



WYDZIAŁ  
**INFRASTRUKTURY  
I ŚRODOWISKA**  
POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA

# MIKROZANIECZYSZCZENIA W ŚRODOWISKU WODNYM

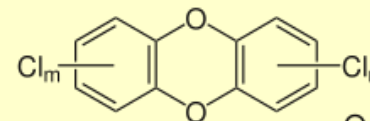
**Maria Włodarczyk-Makuła**  
**Wydział Infrastruktury i Środowiska**  
**Politechnika Częstochowska**



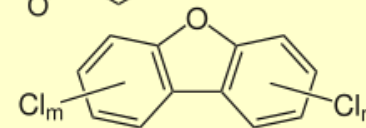
# *Mikrozanieczyszczenia organiczne*

**Konwencja Szokholmska (2001) - w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych przyjęta przez Wspólnotę Europejską**

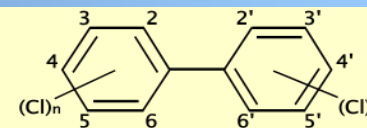
**Polichlorowane dibenzodiodksyny PCDD (75)**



**Polichlorowane dibenzofurany PCDF (135)**



**Polichlorowane bifenyle PCB (209)**



**Chlorowane, aktywne biologicznie składniki pestycydów, herbicydów (9):** aldryna, dieldryna, endryna, chlordan, heptachlor, mirex, toksafen, HCB (heksachlorobenzen), DDT (dichlorodifenylo-trichloroetan)

**Uzupełnienia**

- heksabromobifenyl HBB, etery tetra-, hexa-, hepta-, okta- pentabromodifenyl,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  – heksachlorocycloheksany, chlordecon, pentachlorobenzen, kwas perfluorooctanesulfonic (PFOS) oraz jego sole perfluorooctanesulfonic (PFOSF) fluoride
- endosulfan, hexabromocyclodekan i krótkołańcuchowe chlorowane parafiny

# *Mikrozanieczyszczenia organiczne*

**ROZPORZĄDZENIE WSPÓLNOTY EUROPEJSKIEJ  
NR 850/2004 w zakresie ograniczenia zagrożeń powodowanych  
uwalnianiem trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) do  
środowiska**

Implementacja Konwencji Sztokholmskiej w poszczególnych krajach UE  
Rozporządzenia

**Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA**


Naf, Acyl, Ac, Flu, Fen, Pir, Antr, Fl,  
Pir, BaA, Ch, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IP

**Alkilofenole (nonylofenole NPE i ich etoksylaty NPEO)**

**Ftalany (estry kwasu ftalowego DEHP-2-dietyloheksyloftalany)**

**Surfaktanty (LAS- liniowe alkilowe benzosulfoniany)**

# *Mikrozanieczyszczenia – „emerging contaminants”*



**Biologicznie aktywne składniki farmaceutyków PhACs – pozostałości składników podstawowych, produkty przemian metabolicznych, składniki dodatkowe**




**Produkty dezynfekcji / utleniania wody UPD/UPU zawierające chlor, brom, azot (*desinfection by-products DBPs*)**



**Środki ochrony osobistej (*personal care products PCP*)**



**Retardanty FRs (*Flame retardants*)**



**Związki endokrynnie aktywne EAC/EDC (*endocrine active compounds/endocrine disrupting compounds*)**

# *Emerging contaminants*

**Farmaceutyki Phs**

**Niesteroidowe**

**Steroidowe**

*Przeciwzapalne*

*Hormony*

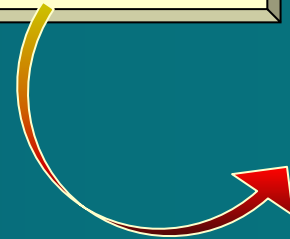
*Przeciwbólowe*

*Antybiotyki*

*β-blokery*

*Regulatory  
tłuszczu*

*Antyepileptyczne,  
antydepresyjne*

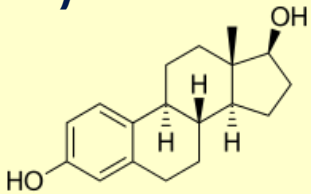


# Hormony

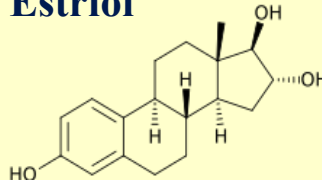
## Hormony naturalne (endogenne)

## Hormony syntetyczne *Ksenoestrogeny (Alkilofenole)*

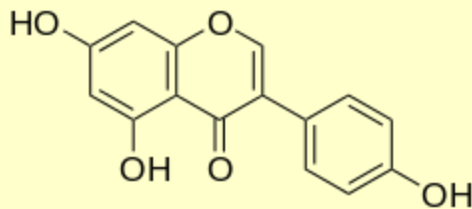
### *17- $\beta$ -estradiol*



### Estriol



### *Fitoestrogeny:*

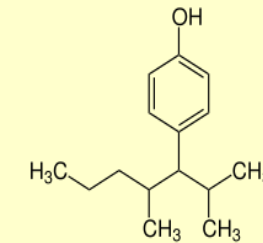


*Genisteina*

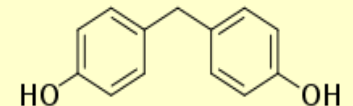
### *Mykoestrogeny*

- (grzyby):
- Zearalenon
  - $\alpha$ -zearalenol
  - $\beta$ -zearalenol

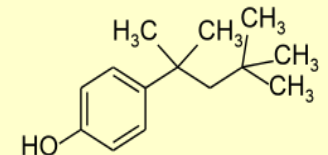
### *Bisfenol A*



4 – nonylofenol



### *Bisfenol F*



4 – octylofenol

# *Zanieczyszczenia endokrynnie aktywne EAC / zakłócające działanie endokrynnie EDC*

**Oddziaływanie na organizmy;**

- naśladowanie estrogenów wytwarzanych w organizmie,
- antagonizowanie działania estrogenów,
- zaburzenie syntezy receptorów estrogenów
- zaburzenie metabolizmu endogennych hormonów.

