

## Emerging contaminants in water and wastewater. Sources, toxicity and innovative approaches for their removal

# Zanieczyszczenia w wodzie i ściekach. Źródła, toksyczność i innowacyjne podejścia do ich usuwania



DOI: 10.15199/62.2025.2.13

*A review, with 28 refs., of the currently most significant emerging contaminants in surface water and wastewater. The environmental occurrence and fate of substances such as personal care products, pharmaceuticals, endocrine disrupting compounds, pesticides, nanomaterials, flame retardants and their decomn. products, as well as metal ions from mining, metallurgy and chem. industry were discussed. Innovative materials designed to improve the performance of current wastewater treatment techniques such as cyclodextrin polymers, organometallic structures and also advanced oxidn. processes were presented.*

**Keywords:** emerging contaminants, water, wastewater, personal care products, pharmaceuticals, endocrine disruptors

Rozwój technologii i nauki prowadzi do coraz to nowych odkryć, dotyczących m.in. tworzenia innowacyjnych materiałów i metod. Ich zastosowanie powoduje również wystąpienie nowych zanieczyszczeń poprodukcyjnych, a tego rodzaju zanieczyszczenia nazywane są nowo pojawiającymi się zanieczyszczeniami EC (*emerging contaminants*). Występowanie w środowisku i losy substancji, takich jak środki higieny osobistej, farmaceutyki, związki zaburzające gospodarkę hormonalną, pestycydy, nanomateriały, środki zmniejszające palność i produkty ich rozkładu, a także jony metali pochodzące z górnictwa, hutnictwa i przemysłu chemicznego, było coraz częściej omawianym zagadnieniem w ciągu ostatniej dekady. Celem pracy było przedstawienie najważniejszych, obecnie pojawiających się w środowisku zanieczyszczeń i omówienie metod usuwania ich z wody i ścieków.

**Słowa kluczowe:** nowe zanieczyszczenia, woda, ścieki, produkty higieny osobistej, farmaceutyki, substancje zaburzające gospodarkę hormonalną

Obecność nowo zidentyfikowanych substancji chemicznych w wodzie i ściekach, charakteryzujących się potencjalnie szkodliwym wpływem na środowisko, stanowi przedmiot zainteresowania licznych autorów prac naukowych. Na początku XXI w. zaobserwowano rosnący trend liczby publikacji dotyczący tego zagadnienia, przedstawiony na rys. 1. Obejmują one głównie substancje organiczne, ale także pierwiastki o istotnym znaczeniu technologicznym, pochodzące z górnictwa, hutnictwa i przemysłu chemicz-

nego. Związki chemiczne obecne w różnych ekosystemach, które wcześniej nie były tam wykrywane i których wpływ na środowisko jest słabo poznany, określa się mianem nowo pojawiających się zanieczyszczeń EC (*emerging contaminants*). Ze względu na ograniczoną wiedzę na temat ich toksyczności, często nie podlegają one regulacjom dotyczącym dopuszczalnych poziomów w środowisku. Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych określiła EC jako substancje, które nie mają statusu prawnego i których



Mgr inż. Kamila KORONKIEWICZ (ORCID: 0000-0003-3441-4458) w roku 2019 ukończyła studia magisterskie na kierunku biotechnologia (specjalność technologia, biotechnologia i analiza żywności) na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej. W 2020 r. rozpoczęła kształcenie w Szkole Doktorskiej Politechniki Białostockiej w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka, gdzie realizuje rozprawę doktorską. Specjalność – otrzymywanie adsorbentów pochodzenia naturalnego.



Dr hab. Monika KALINOWSKA, prof. PB (ORCID: 0000-0002-0839-9891), w roku 2002 ukończyła studia magisterskie na kierunku chemia na Wydziale Biologiczno-Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku. W 2008 r. uzyskała stopień doktora, a w 2019 r. stopień doktora habilitowanego nauk chemicznych na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Obecnie jest kierownikiem Katedry Chemii, Biologii i Biotechnologii Politechniki Białostockiej oraz członkiem rady naukowej TECH PB. Specjalność – chemia produktów naturalnych, zielone techniki ekstrakcyjne oraz zagospodarowanie produktów ubocznych z przemysłu rolno-spożywczego zgodnie z ideą zrównoważonego rozwoju.

**\* Adres do korespondencji:**

Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Politechnika Białostocka, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok, tel.: +48 791-024-055, e-mail: kamila.koronkiewicz@pb.edu.pl

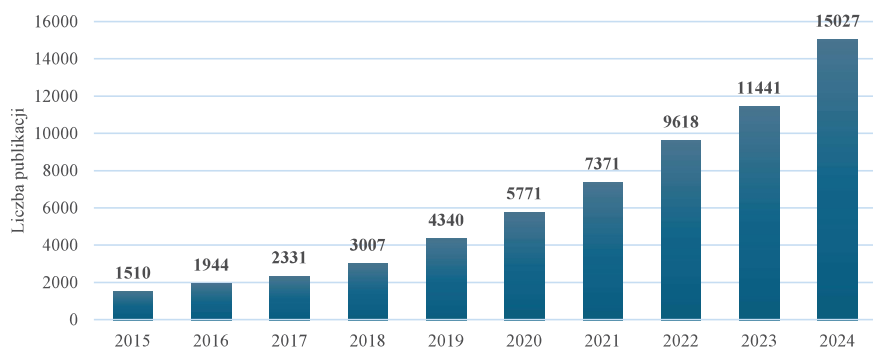


Fig. 1. Number of worldwide publications concerning the topic of emerging contaminants in the years 2015–2024 (Source: own study based on the Scopus database; search term “emerging contaminants”)

Rys. 1. Liczba międzynarodowych publikacji obejmujących temat nowo pojawiających się zanieczyszczeń (emerging contaminants) w latach 2015–2024 (Źródło: opracowanie własne na podstawie bazy Scopus; wyszukiwany termin „emerging contaminants”)

wpływ na środowisko jest bardzo słabo poznany<sup>1)</sup>. Dzięki coraz bardziej zaawansowanym technologiom wykrywania nawet śladowych ilości substancji chemicznych, naukowcy identyfikują rosnącą liczbę zanieczyszczeń. Pozwala to na szczegółową analizę ich toksyczności oraz obiegu w środowisku naturalnym.

Najczęściej wymienianymi grupami EC o potencjalnym występowaniu w wodzie i ściekach są produkty higieny osobistej, farmaceutyki, związki zaburzające gospodarkę hormonalną i jony metali. Ich lista wciąż rośnie, obejmując również metabolity wymienionych grup związków chemicznych, barwników, nielegalnych środków odurzających i innych. Ilość tych substancji w środowisku jest wysoce zależna od aktualnych globalnych trendów oraz rozwoju przemysłowego i krajowego. Niewystarczająca skuteczność konwencjonalnie stosowanych technik oczyszczania ścieków i wody może powodować ryzyko szkód środowiskowych, a także negatywny wpływ na zdrowie ludzi i zwierząt<sup>2)</sup>.

