



MIDDLE POMERANIAN SCIENTIFIC SOCIETY
OF THE ENVIRONMENT PROTECTION

Monograph

Korneliusz Miksch^{*,**}, Ewa Felis^{*,**},
Joanna Kalka^{*,**}, Adam Sochacki^{*,**,***},
Justyna Drzymała^{*,**}

*Department of Environmental Biotechnology,
Faculty of Energy and Environmental Engineering,
Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

**Biotechnology Centre,
Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

***Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic

**Micropollutants in the environment:
occurrence, interactions and elimination**

Koszalin 2016

ISSN 1506-218X

Scientific Committee – Editorial – Programming Board

Waldemar Borjaniec
(Scientific Secretary),
Tomasz Dąbrowski,
Włodzimierz Deluga,
Józef Domagała,
Zdzisław Harabin,
Jan Hehlmann,
Alexander V. Ivanov (Russia),
Mirosław Krzemieniewski,
Renata Krzyżyńska,
Karl E. Lorber (Austria),
Lesław Macieik
(vice Secretary),

Hanna Obarska-Pempkowiak,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Chairman),
Jacek Piekarski
(vice Chairman),
Małgorzata Pilecka-Rapacz,
Wojciech Piotrowski
(vice Chairman),
Czesława Rosik-Dulewska,
Aleksander Szkarowski (Russia)
(vice Chairman),
Kazimierz Szymański.

Editor in Chief – Scientific Editor

Tadeusz Piecuch

Technical Editors

Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski

Website Editor <http://ros.edu.pl>

Jacek Piekarski

Reviewers

Stanisław W. Gawroński, *SGGW, Warszawa*

Krystyna Olańczuk-Neyman, *Gdansk University of Technology*

Publication of Middle Pomeranian Scientific Society
of The Environment Protection
Koszalin phone +48 94 3410542, +48 94 3478524, or 609800439

Edition 150 copies, 4.5 publishing sheets, format B-5

Printed by: INTRO-DRUK, Koszalin



ŚRODKOWO-POMORSKIE TOWARZYSTWO NAUKOWE
OCHRONY ŚRODOWISKA

Monografia

Korneliusz Miksch^{*,**}, Ewa Felis^{*,**},
Joanna Kalka^{*,**}, Adam Sochacki^{*,**,***},
Justyna Drzymała^{*,**}

*Katedra Biotechnologii Środowiskowej,
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki,
Politechnika Śląska, Gliwice, Polska

**Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska, Gliwice, Polska

***Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic

**Mikrozanieczyszczenia w środowisku –
występowanie, interakcje, usuwanie**

Koszalin 2016

ISSN 1506-218X

Komitet Naukowy – Wydawniczy – Rada Programowa

Waldemar Borjaniec
(Sekretarz Naukowy),
Tomasz Dąbrowski,
Włodzimierz Deluga,
Józef Domagała,
Zdzisław Harabin,
Jan Hehlmann,
Alexander V. Ivanov (Rosja),
Mirosław Krzemieniewski,
Renata Krzyżyńska,
Karl E. Lorber (Austria),
Lesław Macieik
(z-ca Sekretarza),

Hanna Obarska-Pempkowiak,
Janusz Pempkowiak,
Tadeusz Piecuch
(Przewodniczący),
Jacek Piekarski
(z-ca Przewodniczącego),
Małgorzata Pilecka-Rapacz,
Wojciech Piotrowski
(z-ca Przewodniczącego),
Czesława Rosik-Dulewska,
Aleksander Szkarowski (Rosja),
(z-ca Przewodniczącego),
Kazimierz Szymański.

Redaktor Naczelny – Redaktor Naukowy

Tadeusz Piecuch

Redaktor Techniczny

Janusz Dąbrowski, Tomasz Dąbrowski

Redaktor strony internetowej <http://ros.edu.pl>

Jacek Piekarski

Recenzenci

Stanisław W. Gawroński, *SGGW, Warszawa*
Krzyszyna Olańczuk-Neyman, *Politechnika Gdańska*

Wydawnictwo Środkowo-Pomorskiego Towarzystwa
Naukowego Ochrony Środowiska
Koszalin tel. +48 94 3410542, +48 94 3478524 lub tel. kom. 609800439

Nakład 150 egzemplarzy, ark. wyd. 4,5, format B-5
Druk: INTRO-DRUK, Koszalin

Table of contents

1. Introduction	7
2. Sources and occurrence of micropollutants in the environment	8
2.1. Formation of micropollutants	8
2.2. Methods of limiting of micropollutants formation	13
2.3. The presence of micropollutants in the environment (water, soil, air)	15
2.4. Micropollutants in the soil	18
2.5. Micropollutants in the air	18
3. Fate of micropollutants in the environment	19
3.1. Ecotoxicity	19
3.2. Pathways of transformations and products of transformations in the environment	24
3.3. Toxicity of (bio)transformation products	32
4. Methods for micropollutants removal	35
4.1. Issues of wastewater containing micropollutants treatment	35
4.2. Natural methods of wastewater treatment	37
4.3. Removal of micropollutants in systems with activated sludge	46
4.4. Physico-chemical methods of micropollutants removal	47
5. Situation in Poland and in the world	58
5.1. Research works	58
5.2. Solutions on an industrial scale	60
6. Conclusions	62
References	63

Spis treści

1. Wprowadzenie	7
2. Źródła i występowanie mikrozanieczyszczeń w środowisku	8
2.1. Powstawanie mikrozanieczyszczeń	8
2.2. Sposoby ograniczania powstawania mikrozanieczyszczeń	13
2.3. Obecność mikrozanieczyszczeń w środowisku (wody, gleba, powietrze)	15
2.4. Mikrozanieczyszczenia w glebie	18
2.5. Mikrozanieczyszczenia w powietrzu	18
3. Los mikrozanieczyszczeń w środowisku	19
3.1. Ekotoksyczność	19
3.2. Szlaki przemian i produkty transformacji w środowisku	24
3.3. Toksyczności produktów (bio)transformacji	32
4. Metody usuwania mikrozanieczyszczeń	35
4.1. Problematyka oczyszczania ścieków zawierających mikrozanieczyszczenia	35
4.2. Naturalne metody oczyszczania ścieków	37
4.3. Usuwanie mikrozanieczyszczeń w układach z osadem czynnym	46
4.4. Fizyczno-chemiczne metody usuwania mikrozanieczyszczeń	47
5. Sytuacja w kraju i na świecie	58
5.1. Prace badawcze	58
5.2. Rozwiązania w skali technicznej	60
6. Podsumowanie	62
Literatura	63

1. Wprowadzenie

Świadomość zagrożeń spowodowanych wzrastającym zanieczyszczeniem środowiska skutkuje także przedsięwzięciami, które powinny stan ten zmienić, a przynajmniej zahamować jego pogorszenie. Istnieje już także przekonanie, iż jest to sytuacja coraz powszechniejsza i wymagająca współpracy międzynarodowej. Szczególne znaczenie przywiązuje się do tych zagadnień w Unii Europejskiej, która już w 2001 roku podjęła Decyzję 2455/2001/EC, gdzie znajduje się załącznik z listą substancji uznanych za priorytetowe, stanowiące szczególne zagrożenie dla środowiska wodnego. O ile rozwój technologii oczyszczania ścieków, a w mniejszym stopniu gospodarki odpadami, doprowadził już do usunięcia lub zmniejszenia zagrożenia spowodowanego znacznymi ilościami zanieczyszczeń, to aktualnie najbardziej palącym zagadnieniem jest występowanie zanieczyszczeń w bardzo małych stężeniach, których działanie na środowisko przyrodnicze i człowieka nie można jeszcze oszacować. I te obawy potwierdzone częstokroć przeprowadzonymi badaniami uzasadniają uwagę, jaką przykładą się do tego zagrożenia. W środowisku wodnym mikrozanieczyszczenia występują dlatego, że stosowane powszechnie technologie oczyszczania ścieków nie powodują całkowitego usunięcia występujących w nich substancji. Sytuację utrudnia fakt, że substancje te zazwyczaj w zależności od wielu czynników są eliminowane w bardzo zróżnicowanym stopniu nawet przy wykorzystaniu zaawansowanych i nowoczesnych procesów oczyszczania. Uwidaczniają to wyniki zebrane w tabeli 1, które dowodzą, że większość tych substancji w nowoczesnych procesach wykazuje bardzo zróżnicowany stopień usunięcia mieszczący się od 0 do 100% (Wermter 2015). Wyjątkiem są aktywne składniki kosmetyków dość dobrze usuwane w tych procesach w granicach od 40 do 100%.

Tabela 1. Usunięcie różnych substancji w procesach oczyszczania ścieków (Wermter 2015)

Table 1. Removal of different substances in wastewater treatment processes (Wermter 2015)

Proces	Substancja	Stopień usunięcia ,%	
		od	do
Trzystopniowe oczyszczanie	Chemikalia	0	100
	Środki ochrony roślin	0	100
	Biocydy	20	40
	Farmaceutyki	0	100
	Składniki kosmetyków	60	100
Adsorpcja węglem aktywnym	Chemikalia	0	100
	Środki ochrony roślin	60	100
	Farmaceutyki	0	100
	Składniki kosmetyków	80	100
Ozonowanie	Chemikalia	0	100
	Środki ochrony roślin	0	100
	Biocydy	40	100
	Farmaceutyki	0	100
	Składniki kosmetyków	40	100

2. Źródła i występowanie mikrozanieczyszczeń w środowisku

2.1. Powstawanie mikrozanieczyszczeń

Mikrozanieczyszczenia obecne w środowisku były przedmiotem zainteresowania naukowców już od początku lat 80 ubiegłego stulecia. W tym czasie jako główne klasy mikrozanieczyszczeń wymieniane były wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, substancje powierzchniowo czynne, chlorowane związki organiczne, a także metale ciężkie i cząstki promieniotwórcze (Świdorska-Bróz 1993). Po ponad dwudziestu latach, w dużej mierze dzięki rozwojowi nowych technik analitycznych, możliwe jest znaczne obniżenie granicy wykrywalności mikrozanieczyszczeń w próbkach środowiskowych. Dlatego pojawiła się równocześnie świadomość nowych zagrożeń związanych z obecnością w środowisku farmaceutyków, pestycydów nowej generacji, inhibitorów korozji czy też

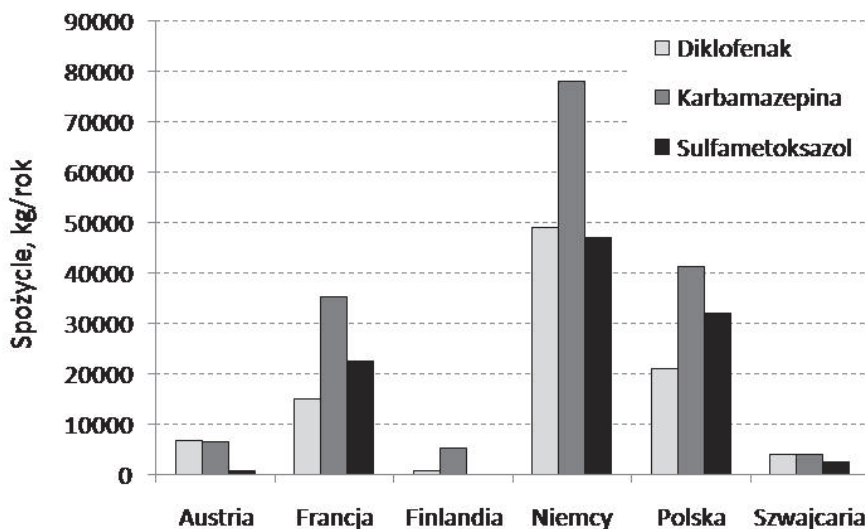
substancji zaburzających wydzielanie dokrewne (m.in. dioksyny, bisfenol A, polichlorowane bifenyle). Pomimo, iż większość tych substancji występuje w bardzo niskich stężeniach, są one dużym zagrożeniem, ponieważ cechuje je oporność na biodegradację czy też toksyczny wpływ na organizmy żywe. Niezmiennie jest to, że głównym źródłem mikrozanieczyszczeń w środowisku są procesy gospodarcze i działalność bytowa człowieka.

Pestycydy są przykładem substancji chemicznych, które celowo, na dużą skalę są wprowadzane do środowiska. Przyrost ludności na świecie, a co za tym idzie wzrost zapotrzebowania na żywność i intensyfikacja produkcji rolnej uzasadnia stosowanie środków ochrony roślin, aby chronić uprawy. Z drugiej strony industrializacja i rozbudowa miast powoduje wzrost ryzyka wystąpienia epidemii, zwłaszcza chorób przenoszonych przez szkodniki. To doprowadziło do zastosowania pestycydów na ogromną skalę (Biziuk i in. 2001, Matyjaszczyk 2011).

Obecnie dąży się do tego, aby preparaty stosowane do ochrony roślin cechowały się możliwie największą selektywnością i podatnością na rozkład biologiczny. Jednocześnie powinny być skuteczne już w niewielkich dawkach (Wrzosek i in. 2009, Kalka i in. 2002, Grabińska-Sota i in. 2003). Dlatego stale poszukuje się nowych związków i w ostatnich kilkudziesięciu latach w powszechnym użyciu znalazły się neurotoksyny (neonikotynoidy), inhibitory karboksylazy acetylo-koenzymu A (spirodiklofen), inhibitory transportu elektronów w łańcuchu oddechowym (fenazahina) oraz prowadzone są prace nad zastosowaniem substancji blokujących ekspresję białka G (Krupke i in. 2012, Audsley & Down 2015, Pastor-Belda i in. 2015). Przed wprowadzeniem do obrotu i stosowania, substancje aktywne preparatów pestycydowych poddawane są surowej weryfikacji pod względem ich bezpieczeństwa dla ludzi i środowiska (Matyjaszczyk 2011). Jednak, ze względu na przypadkowe zatrucia, pestycydy w dalszym ciągu są przyczyną 4% zgonów ludzi na świecie. Dodatkowo nie są znane odległe w czasie skutki stosowania tych preparatów takich jak zaburzenia płodności, wydzielania dokrewnego, czy też zaburzenia neurologiczne (Colosio i in. 2011).