**Środki ochrony roślin – aktywne biologicznie składniki  
pestycydów, herbicydów, insectycydów, repelentów**

**Chloroorganiczne związki takie jak PCDD, PCDF, PCB**

**Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA**

**Związki powierzchniowo czynne SPC/Surfaktanty SAAs**

**Ftalany DEHP (2-dietyloheksyloftalany) (składniki PCV – plastyfikatory)**

**Związki fenolowe (alkilofenole, bisfenole)**

# Uboczne produkty utleniania /dezynfekcji - UPU/ UPD

## Halogenowe produkty dezynfekcji /utleniania

### Trihalogenometany THM:

- trichlorometan TCM
- bromodichlorometan BDCM
- dibromochlorometan DBCM
- tribromometan TBM

### Kwasy halogenoctowe HAA:

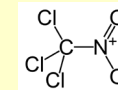
- monochloro - MCAA
- monobromo - MBAA
- dichloro - DCAA
- trichloro - TCAA
- dibromo - DBAA
- tribromo - TBAA
- bromochloro - BCAA
- dibromochloro - DBCAA
- dichlorobromo - DCBAA

### Halogenoacetonitryle HAN:

- trichloroacetonitryle - TCAN
- dichloroacetonitryle - DCAN
- bromochloroacetonitryle - BCAN
- dibromoacetonitryle - DBAN

### Halogenonitrometany HNM:

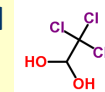
- trichloronitromethane (chloropicrin)



### Halogenoacetamidy

### Haloacetaldehydy CH

- trichloroacetaldehyd (wodzian chloralu)



### Halogenoketony HK:

- 1,1dichloropropanon - 1,1-DCP
- 1,1,1trichloropropanon - 1,1,1-TCP

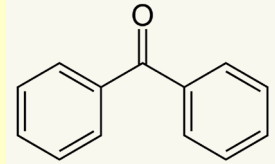
Bromiany



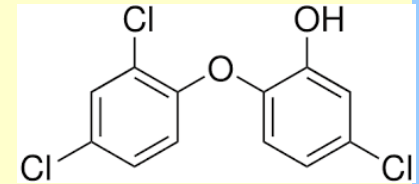


# Środki ochrony osobistej (Personal Care Products PCP)

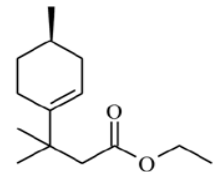
**Filtry UV** (*benzofenon, kwas aminobenzoesowy*)  
składniki kremów zabezpieczające przed promieniami UV



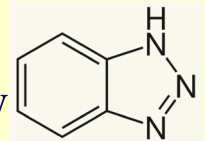
**Dezynfektanty** (*triklosan, salicylany*)  
składniki płynów do płukania ust, toników, innych środków dezynfekcyjnych



**Związki aromatyczne, zapachowe** (*nitrowe, policykliczne, aromatyczne*) – składniki dezodorantów, perfum, wód toaletowych, szamponów, płynów do kąpieli




**Środki kosmetyczne (higieniczne) ochrony osobistej** (*estry, benzotriazole*) – składniki masek, balsamów, kremów




**Nanometale:** Au, Ag, (antybakteryjne środki czyszczące i dezynfekcyjne tekstylia) **Nanotlenki:** np. TiO<sub>2</sub>, (kosmetyki)


## Inne mikrozanieczyszczenia



Konserwanty, inhibitory korozji (*Benzotriazol i benzotiazol*) (*fosforowe, bromowe organiczne*) składniki tworzyw sztucznych, kauczuków, barwników, powłok ochronnych, składniki środków odladzających, zapobiegających zamarzaniu w transporcie samochodowym, składniki detergentów do zmywarek



Fulereny, nanorurki węglowe – (sprzęt elektroniczny, dodatek do opon, smarów, zużyte sorbenty zanieczyszczeń)



Barwniki/pigmenty (*nitrowe, nitrozowe, arylometanowe, antrachinonowe, trójfenylometanowe, azowe, tiazolowe, aryloaminowe, polimetinowe, policyklochinionowe, optyczne wybielacze*)- barwienie tekstyliów, środków spożywczych



Mikroplastik



# *Mikroplastik*

**Wielkość cząstek : 1 $\mu$ m-5mm (najczęściej oznaczane >330 $\mu$ m )**

**Zawartość w ściekach :**

**włókna (33-80%), skrawki (9%), fragmenty folii (18%),  
granulki (2%), płatki (5-20%)**

- Drobiny pochodzące ze środków kosmetycznych
- Włókna wmywane z tkanin
- Drobiny farb i lakierów
- Cząstki ze ścierania opon samochodowych
- Drobiny z tworzyw sztucznych

**Składniki tworzyw sztucznych: polietylen, polipropylen, polichlorek winylu, polistyren, poliuretan etylenu, poliamid, polietylen-co-octan etylu, kopolimer akrylowy**

**Torby plastikowe, butelki, folia do żywności, zabawki, rury, wykładziny dywanowe, wyroby laboratoryjne, jednorazowe, gąbki, wypełnienia materaców, tacki, sprzęt sportowy**


Inne - ?