Jednym z największych problemów jest występowanie produktów higieny osobistej i farmaceutyków w środowisku wodnym oraz ich potencjalna szkodliwość. Farmaceutyki obejmują leki i produkty lecznicze przeznaczone dla ludzi i zwierząt. Uwzględniają one takie grupy leków, jak antybiotyki, regulatory poziomu lipidów i leki przeciwdepresyjne. Produkty higieny osobistej obejmują szeroki wachlarz substancji obecnych w takich wyrobach, jak balsamy, mydła, szampony, kremy z filtrami przeciwsłonecznymi i perfumy. Zgodnie z danymi literaturowymi na rynku dostępnych jest obecnie ok. 50 tys. farmaceutyków oraz produktów higieny

osobistej, a ich globalne zużycie sięga aż 30 mln t/r. Chiny są odpowiedzialne za ponad połowę światowej produkcji tych produktów farmaceutycznych i kosmetycznych, podczas gdy ich konsumpcja jest najwyższa w USA, przekraczając 19% i Japonii (ponad 9%), plasując Chiny na trzecim miejscu (6,5%)<sup>2)</sup>.

W celu wyeliminowania szkodliwych zanieczyszczeń ze środowiska wodnego najczęściej stosuje się techniki utleniania elektrochemicznego lub filtracji membranowej. Obok nich najczęściej stosowane są techniki oparte na procesie sorpcji, polegającym na adsorpcji na węglu aktywnym i syntetycznych sorbentach

lub biosorpcji na przetworzonych materiałach odpadowych z przemysłu rolno-spożywczego. Inną metodą radzenia sobie z zanieczyszczeniami występującymi w wodzie jest wykorzystanie mniej energochłonnych grzybów, bakterii lub glonów<sup>3)</sup>. Powyższe doniesienia sprawiają, że temat pojawiających się zanieczyszczeń wydaje się istotny w skali globalnej.

Celem pracy było przedstawienie nowo pojawiających się, najbardziej rozpowszechnionych globalnie, antropogenicznych zanieczyszczeń środowisk wodnych i omówieniu metod usuwania ich z wody i ścieków.

## Nowo pojawiające się zanieczyszczenia

Nowo pojawiające się zanieczyszczenia dostają się do środowiska bezpośrednio lub pośrednio poprzez ścieki lub spływy powierzchniowe. Naukowcy zaobserwowali związek między logarytmem współczynnika podziału oktanol:woda ( $\log P$ ) a lipofilowością substancji, a tym samym ich zdolnością do bioakumulacji w tkankach organizmów. Wartości  $\log P > 5$  wskazują na wysoką lipofilowość, podczas gdy  $\log P < 1$  wskazuje na bardziej hydrofilowe właściwości<sup>4)</sup>.

Na rys. 2 przedstawiono wartości  $\log P$  EC<sup>4)</sup>. Wśród farmaceutyków, antybakteryjne środki takie, jak triklosan i triklokarban, miały najwyższe wartości  $\log P$  (5 i 5,3), a tuż za nimi plasował się diklofenak ( $\log P$  4,4). Oznacza to, że mają one wysoki potencjał do bioakumulacji. Streptomycyna miała najniższą lipofilowość ze wszyst-



Dr hab. Grzegorz ŚWIDERSKI, prof. PB (ORCID: 0000-0003-4442-6348), w roku 2004 ukończył studia magisterskie na kierunku ochrona środowiska Politechniki Białostockiej. Rok później ukończył studia magisterskie na kierunku chemia na Uniwersytecie w Białymstoku. Dalsze stopnie kariery zdobywał w dyscyplinie chemia. Obecnie pracuje na stanowisku profesora na Wydziale Budownictwa i Nauk o Środowisku Politechniki Białostockiej. Specjalność – badania właściwości fizyczno-chemicznych związków metaloorganicznych oraz analiza produktów naturalnych.



Mgr inż. Małgorzata ZAWADZKA (ORCID: 0009-0005-9690-7567) w roku 2022 ukończyła studia magisterskie na kierunku biotechnologia na Wydziale Budownictwa i Nauk o Środowisku Politechniki Białostockiej. Obecnie jest asystentem w Katedrze Chemii, Biologii i Biotechnologii na tym samym wydziale. Specjalność – analiza właściwości związków bioaktywnych pochodzenia roślinnego.

