.057.
947. Zuehlke, S., Duennbier, U., Lesjean, B., Gnirss, R., Buisson, H., 2006. Long-term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes. *Water Environ. Res.*, 78, 2480-2486.
948. Zushi, Y., Takeda, T., Masunaga, S., 2008. Existence of nonpoint source of perfluorinated compounds and their loads in the Tsurumi River basin, Japan. *Chemosphere*, 71, 1566-1573. doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.11.055.
949. Zwiener, C., Seeger, S., Glauner, T., Frimmel, F., 2002. Metabolites from the biodegradation of pharmaceutical residues of ibuprofen in biofilm reactors and batch experiments. *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, 569-575.