## *Akty prawne: wody-ścieki*




**Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. - Prawo wodne Dz.U. 2017 poz. 1566**

**DYREKTYWA KOMISJI 2009/90/WE z dnia 31 lipca 2009 r. ustanawiająca, na mocy dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, specyfikacje techniczne w zakresie analizy i monitorowania stanu chemicznego wód**



**Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z 2019 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i jednolitych części wód podziemnych- Dz. U 2019 poz. 2147**



**Wybrane pestycydy, WWA, ropopochodne, dioksyny i dioksynopodobne, nonylofenole, oktylofenole, ftalany DEHP, trichlorometan, tetrachlorometan, trichloroeten**

# *Warunki dla ścieków oczyszczonych*

Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z 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 do urządzeń wodnych - Dz. U 2019 poz. 1311

substancje powinny być eliminowane

- te które mają właściwości rakotwórcze, mutagenne lub teratogenne w środowisku wodnym lub przez to środowisko

-związki fluorowcoorganiczne lub substancje, które mogą tworzyć takie związki w środowisku wodnym jak ;

- związki fosforoorganiczne

- związki cynoorganiczne

- trwałe oleje mineralne i węglowodory ropopochodne

Dopuszczalne stężenia: HCB, HCH, PCB, PCT, trichlorometan, tetrachlorometan, di-, tri- tetra- chloroetan, trichlorobenzen, pentachlorofenol, aldryna, dieldryna, endryna, izodryna, DDT, heksachlorobutadien, insektycydy z grupy węglowodorow chlorowanych, fosforoorganicznych, karbamianowych, surfaktanty anionowe i niejonowe, węglowodory ropopochodne, węglowodory lotne BTX, AOX

# *Substancje priorytetowe*

## **DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2016/39/UE**

**w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej**




**Lista 45 związków uznanych za priorytetowe,  
w tym 21- priorytetowe niebezpieczne  
(WWA, bromowane difenyletery, ftalany, nonylofenole, dioksyny i  
dioksynopodobne, związki tributyllocyny, inne fluorowcopochodne  
organiczne, metale ciężkie (Cd, Hg, Pb, Ni))**

**Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi  
Śródlądowej) z dnia 11 października 2019 r. w sprawie klasyfikacji  
stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego  
oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód  
powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla  
substancji priorytetowych  
(wartości dopuszczalne dla biota oraz wody - wybrane pestycydy,  
wybrane WWA, ftalan DEHP, nonylofenole, metale i ich związki)**

# Woda do spożycia

Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi  
Dz. U 2017, poz. 2294



Grupa związków/związek	Wartość dopuszczalna
<b>Pestycydy</b> , insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentydy, slimicydy, produkty pochodne, metabolity i produkty rozkładu i reakcji	dla sumy – 0,50 µg/L
aldryna, dieldryna, heptachlor i epoksyd heptachloru	0,03 µg/L
<b>WWA</b> : benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren	dla sumy – 0,10 µg/L
Benzo(a)piren	0,01 µg/L
<b>THM</b> : trichlorometan (chloroform), bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan (bromoform)	dla sumy -100 µg/L
Trichloroeten, tetrachloroeten	dla sumy -10 µg/L

# Woda do spożycia

DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY  
(UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości  
wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi

Grupa związków/związek	Wartość dopuszczalna
<b>Pestycydy i ich metabolity</b>	0,10 µg/L dla każdego
Suma pestycydów	0,5µg/L
Aldryna, dieldryna, heptachlor i jego epoksyd	0,03
<b>Suma 4 WWA: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren</b>	0,10 µg/L
Benzo(a)piren	0,01 µg/L
<b>Bisfenol A</b>	2,5µg/L
<b>Suma 4 THM: trichlorometan (chloroform), bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan (bromoform)</b>	100 µg/L
Suma Trichloroeten, tetrachloroeten	10 µg/L
<b>Suma 5 Kwasy halogenooctowe (HAA)</b>	60µg/L



# Europa

**DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (UE) 2020/1161 - lista obserwacyjna substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej:**

**W 2020 wprowadzono farmaceutyki:**

- **Antybiotyki:** sulfametaxozol, trimetoprim, amoksycyklina, cyprofloksacyna
- **Antydepresyjne:** wenlafaksyna i O-demetylowenlafaksyna
- **Przeciwgrzybicze azolowe farmaceutyki:** klotrimazol, flukonazol,