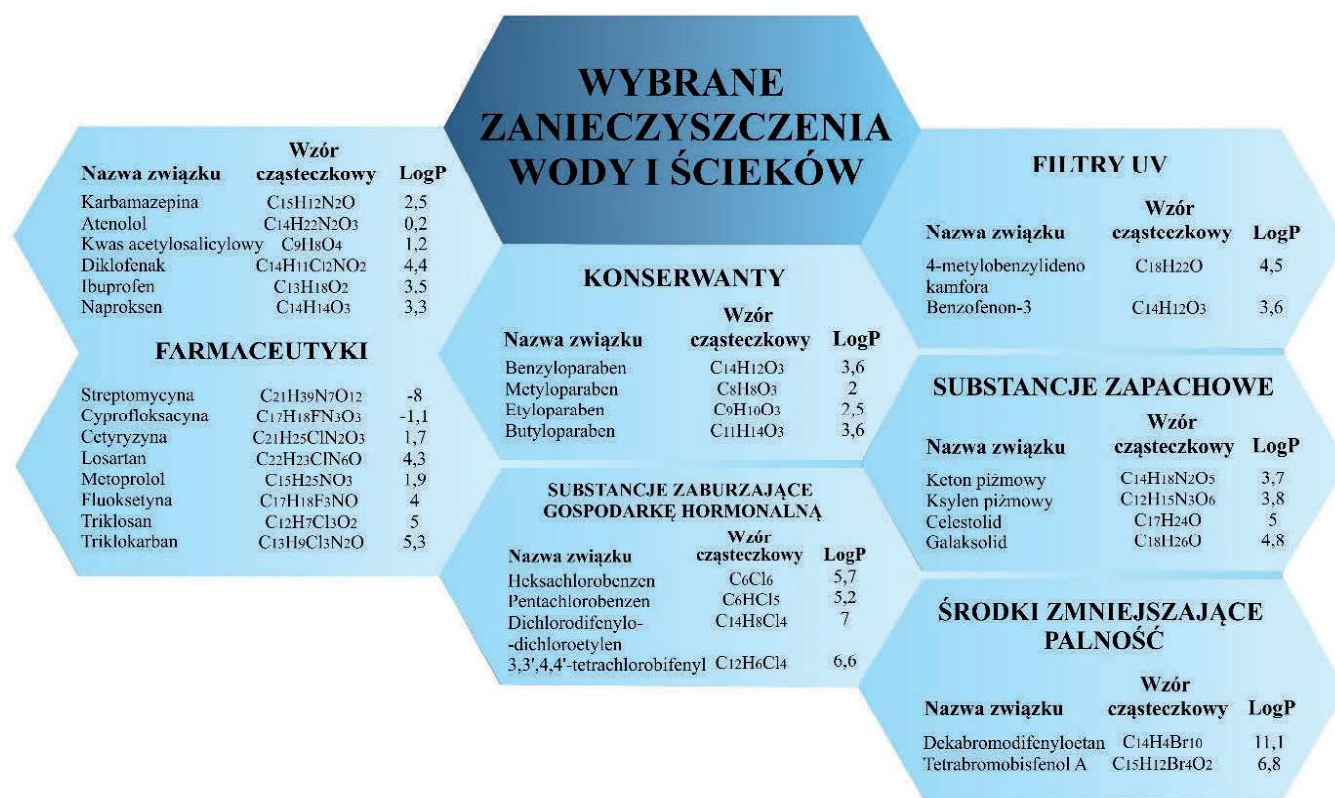


Fig. 2. Selected emerging contaminants and their partition coefficient values (logP), collected from Pubchem database

Rys. 2. Wybrane nowo pojawiające się zanieczyszczenia i wartości ich współczynników podziału (logP), zebrane na podstawie bazy Pubchem

kich grup zanieczyszczeń, z wartością  $-8 \log P$ . Filtry UV oraz substancje zapachowe wykazywały zbliżone średnie wartości  $\log P$ , mieszczące się w zakresie 3,6–5. Z kolei konserwanty charakteryzowały się nieco mniejszą lipofilowością, z wartościami  $\log P$  w przedziale 2–3,6. Substancje zaburzające gospodarkę hormonalną, opisane w następnej sekcji, miały dość wysoką lipofilowość, z wartościami  $\log P > 5$ . Związkiem o najwyższym potencjale bioakumulacji spośród wybranych był środek zmniejszający palność, dekabromodifenyloetan ( $\log P = 11,1$ ).

### Farmaceutyki

Będąc nieodłącznym elementem codziennego życia ludzi na całym świecie farmaceutyki stanowią dynamicznie rozwijające się zanieczyszczenia środowiska. Są one obecne w wodach powierzchniowych i gruntowych, ściekach i osadach. W środowisku wodnym środki te ulegają rozkładowi, nie są trwałe, ale ich ciągłe gromadzenie się

powoduje, że nazywa się je pseudo-trwałymi. Ze względu na stosunkowo krótki okres stosowania poszczególnych leków oraz ciągły rozwój ich prekursorów i procesów technologicznych, uzyskanie pełnego zrozumienia wpływu produktów degradacji tych substancji na środowisko oraz ich potencjalnych długoterminowych skutków w ekosystemie stanowi duże wyzwanie. Jest to powodem niewielkiej liczby szczegółowych norm dotyczących toksycznych stężeń w wodach na całym świecie w odniesieniu do wszystkich produktów leczniczych znajdujących się obecnie na rynku. Ta grupa produktów jest bardzo liczna, ponieważ w samej Unii Europejskiej na rynku zarejestrowanych jest ponad 3000 farmaceutyków<sup>4)</sup>.

Skuteczność usuwania niektórych farmaceutyków, takich jak karbamazepina, atenolol i kwas acetylosalicylowy, nie przekracza nawet 10%. Konwencjonalne oczyszczalnie ścieków najlepiej sprawdzają się przy degradacji i usuwaniu łatwiej rozkładalnych substancji organicznych, przy



Fatma Cefne ÇALIK ULU (ORCID: 0000-0001-9497-177X) w roku 2020 ukończyła studia I stopnia na Wydziale Inżynierii Chemicznej, a w 2023 r. uzyskała stopień magistra na Wydziale Inżynierii Energetycznej w Izmir Institute of Technology w Turcji. Od 2023 r. jest doktorantką w Laboratorium Technologii Chemicznej na Uniwersytecie w Gandawie w Belgii. Specjalność – zaawansowany termochemiczny recykling odpadów z tworzyw sztucznych.



Dr. Güray YILDIZ (ORCID: 0000-0001-7399-0605) ukończył studia z zakresu inżynierii chemicznej na Uniwersytecie Ege, a stopień doktora chemii i technologii bioprosesowej uzyskał na Uniwersytecie w Gandawie. Obecnie jest adiunktem na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Produkcji Politechniki Białostockiej. Specjalność – termochemiczna konwersja stałych odpadów biogenych i/lub polimerowych poprzez rozwój i optymalizację procesów katalitycznych w celu produkcji alternatywnych biopaliw i materiałów.

stosunkowo dużych stężeniach (mg/L). Duża różnorodność fizykochemiczna pozostałości farmaceutycznych i ich aktywność przy bardzo małych stężeniach (ng/L) utrudniają to zadanie stosowanym technologiom oczyszczania wody i ścieków. Kiedy pozostałości pochodzenia farmaceutycznego docierają do środowiska, trafiają do obiegu poprzez glebę i rośliny oraz są spożywane przez zwierzęta lub ludzi. Wiele z takich związków oznaczono w selerze, pomidorach i marchwi, w tym triklosan (ponad 100 ng/g s.m. trzech wymienionych warzyw), triklokarban (82–97 ng/g s.m.) i przeciwzapalny diklofenak (73–96 ng/g s.m.). Ibuprofen i naproksen, które są bardzo popularnymi lekami przeciwzapalnymi, i przeciwłękowy diazepam również zostały zidentyfikowane w popularnie spożywanych warzywach<sup>5</sup>.

Inna grupa leków, takich jak antybiotyki, może oddziaływać na mikrobiom obecny w środowisku wodnym poprzez różne mechanizmy, w tym hamowanie produkcji białek lub kwasów nukleinowych. Negatywny wpływ antybiotyków w środowisku został udowodniony w przypadku organizmów wyższych, takich jak glony (z wartością  $EC_{50}$  na poziomie 0,133 mg/L streptomycyny)<sup>4</sup>. Ważnym skutkiem długotrwałej ekspozycji na niewielkie ilości antybiotyków jest również wzrost oporności bakterii na antybiotyki. Inne skutki obejmują niekontrolowane i trudne do przewidzenia modyfikacje ekspresji genów bakteryjnych, w tym produkcję nowych białek i enzymów. Co więcej, niektóre antybiotyki powodowały zmniejszenie wzrostu kijanek, ryb i żab (ekspozycja na 0,2-proc. ścieki zawierające mieszaninę antybiotyków, w tym cyprofloksacynę w stężeniu kilku mg/L)<sup>6</sup>. Trimetoprim, stosowany w chorobach bakteryjnych, takich jak wąglik lub malaria, negatywnie wpływał na wzrost wskaźników toksyczności *Daphnia magna*, zielonych alg i sinic w stężeniach wyższych niż rzeczywiste stężenia w wodach powierzchniowych, z wartościami  $ErC_{50}$  (stężenie badanej substancji, które powoduje 50-procentowe zmniejszenie szybkości wzrostu) wynoszącymi odpowiednio 100, 129 i 253 mg/L<sup>7</sup>.