Farmaceutyki są jedną z ważniejszych grup zanieczyszczeń obecnych w środowisku, ponieważ, podobnie jak pestycydy, zostały zaprojektowane do wywoływania określonych efektów biologicznych, nawet w niskich stężeniach. Ogólnoświatowa konsumpcja farmaceutyków nie

jest znana, a ilość i rodzaj używanych leków różni się w zależności od danego kraju. Porównanie spożycia niektórych farmaceutyków w wybranych krajach UE oraz krajach stowarzyszonych przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Roczne spożycie wybranych farmaceutyków w Europie (opracowano na podstawie Ternes & Joss 2006)

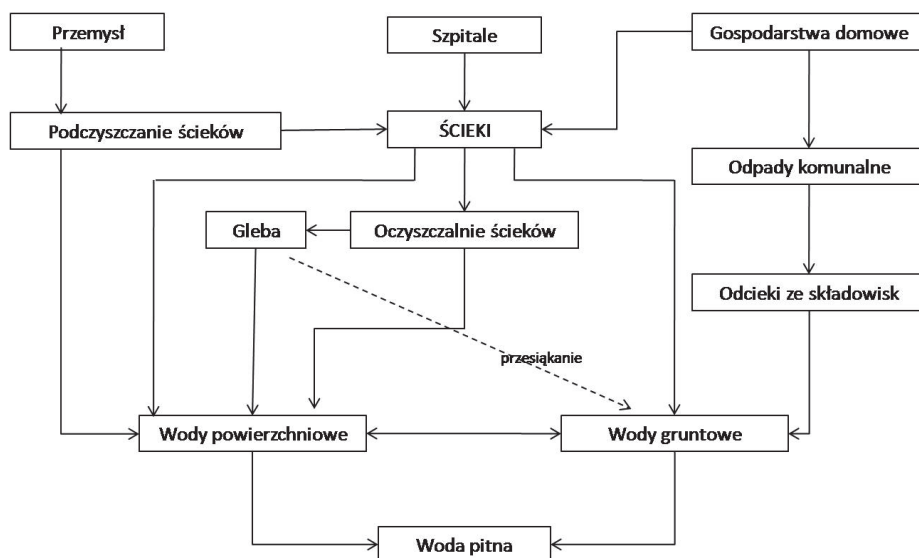
Fig. 1. Annual consumption of selected pharmaceuticals in Europe (adapted from Ternes & Joss 2006)

Obecnie ponad 4 tysiące różnych farmaceutyków jest używanych na całym świecie w celach medycznych i weterynaryjnych (Boxall i in. 2012). Leki wykorzystywane są zarówno do leczenia chorób, jak i w celach profilaktycznych.

Większość związków chemicznych, stanowiących składniki aktywne farmaceutyków po spełnieniu swojej roli w organizmie, zostaje wydalonych w niezmienionej formie lub w formie znacznie bardziej obciążającej środowisko niż substancja pierwotna (Hirsch i in. 1999, Morley 2009, Arnold i in. 2014, Boxall i in. 2012).

Drogaprzedostawiania się farmaceutyków i ich metabolitów do środowiskajest odmienna dla leków stosowanych w medycynie niż leków weterynaryjnych. W przypadku farmaceutyków spożywanym przez człowieka istotny ładunek leków niosą ścieki (Castiglioni i in. 2005).

Wzależności od właściwości substancji aktywnych, pewna część trudno rozkładalnych farmaceutyków i ich metabolitów jest zatrzymywanych w osadzie ściekowym, który z kolei wykorzystywany jest np. do rekultywacji terenów, w rolnictwie do nawożenia lub kierowany jest na składowiska odpadów. Leki weterynaryjne używane w gospodarstwach hodowlanych ostatecznie są wydalone na powierzchnię gleb, z których poprzez spływy powierzchniowe i infiltrację w głąb gleb trafiają do wód podziemnych i powierzchniowych (Halling-Sorensen i in. 1998, Cahill i in. 2004, Yang & Carlson, 2004, Roberts & Thomas, 2006, Castiglioni i in. 2005). Istotnym źródłem farmaceutyków weterynaryjnych jest obornik z gospodarstw, w których przeprowadza się terapię farmakologiczną, bądź stosuje leki prewencyjnie, w celu zapobiegania zachorowaniom. Obornik powszechnie stosowany jest jako nawóz organiczny, wykorzystuje się go również do rekultywacji użytków zielonych oraz zalesień, przez co leki swobodnie przedostają się do środowiska (Kim i in. 2011, Kalka i in. 2011). Potencjalne drogi przedostawania się farmaceutyków do środowiska przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Potencjalne drogi przedostawania się farmaceutyków do środowiska wodnego (opracowano na podstawie Ternes & Joss 2006)

Fig. 2. Potential routes of pharmaceuticals introduction into the aquatic environment (adapted from Ternes & Joss 2006)

Niektóre z mikrozanieczyszczeń środowiskowych oddziałują na organizmy w środowisku tym bytujące poprzez wpływ na wydzielanie dokrewnezarówno u pojedynczych osobników, jak i w całych populacjach. Substancje te nazywane są biomimetykami hormonalnymi (substancje zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego, EDCs z ang. *endocrine disrupting compounds*). Jest to bardzo niejednorodna pod względem chemicznym grupa, do której należy zaliczyć dioksyne, polichlorowane bifenyle (PCB), węglowodory aromatyczne, polichlorowane naftaleny (PCN), pestycydy (zwłaszcza chlorowcopochodne), a także inne liczne syntetyczne związki chemiczne (Blomqvist i in. 2006, Ternes & Joss 2006).

Biomimetyki hormonalne wykrywane są we wszystkich elementach środowiska: glebie, wodach powierzchniowych i powietrzu (Ternes & Joss 2006, Dudziak & Bodzek 2009, Felis i in. 2011, Petrovic i in. 2002). Są one wprowadzane do środowiska poprzez działanie celowe (np. w wyniku stosowania pestycydów czy farb zwalczających obroisty) bądź przypadkowe (np. dioksyne powstają jako uboczne produkty chlorowania w przemyśle) (Łebkowska & Załęska-Radziwiłł 2007, Wang i in. 2012).

Liczną grupę mikrozanieczyszczeń stanowią inhibitory korozji. Są to heterocykliczne związki aromatyczne, których obecność została wykryta w środowisku na terenach uprzemysłowionych i zurbanizowanych (Borowska i in. 2013). Benzotriazol i benzotiazol wprowadzone w niewielkich ilościach do korozyjnego środowiska powodują znaczne zmniejszanie szybkości korozji metalu stykającego się z tym środowiskiem, poprzez wytworzenie na powierzchni metalu warstwy ochronnej. Są to również związki szeroko stosowane jako składniki tworzyw sztucznych, kauczuków, barwników i różnych powłok w celu zwiększenia trwałości i wydajności produktu. Benzotriazol i benzotiazol wykorzystywane są także w materiałach przeznaczonych do ochrony przeciw promieniowaniem UV, w lotnictwie jako składnik środków odladzających, płynów zapobiegających zamarzaniu w transporcie samochodowym oraz jako składnik chłodziw. W gospodarstwach domowych używane są w środkach chemii gospodarczej jako składnik detergentów stosowanych do zmywarek. To powszechne zastosowanie benzotriazolu i benzotiazolu skutkuje ich pojawianiem się w różnych matrycach środowiskowych jak ścieki przemysłowe i miejskie oraz rzeki i jeziora, wody morskie, a także gleba.

2.2. Sposoby ograniczania powstawania mikrozanieczyszczeń

Nieograniczona dostępność i użycie produktów farmaceutycznych, pestycydów oraz inhibitorów korozji, nieprawidłowa ich utylizacja, a także brak technologii umożliwiających całkowite usuwanie tych substancji ze ścieków prowadzą do zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego. Obecność mikrozanieczyszczeń jest problemem wieloczynnikowym, zaś ograniczenie ich powstawania wymaga współpracy i kontroli wielu podmiotów mających wpływ na ich wytwarzanie (Luo i in. 2014, Peake i in. 2015).

Niektóre kraje przyjęły przepisy dotyczące ograniczania mikrozanieczyszczeń priorytetowych, mających duży wpływ na środowisko przyrodnicze. Stężenia substancji ujętych w spisie jako priorytetowe muszą być stale monitorowane. W Dyrektywie Parlamentu Europejskiego z 2013 roku (2013/39/UE) zwiększono do 45 związków liczbę 33 substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej. Wśród tych substancji znalazły się między innymi związki wykorzystywane jako pestycydy, takie jak: alachlor, atrazyna, diuron czy cypermetyna. Bliskim do zaliczenia do substancji priorytetowych był także inhibitor korozji benzotriazol oraz farmaceutyk diklofenak, ale ostatecznie związków tych nie wprowadzono na tę listę. Występują one jednak powszechnie w środowisku i ich właściwości oraz możliwości usuwania są często badane.

Oprócz monitoringu substancji priorytetowych i wykrywania nowych niebezpiecznych zanieczyszczeń, Komisja Unii Europejskiej ma za zadanie również opracowanie strategicznego podejścia do zanieczyszczenia wodnych substancjami farmaceutycznymi, czyli ograniczenie zrzutów i emisji tych substancji do środowiska wodnego, uwzględniając zapotrzebowanie na dane farmaceutyki oraz koszty proponowanych działań.

W wielu dziedzinach życia człowieka bardzo istotne jest działanie zapobiegawcze, pozwalające na zmniejszenie u źródeł ilości wymienionych substancji przedostających się do środowiska. Ważnym aspektem tych działań wydaje się koordynacja pracy lekarzy i weterynarzy przepisujących farmaceutyki. Dostosowanie odpowiedniej dawki, czyli ilości substancji czynnej, którą pacjent powinien przyjąć jest trudne. Nadmiar substancji czynnych lub produkty ich transformacji są wydalane z kałem i moczem lub splukiwane w czasie kąpieli (w przypadku miejscowego podania leku na skórę). Również przepisywanie nadmiarowych ilości

farmaceutyków prowadzi do nieprawidłowej utylizacji leków niewykorzystanych lub przeterminowanych. Zwiększenie świadomości pacjentów oraz ułatwiony dostęp do miejsc przyjmujących niepotrzebne leki powinno być kluczowym zadaniem (Daughton & Ruhoy 2013).

Należy również skupić się na zwiększeniu świadomości rolników w związku z utylizacją odchodów oraz wykorzystywaniem nawozu naturalnego pochodzącego od zwierząt chorych, którym podane zostały leki. Wykorzystywanie takiego nawozu wiąże się z bezpośrednim wprowadzeniem farmaceutyków i produktów ich transformacji do gleby oraz wód powierzchniowych. Istotnym aspektem będzie również odizolowanie zwierząt chorych, zamiast profilaktycznego podawania leków wszystkim zwierzętom hodowlanym (Boxalli in. 2002).

Innym sposobem ograniczania powstawania mikrozanieczyszczeń jest zmniejszenie stosowania szkodliwych dla środowiska pestycydów i środków ochrony roślin. Można je zastąpić substancjami zawierającymi naturalne związki wpływające na szkodniki. Biopestycydami mogą być organizmy żywe (naturalni wrogowie danych szkodników) lub wytwarzane przez nich substancje, które można stosować do zwalczania szkodników roślin. Związki takie stanowią mniejsze zagrożenie dla środowiska i życia ludzkiego. Najczęściej stosowane biopestycydy to żywe organizmy, które są w stanie zniszczyć określone szkodniki. Należą do nich między innymi: środki grzybobójcze, bioherbicydy oraz środki owadobójcze (Dutta 2015). Obecnie biopestycydy stanowią tylko niewielki odsetek produktów używanych jako środki ochrony roślin. Wynika to z wysokich kosztów oraz braku wysokosprawnych technologii wytwarzania biopestycydów (Glare i in. 2012).

Ważnym sposobem ograniczenia mikrozanieczyszczeń w środowisku jest zmniejszenie ilości stosowanych syntetycznych inhibitorów korozji i wykorzystanie środków przyjaznych środowisku. Przykładem „zielonych” inhibitorów korozji, które mogą być zastosowane zamiast środków chemicznych, może być ekstrakt z zielonego bambusa trzcinowego (*Bambusa arundinacea*). Substancja ta jest bezpieczna dla środowiska, a dodatkowo zapewnia ochronę stali wykorzystywanej do zbrojenia betonów (Asipita i in. 2014). Oprócz naturalnych ekstraktów, możliwe jest również wykorzystanie związków chemicznych wykazujących wysoką biodegradowalność (Tawfik & Negm 2016).

Wymienione zabiegi nie są jednak na tyle skuteczne, aby definitywnie ochronić środowisko przed obecnością mikrozanieczyszczeń. Dlatego bardzo istotny jest rozwój nowych, alternatywnych metod służących usuwaniu mikrozanieczyszczeń ze ścieków. Do nowoczesnych metod należą: koagulacja/flokulacja, adsorpcja na węglu aktywnym, ozonowanie i zaawansowane procesy utleniania AOPs (ang. *advanced oxidation processes*), procesy membranowe i metody hybrydowe (wykorzystujące również metodybiologiczne). Rozwój nowoczesnych technik oczyszczania ścieków to najskuteczniejsze obecnie metody zmniejszenia ilości mikrozanieczyszczeń, które dostają się do środowiska przyrodniczego (Luo i in. 2014).