**Oprócz ww. na liście jest 12 związków aktywnych zawartych w środkach ochrony roślin**

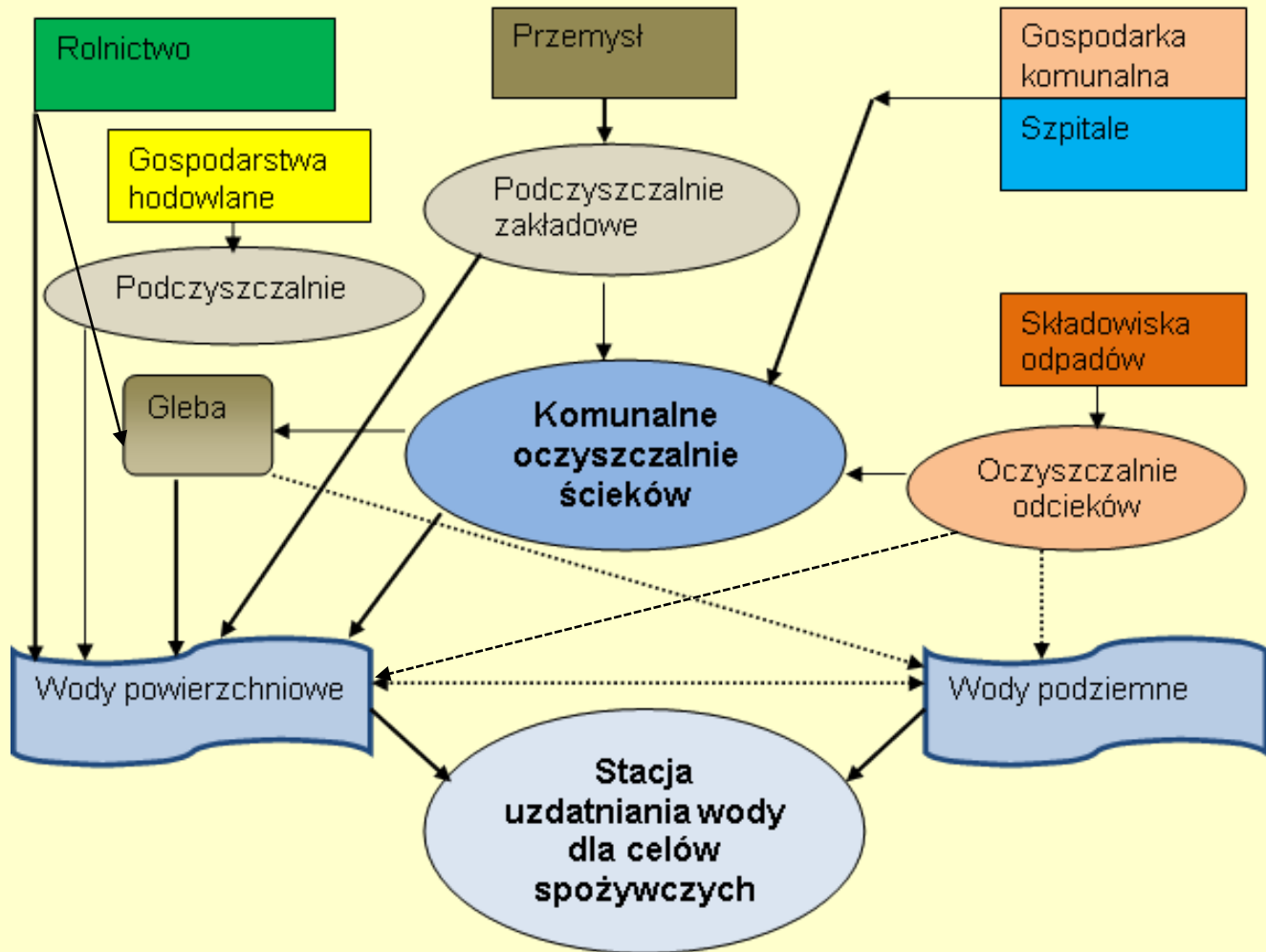
**Szwedzka Agencja Gospodarki Morskiej i Wodnej – lista priorytetowych związków, które powinny być monitorowane w wodach powierzchniowych:**  
**diklofenak – średnie roczne stężenie 100ng/L w wodach śródlądowych,**  
**10 ng/L – w wodach przybrzeżnych**  
**oraz 20 innych farmaceutyków**

**Szwajcaria- Ustawa o ochronie wód 2016 – założenia dotyczą wdrożenia (do 2040r) w 100 (spośród 750 oczyszczalni ścieków RLM>80 000) technologii usuwania mikrozanieczyszczeń**  
**- 12 związków wskaźnikowych farmaceutyków**

# *Źródła mikrozanieczyszczeń w środowisku*



# Obieg w środowisku



## Stężenia w ściekach

Związek/ grupa związków	Stężenie µg/L		Związek/ grupa związków	Stężenie µg/L	
	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone		Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone
PCDD	b.d	0,003-0,177	Sulfametaxozole	0,2 - 1,0	0,1-1,0
PCDF	b.d	6-50	Erytromycyna	0,1-10,0	0,1-2,8
2,8PCB	0,03	n.w	Diklofenak	0,5 - 4,2	0,2 - 0,7
WWA	1,5 -6,9	0,2-3,1	Kwas salicylowy	0,6-164	0,5 - 10
DEHP	4-72	0-65	Carbamazepina	0 -0,7	0,05- 4,6
Bisfenol A	0-5,9	1,1-1,8	Bezafibrat	0,05-1,4	0,03- 0,7
Nonylofenol	0,03-101	0,03-22	Ibuprofen	0,8-2,1	4,2 - 55
LAS	0,03-102	0,01-16	Estriol	0-0,8	0 - 0,3
Atrazyna	0,02-28	0,04-0,7	Tonalide (musk)	0-1,9	0 -0,3
Diuron	0,03-1,9	0,02-2,5	Benzofenon (UV filter)	0-0,9	0,12
Tris (2-chloroetyl phosphate)	0,06-4,0	0,06-2,4	Triclosan	6,8-23,9	0,4-6,9

Związek/ grupa związków	Stężenia w ściekach oczyszczonych (ng/L)	Stężenia w wodach powierzchniowych (ng/L)	Związek/grupa związków	Stężenia w ściekach oczyszczonych (ng/L)	Stężenia w wodach powierzchniowych (ng/L)
PCDDs	0,003 ÷ 0,177	0,728 ÷ 6	Diclofenac	50 ÷ 2 500	2,8 ÷ 470
PCDFs	0,006 ÷ 0,05	0,599	Carbamazepina	482 ÷ 950	do 230
PCBs (7)	10 ÷ 908	0,3 ÷ 150	Ibuprofen	81. ÷ 2 100	10 ÷ 40
Nonylofenole	880 ÷ 22 690	0,8 ÷ 18 000	Naproxen	21 ÷ 12 500	do 300
Ftalany (DEHP)	6,01·10 <sup>6</sup> ÷ 17,04 10 <sup>6</sup>	110 ÷ 36 000	17β-Estradiol	< 5 ÷ 631	369
WWA	1 025 ÷ 3 056 000	41 ÷ 437 4 ÷ 29	17α- Ethinylestradiol	< 5 ÷ 187	43
MCPA	25 ÷ 150	do 370	2,4-D	13 ÷ 27	< 1000
Diuron	62 ÷ 1 379	2,4 ÷ 2,8·10 <sup>6</sup>	Dieldryna	< 10	2.5
Aldryna	Zakaz produkcji	15,3	Atrazyna	b.d	100 ÷ 4,9 · 10 <sup>5</sup>
DDT	Zakaz produkcji	0,12 ÷ 218	Surfaktanty	6·10 <sup>3</sup> ÷ 16·10 <sup>3</sup>	70·10 <sup>3</sup> ÷ 2,45·10 <sup>6</sup>
Związki Tributylocyny	2,5 · 10 <sup>6</sup>	1,39 · 10 <sup>3</sup> – 1,44 · 10 <sup>3</sup>	Endosulfan	≤ 220	≤ 4 · 10 <sup>3</sup>