Farmaceutyki występują w wodach gruntowych w skali ng/L. Skutki długotrwałego narażenia organizmów na takie ilości nie są w pełni zbadane. Co więcej, farmaceutyki mogą być również spożywane przez ludzi poprzez konsumpcję warzyw lub produktów zwierzęcych, które bioakumulują

te składniki. W celu określenia lub porównania wartości spożycia różnych substancji w ciągu całego życia człowieka, wprowadzono wskaźnik  $I_{70}$  (oparty na średniej z 70 lat życia). Stosowany w literaturze wskaźnik wskazuje, że spożycie wybranych farmaceutyków nie przekroczyłoby dziennej dawki terapeutycznej. Jednak takie oznaczenia są przeprowadzane dla pojedynczych związków, a środki lecznicze występują w środowisku jako mieszanina substancji o nie do końca poznanych interakcjach<sup>4</sup>.

Wyniki badania Gross-Sorokina i współpr.<sup>8</sup>) wykazały, że etynyloestradiol, składnik środków antykoncepcyjnych, miał feminizujący wpływ na samce ryb. Stwierdzono, że wyciek z oczyszczalni ścieków w fabryce leków w Indiach zawierał wysokie stężenia aktywnych składników leków, na które narażone były mikroorganizmy obecne w wodach powierzchniowych, rośliny wodne, a także lokalni mieszkańcy<sup>9</sup>). Substancje te obejmowały składniki leków przeciwhistaminowych: cetyryzyny (ponad 1 mg/L), bakteriobójczej cyprofloksacyny (31 mg/L), przeciwnadciśnieniowego losartanu (ok. 2,5 mg/L) i beta-blokera metoprololu (do 950 µg/L). Całkowity zrzut cyprofloksacyny do środowiska mógł wynieść nawet 44 kg dziennie, czyli 5-krotnie więcej niż dzienne zażycie tego składnika przez wszystkich mieszkańców Szwecji. Ze względu na obecność antybiotyków w ściekach mikroorganizmy wodne w badanym regionie Indii rozwinęły na nie odporność. Nadmierna ekspozycja ogólnej populacji bakterii na niektóre składniki antybiotyków może powodować naturalną selekcję wszystkich szczepów bakterii, promując wzrost szczepów opornych na antybiotyki i eliminując te, na które działają antybiotyki. W rezultacie zdecydowana większość opornych bakterii jest w stanie rozwijać się bez zakłóceń. Najbardziej podatne na szkodliwe skutki długotrwałej obecności niekontrolowanych ilości farmaceutyków w wodzie pitnej są osoby wrażliwe, w tym kobiety w ciąży, dzieci lub osoby starsze. W przypadku tej pierwszej grupy nawet niewielkie ilości niektórych substancji mogą niekorzystnie wpływać na rozwój płodu, a nawet powodować deformacje lub nowotwory. Z drugiej strony obecność fluoksetyny, stosowanej w terapii raka prostaty, może w nadmiernych ilościach powodować uszkodzenie zdolności rozrodczych mężczyzn, a także szkodzić kobietom w ciąży<sup>10</sup>).

Leki są specjalnie wytwarzane tak, aby miały jak najdłuższy czas działania poprzez zwiększenie ich stabilności biologicznej i odporności na degradację, ale cecha ta przyczynia się również do ich trwałości w środowisku, do którego trafiają przypadkowo, a ponadto łatwo przechodzą przez błony biologiczne<sup>4</sup>). Wciąż jednak brakuje szczegółowych przepisów dotyczących zawartości niektórych związków chemicznych trafiających do ścieków, zwłaszcza w przypadku zakładów produkujących substancje lecznicze lub szpitali. Innym dość istotnym czynnikiem jest właściwe postępowanie z niewykorzystanymi lub przeterminowanymi lekami, których ludzie używają na co dzień w domu. Niektóre raporty naukowe spowodowały już, że krajowe



Dr hab. Jolanta PIEKUT, prof. PB (ORCID: 0000-0003-2056-9918), w roku 1990 ukończyła studia na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Filii Uniwersytetu Warszawskiego w Białymstoku, kierunek chemia. W 2000 r. uzyskała stopień doktora nauk farmaceutycznych na Wydziale Farmaceutycznym w Sosnowcu Śląskiej Akademii Medycznej. W 2018 r. uzyskała stopień doktora habilitowanego w dziedzinie nauk rolniczych w dyscyplinie inżynieria rolnicza, specjalność inżynieria przetwórstwa rolno-spożywczego Od 1990 r. jest związana zawodowo z Politechniką Białostocką, gdzie obecnie jest adiunktem w Katedrze Inżynierii Rolno-Spożywczej i Kształtowania Środowiska na Wydziale Budownictwa i Nauk o Środowisku. Pełni funkcję dyrektora Instytutu Inżynierii Środowiska i Energetyki na tym wydziale. Jest rzeczoznawcą przy Wojewódzkim Inspektoracie Inspekcji Handlowej w Białymstoku w zakresie technologii rolno-spożywczych. Specjalność – chemia żywności, biochemia produktów naturalnych, jakość i bezpieczeństwo produktów rolno-spożywczych, gospodarka odpadami rolno-spożywczymi.

instytucje rządowe, w tym te w USA i Francji<sup>11</sup>), pochyliły się nad tym problemem, co doprowadziło do powstania przepisów i wytycznych dotyczących poziomów dopuszczalnej zawartości niektórych substancji w środowisku. Taka standaryzacja jest jednak wciąż niewystarczająca w skali globalnej, ze względu na wprowadzanie na rynek coraz to nowszych farmaceutyków. W szczególności należy zwrócić uwagę na punktowe źródła emisji farmaceutyków w środowiskowym obiegu wody.

### Produkty higieny osobistej

Podczas gdy farmaceutyki są częściej wytwarzane do użytku wewnętrznego, produkty higieny osobistej są zazwyczaj przeznaczone do użytku zewnętrznego. Produkty te nie są więc w większości rozkładane przez procesy trawienne i dostają się do środowiska w dużych ilościach w niezmienionej formie<sup>12</sup>). W literaturze najbardziej rozpoznane są: substancje zapachowe, kremy z filtrem UV lub konserwanty<sup>13</sup>). Wiele z nich jest używanych codziennie w mało kontrolowany sposób i są trwalsze niż farmaceutyki, pozostając aktywne po przedostaniu się do środowiska wodnego.