Ograniczenie powstawania mikrozanieczyszczeń jest zadaniem trudnym i powinno opierać się na wielu rozwiązaniach. Perspektywicznie najważniejsza wydaje się dodatkowa edukacja o szkodliwości środowiskowej wykorzystywanych preparatów oraz o możliwych zamiennikach, które są przyjazne środowisku lub łatwo biodegradowalne.

2.3. Obecność mikrozanieczyszczeń w środowisku (wody, gleba, powietrze)

2.3.1. Mikrozanieczyszczenia w wodzie

Mikrozanieczyszczenia występują w środowisku wodnym w niskich stężeniach, jednak ich biologiczne właściwości mogą prowadzić do wywoływania złożonych efektów u organizmów wodnych. Istnieje wiele danych literaturowych odnośnie potencjalnych własności toksycznych popularnie stosowanych farmaceutyków czy pestycydów, jednak niewiele jest informacji odnośnie efektów długoterminowych. Według publikacji z 2015 roku (Petrie i in. 2015) w wodach rzecznych zidentyfikowano dotychczas ponad 200 farmaceutyków, spośród których w najwyższym stężeniu występowała ciproflaksyna 6,5 mg/l (Hughes i in. 2013).

Mikrozanieczyszczenia obecne w ściekach surowych nie są efektywnie usuwane w trakcie ich oczyszczania. Ponad 25 różnych leków wykrywanych jest w odpływie z oczyszczalni oraz w próbkach osadów. Przykładowe dane dotyczące usunięcia wybranych mikrozanieczyszczeń w oczyszczalni ścieków zostały przedstawione w tabeli 2.

Ilość usuwanych pestycydów w oczyszczalni ścieków jest zmienna. „Negatywne” usuwanie pestycydów ze ścieków (wykrywanie wyższych stężeń w odpływie z oczyszczalni niż w dopływie) wynika z two-

zenia przez rośliny produktów rozkładu danych związków, które w oczyszczalni przekształcane są z powrotem w związki pierwotne (Köck-Schulmeyer i in. 2013).

Tabela 2. Stężenia wybranych farmaceutyków oraz pestycydów w dopływie i odpływie z oczyszczalni ścieków

Table 2. Concentration of selected pharmaceuticals and pesticides in influent and effluent in sewage treatment plant

Substancja	Dopływ [ng/dm ³]	Odpływ [ng/dm ³]	Stopień usunięcia [%]
Farmaceutyki			
Ibuprofen	4360	140	97
Naproksen	2870	360	87
Cyprofloksacyna	200	54	73
Losartan	370	140	62
Sulfametoksazol	180	75	58
Diklofenak	495	220	56
Furosemid	1540	880	43
Atenolol	1090	750	31
Pestycydy			
Alachlor	2,59	0	100
Terbutyloazyna	20,6	20	3
Diuron	93	127	-37

Źródło: Köck-Schulmeyer i in. 2013, Wennmalm & Gunnarsson 2009.

Nieodpowiednie gospodarowanie odpadami oraz niedostatek technik efektywnego oczyszczania ścieków doprowadziły do obecności niskich stężeń leków, środków ochrony roślin i inhibitorów korozji w wodzie oraz glebie. W tabeli 3 przedstawiono przykłady mikrozanieczyszczeń, które często wykrywane są w wodach powierzchniowych oraz podziemnych w Europie. W przypadku niektórych substancji wyższe stężenia obserwuje się w wodach podziemnych niż powierzchniowych. Wynika to przede wszystkim z własności wykrywanych związków, takich jak sorpcja, hydrofilowość lub hydrofobowość czy też podatność na degradację.

Tabela 3. Maksymalne stężenia mikrozanieczyszczeń wykryte w wodzie powierzchniowej oraz podziemnej w Europie

Table 3. Maximum concentrations of selected micropollutants in surface and groundwater in Europe

Mikrozanieczyszczenie	Stężenie [ng/dm ³]	
	Woda powierzchniowa rzeki, kanały	Woda podziemna
Trimetoprim	4 000	b.d.*
Sulfametoksazol	11 920	38
Naproksen	19 609	b.d.
Ibuprofen	31 323	395
Ketoprofen	2 710	2 886
Diklofenak	18 740	24
Karbamazepina	11 561	390
Kofeina	568	189
Atrazyna	19	253
Alachlor	19	27
Diuron	10	279
Benzotriazol	506	1032
Bisfenol A	98	2299
Źródła:	Esteban i in. 2014, Hughesi in. 2013, Li 2014, Michałowicz 2014, Palma i in. 2014.	Loos i in. 2010.

*brak danych

Dane literaturowe wskazują, że niektóre farmaceutyki mogą kumulować się w organizmach wodnych, co może mieć wpływ na inne organizmy łańcucha pokarmowego. Przykładem takiej substancji jest fluoksetyna (lek stosowany w leczeniu depresji), która gromadzona jest w słodkowodnych małżach *Ellipticomplanata* (Bringolf i in. 2010).

Bardzo ważną grupą zanieczyszczeń są substancje zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego EDCs. Obecność tych związków w środowisku może prowadzić do zmniejszenia płodności, nieprawidłowego wykształcenia narządów płciowych, wczesnego dojrzewania, a nawet zaburzeń układu odpornościowego. Związki, takie jak syntetyczne hormony, pestycydy, tributyllocyna (TBT, organiczne związki cyny

(IV) stosowane najczęściej jako biocydy), wykrywane są w wodach powierzchniowych w niskich stężeniach.

2.4. Mikrozanieczyszczenia w glebie

Mikrozanieczyszczenia w glebie pochodzą głównie z wykorzystywania ścieków czy oborników do nawożenia pól uprawnych. Do najczęściej wykrywanych farmaceutyków w glebie należą: antybiotyki (sulfadiazyna, trimetoprim i triklosan), leki przeciwbólowe (ibuprofen, diklofenak) oraz składniki leków przeciwdrgawkowych (karbamazepina). Stężenia farmaceutyków wykrywane w glebie są znacznie niższe od stężeń wykrywanych w wodzie (Li 2014). Najczęściej wykrywanym farmaceutykiem w glebie jest chemioterapeutyk trimetoprim (stężenie około 60 $\mu\text{g}/\text{kg}$, Malezja) (Ho i in. 2012). W środowisku lądowym farmaceutyki mogą być również magazynowane w roślinach, głównie gromadząc się w częściach nadziemnych (np. liściach). Może mieć to wpływ na zwierzęta roślinożerne, które jedząc roślinę spożywają również substancje szkodliwe (Carter i in. 2014).

Bisfenol A jest związkami wykrywanym w glebie w zakresie 0,55-147 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Wyższe stężenia zaobserwowano na polach uprawnych nawadnianych ściekami. Innym związkiem często wykrywanym w glebie i osadach jest benzotriazol. Wykrywany jest w stężeniach 3,1-1700 w glebie oraz 0,4-13000 $\mu\text{g}/\text{kg}$ w osadach ściekowych. Związek ten jest wykrywany w glebie w miejscach, w których używane są znaczne ilości inhibitorów korozji, np. na lotniskach (Careghini i in. 2015).

2.5. Mikrozanieczyszczenia w powietrzu

Ludzie narażeni są na kontakt z mikrozanieczyszczeniami nie tylko przez wodę i glebę, ale również przez zanieczyszczone powietrze. Oprócz pyłów i szkodliwych mikroorganizmów znajdujących się w powietrzu, mogą pojawić się również związki chemiczne, które podczas oddychania będą dostawały się do układu oddechowego. Do związków takich będą należały wszystkie substancje, które są rozpylane w powietrzu, np. podczas opryskiwania pól uprawnych pestycydami (Enault i in. 2015).

Mikrozanieczyszczenia organiczne powszechnie występują również w powietrzu w środowisku wewnętrznym. Przykład stanowi benzotriazol, który został zidentyfikowany we wszystkich próbkach (łącznie 81) powietrza wewnętrznego w miejscowości Albany w USA (Wan i in.

2016). Najwyższe stężenie benzotiazolu w powietrzu wewnętrznym stwierdzono w kabinie samochodu (148 ng/m³), a następnie w pomieszczeniach mieszkalnych (49,5), garażach (46,0), miejscach publicznych (24,2), zakładach fryzjerskich (18,9), biurach (18,8) i laboratoriach (15,1) (Wan i in. 2016). Stwierdzono, że wraz z powietrzem wewnętrznym do organizmu ludzkiego wnika ok. 10% dziennej dawki benzotiazolu, jednak źródła wysokich stężeń tej substancji w niektórych próbkach powietrza wewnętrznego wymagają dalszych badań (Wan i in. 2016).

3. Los mikrozanieczyszczeń w środowisku

3.1. Ekotoksyczność

3.1.1. Ekotoksyczność pestycydów

Toksyczność pestycydów jest jedną z głównych cech użytkowych tej grupy związków chemicznych. Jednak może być ona również czynnikiem limitującym ich stosowanie, tak jak ma to miejsce np. w odniesieniu do związków chlorowcopochodnych czy fosforoorganicznych. W literaturze można odnaleźć doniesienia na temat toksyczności pestycydów nowej generacji w stosunku do organizmów pożytecznych, niebędących celem działania danego środka. W warunkach naturalnych pszczoła miodna (*Apis mellifera*) narażona jest na szeroki zakres stężeń neonikotynoidów. W Ameryce Północnej prawie wszystkie nasiona zaprawiane są klotianidyną bądź tiametoksamem, który w owadzie metabolizuje do klotianidyny. Dawka stosowana 0,25-1,25 mg/ziarno jest wielokrotnie wyższa od dawki, która powoduje śmierć pszczoły, tj. 22-44 ng na pszczołę dla klotianidyny (toksyczność kontaktowa) i 24 ng na pszczołę dla tiametoksamu (Krupke i in. 2012). Inni autorzy wskazują, że narażenie pszczół na neonikotynoidy objawia się zaburzeniami zachowania, motoryki oraz czasu powstawania pamięci zapachowej, co niekorzystnie wpływa na pobieranie pokarmu i orientację przestrzenną pszczół (Frazier i in. 2008). Imidachlopryd zaburza mózgowy mechanizm uczenia się u pszczoły w dawkach pomiędzy 0,1 do 1,25 ng na pszczołę (Rotaris 2005), zaś fipronil na poziomie 0,75-0,15 ng (Chauzat i in. 2006).

Dla odmiany badania toksykologiczne na szczurach i myszach wykluczyły, by imidachlopryd stanowił zagrożenie dla ssaków. Substancja ta była niemal w całości absorbowana z przewodu pokarmowego i wydalana wraz z moczem. Toksyczność ostra doustna (LD₅₀) wynosiła

450 mg/kg ciała szczura oraz 131 mg/kg ciała myszy (www.1). Toksyczność ostra oddechowa (LC_{50}) zależała od sposobu narażenia zwierząt i była zdecydowanie wyższa dla preparatów w postaci aerozolu, niż pyłu. W badaniach tych stwierdzono także teratogeny wpływ na płody szczurów i królików, przy wysokich stężeniach imidaklopyrydu; nie zaobserwowano natomiast negatywnego wpływu na zachowanie zwierząt i ich rozrodczość (Gervais i in. 2010).

3.1.2. Ekotoksyczność farmaceutyków

Istnieją doniesienia literaturowe na temat wpływu sulfametoksazolu i diklofenaku na organizmy żyjące w środowisku, niebędące podmiotem działania tych leków. Wartości podstawowych wskaźników toksyczności ostrej jak $IC/LC/EC_{50}$ zawierają się w przedziale 0,52-562 mg/L dla sulfametoksazolu oraz 0,23-224 mg/L dla diklofenaku (Ferrari i in. 2003, Schmitt-Jansen i in. 2007, Nałęcz-Jawecki & Persoone 2006, Haap i in. 2008, Kümmerer i in. 2004, Hillis i in. 2008, Isidori i in. 2005). Można zatem stwierdzić, że obecność tych substancji w środowisku, w większości przypadków, nie stanowi natychmiastowego zagrożenia dla wielu organizmów wchodzących w skład ekosystemów glebowych czy wodnych, bowiem rzeczywiste stężenia występujące (mierzone) w wodach czy glebie są na wielokrotnie niższym poziomie. Jednak oddziaływanie subletalne zarówno sulfametoksazolu, jak i diklofenaku zaobserwować można było już od 0,01 mg/L dla sulfametoksazolu i 0,001 mg/L dla diklofenaku (Hillis i in. 2008, Triebkorn i in. 2004).

Kümmerer i Henninger (2003) na podstawie danych literaturowych oszacowali ryzyko środowiskowe dla sulfametoksazolu i trimetoprimu (TMP). Szczególnie niepokojące okazały się wyniki uzyskane dla TMP, gdzie współczynnik ryzyka mierzony jako stosunek przewidywanego stężenia wywołującego efekt toksyczny (PEC) do przewidywanego stężenia nie wywołującego efektu toksycznego (PNEC) czyli $PEC/PNEC$ był większy od 1. Oszacowane ryzyko środowiskowe dla SMX okazało się niewielkie ($PEC/PNEC < 1$) (Kümmerer, 2009; Kümmerer i Henninger, 2003). Natomiast badania przeprowadzone przez Park i Choi (2008), jednakże przedstawione jako $MEC/PNEC$ (gdzie MEC to zmierzone stężenie wywołujące skutek toksyczny) były zaskakująco wysokie dla $SMX > 13$ i poniżej jednego dla TMP.

Oceniono także ryzyko środowiskowe farmaceutyków weterynaryjnych będących środkami parazytobójczymi. Ekotoksyczność tych preparatów przedstawia tabela 4.