# Toksyczność

Związek/ grupa	Poziom toksyczności długoterminowy dla organizmów wodnych	Toksyczność ostra dla organizmów wodnych
WWA (spośród 16 związków)	B(a)P: LOEC (27 d): <i>Pstrąg teczowy</i> 0,21 µg/L Fen- LOEC: 8 µg/L NOEC 5 µg/L <i>Pstrąg teczowy</i>	B(a)A : LC50 ( <i>Daphnia pulex</i> ) (48h) = 10 µg/L B(a)P: <i>Daphnia magna</i> (4h LC50) 1.5 µg/L Fl: <i>Anabena flosaque</i> 38% inhibicja wzrostu po 14d ekspozycji 147 µg/L
Aldryna	NOEC 1 µg/L ( <i>Brachionus calyciforus</i> ) LOEC 10 µg/L( <i>Brachionus calyciforus</i> ) wzrost populacji	LC50 (96h) 29 µg/L <i>Daphnia magna</i> LC50 (96h) 2.6 ÷ 17.7 µg/L <i>Pstrąg teczowy</i>
Dieldryna	NOEC 0.005 µg/L ( <i>Brachionus calyciforus</i> ) LOEC 0.05 µg/L ( <i>Brachionus calyciforus</i> ) wzrost populacji	LC50 (96h) 330 µg/L <i>Daphnia magna</i> LC50 (96h) 1.1 ÷ 9.9 µg/L <i>Pstrąg teczowy</i>
DDT	NOEC 0.13 mg/L ( <i>Oncorhynchus mykiss</i> )	LC50 (96h) <i>Oncorhynchus mykiss</i> > 2.5 mg/L <i>Daphnia magna</i> 48 h (EC50) > 0.005 mg/L

NOEC - stężenie przy którym nie obserwuje się zmian, LOEC- najmniejsze stężenie przy którym obserwuje się zmiany

**LC50 – (ang. lethal concentration) – medialne stężenie śmiertelne, w czasie ekspozycji lub w trakcie określonego, umownego okresu po ekspozycji nastąpi zgon 50 % organizmów narażonych na tę substancję (mg/l).**

# Toksyczność

Związek/ grupa	Poziom toksyczności długoterminowy dla organizmów wodnych	Toksyczność ostra dla organizmów wodnych
Diclofenac	NOEC (1 ÷ 10 mg/L) (ryby, zooplankton, fitoplankton)	10 ÷ 100 mg/L (ryby, zooplankton, fitoplankton)
Carbamazepina	NOEC < 0.1 to > 1.0 mg/L (zooplankton)	LC50 <i>Lumbriculus variegates</i> (96 h) > 4 mg/L <i>Chironomus riparius</i> (96 h) > 4 mg/L
Ibuprofen	NOEC > 10 mg/L( fitoplankton)	10 ÷ 1000 mg/L) (ryby, zooplankton, fitoplankton, bentos)
Naproxen	NOEC <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> 6.2 mg/L LOEC <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> 12 mg/L	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> EC50 (96 h) growth rate 39 mg/L
17β-Estradiol	LOEC 14- 16 days, 20 ng/L ( ryby reprodukcja)	EC50 120 ÷ 252 ng/L( ryby – reprodukcja)
17α-Ethynylestradiol	NOEC (ryby ) 5 ng/L (reprodukcja) NOEC 10 ng/L <i>Danio rerio</i> LOEC 100 ng/L <i>Danio rerio</i>	<i>Daphnia magna</i> EC50 > 5,0mg/L <i>Chironomus riparius</i> LC50 24 h – 9 mg/L <i>Danio rerio</i> (fish) 1,7 mg/L

**EC50 – (ang. effective concentration) – medialne stężenie skuteczne, które indukuje określony efekt u 50 % organizmów doświadczalnych w określonych warunkach** Parametr ten jest używany w przypadku efektów innych niż śmierć organizmów (np. reprodukcja)

# Toksyczność

Wg U.S. Fish and Wildlife Service Research Information Bulletin **uwzględniając toksyczność EC50 lub LC50 w zależności od stężenia farmaceutyki można klasyfikować jako:**

super toksyczne <0,01 mg / L;

wysoce toksyczne 0,1 - 1 mg / L;

nieznacznie toksyczne 10 - 100 mg / L;

względnie nieszkodliwe > 1000 mg/L.

skrajnie toksyczne 0,01 - 0,1 mg / L;

umiarkowanie toksyczne 1 - 10 mg / L;

praktycznie nietoksyczne 100 - 1000 mg / L

**Przykładowo wysoce toksyczne dla organizmów testowych są farmaceutyki:**

**sulfametoksazol i ofloksacyna**

## Klasyfikacja IARC - PCDD/PCDF, PCB, WWA, UPU/UPD

<b>Group 1</b> <b>Rakotwórcze</b> dla człowieka	<b>Group 2A</b> Prawdopodobnie rakotwórcze dla człowieka	<b>Group 2B</b> Możliwe że rakotwórcze dla człowieka	
<b>Benzo(a)pyrene</b>	Benzo(a)antracen Dibenzo(ah)antracen PCB kongenery 77, 81, 105, 114, 118, 123,126, 156, 157, 167, 169, 189	Naftalen Benzo(j)fluoranten Indeno(123cd)pyrene Benzo(b)fluoranten Benzo(k)fluoranten Dibenzo(a,e)piren Dibenzo(a,h)piren Dibenzo(a,i)piren Dibenzo(a,l)piren Benzofuran	Trichlorometan TCM Bromodichlorometan BDCM Dibromoacetonitryl DBAN