Wśród produktów zapachowych, prawdopodobnie najlepiej przebadanej grupy produktów higieny osobistej, najczęściej stosowane są syntetyczne piżma. Są one wykorzystywane w perfumach, dezodorantach, mydłach i detergentach. Piżma można podzielić na nitrowe (o większej trwałości środowiskowej) lub policykliczne. Ksyleny i ketony są najczęściej stosowane w pierwszej grupie, podczas gdy celestolid lub galaksolid w drugiej. Zostały one zidentyfikowane w wodach rzecznych w Niemczech i Rumunii, osiągając maksymalnie 10 ng/L piżm nitrowych i 300 ng/L piżm wielopierścieniowych<sup>14</sup>). Stosunkowo wysoki stopień bioakumulacji w organizmach wodnych wynika z wysokich wartości współczynnika woda:oktanol. Toksyczne działanie tych substancji w wodach powierzchniowych zostało udowodnione w ograniczonym zakresie. Piżma nitrowe rzadziej powodują ostrą toksyczność u bezkręgowców w porównaniu z piżmami policyklicznymi w stężeniach kilku ppm. W odniesieniu do ryb ich toksyczność nie została udowodniona.

W związku z nasilonym w ostatnich latach trendem codziennego stosowania kremów z filrami przeciwsłonecznymi, mających chronić skórę przed procesami starzenia, wzrosła ich zawartość w środowisku. Filtry UV występujące w kosmetykach dzielą się na związki nieorganiczne (mikropigmenty, takie jak ZnO, TiO<sub>2</sub>) oraz związki organiczne absorbujące promieniowanie UV (np. kamfora metylobenzylidenowa)<sup>15</sup>).

W kosmetykach, których producenci deklarują działanie anti-UV znajduje się minimum kilkanaście procent substancji aktywnych, a w ich obrębie zwykle co najmniej kilka różnych związków chemicznych odpowiedzialnych za to działanie. Trafiają one do środowiska poprzez ścieki z oczyszczalni ścieków lub bezpośrednio poprzez spluki-

wanie kosmetyków z powierzchni skóry podczas kąpieli w rzekach i jeziorach. Wyniki szwajcarskich badaczy zwróciły uwagę na kwestię obecności substancji o działaniu hamującym promieniowanie UV. Obliczyli oni ilości kilku najczęściej stosowanych filtrów UV, w tym 2-etyloheksylo-4-trimetoksybenzofenonu, 4-metylobenzylideno-kamfory i benzofenonu-3, trafiających codziennie do oczyszczalni ścieków. Odpowiednie wartości wynosiły 118, 49 i 69 g/dzień<sup>16</sup>). Podobny zespół szwajcarskich autorów oszacował ilość tych substancji dostarczanych bezpośrednio do małego szwajcarskiego jeziora, uzyskując wartość równą 966 kg/r<sup>15</sup>). Wody jezior badanych przez Poiger i współpracowników<sup>15</sup>) miały podobną zawartość filtrów UV, ale benzofenon-3 został wykryty na najwyższym poziomie, z maksimum 125 ng/L. Ogólnie rzecz biorąc, 4-metylobenzylideno-kamfora została zidentyfikowana w większości wód powierzchniowych i oczyszczonych ścieków na całym świecie. Wyniki badań wpływu poszczególnych substancji z tej grupy na funkcjonowanie bezkręgowców wodnych wskazują, że nie wykazują one ostrej toksyczności<sup>17</sup>).

Najczęściej stosowanymi konserwantami są parabeny. Są one dodawane w celu zapobiegania psuciu się produktów kosmetycznych, farmaceutyków i żywności pod wpływem drobnoustrojów. Najczęściej omawianych w literaturze jest 7 substancji spośród obecnie stosowanych parabenów: benzylo-, butylo-, etylo-, izobutylo-, izopropilo-, metylo- i propyloparaben. Dwa ostatnie są wskazywane jako najmniej toksyczne i są najczęściej dodawane do kosmetyków, zwykle jednocześnie, w celu zwiększenia ich aktywności konserwującej. Spośród powyższych benzyloparaben jest wskazany jako najbardziej toksyczny<sup>18</sup>). Wpływ przewlekłego stosowania różnych parabenów został zbadany na *D. magna* i *Pimephales promelas*. Podczas gdy metylo- i etyloparaben były najmniej szkodliwe, benzylo- i butyloparaben wyróżniały się największą toksycznością<sup>18</sup>). Badania *in vitro* przeprowadzone na liniach komórkowych MCF-7 wykazały, że parabeny mogą wchodzić w interakcje z żeńskimi hormonami płciowymi. Wyniki wskazują na potencjalny wpływ na organizmy żywe stale narażone na działanie parabenów. Jednak te szacunkowe dane dotyczące stężeń środowiskowych sugerują minimalne ryzyko dla organizmów wodnych, ponieważ działające stężenia badanych substancji są na ogół znacznie wyższe niż stężenia zidentyfikowane w wodach powierzchniowych<sup>13</sup>).

Triklosan i triklokarban są stosowane w medycynie, ale także w mydłach i dezodorantach codziennego użytku jako środki dezynfekujące. Triklosan został oznaczony w wodach powierzchniowych na poziomie 74 ng/L, a w ściekach z oczyszczalni ścieków na poziomie 650 ng/L. Jednak jego pochodna, metylotriklosan, wykazywała wyższą zdolność do bioakumulacji ze względu na wyższą lipofilowość (log $P$  5,5 w porównaniu z 5,3). Zostało to potwierdzone w badaniu Stevensa i współpracowników<sup>19</sup>), którzy wykazali bioakumulację pochodnej metylowej w roślinach wodnych, czego nie stwierdzono w przypadku samego triklosanu. Triklokarban

został wykryty w jeszcze większych stężeniach w wodach powierzchniowych i ściekach z oczyszczalni ścieków niż triklosan w ciągu ostatnich 15 lat i wykazywał większą zdolność do bioakumulacji w organizmach wodnych.

Istnieje wiele innych produktów higieny osobistej, których składniki są odnotowywane jako EC, w tym środki odstraszające owady, utrwalacze lub środki aromatyzujące. Żaden z tych składników nie jest wykrywany w znaczących ilościach w środowisku ani nie ma udokumentowanego ostrego toksycznego wpływu na organizmy żywe w napotkanych stężeniach<sup>13)</sup>.

### Substancje zaburzające gospodarkę hormonalną

Pierwsze prace na temat substancji zaburzających gospodarkę hormonalną koncentrowały się na substancjach wiążących się z receptorami estrogenowymi, a tym samym wpływających na działanie tego hormonu, odpowiedzialnego za funkcjonowanie żeńskich narządów rozrodczych. Obecnie opisano co najmniej kilka grup takich związków, wpływających na układ hormonalny poprzez różne mechanizmy obejmujące więcej klas hormonów, takich jak pestycydy, chemikalia przemysłowe, długołańcuchowe polimery i plastyfikatory, a także niektóre farmaceutyki i środki higieny osobistej<sup>20)</sup>.