Tabela 4. Toksyczność farmaceutyków weterynaryjnych w stosunku do organizmów wodnych i glebowych (Kalka i in. 2011)

Table 4. Toxicity of veterinary pharmaceuticals to aquatic and terrestrial organisms (Kalka i in. 2011)

	LC ₅₀ /EC ₅₀ /IC ₅₀ [mg/kg]		
	<i>Eisenia fetida</i>	Mikroorganizmy glebowe (trans- formacja azotu)	<i>Vicia faba</i>
Lewamizol	Nietoksyczny	Nietoksyczny Max. efekt 29%	Nietoksyczny Max efekt 30%
Albendazol	15,9	4,1	Nietoksyczny Max efekt. 18%
	LC ₅₀ /EC ₅₀ /IC ₅₀ [mg/kg]		
	<i>Daphnia magna</i>	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	<i>Vibrio fischeri</i>
Lewamizol	23,8	5,2	42
Albendazol	0,034	Nietoksyczny Max efekt 24 %	1,2
LC ₅₀ – <i>lethal concentration</i> – stężenie powodujące śmierć 50% badanych organizmów; EC ₅₀ – <i>effect concentration</i> – stężenie substancji powodujące określony efekt u 50% organizmów; IC ₅₀ – <i>inhibition concentration</i> – stężenie substancji powodujące 50 procentową inhibicję wybranego procesu			

Obliczone wartości PNEC w środowisku wodnym wyniosły 0,03 µg/L dla albendazolu i 5,2 µg/L dla lewamizolu. Jak wynika z tabeli 4, lewamizol nie był toksyczny dla organizmów glebowych, natomiast ryzyko środowiskowe określone dla albendazolu okazało się wysokie – wartość PNEC wynosiła 0,7 µg/kg. Wyniki badań jednoznacznie wskazywały, że lewamizol i albendazol mogą stanowić zagrożenie dla środowiska wodnego. Substancje te nie ulegały biodegradacji w standardowych testach OECD (Kalka i in. 2011). Wykonywano także badania nad wpływem wymienionych farmaceutyków weterynaryjnych na procesy tlenowej i beztlenowej stabilizacji obornika. Wykazano, że lewamizol i albendazol wpływają na beztlenowe procesy stabilizacji obornika, powodując inhibicję wydzielania biogazu, oraz wpływając na mniejszą pro-

centową zawartość metanu w biogazie. Zarówno albandazol, jak i lewamizol powodowały inhibicję mineralizacji węgla organicznego podczas stabilizacji tlenowej (Kalka i in. 2013). Także inne procesy biologiczne wykorzystywane w inżynierii środowiska są wrażliwe na zawarte w środowisku mikrozanieczyszczenia (Sadecka i in. 2015).

3.1.3. Ekotoksyczność biomimetyków hormonalnych

Biomimetyki hormonalne wywierają negatywny wpływ na prawidłowe funkcjonowanie organizmów. Badania Trudeau i in. (2005) wykazały, że związki takie jak 17α -etynyloestradiol oraz Bisfenol A mogą wpływać na aktywność mózgową kręgowców wodnych. Ponadto etynyloestradiol wpływa na zróżnicowanie płciowe oraz reprodukcję ryb *Danio rerio* (Nash i in. 2004).

W badaniach toksyczności Bisfenolu A w stosunku do organizmów wodnych wartość EC_{50} w teście na śmiertelność i unieruchomienie *Daphnia magna* wyznaczono na poziomie 24 mg/l (po 24 h) i 10 mg/l (po 48 h inkubacji) (Chen i in. 2002). Po 96 godzinach inkubacji wartość EC_{50} dla okrzemek *Stephanodiscushantzschii* wyniosła 8,65 mg/l, dla zielenic *Selenastrum capricornutum* 2,70 mg/l, a dla okrzemek *Skeletonemacostatum* 1,00 mg/l. Wyznaczone wskaźniki ekotoksycznego działania Bisfenolu A są więc znacznie wyższe, niż stężenia tego związku występującego w wodach powierzchniowych. Jednak udowodniono, że poza niską toksycznością ostrą względem organizmów wodnych, Bisfenol A może wywoływać działanie estrogenne w stosunku do ślimaków *Marisa cornuarietis* *Nucella lapillus*. Ekspozycja na niskie stężenia (1 μ g/l) prowadzi do powiększenia narządów płciowych i zaburzeń rozmnażania się (Li i in. 2009). Ekspozycja kijanek na stężenia powyżej 2,24 μ g/l Bisfenolu A prowadzi natomiast do feminizacji kijanek żaby szponiastej *Xenopus laevis* (Levy i in. 2004).

Biomimetykiem o udowodnionym wpływie na organizmy dziko żyjące jest 17α -etynyloestradiol. Związek ten jest składnikiem wielu współczesnych dwuskładnikowych tabletek antykoncepcyjnych. Badania przeprowadzone na stułbii pospolitej *Hydra vulgaris* wykazały, że ekspozycja tych organizmów na stężenie 500 μ g/l powodowała ograniczenia rozmnażania się organizmów. Wyniki dotyczące badania toksyczności ostrej 17α -etynyloestradiolu oraz Bisfenolu A względem *Hydra vulgaris* przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Toksyczność ostra 17 α -etynyloestradiolu oraz Bisfenolu A względem *Hydra vulgaris*

Table 5. Acute toxicity of 17 α -ethinylestradiol and Bisphenol A toward *Hydra vulgaris*

Czas ekspozycji [h]	Mediana stężenia śmiertelnego LC ₅₀ [mg/l]	
	17 α -etynyloestradiol	Bisfenol A
24	8,6	12,4
48	6,7	8,9
72	5,5	7,5
96	3,8	6,9

Źródło: Pascoe i in. 2002

3.1.4. Ekotoksyczność inhibitorów korozji

Inhibitory korozji stanowią potencjalne zagrożenie dla organizmów wodnych i mogą powodować długo utrzymujące się niekorzystne zmiany w środowisku wodnym.

Informacje dotyczące toksyczności ostrej benzotriazolu i benzotiazolu przedstawiono w tabeli 6.

Wykazano, że benzotriazol i benzotiazol miały zdolność do hamowania respiracji mikroorganizmów, a także procesu nityfikacji. Możliwa jednak była adaptacja osadu czynnego do wzrastających stężeń BT i BTA w takim stopniu, że szybkość nityfikacji była na podobnym poziomie jak dla układu kontrolnego. Inhibitory korozji były toksyczne w stosunku do bakterii *Vibrio fischeri*. Wartość EC₅₀ wynosiła 15,1 mg/L dla benzotriazolu i 1,7 mg/L dla benzotiazolu (Kalka i in. 2015a).

Tabela 6. Toksyczność benzotriazolu i benzotiazolu

Table 6. Toxicity of benzotriazole and benzothiazole

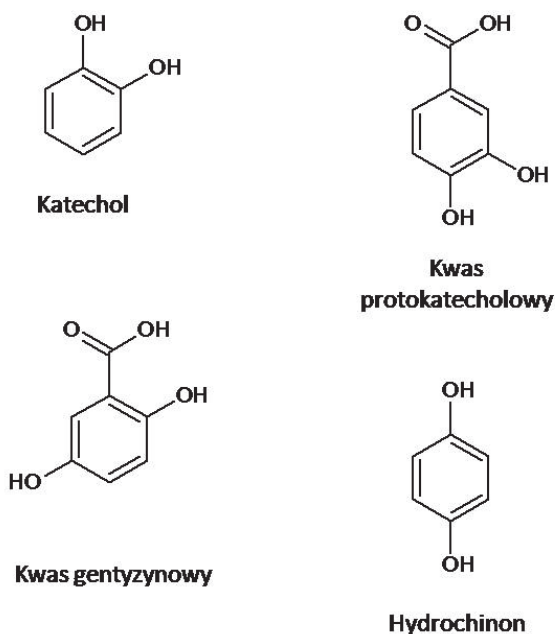
	<i>Lepomis macrochirus</i> LC ₅₀	<i>Daphnia magna</i> EC ₅₀	<i>Desmodesmus subspicatus</i> IC ₅₀	Bakterie EC ₅₀
Benzotriazol	25 mg/L	91 mg/L	231 mg/L	1,1 mg/L
Benzotiazol	39 mg/L	19 mg/L	>45 mg/L	b.d.

Źródło: www.2

3.2. Szlaki przemian i produkty transformacji w środowisku

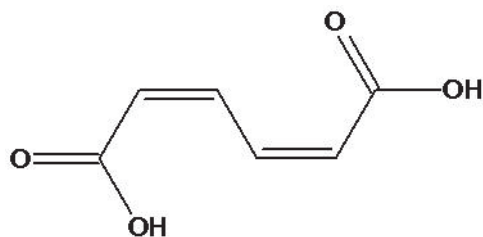
Ze względu na fakt, że występujące w środowisku mikrozanieczyszczenia antropogeniczne są bardzo zróżnicowane pod względem struktury chemicznej, a co się z tym wiąże – charakteryzują się innymi właściwościami fizyko-chemicznymi i w inny sposób działają na organizmy żywe obecne w środowisku, nie można wyróżnić jednego szlaku transformacji tych zanieczyszczeń. Mikrozanieczyszczenia antropogeniczne najczęściej nie są całkowicie rozkładane biologicznie, a ich transformacja związana jest ze zjawiskiem kometabolizmu oraz współdziałania określonych konsorcjów mikroorganizmów. Transformacja ksenobiotyków w środowisku może zachodzić także na skutek działania czynników abiotycznych, takich jak: promieniowanie UV, wolne rodniki czy temperatura.

W przypadku mikrozanieczyszczeń, których cząsteczka zawiera pierścień benzenowy w swej strukturze, szlak rozkładu zależny jest od podstawników przyłączonych do tego pierścienia. Zauważono, że obecne w pierścieniu podstawniki: hydroksylowy (-OH) i metylowy (-CH₃), w znaczący sposób ułatwiają zajście reakcji substytucji i addycji elektrofilowej. Generalnie, podczas procesu (bio)transformacji można wyróżnić następujące procesy: hydroksylację pierścienia benzenowego, jego rozszczepienie oraz dalszą oksydację powstałych produktów alifatycznych, która (w sprzyjających warunkach) może zakończyć się pełną mineralizacją substancji (Greń i in. 2008). Hydroksylacja pierścienia benzenowego danego ksenobiotyku najczęściej prowadzi do powstania jednego z czterech podstawowych metabolitów pośrednich rozkładu związków aromatycznych, a mianowicie: katecholu, kwasu protokatechowego, kwasu gentyzynowego lub hydrochinonu (Fuchs i in. 2011). Ich struktury przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Podstawowe produkty transformacji związków aromatycznych
Fig. 3. Main transformation by-products of the aromatic compounds

Spośród wyżej wymienionych produktów pośrednich transformacji xenobiotyków jako najczęściej identyfikowany wymienia się katechol lub jego organiczne pochodne. Otwarcie pierścienia benzenowego, zhydroksylowanego do katecholu, katalizowane jest przez dioksygenazy (Haroune i in. 2002). Podczas tego procesu, można wyróżnić dwa główne szlaki transformacji, to znaczy szlak intradiolowy (tzw. *szlak orto*) oraz szlak ekstradiolowy (tzw. *szlak meta*). Produktem rozkładu katecholu w szlaku intradiolowym jest kwas *cis,cis*-mukonowy (rysunek 4) lub jego pochodne, natomiast podczas rozkładu katecholu w szlaku ekstradiolowym produktami (po otwarciu pierścienia benzenowego) są semialdehyd kwasu 2-hydroksymukonowego (lub jego pochodne), a także pochodne acylowane (Greń i in. 2008).

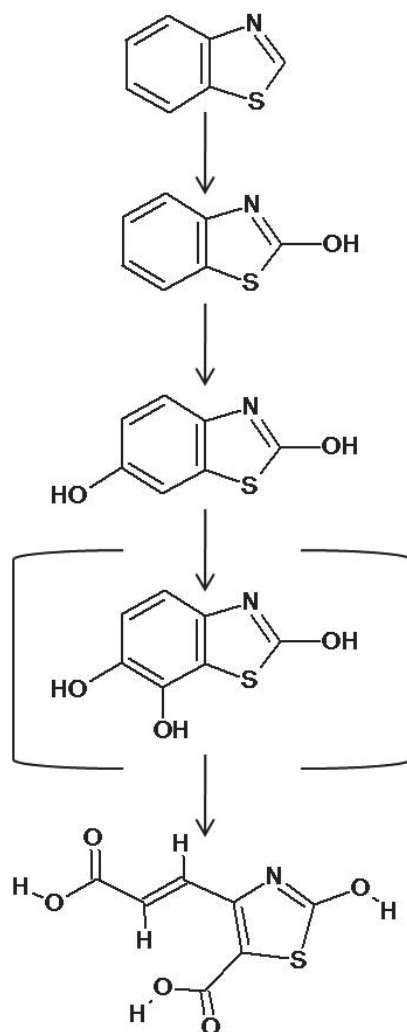


Rys. 4. Kwas *cis,cis*-mukonowy

Fig. 4. *Cis,cis*-muconic acid

Przykładem transformacji zachodzącej z wykorzystaniem szlaku intradiolowego mogą być przemiany benzotiazolu (jako jedyne źródła węgla) przy udziale czystego szczepu bakteryjnego *Rhodococcus pyridinovorans* (szczep PA) zaobserwowane przez Haroune i in. (2002). Autorzy w pierwszej kolejności zaobserwowali hydroksylację pierścienia tiazolowego w cząsteczce benzotiazolu (rys. 5). Jako kolejny krok transformacji, stwierdzono hydroksylację pierścienia benzenowego cząsteczki. Wprawdzie badaczom nie udało się potwierdzić obecności katecholowej pochodnej benzotiazolu, natomiast już końcowy produkt tej transformacji, tj. organiczny dwukwas będący pochodną kwasu *cis,cis*-mukonowego, którego struktura potwierdzona została za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), wskazuje na aktywny udział dioksygenazy w tych przemianach.