# *Potencjalne skutki dla człowieka*



**Reakcje alergiczne**



**Upośledzenie układu odpornościowego**



**Powstawanie guzów i nowotworów**



**Występowanie poważnych wad genetycznych**



**Inicjowanie wad wrodzonych**

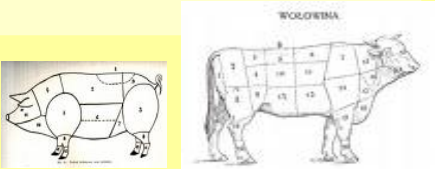






**Niewydolność rozrodcza/ spadek liczebności populacji**



**Dysfunkcje układu hormonalnego**

# Zanieczyszczenie produktów żywnościowych

Produkt	WWA – BaP WHO:10µg/kg	PCB Polskie: mięso- 200µg/kg tłuszczu	PCDD/PCDF WHO:0,01ng/kg/d
	do 35 µg/kg	do 335 µg/kg tłuszczu	do 2,3ngTEQ/kg tłuszczu
	do 570 µg/kg	do 750µg/kg tłuszczu	do 100ngTEQ/kg tłuszczu
	do 180 µg/kg	do 430µg/kg tłuszczu	do 6,5ngTEQ/kg tłuszczu
	do 40 µg/kg	do 200µg/kg	brak danych
	do 60 µg/kg	brak danych	na skórce - do 100ngTEQ/kg

# Przemiany mikrozanieczyszczeń w środowisku

## PRZEMIANY BEZ UDZIAŁU MIKROORGANIZMÓW

Reakcje z innymi składnikami matrycy

Ulatnianie

Fotoliza

Utlenianie

Wymywanie

Sorpcja

## BIODEGRADACJA I BIOAKUMULACJA

Metabolizm

Kometabolizm



# *Problemy*

*Potwierdzona obecność mikrozanieczyszczeń organicznych  
w wodach powierzchniowych, podziemnych,  
ściekach (surowe, oczyszczone) oraz  
w żywności, powietrzu i w glebie*

*Oddziaływanie rakotwórcze, mutagenne i teratogenne,  
endokrynnie czynne  
związków podstawowych oraz ich metabolitów  
- wobec organizmów testowych  
- potwierdzone / potencjalne dla człowieka*

*Procedury analityczne zróżnicowane  
-wieloetapowość przygotowania próbek środowiskowych,  
- zużycie rozpuszczalników organicznych  
-dostępność aparatury / zestawów chromatograficznych  
- materiały standardowe i odniesienia,  
- stężenia (ng/L, µg/L, śladowe)*

## *Problemy*

*Rozbieżności w przepisach prawnych w odniesieniu do monitorowania mikrozanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych oraz wodach powierzchniowych i podziemnych (monitoring, klasyfikacja)*

*Braki w przepisach prawnych dotyczące :*

- dopuszczalnych stężeń związków zaliczanych „emerging contaminants” i EDC*
- obowiązku kontroli / monitorowania mikrozanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych do środowiska wodnego lub do kanalizacji/oczyszczalni*

*Żróźnicowana (niewystarczająca) efektywność konwencjonalnych procesów oczyszczania ścieków w usuwaniu/degradacji mikrozanieczyszczeń organicznych*

# ***Kierunki badań/działań***

Identyfikacja „nowych” związków

Uzupełnienie przepisów prawnych i wprowadzenie obowiązku kontroli zawartości mikrozanieczyszczeń w oczyszczonych ściekach komunalnych oraz przemysłowych, odciekach składowiskowych oraz odpadach (ekstraktach) wprowadzanych do środowiska

**Opracowanie nowych metod/modyfikacje znanych metod skutecznych w usuwaniu/ degradacji mikrozanieczyszczeń z uwzględnieniem badań toksykologicznych**

**Doczyszczanie ścieków odprowadzanych z konwencjonalnych oczyszczalni z wykorzystaniem procesów jednostkowych oraz układów zintegrowanych, pozwalających na usuwanie / degradację mikrozanieczyszczeń organicznych**

**Modyfikacja procesów przeróbki odpadów zapewniająca usuwanie/ degradację mikrozanieczyszczeń**

# *Procesy technologiczne doczyszczania ścieków*



*Koagulacja i flokulacja mikrozanieczyszczeń*

*Adsorpcja mikrozanieczyszczeń na sorbentach naturalnych i syntetycznych*

*Procesy membranowe*

*Procesy pogłębionego utleniania AOP*

*Układy zintegrowane łączące procesy fizyczne, chemiczne lub/i biologiczne*

## *Porównanie kosztów*

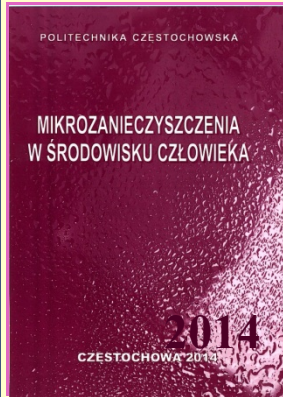
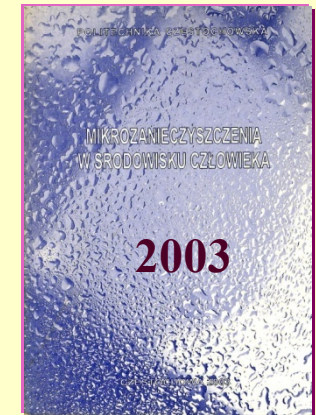
Proces /metoda oczyszczania	Koszty EUR/m <sup>3</sup>	Pozostałość po oczyszczaniu , %
Procesy konwencjonalne oczyszczania (bez uwzględnienia usuwania mikrozanieczyszczeń )	0,17	47
Utlenianie ozonem	0,23	2
Naświetlanie UV	0,3	13
Adsorpcja na węglu aktywnym	0,48	3
Odwrócona osmoza RO	0,65	4