Substancje chemiczne zaburzające gospodarkę hormonalną można podzielić na kilka klas. Pierwszą z nich są związki chloroorganiczne, które obejmują pestycydy i produkty ich transformacji, takie jak heksa- lub pentachlorobenzen i dichlorodifenylotrichloroetan (DDT). Obecność dichlorodifenylotrichloroetenu, metabolitu DDT, jest jednym ze wskaźników migracji DDT w środowisku. Ta klasa chemikaliów ma tendencję do bioakumulacji i przekształcania się w organizmach, zwłaszcza w tkankach bogatych w lipidy lub w mleku matki. Wpływają one na uwalnianie gonadotropiny, hormonu kontrolującego poziom progesteronu. Większość substancji należących do tej klasy chemikaliów jest zakazana do użytku na mocy Konwencji Sztokholmskiej, ale nadal są one obecne w środowisku<sup>21)</sup>.

Inną ważną klasą substancji zaburzających gospodarkę hormonalną są halogenowane węglowodory aromatyczne. Ich najbardziej znanymi przedstawicielami są polichlorowane bifenyle (PCB), stosowane dawniej jako plastyfikatory i izolatory elektryczne, dibenzofurany (PCDF) i dibenzodiodksyny (PCDD). Nawet 100 z tych związków jest wykrywanych w środowisku, pomimo zakazu ich stosowania od 2010 r. m.in. w Polsce. Wciąż aktywnymi źródłami PCDF i PCDD są piece cementowe i spalarnie. Po przedostaniu się do żywego organizmu związki te mogą działać jako antagoniści męskich hormonów i wpływać na aktywność receptorów hormonów steroidowych, w tym poprzez wiązanie się z białkiem odpowiedzialnym za transport cholesterolu we krwi<sup>20)</sup>.

Bromowane środki zmniejszające palność (BFR) to kolejna klasa substancji zaburzających gospodarkę hor-

monalną. Są one stosowane w celu zmniejszenia palności różnych materiałów poprzez tworzenie rodników w fazie gazowej. Wiele BFR zostało dodanych do listy Trwałych Zanieczyszczeń Organicznych Konwencji Sztokholmskiej i zostało usuniętych z wielu gałęzi przemysłu do 2016 r., ale doprowadziło to do zaprojektowania nowych chemikaliów, niekoniecznie bezpieczniejszych dla środowiska. Należą do nich heksabromocyklododekany lub dekabromodifenyloetan. Naukowcy w ciągu ostatnich dwóch dekad opisali nowe związki w klasie BFR, deksabromodifenyloetan i tetrabromobisfenol A, głównie w Chinach, odpowiedzialnych za większość ich globalnej produkcji. Drugi z nich wykazuje strukturalne podobieństwo do hormonów produkowanych przez tarczycę, powodując ryzyko zaburzenia równowagi w transporcie tych hormonów w organizmie. W ostatnich latach odnotowano jednak tendencję spadkową poziomów tych substancji w środowisku<sup>20)</sup>.

Istnieje znacznie więcej klas związków o właściwościach zaburzających gospodarkę hormonalną, w tym ftalany (plastyfikatory), alkilofenole (środki powierzchniowo czynne) i związki polifluoroalkilowe (składniki pianki przeciwpożarowej) lub bisfenol A. Jest również wiele farmaceutyków zaliczanych do klasy substancji zaburzających gospodarkę hormonalną, np. ibuprofen, i produkty higieny osobistej, wśród których są składniki perfum, filtrów przeciwsłonecznych UV i konserwantów<sup>4)</sup>.

### Pierwiastki o istotnym znaczeniu technologicznym

W literaturze pojawia się termin „pierwiastki o istotnym znaczeniu technologicznym” (*technology-critical elements*)<sup>22)</sup>. Rosnące wykorzystanie metali omówionych w tym podrozdziale skupia obecnie uwagę badaczy ekotoksykologii. Można je podzielić na trzy grupy: pierwiastki z grupy platynowców, pierwiastki ziem rzadkich i inne.

Jednym z największych punktowych źródeł metali z grupy platynowców (Pt, Pd, Rh) w środowisku wodnym jest górnictwo. Są one emitowane na większą skalę w transporcie drogowym, gdzie są wykorzystywane jako katalizatory. Niewiele jest opublikowanych informacji na temat ich ścieżki konwersji do rozpuszczalnych lub skompleksowanych form, które są przyswajane przez organizmy żywe, ale udowodniono, że ich stężenia w środowisku wzrastają<sup>23)</sup>. Badania toksyczności tej grupy są często przeprowadzane przy stężeniach obejmujących toksyczność ostrą, przy bagatelizowaniu znaczenia wpływu wartości przewlekłego stężenia efektywnego, które bardziej wiarygodnie odpowiada rzeczywistej zawartości tych zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i ma kluczowe znaczenie przy opracowywaniu wytycznych dotyczących bezpiecznej jakości wody. Badania takie przeprowadzono na skorupiaku *Hyalella azteca*. W wodach słodkich związki platyny wykazywały największą toksyczność w porównaniu z palladem i rodem<sup>24)</sup>.

Pierwiastki ziem rzadkich, które są składnikami gleb i osadów, obejmują m.in. La, Ce, Pr i Nd. Procesy wietrzenia i ługowania gleb i osadów powodują ich przedostawanie się do wód powierzchniowych, słodkich i słonych. Oprócz tego naturalnego źródła pierwiastki te są elementami magnesów, katalizatorów lub nawozów (np. w latach 1993–2013 ich zawartość w Zatoce San Francisco wzrosła aż 5-krotnie). Wspomniane wcześniej wietrzenie i ścieki z oczyszczalni wprowadzają te pierwiastki do ekosystemu wodnego, gdzie w naturalnych warunkach ich jony ulegają specjacji. Bezpieczne stężenia tej grupy jonów metali w środowisku nie są znane, ale w testach ostrej toksyczności (w stężeniach hamujących wzrost 50% populacji) wykazywały one zdolność do przekraczania błon komórkowych mikroorganizmów lub skorupiaków i generowania reaktywnych form tlenu<sup>24</sup>).