Należy jednak pamiętać, że tego typu przemiany obserwowane są najczęściej podczas rozkładu ksenobiotyku przez czyste szczepy bakteryjne. Zupełnie inna sytuacja ma miejsce, gdy rozkład następuje przy współdziałaniu różnych populacji mikroorganizmów, na przykład takich jakie można stwierdzić w osadzie czynnym. Ze względu na mnogość mikroorganizmów występujących w osadzie czynnym, nie udało się do tej pory wyodrębnić pojedynczych szlaków rozkładu ksenobiotyków w tych warunkach, niemniej jednak skupiska mieszanych populacji pozwalają na zintensyfikowanie procesu rozkładu określonego ksenobiotyku.

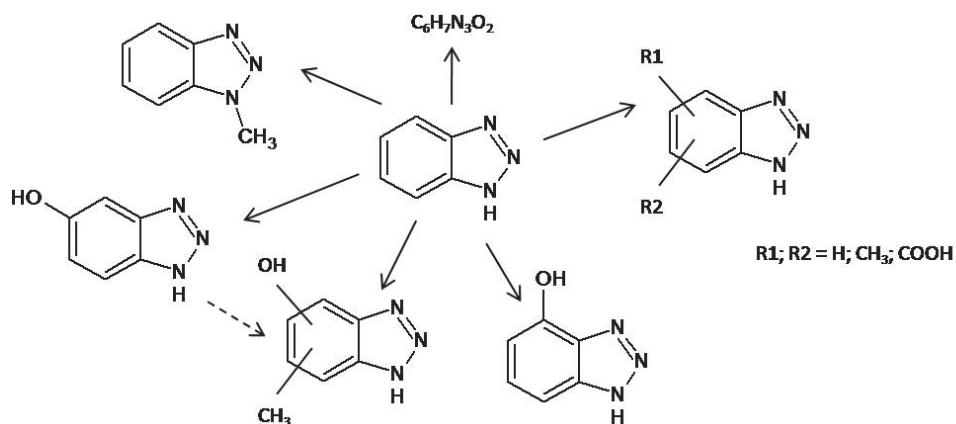


Rys. 5. Transformacja benzotiazolu przez czysty szczep *Rhodococcus pyridinovorans* (opracowano na podstawie Haroune i in. 2002)

Fig. 5. Transformation of benzothiazole by a pure strain of *Rhodococcus pyridinovorans* (based on Haroune i in. 2002)

Huntscha i in. (2014) opisał eksperyment, polegający na zastosowaniu benzotiazolu, jako jedynej źródła węgla dla bakterii heterotroficznych osadu czynnego. Badanie to zostało przeprowadzone w napowietrzonym reaktorze z osadem czynnym, pobranym z jednej z oczysz-

czalni ścieków miejskich. Autorom udało się zidentyfikować 27 potencjalnych produktów transformacji benzotriazolu, a wśród nich 6, które charakteryzowały się największą intensywnością sygnału analitycznego, pochodzącego z tandemowego spektrometru masowego (w sprzężeniu z wysokosprawnym chromatografem cieczowym) (rys. 6). Podczas tego badania potwierdzono, że w warunkach tlenowych możliwa jest nie tylko hydroksylacja pierścienia benzenowego i triazolowego, ale również metylacja, zarówno pierścienia benzenowego, jak i pierścienia triazolowego. Oprócz tego, produkty zmetylowane i zhydroksylowane pojawiają się po takim samym czasie prowadzenia procesu, co może wskazywać na równoczesne występowanie kilku szlaków metabolicznych transformacji omawianej substancji.

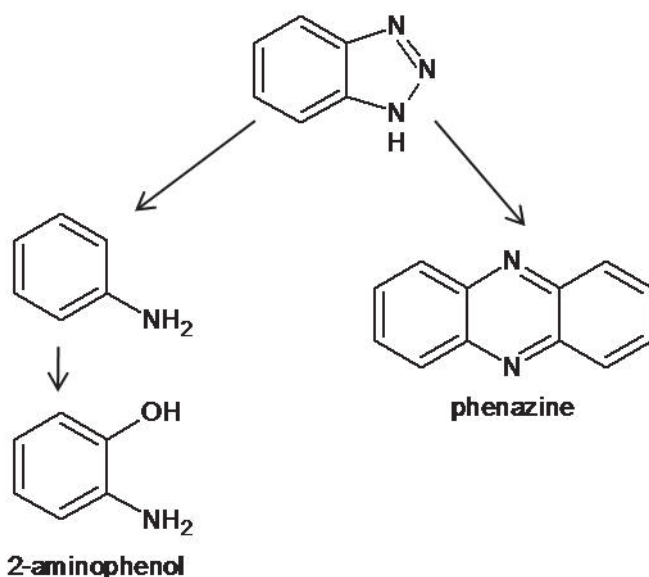


Rys. 6. Główne produkty rozkładu benzotriazolu w warunkach tlenowych (opracowano na podstawie Huntscha i in. 2014)

Fig. 6. Main transformation products of benzotriazole under aerobic conditions (adapted from Huntscha i in. 2014)

W przypadku, gdy ksenobiotyk narażony jest na ekspozycję promieniowania UV, także może dochodzić do jego transformacji, jednakże produkty powstające w wyniku tych przemian mogą być inne niż w przypadku transformacji biologicznej. Kierunek tych przemian zależy przede wszystkim od intensywności i czasu naświetlania, temperatury otoczenia, wilgotności, obecności lub braku zmiataczy wolnych rodników, obecności materii organicznej, która może działać zarówno jako zmiatacz wolnych rodników albo fotosensybilizator oraz innych czynni-

ków fizyczno-chemicznych (Angeletti & Bjorseth 1991). Przykładowo, produkty transformacji benzotriazolu w środowisku wodnym, poddanego naświetlaniu za pomocą promieniowania UV, są zupełnie inne niż te, które zidentyfikowano podczas jego biologicznej transformacji (rys. 7) (Benitez i in. 2013).

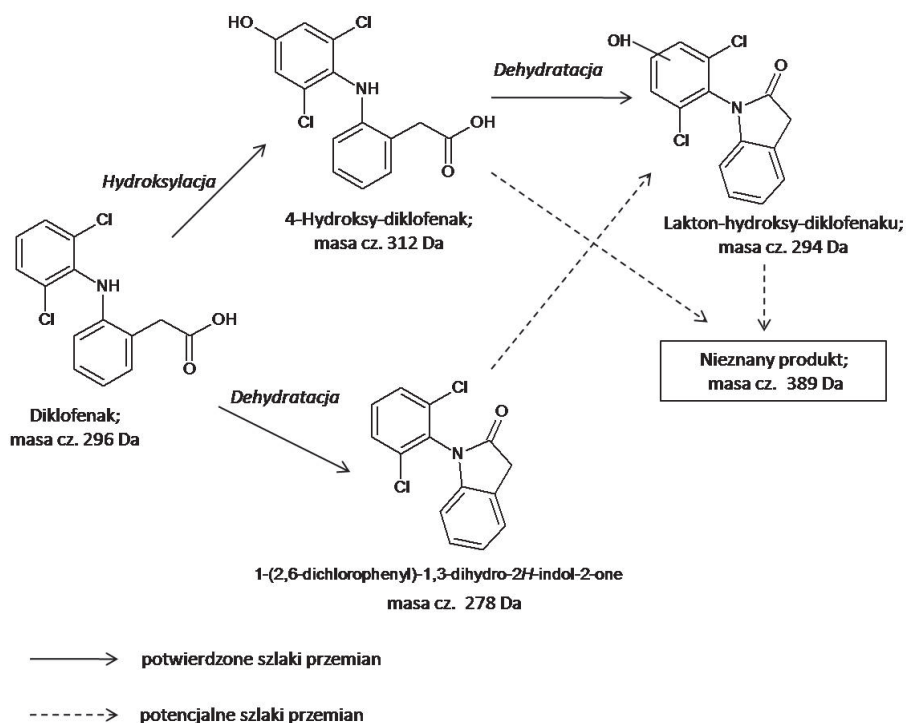


Rys. 7. Przemiany benzotriazolu inicjowane promieniowaniem UV (opracowano na podstawie Benitez i in. 2013)

Fig. 7. Transformations of benzotriazole induced by UV radiation (adapted from Benitez i in. 2013)

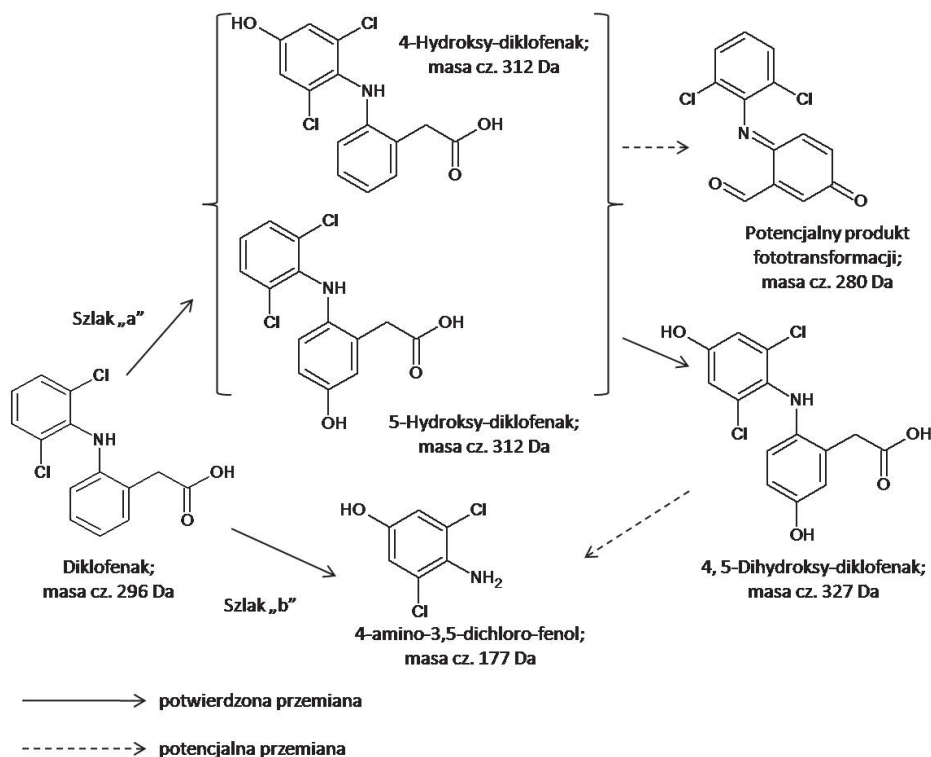
Można także zauważyć, że obserwowane są przynajmniej dwa szlaki fototransformacji benzotriazolu. Pierwszy z nich obejmuje otwarcie pierścienia triazolowego i dalsze przemiany związane z degradacją tego pierścienia, co w konsekwencji powoduje utworzenie 2-aminofenolu, który ulega dalszym przekształceniom. Drugi szlak fotodegradacji benzotriazolu obejmuje procesy skutkujące otwarciem pierścienia triazolowego, z tą różnicą, że dochodzi do sprzężenia powstałych pochodnych, z wytworzeniem bardziej fotostabilnego produktu, a mianowicie fenazy.

Za inny przykład może posłużyć przypadek diklofenaku, który uznawany jest za substancję stosunkowo trudno rozkładalną na drodze biologicznej (jednakże biotransformowalną w określonych warunkach), a jednocześnie ulegającą przemianom na skutek działań czynników abiotycznych, w szczególności promieniowania UV i rodników hydroksylo- wych. Mimo, że jego rozkład przez czyste szczepy bakterii jest znikomy, złożone konsorcja organizmów żywych (np. osad czynny) mogą doprowadzić do częściowej transformacji jego cząsteczki. Bouju i in. (2016) zaobserwowali, że w przypadku biologicznej transformacji diklofenaku, może zachodzić zarówno hydroksylacja, jak i dehydratacja cząsteczki, przy czym oba szlaki prowadzą do wytworzenia tego samego produktu o masie cząsteczkowej 294 Da, przy czym umiejscowienie grupy hydroksylowej w jego cząsteczce nie zostało jednoznacznie potwierdzone. Produkt ten może podlegać dalszym przemianom do substancji o masie cząsteczkowej 389 Da, przy czym struktura tej substancji nie została jednak jeszcze potwierdzona (rys. 8). W przypadku rozkładu diklofenaku pod wpływem promieniowania UV, Michael i in. (2014) zaproponowali dwa niezależne szlaki tego procesu (rys. 9). W pierwszej kolejności może dochodzić do hydroksylacji cząsteczki diklofenaku do 4-hydroksy- diklofenaku lub 5-hydroksy-diklofenaku (tzw. szlak „a”). Jednocześnie dochodzić może do wytworzenia cząsteczki 4-amino-3,5-dichloro-fenolu (tzw. szlak „b”). Autorzy tej publikacji także sugerują, że 4-amino-3,5-dichloro-fenol może być produktem utlenienia 4,5-dihydroksy- diklofenaku, który to związek pojawia się dopiero po wtórej hydroksyla- cji produktów wytworzonych w szlaku „a”. Końcowym produktem foto- chemicznych przemian diklofenaku jest substancja o masie cząsteczko- wej 280 Da.



Rys. 8. Potencjalne szlaki biotransformacji diklofenaku (opracowano na podstawie Bouju i in. 2016)

Fig. 8. Tentative biotransformation pathway of diclofenac (adapted from Bouju i in. 2016)



Rys. 9. Potencjalne szlaki fototransformacji diklofenaku (opracowano na podstawie Michael i in. 2014)

Fig. 9. Putative phototransformation pathway of diclofenac (adapted from Michael i in. 2014)

Przytoczone przykłady wskazują, że kierunek przemian wybranych ksenobiotyków zależy od ich budowy, ale również od obecności określonych szczepów bakteryjnych lub składu mieszanych populacji mikroorganizmów. Dodatkowo można założyć, że wpływ innych czynników, jak np. ekspozycja na promieniowanie UV, ale także wilgotność, obecność innych substancji organicznych, odczyn, temperatura itp., będą miały zasadniczy wpływ na kierunek przemian ksenobiotyków, jak również na stopień ich całkowitej mineralizacji.