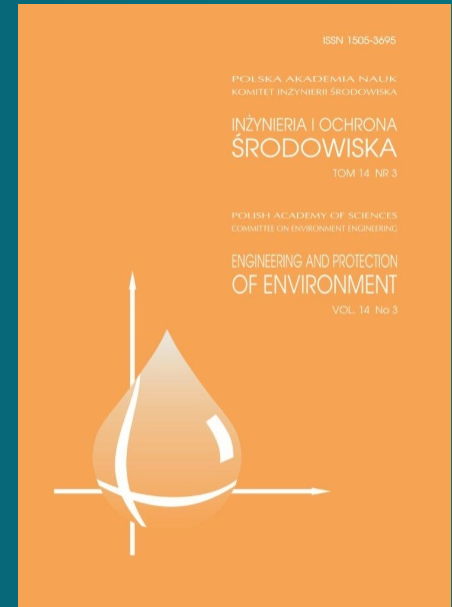
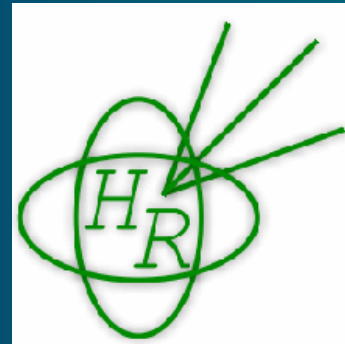
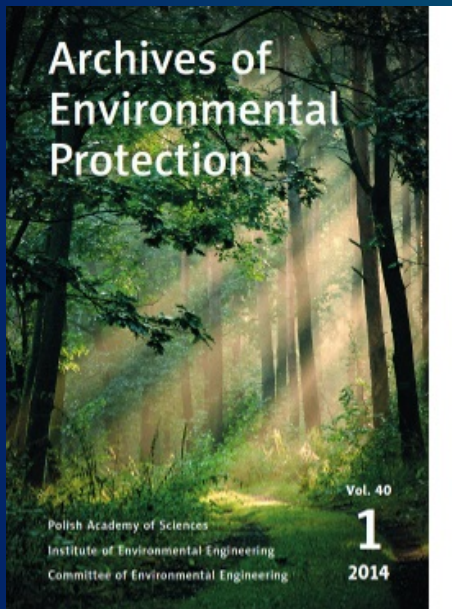