Inne pierwiastki w obrębie opisywanej grupy obejmują lit, gal, german i ind. Lit, zwykle kojarzony z bateriami litowo-jonowymi, występuje głównie w wodach powierzchniowych w stężeniach poniżej 40 µg/L. Jego aktywność biologiczna została udowodniona, ponieważ jest on stosowany w leczeniu zaburzeń nastroju od ubiegłego wieku<sup>25</sup>). Jednak jego toksyczność w wodach środowiskowych nie różni się od toksyczności kationów takich metali jak sód czy potas. Ważnym źródłem galu w środowisku jest elektronika, gdzie jest składnikiem półprzewodników. Wody, które nie mają znaczącego kontaktu np. z zakładami produkującymi takie materiały, zawierają maksymalnie kilkanaście ng/L, podczas gdy w wodach powierzchniowych z terenów otaczających takie firmy zidentyfikowano do 40 µg/L tego pierwiastka<sup>24</sup>). Testy toksyczności przewlekłej i ostrej na organizmach wodnych nie wykazały istotnej toksyczności tego pierwiastka w wodach słodkich w stężeniach, w których występował. Naturalne wody powierzchniowe zawierają go w stężeniu kilku ng/L, obecne zagrożenie dla zdrowia związane z galem jest więc znikome. Może się to zmienić, ponieważ w ostatnich latach zdecydowanie wzrosło zainteresowanie jego wykorzystaniem w fotowoltaice. German jest stosowany w optyce i jako półprzewodnik. W wodach mających bezpośredni kontakt z kopalnią węgla, jego stężenie wynosiło do 100 µg/L. Ponadto udowodniono, że największym przemysłowym źródłem germanu w wodach środowiskowych jest spalanie węgla. Ponownie jednak mała rozpuszczalność związków tego pierwiastka w wodzie sprawia, że stanowi on niewielkie zagrożenie dla organizmów żyjących w wodach naturalnych. Głównym zastosowaniem indu są cienkie, przewodzące powłoki na ogniwach słonecznych lub szkle. Poziomy wykrywalności tego pierwiastka w wodach rzecznych Tajlandii wynosiły maksymalnie 0,05 ng/L i nieco więcej w niektórych rzekach Japonii (do 1,7 ng/L)<sup>24</sup>). Wyższe wartości były prawdopodobnie spowodowane obecnością kwasu gadolinodietylenotriaminopentaoctowego, będącego odpadem medycznym. Wyniki testów toksyczności ostrej przepro-

wadzono m.in. na bezkręgowcach *D. magna* i wykazały one raczej małą toksyczność indu, z punktami krytycznymi dopiero przy stężeniach kilku mg/L. Podobnie jak w przypadkach poprzednich omawianych pierwiastków ind stanowi niewielkie zagrożenie dla organizmów wodnych w obecnie stosowanych ilościach tego pierwiastka<sup>24</sup>).

## Metody oczyszczania wody i ścieków

Obecnie opracowywane są innowacyjne podejścia w celu rozwiązania problemu obecności nowych i często odpornych zanieczyszczeń, zwłaszcza tych obecnych w ściekach z oczyszczalni ścieków w obszarach wysoce uprzemysłowionych. Kluczową technologią opartą na procesach adsorpcji jest wykorzystanie węgla aktywnego do produkcji wody o wysokiej czystości. Jest ona obecnie szeroko stosowana jako proste uzupełnienie konwencjonalnych technik oczyszczania wody i ścieków m.in. z pestycydów i farmaceutyków. Innymi, bardziej zaawansowanymi technologiami są procesy również oparte na adsorpcji, takie jak enkapsulacja zanieczyszczeń za pomocą polimerów w postaci kulek cyklodekstryny lub technologie biologiczne, wykorzystujące grzyby lub glony, degradację enzymatyczną i procesy utleniania. Techniki te wydają się mieć ogromny potencjał, ale wciąż są badane w skali laboratoryjnej<sup>26</sup>).

Polimery cyklodekstrynowe stały się w ciągu ostatniej dekady przedmiotem zainteresowania wielu naukowców zajmujących się ochroną środowiska, w celu usuwania z wody i odcieków pojawiających się śladowych ilości zanieczyszczeń. Polimery te powstają ze skrobi i wyróżniają się strukturą w kształcie kuli, która ma lekko hydrofobowe wnętrze i hydrofilową powierzchnię. Po odpowiednim przetworzeniu (sieciowanie, kopolimeryzacja z monomerami akrylowymi) są w stanie zamknąć w swoich strukturach różne substancje, tworząc kompleksy inkluzyjne, zdolne do wiązania cząsteczek farmaceutycznych. Ich działanie polega na zwiększeniu rozpuszczalności słabo rozpuszczalnych zanieczyszczeń, chroniąc je przed reakcjami, którym podlegają w danych warunkach (hydroliza, utlenianie). Jednym z przykładów testowania skuteczności takiego zaawansowanego adsorbentu było zastosowanie kulek polimerowych β-cyklodekstryny do oczyszczania ścieków zawierających realistyczne stężenia zanieczyszczeń, takich jak diklofenak i estradiol. W rezultacie niesteroidowe leki diklofenak, ibuprofen i ketoprofen zostały usunięte w odpowiednio 86, 87 i 18%, podczas gdy hormony estradiolu zostały usunięte w prawie 100%<sup>27</sup>). Struktury metaloorganiczne (*metal-organic frameworks*) to kolejne materiały, których działanie opiera się na adsorpcji, lub gdy stanowią matrycę do usuwania danych zanieczyszczeń na ich katalitycznej degradacji. Materiały te występują w postaci krystalicznej o dużej i trwałej porowatości i stanowią połączenie jonów metali (np. Cr(III)) i wielofunkcyjnych ligandów organicznych

(np. tereftalanów). Działają one na podobnej zasadzie jak cyklodekstryny, ponieważ zawierają wnęki, które są aktywnymi miejscami wiązania i degradacji zanieczyszczeń. Dzięki znacznej porowatości mają powierzchnię właściwą większą niż węgiel aktywny. W oczyszczaniu wody odciekowej z oczyszczalni ścieków, materiały te mogą stać się skutecznymi sorbentami dla farmaceutyków lub produktów higieny osobistej, a także barwników i pestycydów, z aktywnością już udowodnioną jako lepszą od węgla aktywnego<sup>28)</sup>.

Wszystkie techniki oczyszczania wody i ścieków wykorzystujące zaawansowane procesy utleniania opierają się na generowaniu reaktywnych rodników, takich jak nieselektywny i bardzo silny rodnik hydroksylowy HO<sup>•</sup>, stosowany również do eliminacji patogenów oraz SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> i rodniki chlorokowe, a mianowicie Cl<sup>•</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> i ClO<sup>•</sup>. Technologie te uzupełniają procesy degradacji, zwiększając biodegradowalność, a tym samym zmniejszając toksyczność poszczególnych pojawiających się zanieczyszczeń. Nie mogą być stosowane samodzielnie, lecz jako dodatkowe etapy oczyszczania wody z zanieczyszczeń. W połączeniu z konwencjonalnie stosowanymi metodami oczyszczania wody i ścieków mogą powodować całkowitą mineralizację zanieczyszczeń organicznych, częściową degradację lub zmniejszenie ich toksyczności. Jednym z ich potencjalnych zastosowań jest obróbka wstępna przed etapami adsorpcji lub procesami biologicznymi, ale wysoki koszt takich procesów powoduje, że nie są one szeroko stosowane w oczyszczalniach ścieków<sup>26)</sup>.