3.3. Toksyczności produktów (bio)transformacji

Poszukiwaniu nowych, bardziej skutecznych, metod usuwania mikrozanieczyszczeń z środowiska powinna zawsze towarzyszyć ewalu-

acja toksyczności powstałych produktów. Marciocha i in. (2009) badali skuteczność usuwania sulfametoksazolu w zmodyfikowanej reakcji Fentona. Wykazano, że w stosunku do glonów i bakterii, produkty utleniania farmaceutyku były mniej toksyczne niż roztwór sulfametoksazolu. Jednak w stosunku do dafni – obserwowano wyższą toksyczność mieszaniny poreakcyjnej niż dla sulfametoksazolu. Wyniki uzyskanych badań przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Porównanie toksyczności sulfametoksazolu i mieszaniny poreakcyjnej (Marciocha i in. 2009)

Table 7. Toxicity of sulfamethoxazole and post-reaction solution (Marciocha i in. 2009)

	<i>Daphnia magna</i> TU	<i>Pseudokirchneriella</i> <i>subcapitata</i> TU	<i>Vibrio fischeri</i> TU
Sulfametoksazol	<1 (EC ₅₀ >100 mg/L)	>100 (IC ₅₀ 5,4mg/L)	21,4 (EC ₅₀ 46,8 mg/L)
Mieszanina po reakcji Fentona	9,3	3,2	5,9
TU – jednostka toksyczności			

Oceniono także toksyczność ścieków zawierających mieszaninę sulfametoksazolu i diklofenaku oczyszczonych w modelowej oczyszczalni hydrofitowej. W teście inhibicji luminescencji z *Vibrio fischeri* stwierdzono, że metabolity powstające podczas biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w ściekach mogą powodować wzrost toksyczności odpływu. Wartość TU dla ścieków dopływających do modelowego układu wynosiła przeciętnie 0,7. Ścieki po oczyszczeniu charakteryzowały się toksycznością na poziomie 1,5 TU (Kalka i in, 2015b).

Do najczęściej wykrywanych produktów rozkładu Bisfenolu A przez bakterie *Pseudomonas paucimobilis* należą trzy związki p-HAP (keton p-hydroksyfenolowo metylowy), p-HBAL (p-hydroksy benzokarbalddehyd) oraz p-HBA (kwas p-hydroksybenzoesowy). Toksyczność produktów rozkładu została przedstawiona w tabeli 8.

Tabela 8. Toksyczność ostra produktów rozkładu Bisfenolu A względem organizmów *Daphnia magna*

Table 8. Acute toxicity of Bisphenol A biodegradation products to *Daphnia magna*

Produkty rozkładu Bisfenolu A	24-h EC ₅₀	48-h EC ₅₀
p-HAP	88 mg/l	64 mg/l
p-HBAL	>100 mg/l	>100 mg/l
p-HBA	>100 mg/l	>100 mg/l

Źródło: Ike i in. 2002

Produkty rozkładu Bisfenolu A wykazują znacznie niższą toksyczność ostrą względem skorupiaków *Daphnia magna* niż wyjściowy związek. Badania wykazały również, że p-HAP może wykazywać słabą aktywność estrogenową (Ike i in. 2002).

Badania toksyczności 17 α -etynyloestradolu oraz jego produktów rozkładu przeprowadzono wykorzystując system hodowli organów. Larcher i in. (2012) wykazali, że 17 α -etynyloestradol oraz produkty jego rozkładu powstające w wyniku ozonowania nie wpływają na rozwój jąder szczurzych płodów. 17 α -etynyloestradol powodował spadek produkcji testosteronu po 48 godzinach inkubacji, natomiast produkty rozkładu wywoływały taki efekt już po 24 godzinach, co sugeruje, że są one bardziej toksyczne niż związek wyjściowy.

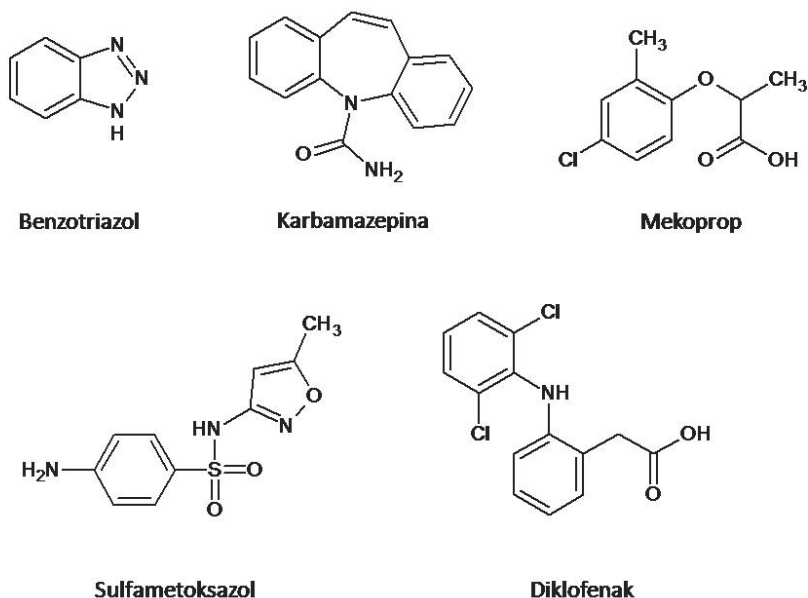
Podczas degradacji inhibitorów korozji także mogą powstawać toksyczne produkty biotransformacji. Przykładem takiego produktu jest 2-metylotiobenzotriazol, który działa niekorzystnie na reakcje metaboliczne w łańcuchu oddechowym, powoduje także inhibicję wzrostu wielu gatunków bakterii oraz drożdży (Pillard i in. 2001). Podczas oczyszczania ścieków zawierających benzotriazol i benzotriazol w hybrydowym układzie biologiczno-membranowym obserwowano wzrost toksyczności ścieków zawierających benzotriazol w stosunku do *Vibrio fischeri*, pomimo iż ksenobiotyk był usuwany podczas oczyszczania w ponad 90%. Dla odmiany, ścieki zawierające benzotriazol po oczyszczeniu obniżyły swoją toksyczność w stosunku do tego samego bioindykatora (Kalka i in. 2015a).

4. Metody usuwania mikrozanieczyszczeń

4.1. Problematyka oczyszczania ścieków zawierających mikrozanieczyszczenia

Głównym źródłem mikrozanieczyszczeń przedostających się do środowiska wodnego w krajach rozwiniętych (w przypadku terenów skanalizowanych) są komunalne oczyszczalnie ścieków (Eggen i in., 2014). Oprócz tego punktowego źródła mikrozanieczyszczeń należy wymienić źródła rozproszone jakimi są spływy powierzchniowe z terenów rolniczych i zurbanizowanych (Eggen i in., 2014). Ze źródłem przedostawania się mikrozanieczyszczeń do środowiska powiązanych jest ich rodzaj, np. dominującym źródłem mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych i ich metabolitów są oczyszczalnie ścieków komunalnych (Rühmland i in. 2015), natomiast źródłem farmaceutyków weterynaryjnych i inhibitorów korozji są głównym stopniu spływy powierzchniowe. Większość obecnie eksploatowanych oczyszczalni ścieków nie jest projektowanych z myślą o usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych i ich metabolitów (Verlicchi i in. 2012). Luo i in. (2014) zebrali efektywności usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń w oczyszczalniach ścieków z 14 krajów stwierdzając szeroki zakres od 12,5% do 100%. Zastosowanie odpowiednich metod doczyszczania ścieków komunalnych jest zabiegiem niezbędnym do ochrony wody w środowisku przyrodniczym i w ujęciach wody pitnej przed jej zanieczyszczeniem farmaceutykami (Ternes i in. 2004, Stasinakis i in. 2013). Wśród potencjalnych intensywnych metod doczyszczania ścieków komunalnych można wymienić ozonowanie, odwróconą osmozę, zaawansowane procesy utleniania oraz sorpcję na węglu aktywnym (Eggen i in. 2014, Zhang i in. 2014). Zastosowanie pylistego węgla aktywnego (PAC) lub ozonowania pozwoliło na zmniejszenie ładunku mikrozanieczyszczeń w odpływie z oczyszczalni ścieków komunalnych o 80%, co potwierdzono w Szwajcarii i w Niemczech w badaniach w skali technicznej. W ciągu najbliższych 20 lat szwajcarskie oczyszczalnie ścieków o największym oddziaływaniu środowiskowym zostaną rozbudowane o stopień doczyszczania z zastosowaniem pylistego węgla aktywnego lub ozonowania wraz końcowym etapem usuwania podatnych na biodegradację produktów pośrednich utleniania i zawiesin (np. filtr piaskowy) (Eggen i in. 2014). Szwajcarskie władze zaproponowały również zestaw reprezentatywnych substancji, których stężenia będą monito-

rowane w sposób regularny w celu określenia efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń ze ścieków. Substancje te należą do szerokiego wachlarza mikrozanieczyszczeń obecnych w ściekach i są to: sulfametoksazol (chemioterapeutyk), diklofenak (lek przeciwzapalny), mekoprop (herbicyd), benzotriazol (inhibitor korozji) i karbamazepina (lek przeciwdrgawkowy, psychotropowy) (Eggen i in. 2014). Ich struktury chemiczne zostały przedstawione na rysunku 10.



Rys. 10. Struktury chemiczne mikrozanieczyszczeń wytypowanych jako substancje wskaźnikowe

Fig. 10. Chemical structures of the micropollutants selected as indicators of anthropogenic pollution

Również ekstensywne metody oczyszczania ścieków (np. oczyszczalnie hydrofitowe i stawy stabilizacyjne) mogą znaleźć zastosowanie w doczyszczaniu ścieków komunalnych, ze względu na ich zadowalającą efektywność usuwania wielu mikrozanieczyszczeń oraz niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. W istocie, Miksch i in. (2015ab) wskazali zbadanie mechanizmu rozkładu mikrozanieczyszczeń m.in. inhibitorów korozji w oczyszczalniach hydrofitowych, jako jeden z priorytetów badawczych.

Zauważono, że przemiany mikrozanieczyszczeń zachodzą również w kanalizacji, ponieważ mogą mieć one istotny wpływ na formę ich występowania (jednak nie można wykluczyć ponownej transformacji cząsteczki do postaci pierwotnej) i stężenie (Osorio i in. 2016). Jelić in. (2015) stwierdzili istotne obniżenie (25-65%) stężenia diltiazemu, citalopramu, klarytromycyny, bezafibratu i amlodypiny w ciśnieniowej kanalizacji, w której panowały warunki beztlenowe, jednak usunięcie większości z 43 zidentyfikowanych farmaceutyków (i 2 metabolitów ibuprofenu) było w zakresie od -10% do 10%. Ujemny stopień usunięcia zauważono w przypadku sulfametoksazolu (-66%) i irbesartanu (-58%), co wynikało prawdopodobnie z ponownego przekształcenia koniugatów tych związków do ich postaci rodzimej (Jelić in. 2015).

W tabeli 9 zebrano wyniki dotyczące usuwania tych substancji w 11 rodzajach układów opartych zarówno na procesach biologicznych, jak i fizyko-chemicznych oraz różniących się zapotrzebowaniem powierzchni (co wynika z jednostkowej szybkości procesu) i konsumpcją energii (te dwa czynniki uznano za podstawę podziału na procesy intensywne i ekstensywne).

4.2. Naturalne metody oczyszczania ścieków

Jednym z czynników poważnie ograniczających stosowanie intensywnych metod doczyszczania ścieków komunalnych są wysokie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne. Alternatywę dla intensywnych metod usuwania mikrozanieczyszczeń w trzecim stopniu oczyszczania ścieków komunalnych stanowią metody ekstensywne (Matamoros i in., 2016), do których można zaliczyć m.in. oczyszczalnie hydrofitoweistawy stabilizacyjne (Luo i in. 2014), zwłaszcza, gdy stosowalność tych metod nie jest ograniczona dostępnością powierzchni (Rühmland i in. 2015). Metody te powszechnie nazywa się również naturalnymi systemami oczyszczania ścieków (Matamoros i in. 2010), ze względu na fakt, że usuwanie zanieczyszczeń zachodzi przy udziale procesów, które występują również w naturalnych ekosystemach podmokłych, i ich eksploatacja nie wymaga wykorzystania zewnętrznych źródeł energii.