# *Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka*



# Konferencja MIKRO



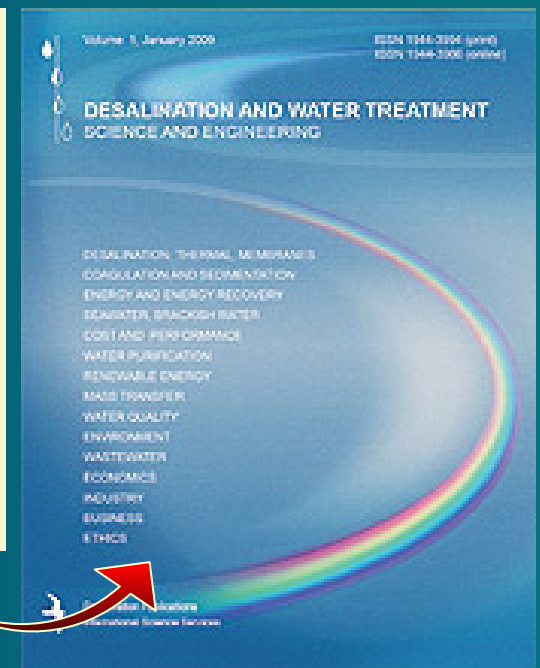


*Polish Journal of Environmental Studies, 2009*

*Archiwum Ochrony Środowiska, 2011*

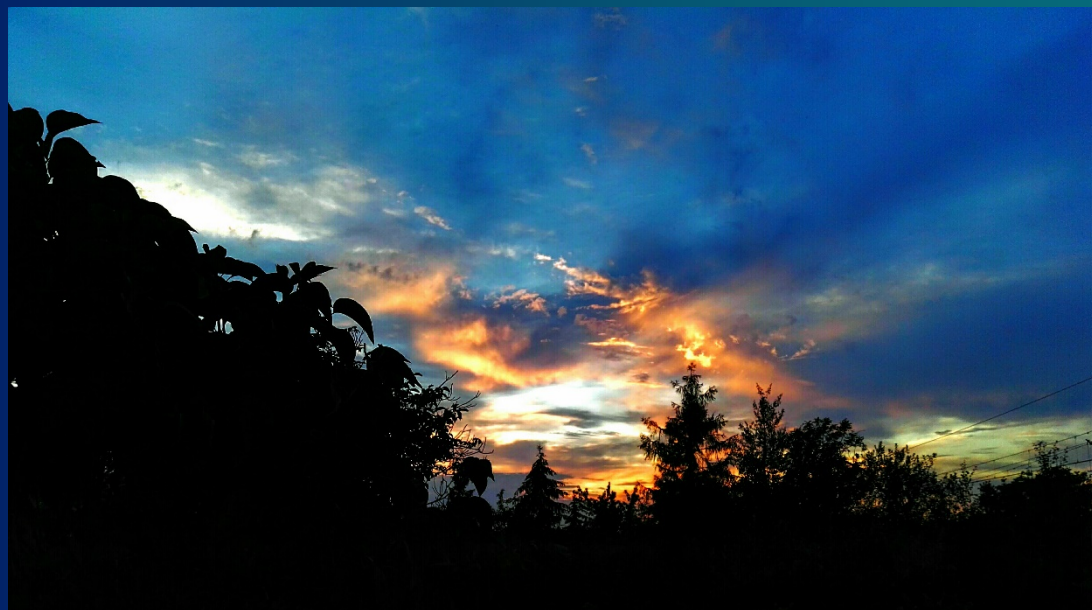
*Inżynieria i Ochrona Środowiska*

*Desalination and Water Treatment,  
2013, 2014, 2017, 2019, ?*





Dziękuję za wysłuchanie



# Literatura

1. M. Bodzek. Membrane technologies for the removal of micropollutants in water treatment, In: *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications*, Basile, A.; Cassano A., Rastogi N., Eds.; Elsevier Science, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2015, 465-515.
2. Dudziak, M.; Bodzek, M. Removal of xenoestrogens from water during reverse osmosis and nanofiltration – effect of selected phenomena on separation of organic micropollutants. *Architecture Civil Eng. Environ.*, 2008, 1(3), 95 – 101
3. Wisniowska E., *Mozliwosci usuwania mikroplastiku w procesie oczyszczania wody*, *Technologia wody*, 3, 2018, 28-32
4. Włodarczyk-Makuła M., Popena A., 2015, Quantitative changes of PAHs in water and in wastewater during treatment processes, *Wastewater Treatment, Occurrence and Fate of Polycyclic Aro-matic Hydrocarbons (PAHs)*, in: *Advances in Water and Wastewater Transport and Treatment*, A series, Series Editor Amy J. Forsgren, Xylem, Sweden, Tay-lor and Francis Group, p. 47-70.
5. Włodarczyk-Makuła M., 2015, *Physical and chemical fates of organic micropollutants*, Scholar's Press, Saarbrucken
6. Włodarczyk-Makuła M., Popena A., Wiśniowska E., Monitoring of organic miropollutants in effluents as crucial tool of sustainable development, *Problemy Ekorozwoju*, 2, 2018, 191-198
7. K. Kümmerer Ed., *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risk*, Springer 2008
8. Z.H. Li, T. Randak, Residual pharmaceutically active compounds (PhACs) in aquatic environment – status, toxicity and kinetics: a revive, *Veterinarni Medicina*, 52, 7 (2009) 295-314.
9. M. Cleuvers, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicol Environ Safety*, 59 (2004) 309–315
10. Garcia-Lor, J.V Sancho, R Serrano, F. Hernandez, Occurence and removal of pharmaceutical in wastewater treatment plants AT the Spanish Mediterranean area of Valencia *Chemosphere*, 87, 5 ( 2012) 453-462
11. P.H Roberts, K.V. Thomas, The occurrence of selected pharmaceuticals in watswatre effluent and surface waters of the lower Tyne catchment, *Sci Total Environ* (2005)
12. H. Nakata, K. Kannan, P. Jones, J. Giesy J., Determination of fluoroquinolone antibiotics in wastewater effluents by liquid chromatography-mass spectrometry and fluoresence detektor, *Chemosphere* 58 (2005) 759-766.
13. K. Sosnowska, K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, *Leki w środowisku - źródła, przemiany, zagrożenia*, [www.profuturo.agh.pl](http://www.profuturo.agh.pl), in Polish
14. H. Zhou, Z. Zhang, M. Wang, T. Hu, Z. Wang, Enhancement with physicochemical and biological treatments in the removal of pharmaceutically active compounds during sewage sludge anaerobic digestion processes *Chemical Engineering Journal*, 316 (2017) 361–369
15. T. Eggen, M. Moeder, A. Arukwe, Municipal landfill leachates: A significant source for new and emerging pollutants, *Sci. Total Environ.*, 408 (2010), 5147 – 5157
16. Felis, K. Miksch, J. Surmacz-Górska, T. Ternes, Presence of pharmaceuticals in wastewater from WWTP Zabrze Śródmieście in Poland, *Archives of Environmental Protection*, 31, 3 (2005) 39-45.

# Literatura

17. K. Miksch, E. Felis, J. Kalka, A. Sochacki, J. Drzymała, Micropollutants In the environment- occurrence, interaction and elimination, Annual set Environmental Protection, Monograph, Koszalin 2016
16. S. Suárez, J.M. Lema, F. Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource Technol.*, 100 (2009) 2138–2146.
17. S. Giannakis, F. A. Gamarra Vives, D. Grandjean, A. Magnet, L.F.De Alencastro, C. Pulgarin, Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods, *Water Research*, 84 (2015) 295-306.
18. M.J. Ahmed, B.H. Hameed, Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149 (2018) 257-266
19. T.M. Darweesh, M. J. Ahmed, Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138 (2017) 139-145.
20. D. P. Grover, J.L. Zhou, P.E. Frickers, J.W. Readman, 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 (2011) 1005–1011.
21. L. Kovalova, H. Siegrist, U. von Gunten, J. Eugster, M. Hagenbuch, A. Wittmer, Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environ. Sci. Technol.*, 47 (2013) 7899–7908.
22. M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, Removal of Cosmetic Ingredients and Pharmaceuticals in Sewage Primary Treatment, *Water Research* 39, 19 (2005) 4790-4796.
23. M. Dudziak, M. Bodzek, A study of selected phytoestrogens retention by reverse osmosis and nanofiltration membranes – the role of fouling and scaling. *Chemical Papers*, 64, 2 ( 2010) 139–146.
24. L.D. Nghiem, S. Hawkes, Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size. *Sep. Purif. Technol.*, 57 (2007) 176–184
25. D. Gerrity, S. Snyder, *Wastewater and Drinking Water Treatment Technologies* B.W. Brooks and D.B. Huggett (eds.), *Human Pharmaceuticals in the Environment: Current and Future Perspectives*, *Emerging Topics in Ecotoxicology* 4, DOI 10.1007/978-1-4614-3473-3\_9, Springer 2012