## Podsumowanie

Spółeczność naukowa i firmy zajmujące się uzdatnianiem wody stoją przed wyzwaniem związanym z pojawiającymi się zanieczyszczeniami w wodach powierzchniowych. Wymogiem staje się opracowanie skutecznych, niekiedy specyficznych technik oczyszczania wody i ścieków, przy jednoczesnym zachowaniu prostoty, opłacalności i bezpieczeństwa dla środowiska. Zanieczyszczenia te obejmują farmaceutyki, produkty higieny osobistej, substancje zaburzające gospodarkę hormonalną i inne, zidentyfikowane w śladowych ilościach w mieszaninach organiczno-mineralnych, występujących w ściekach z oczyszczalni ścieków<sup>3)</sup>. Oczyszczalnie ścieków i wody nie były zaprojektowane do radzenia sobie z nowo pojawiającymi się zanieczyszczeniami. Innowacyjne materiały, projektowane w celu poprawy wydajności obecnie stosowanych technik oczyszczania ścieków obejmują polimery cyklodekstrynowe, struktury metaloorganiczne i wiele innych. Strategią o bardzo dużym potencjale, ze względu na wysoką wydajność i prostotę, a także możliwość integracji z istniejącymi etapami oczyszczania, jest zastosowanie zaawansowanych procesów utle-

niania. Wyżej wymienione strategie są nadal badane w skali laboratoryjnej, a postęp w tej dziedzinie spodziewany jest w nadchodzących latach, ze względu na rosnące zainteresowanie badaczy omawianymi aspektami. Analizy muszą jednak koniecznie uwzględniać takie kwestie, jak koszty inwestycji, wpływ omawianych technologii na środowisko oraz, na późniejszych etapach, koszty utrzymania nowo projektowanych oczyszczalni.

*Praca została wykonana w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki (NCN, Polska) nr 2023/49/N/NZ9/02845 oraz projektu finansowanego z subwencji Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego, nr WZ/WB-IIS/2/2023.*

Otrzymano: 28-01-2025

Zrecenzowano: 29-01-2025

Zaakceptowano: 03-02-2024

Opublikowano: 20-02-2025

## LITERATURA

- [1] T. Deblonde, C. Cossu-Leguille, P. Hartemann, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 2011, **214**, nr 6, 442.
- [2] N. Liu, X. Jin, C. Feng, Z. Wang, F. Wu, A.C. Johnson, H. Giesy, *Environ. Int.* 2020, **136**, 105454.
- [3] T.K. Kasonga, M.A.A. Coetzee, I. Kamika, V.M. Ngole-Jeme, M.N. Benteke Momba, *J. Environ. Manag.* 2021, **277**, 111485.
- [4] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C.U. Pittman, D. Mohan, *Chem. Rev.* 2019, **119**, nr 6, 3510.
- [5] X. Wu, J.L. Conkle, J. Gan, *J. Chromatogr. A* 2012, **1254**, 78.
- [6] G. Carlsson, S. Örn, D.G.J. Larsson, *Environ. Toxicol. Chem.* 2010, **28**, nr 12, 2656.
- [7] B. Kolar, L. Arnuš, B. Jeretin, A. Gutmaher, D. Drobne, M.K. Durjava, *Chemosphere* 2014, **115**, 75.
- [8] M.Y. Gross-Sorokin, S.D. Roast, G.C. Brightly, *Environ. Health Perspect.* 2006, **114**, 147.
- [9] D.G.J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, *J. Hazard. Mater.* 2007, **148**, nr 3, 751.
- [10] P.M.D. Foster, M.W. Harris, *Toxicol. Sci.* 2005, **85**, nr 2, 1024.
- [11] B. Lopez, P. Ollivier, A. Togola, N. Baran, J.P. Ghestem, *Sci. Total Environ.* 2015, **518-519**, 562.
- [12] T.A. Ternes, A. Joss, H. Siegrist, *Environ. Sci. Technol.* 2004, **38**, 20.
- [13] J. M. Brausch, G.M. Rand, *Chemosphere* 2011, **82**, nr 11, 1518.
- [14] Z. Moldovan, *Chemosphere* 2006, **64**, nr 11, 1808.
- [15] T. Poiger, H.R. Buser, M.E. Balmer, P.A. Bergqvist, M.D. Müller, *Chemosphere* 2004, **55**, nr 7, 951.
- [16] M.E. Balmer, H.R. Buser, M.D. Müller, T. Poiger, *Environ. Sci. Technol.* 2005, **30**, 4.
- [17] K. Fent, P.Y. Kunz, A. Zenker, M. Rapp, *Marine Environ. Res.* 2010, **69**, S4.
- [18] L.L. Dobbins, S. Usenko, R.A. Brain, B.W. Brooks, *Environ. Toxicol. Chem.* 2009, **28**, nr 12, 2744, doi: 10.1897/08-523.1.
- [19] K.J. Stevens, S.Y. Kim, S. Adhikari, V. Vadapalli, B.J. Venables, *Environ. Toxicol. Chem.* 2010, **28**, nr 12, 2744.
- [20] C.D. Metcalfe, S. Bayen, M. Desrosiers, G. Muñoz, S. Sauvé, V. Yargeau, *Environ. Res.* 2022, **207**, 112658.
- [21] M. Gheidarloo, R. Kelishadi, S. Hovsepian, M. Keikha, M. Hashemipour, *J. Pediatr. Endocrinol. Metab.* 2020, **33**, 21.
- [22] D.H. Dang, M. Filella, D. Omanović, *Archiv. Environ. Contam. Toxicol.* 2021, **81**, nr 4, 517.
- [23] H. Ramírez-Malule, D.H. Quiñones-Murillo, D. Manotas-Duque, *Emerg. Contam.* 2020, **6**, 179.
- [24] U. Borgmann, Y. Couillard, P. Doyle, D.G. Dixon, *Environ. Toxicol. Chem.* 2009, **24**, nr 3, 641.
- [25] T. Bibienne, J.F. Magnan, A. Rupp, N. Laroche, *Elements* 2020, **16**, nr 4, 265.
- [26] N. Morin-Crini, E. Lichtfouse, M. Fourmentin i in., *Environ. Chem. Lett.* 2022, **20**, 2.
- [27] É. Fenyvesi, K. Barkács, K. Gruiz, E. Varga, I. Kenyeres, G. Záray, L. Szente, *J. Hazard. Mater.* 2020, **383**, 121181.
- [28] S. Rojas, P. Horcajada, *Chem. Rev.* 2020, **120**, 16.