Tabela 9. Usunięcie wybranych mikrozanieczyszczeń w biologicznych i fizyko-chemicznych procesach oczyszczania ścieków (stopień usunięcia,%)

Table 9. Elimination of selected micropollutants in biological and physico-chemical wastewater treatment processes (removal efficiency, %)

Procesy	Mikrozanieczyszczenia				
	Sulfametoksazol	Diklofenak	Mekoprop	Benzotriazol	Karbamazepina
FWS-CW	59-80 ⁴¹ ; 89-92 ⁴²	0 ⁴ ; 96 (L) i 73 (Z) ⁸ ; 20-40 (Z), 0-50(L) ^{3,38,39} ; 85 ⁴³ ; 3 ⁴⁴	79 (L) i 91 (Z) ⁸	0(Z) i 50(L) ²⁶	51 ² ; 48 ³ ; 24 ⁴ ; 0-35(Z), 10-50(L) ^{3,38,39} ; 30(L), 47(Z) ⁸ ; 39 ⁴³ ; 3 ⁴⁴
HF-CW	73-97 ⁴¹ ; 16 ⁴⁵	48-55 ⁷ ; 41-55 ^{5,6} ; 32-72 ²¹ ; <45 ²² ; 38 ⁴ ; 14 ¹¹ ; 10-15(Z), 0-35(L) ^{3,38,39} ; 21 ²⁰ ; 0-11(h 0,5m), 0- 45(h0,3 m) ²² ; 41- 44(R) ^{5,6} ; 48- 55(R) ⁷ ; 24- 32(BR) ⁵ ; 41-47(BR) ⁷ ; 49-55(R) ⁶ ; 5 ⁴⁵ ; 99 ⁶³	22 ³⁶	<5 ²⁷	38 ⁹ ; 16-26 ¹⁰ ; 40 ⁴ ; 25 ¹¹ ; 20-25(Z), 0- 40(L) ^{3,38,39} ; 38 ²⁰ ; 27- 28(R) ^{5,6,7} ; 24- 26(BR) ⁵ ; 28- 29(BR) ⁷ ; 27-28(R) ⁶ ; 5 ⁵⁸ ; 26(h0,5 m) ⁴⁰ ; 16(h 0,3 m) ⁴⁰ ; 88-97 (R), 86-87(BR) ⁴⁷ ; -4 ⁴⁵
VF-CW	24(ZN) ²³ ; 60-63(L,ZZ) ⁴⁸ ; -74 (Z,ZZ) ⁴⁸	73(ZN) ¹ ; 53(ZZ) ¹ ; 51(ZN) ²³ ; 20-35(L, ZZ) ⁴⁸ ; 20(Z,ZZ) ⁴⁸ 78- 79(ZN) ⁴⁶		80-90(ZN) ²⁶	26 (ZN) ¹ ; 20 (ZZ) ¹ ; 0(L,ZZ) ⁴⁸ ; 13(Z,ZZ) ⁴⁸ ; -1- 26(ZN) ⁴⁶
Stawy stab.	49-53(L,R) ⁴⁸ ; 28-30 (L,BR) ⁴⁸ ; -27 (Z) ⁴⁸	82 (L) i 77 (Z) ²⁷ ; 65-71(Z,R) ⁴⁸ ; 81-82 (L,BR) ⁴⁸ ; 50 (Z) ⁴⁸		55(L) i 45(Z) ²⁷	29 (L) i 73 (Z) ²⁷ ; ≤0- 15(L,R) ⁴⁸ ; ≤0(L,BR) ⁴⁸ ; 25(Z) ⁴⁸
CAS	4-89 ²⁸ ; 60 ⁶⁸	17 ^{13,14} ; 7-63 ¹⁸ ; 69 ¹⁶ ; 33 ¹⁷ ; 9-75 ¹⁹ ; 23 ²⁴ ; <0-81.4 ²⁸ ; 86(L) i 42(Z) ²⁷ ; 36 ³⁵ ; 24 ³⁷ ; 22-28 ⁶⁰ ; 0-80 ⁶⁵	13 ³⁷ ; 100 (lab.) ⁶¹	-47-67 ²⁵ ; 65- 70 ²⁶ ; 77(L) i 72(Z) ²⁷	7 ¹² ; 8 ^{13,14} ; 30 ¹⁵ ; 0 ¹⁶ ; 0 ¹⁷ ; 0-14 ¹⁸ ; 7 ¹⁹ ; 9- 60 ¹⁰ ; <0-62.3 ²⁸ ; 1 (L) i 10 (Z) ²⁷ ; 0-25 ⁵⁹ ; 7 ³⁷ ; - 16,3(-2,3) ⁶² ; <10 ⁶⁵ ; 53 ⁶⁶ ; ok. 65 ⁶⁷
MBR		48 ³⁵ ; 58 ³⁷ ; 63-66 ⁶⁰	50 ³⁷		13 ³⁷
PAC	2; 33; 62 ²⁹	96; 98; 99 ²⁸	80 ⁵⁶	<40-98 ⁵⁴	98; 99; 100 ²⁹
UV UV/H ₂ O ₂	51 (UV ₂₅₄) ³³ 100 (UV _p /H ₂ O ₂) ⁵⁷	100 (UV ₂₅₄) ³³ 100 (UV _p /H ₂ O ₂) ³⁴	17-60 (UV ₂₅₄) ⁴⁹ 99,6 (UV/H ₂ O ₂) ⁴⁹	70-98 (UV ₂₅₄) ⁵² 100 (UV/H ₂ O ₂) ⁵²	23 (UV ₂₅₄) ³³
O ₃	>90 ³²	100 ⁵¹	42-90 ⁵¹	37-98 ⁵¹	>90 ³²
O ₃ /H ₂ O ₂	>99 ⁵³	>99 ⁵³	30-100 ⁵⁰	b.d.	>99 ⁵³
Koagulacja	6 ³⁰	22 ³⁰ ; ≤70 ⁶⁴	ok. 40 ⁵⁵	b.d.	6 ³⁰ ; 2 ³¹

Tabela 9. cd.

Table 9. cont.

<p>Źródła: ¹Matamoros i in. (2007a), ²Conkle i in. (2008); ³Hijosa-Valsero i in. (2010b); ⁴Hijosa-Valsero i in. (2011b); ⁵Zhang i in. (2012a); ⁶Zhang i in. (2012b); ⁷Zhang i in. (2011); ⁸Matamoros i in. (2008b); ⁹Matamoros i in. (2009b); ¹⁰Lindqvist i in. (2005); ¹¹Carranza-Diaz I in. (2014); ¹²Ternes (1998); ¹³Heberer (2002a); ¹⁴Heberer (2002b); ¹⁵Bendz i in. (2005); ¹⁶Carballa i in. (2007); ¹⁷Ternes i in. (2007); ¹⁸Clara i in. (2005); ¹⁹Daughton and Ternes (1999); ²⁰Matamoros i in. (2009a); ²¹Ávila i in. (2013); ²²Matamoros & Bayona (2006); ²³Nowrotek i in. (2016); ²⁴Quintana i in. (2005); ²⁵Voutsas i in. (2006); ²⁶Matamoros i in. (2010); ²⁷Matamoros i in. (2016); ²⁸Luo i in. (2014); ²⁹Kovalova i in. (2013); ³⁰Suárezi in. (2009); ³¹Matamoros & Salvado (2013); ³²Sui i in. (2010); ³³de la Cruz i in. (2012); ³⁴Felis i in. (2009); ³⁵Vieno i Sillanpää (2014); ³⁶Matamoros i in. (2007b); ³⁷Bernhard i in. (2006); ³⁸Hijosa-Valsero i in. (2011c); ³⁹Reyes-Contreras i in. (2012); ⁴⁰Matamoros i in. (2005); ⁴¹Hijosa-Valsero i in. (2011a); ⁴²Xian i in. (2010); ⁴³Llorens i in. (2009); ⁴⁴Matamoros i in. (2012); ⁴⁵Verlicchi i in. (2013); ⁴⁶Reif i in. (2011); ⁴⁷Dordio i in. (2010); ⁴⁸Rühmland i in. (2015); ⁴⁹Semitsoglou-Tsiapou i in. (2016); ⁵⁰Beltran (2004); ⁵¹Hollender & Escher (2009); ⁵²Benitez i in. (2013); ⁵³Snyder i in. (2006); ⁵⁴Meinel i in. (2016); ⁵⁵Orlandini (1999); ⁵⁶Bonvin i in. (2016); ⁵⁷Borowska i in. (2015); ⁵⁸Matamoros i in. (2008a); ⁵⁹Santos i in. (2007); ⁶⁰Radjenović i in. (2009); ⁶¹Nitschke i in. (1999); ⁶²Roberts i in. (2016); ⁶³Ávila i in. (2010); ⁶⁴Carballa i in. (2005); ⁶⁵Zhang i in. (2008); ⁶⁶Paxeus (2004); ⁶⁷Choi i in. (2008); ⁶⁸Carballa i in. (2004);</p> <p>Symbole i skróty: FWS-CW, HF-CW, VF-CW – oczyszczalnie hydrofitowe o przepływie (odpowiednio): powierzchniowym, podpowierzchniowym poziomym, podpowierzchniowym pionowym; CAS – konwencjonalny osad czynny; MBR – bioreaktor membranowy; PAC – pylisty węgiel aktywny; UV_p – polichromatyczne promieniowanie UV; UV₂₅₄ – promieniowanie monochromatyczne o długości fali 254 nm; L – lato; Z – zima; R – układ z roślinami; BR – układ bez roślin; h – wysokość warstwy ścieków w złożu; ZZ – złożo zanurzone (anoksydacyjne/beztlasowe); ZN – złożo nieznanurzone (tlenowe).</p>
--

Wśród podstawowych rodzajów oczyszczalni hydrofitowych (CW) można wyróżnić oczyszczalnie o przepływie powierzchniowym (FWS-CW) i podpowierzchniowym poziomym (HF-CW) oraz podpowierzchniowym pionowym (VF-CW) (Fonder & Headley 2013, Li i in. 2014). Oczyszczalnie hydrofitowe typu VF-CW są najczęściej eksploatowane jako obiekty o złożu nieznanurzone zasilanym okresowo ściekami wprowadzanymi u szczytu złoża. Taki sposób eksploatacji zapewnia wysoki stopień usunięcia BZT₅ (95%) i azotu amonowego w procesie nityfikacji (90%), której wysoka efektywność wynika z dobrego natlenienia złoża i wysokiego potencjału redoks w złożu (>150 mV) (Brix & Arias 2005, Ávila i in. 2014). Stopień natlenienia złoża zależy m.in. od częstotliwości zasilania układu, jednak w literaturze istnieją sprzeczne informacje dotyczące wpływu tego czynnika. Ávila i in. (2014) twierdzą, że mniejsza częstotliwość dozowania (a tym samym większa objętość

ścieków) związana była z mniejszym transportem tlenu do złoża, natomiast Molle i in. (2006) wskazują na zwiększoną dyfuzję tlenu do złoża w przypadku mniejszych częstotliwości dozowania ścieków. Zarówno Ávila i in. (2014), jak i Molle i in. (2006) stwierdzają, że im większa jest objętość wprowadzanych ścieków tym krótszy jest hydrauliczny czas zatrzymania w złożu. Ávila i in. (2014) podają dodatkowo, że różnice pomiędzy wartością potencjału redoks w złożach zasilanych z częstotliwością jedno- i dwugodzinną są nieznaczne i wynoszą odpowiednio 169 mV i 155 mV.

Wysoka wartość potencjału redoks (>250 mV) w złożu została również stwierdzona w układzie VF-CW o złożu zanurzonym napowietrzonym (Boog i in. 2014). Wprowadzenie sztucznego napowietrzania złoża pozwala zwiększyć efektywność usuwania zanieczyszczeń i przez to umożliwia zmniejszenie powierzchni układu (Boog i in. 2014). Zauważono również, że okresowe napowietrzanie złoża zwiększyło w sposób istotny usunięcie azotu całkowitego w porównaniu z układem napowietrzonym w sposób ciągły, a przy tym zmniejszono nakłady energetyczne związane z napowietrzaniem (Wu i in. 2014). Można stwierdzić, że układy z okresowym napowietrzaniem pozwalają kreować zmienne warunki redoks w złożu, które mogą stymulować lepsze usunięcie szerszej grupy mikrozanieczyszczeń. Stosunkowo szeroki zakres potencjału redoks w złożach hydrofitowych występuje również w układach typu HF-CW o stałe zanurzonego złożu (od -150 do 20 mV) i w układach typu FWS-CW (ok. 50 mV przy zwierciadle i -50 mV przy dnie) (Verlicchi & Zambello 2014, Carranza-Diaz i in. 2014), lub w układzie typu VF-CW z częściowo zanurzonego złożem (Kim i in. 2014), jednak układy te nie pozwalają w sposób bezpośredni wpływać na wartość tego parametru. Należy podkreślić, że nawet dominujące warunki anoksydacyjne lub beztlenowe w złożu nie wykluczają istnienia mikrośrodków tlenowych w ryzosferze, w układzie zawierającym glony, lub w przy powierzchni złoża (Verlicchi & Zambello, 2014).

Procesy, które odpowiedzialne są za usuwanie/transformację mikrozanieczyszczeń organicznych w oczyszczalniach hydrofitowych to głównie biodegradacja, fotodegradacja i sorpcja (Rühmland i in. 2015) oraz pobór przez rośliny (Li i in. 2014). Mikrozanieczyszczenia wprowadzane do oczyszczalni hydrofitowych mogą ulegać bezpośredniej fotodegradacji (jak np. diklofenak) poprzez absorpcję fotonów lub fotodegrada-

cji pośredniej (jak np. w przypadku karbamazepiny i sulfametoksazolu) przy udziale reaktywnych cząstek (rodników) powstałych w wyniku promieniowania słonecznego. Do tych związków rodnikowych można zaliczyć fotosensybilizatory, których głównymi prekursorami są rozpuszczony węgiel organiczny i azotany (Rühmland i in. 2015). Istotny wpływ fotodegradacji na usuwanie związków będzie zauważalny tylko w układach z przepływem powierzchniowym (typu FWS-CW) (Prasse i in. 2015) i będzie zależał od stopnia zacienienia powierzchni przez rośliny znajdujące się w układzie.

Oczyszczalnie hydrofitowe znajdują zastosowanie w drugim i trzecim stopniu oczyszczania ścieków bytowo-gospodarczych. W obu przypadkach układy te były przedmiotem badań w kontekście usuwania i przemian mikrozanieczyszczeń (zwłaszcza farmaceutyków), należy jednak podkreślić, że ich głównym celem było oczyszczanie lub doczyszczanie ścieków w zakresie standardowych parametrów jakości ścieków, zwłaszcza ChZT, BZT, form azotu i fosforu oraz organizmów patogennych (Breitholtz i in. 2012).

Stwierdzono, że warunki tlenowe panujące w złożu sprzyjają usuwaniu mikrozanieczyszczeń w oczyszczalniach hydrofitowych (Rühmland i in., 2015). Z tego względu, zwłaszcza układy typu VF-CW ze złożem niezanurzonym, które zapewniają najlepszy stopień natleniania ścieków spośród wszystkich rodzajów oczyszczalni hydrofitowych, wydawały się również najbardziej efektywne w usuwaniu mikrozanieczyszczeń (Li i in. 2014). Doniesienia przeczące tej regule zaczęły dopiero niedawno pojawiać się w literaturze dotyczącej usuwania mikrozanieczyszczeń w oczyszczalniach hydrofitowych. Jako przykład można wymienić usuwanie sulfametoksazolu i diklofenaku, w przypadku których stwierdzono zarówno pozytywną, jak i negatywną korelację z warunkami redoks panującymi w układzie (również w innych układach niż oczyszczalnie hydrofitowe, co jest przedmiotem dyskusji w pracy Banzhaf i in. 2012). Substancje te w podobnym stopniu były usuwane w złożu zanurzonym (HF-CW), w których panowały warunki anoksydacyjne lub beztlenowe, i w niezanurzonym (VF-CW), w których prowadzono nityfikację, a tym samym panujące w nich warunki były tlenowe. Wyjaśnieniem może być współistnienie zarówno mikrośrodków beztlenowych (lub anoksydacyjnych) i tlenowych w złożu (Ávila i in. 2010) oraz innych czynników, których wpływ często nie może być jednoznacznie określony w danym

układzie badawczym. Diklofenak ze względu na obecność podstawników chlorowych w cząsteczce był uznawany za związek trudno biodegradowalny, badania wykazały jednak, że związki chlorowcopochodne mogą być rozkładane w procesie redukcyjnej dehalogenacji (Ávila i in. 2010). Ávila i in. (2010) stwierdzili wysoki stopień usunięcia diklofenaku (ok. 99%) w układzie HF-CW, w którym wartość potencjału redoks wynosiła <-100 mV, natomiast ta sama autorka zaobserwowała również, że podwyższona wartość potencjału redoks miała wpływ na wyższe usunięcie diklofenaku (Ávila i in. 2013). Zauważono również wyższe usunięcie diklofenaku w układach FWS-CW (65%) w porównaniu z układami o przepływie podpowierzchniowym ($<45\%$), co wynika z podatności tego związku na fotodegradację (Matamoros & Bayona 2006; Matamoros i in. 2009a, Hijosa-Valsero i in. 2010a). Jak podkreślają Zhang i in. (2012ab) pobieranie diklofenaku przez rośliny jest ograniczone, co wynika z wartości współczynnika podziału oktanol-woda $\log K_{ow}$ dla tego związku (4,51). Natomiast Matamoros i Bayona (2006) stwierdzili, że sorpcja diklofenaku na żwirze nie jest w istotny sposób odpowiedzialna za usuwanie tego związku w oczyszczalniach hydrofitowych, podając jednocześnie, że $\log K_{ow}$ tego związku przy pH 8,0 wynosi 0,7. Należy podkreślić, że wartości współczynników podziału oktanol-woda $\log K_{ow}$ oraz współczynnika dystrybucji $\log D_{ow}$ dla mikrozanieczyszczeń, których przemiany były badane w oczyszczalniach hydrofitowych, były niejednoznacznie skorelowane ze stopniem ich usunięcia (Zhang i in., 2014).

Rola roślin w usuwaniu mikrozanieczyszczeń polega na bezpośrednim ich pobieraniu bądź też na stymulacji usuwania zanieczyszczeń przez mikroorganizmy związane z ryzosferą (Verlicchi & Zambello, 2014). Intensywność pobierania mikrozanieczyszczeń przez rośliny zależy m.in. od właściwości fizyko-chemicznych związków i ich stężenia, należy podkreślić jednak, że rośliny powszechnie stosowane w oczyszczalniach hydrofitowych mogą zaadaptować się do obecności mikrozanieczyszczeń w ryzosferze i brać udział w ich degradacji (fitotransformacji), co stwierdzono w badaniach z wykorzystaniem pałki wodnej (*Typha* spp.) (Dordio i in. 2011; Bartha i in. 2014). Miller i in. (2016) wskazują na małą przydatność stosowania parametru $\log K_{ow}$ (lub $\log D_{ow}$) do przewidywania intensywności pobierania przez rośliny, sugerując konieczność stosowania prognozy opartej na wielu parametrach. W wielu doniesieniach stwierdzono pozytywny wpływ roślin na usuwanie mikro-

zanieczyszczeń (Li i in. 2014), jednak można również znaleźć doniesienia, w których rośliny nie mają wpływu na usuwanie mikrozanieczyszczeń lub wręcz negatywnie nań wpływają. Przykładowo, Nowrotek i in. (2016) stwierdzili brak statystycznie istotnego wpływu obecności roślin (*Phalaris arundinacea* Picta) na stopień usunięcia sulfametoksazolu i diklofenaku w VF-CW, natomiast Rühmland i in. (2015) stwierdził niższy stopień usunięcia diklofenaku w stawie stabilizacyjnym z roślinami w porównaniu ze stawem bez roślin, co mogło wynikać m.in. z ograniczonego oddziaływania promieniowania słonecznego. Ten negatywny wpływ roślin nie był stwierdzony w przypadku m.in. karbamazepiny (Rühmland i in. 2015), co mogło wynikać z różnej podatności tego związku i diklofenaku na rozkład pod wpływem promieniowania słonecznego. Mathon i in. (2016) zaklasyfikował diklofenak jako związek łatwo rozkładalny (>90% rozkład po 5 dniach ekspozycji) pod wpływem światła słonecznego w przeciwieństwie do karbamazepiny, która jest substancją trudno rozkładalną (>90% rozkład po 3-8 latach ekspozycji).

Ważnym procesem usuwania mikrozanieczyszczeń w oczyszczalniach hydrofitowych jest sorpcja (Zhang i in. 2014). Ze względu na szeroki wachlarz mikrozanieczyszczeń występujących w ściekach bytowo-gospodarczych trudno dobrać jeden rodzaj złoża o dużym powinowactwie sorpcyjnym względem większości zanieczyszczeń, dlatego postuluje się wykorzystanie złoża o mieszanym składzie. Niepolarne związki organiczne wykazują się znacznym powinowactwem do materiałów organicznych jak gleba, kompost lub odpady organiczne i sorbowane poprzez oddziaływania hydrofobowe. Związki jonowe i polarne adsorbowane są na zasadzie oddziaływań elektrostatycznych i wymiany jonowej z niektórymi rodzajami gliny. Zauważono również, że substancje o charakterze kwasowym jak ibuprofen, karbamazepina i kwas klofibrowy oraz niektóre substancje o właściwościach obojętnych (np. atenolol) są dobrze sorbowane przez keramzyt, za co mogą odpowiadać oddziaływania o charakterze kwas-zasada (keramzyt ma właściwości zasadowe) w przypadku substancji kwasowych i prawdopodobnie wymiana jonowa w przypadku innych substancji (Verlicchi & Zambello 2014).

Zasadne wydaje się dalsze badanie powszechnie stosowanych materiałów filtracyjnych (i ich mieszanek) stosowanych w oczyszczalniach hydrofitowych pod kątem ich właściwości sorpcyjnych względem mikrozanieczyszczeń, jak również określenie zasadności stosowania alterna-

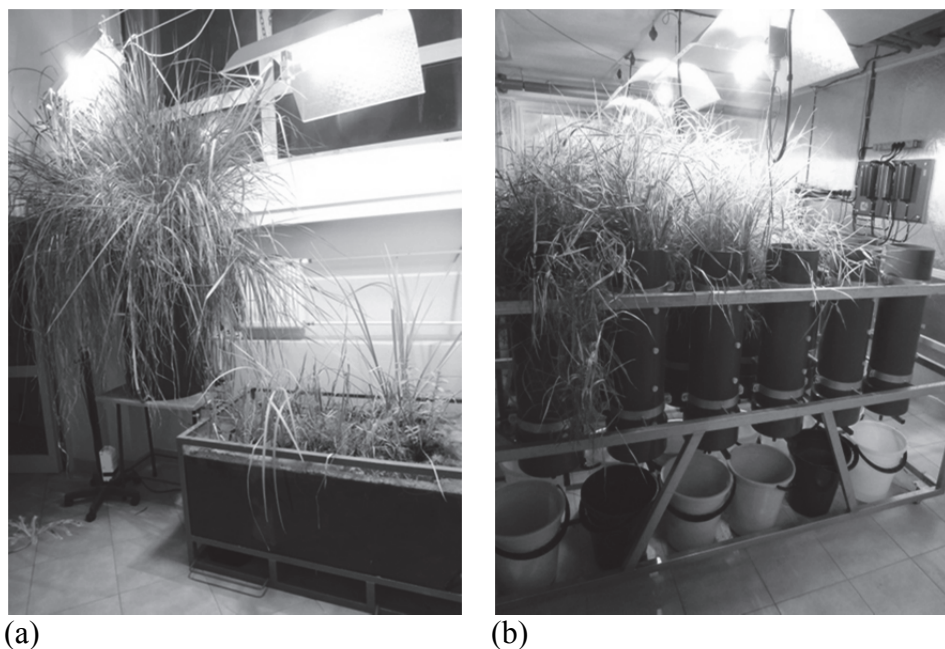
tywnych materiałów filtracyjnych. Materiałem, który potencjalnie mógłby być zastosowany jako jedna z warstw w złożu oczyszczalni hydrofitowej są naturalne tlenki manganu lub zeolity. Zhang i in. (2015) stwierdzili wysoki stopień usunięcia diklofenaku i sulfametoksazolu oraz znaczne usunięcie karbamazepiny w biofiltrach zawierających te materiały. Zwłaszcza zastosowanie naturalnych tlenków manganu, które mogą ulegać samoregeneracji przy udziale bakterii utleniających mangan, może istotnie obniżyć ładunek mikrozanieczyszczeń znajdujących się w ściekach oczyszczonych w naturalnych systemach. Biofiltr zawierający naturalne tlenki manganu może stanowić etap doczyszczania po procesie biologicznym (jak np. oczyszczalnie hydrofitowe lub osad czynny), ale nie jest wciąż określone czy zastosowanie tlenków manganu jako składnika złoża oczyszczalni hydrofitowej byłoby uzasadnione procesowo i ekonomicznie.

Oprócz powyższych czynników, również jakość oczyszczanych ścieków, wynikająca z umiejscowienia oczyszczalni hydrofitowej w ciągu technologicznym oczyszczania ścieków, może mieć wpływ na stopień usunięcia niektórych mikrozanieczyszczeń. Li i in. (2014) w pracy przeglądowej zauważyli, iż stopień usunięcia kilku farmaceutyków zależał od etapu oczyszczania. W przypadku sulfametoksazolu jego stopień usunięcia wynosił >70% w drugim stopniu oczyszczania i 20-50% w trzecim stopniu oczyszczania ścieków. Odwrotną zależność zaobserwowano w przypadku usuwania diklofenaku. Wyjaśnieniem tych obserwacji może być zależność szybkości rozkładu niektórych mikrozanieczyszczeń od ich początkowego stężenia, obecności metabolitów tych substancji, które (np. pochodnych glukuronidowych) po pewnym czasie zatrzymania w układzie były przekształcane do substancji macierzystej, różnych warunków redoks w układach drugiego i trzeciego stopnia, co wynika m.in. z różnej szybkości zużycia tlenu oraz z samej metodyki pobierania próbek (brak uwzględnienia wahań godzinowych stężeń mikrozanieczyszczeń w ściekach surowych).

Naturalne systemy oczyszczania ścieków charakteryzują się znacząco zdolnością usuwania i transformacji mikrozanieczyszczeń, co wynika przede wszystkim z wielości procesów abiotycznych i biotycznych wpływających na jakość i ilość mikrozanieczyszczeń w ściekach oczyszczanych w tych układach (Oulton i in., 2010). Stosowalność naturalnych systemów oczyszczania ścieków jest ograniczona z powodu dużego za-

potrzebowania na powierzchnię, jednak niskie koszty inwestycyjne i eksploatacyjne stanowią istotny argument na rzecz zasadności stosowania tych układów w przypadku oczyszczania lub doczyszczania ścieków w mniejszych miejscowościach. W oparciu o przedstawione dane literaturowe (tabela 9) można stwierdzić, że możliwość intensyfikacji usuwania mikrozanieczyszczeń oraz poszerzenie grupy mikrozanieczyszczeń usuwanych w naturalnych systemach oczyszczania ścieków wynika ze stosowania układów hybrydowych oferujących szersze spektrum procesów odpowiedzialnych za usuwanie/transformację zanieczyszczeń. Przykładem może być połączenie układów tlenowych (np. VF-CW), anoksydacyjnych/beztlenowych (np. HF-CW) oraz układów z otwartym zwierciadłem wody (FWS-CW), co wynika z różnej podatności mikrozanieczyszczeń na rozkład w warunkach tlenowych i beztlenowych, oraz z podatności części substancji na fotodegradację. Hybrydowe układy hydrofitowe uznaje się również za rozwiązanie, które w znacznie mniejszym stopniu podlega wahaniom wynikającym ze zmian pór roku (Rühmland i in. 2015). Nowym trendem, który wymaga dalszych badań, jest również łączenie naturalnych systemów oczyszczania ścieków z innymi procesami technologicznymi jak np. mikrobiologiczne ogniwa paliwowe, elektroliza, fotokataliza (z TiO_2), bioreaktory membranowe, reaktory beztlenowe (np. UASB), i techniki membranowe (Liu i in. 2015).

Badania dotyczące rozkładu i transformacji mikrozanieczyszczeń organicznych w układach hydrofitowych prowadzone są zarówno w układach badawczych typu mikrokosmy ($<0,5 \text{ m}^2$) i mezokosmy ($0,5\text{-}5 \text{ m}^2$), w układach pilotowych ($5\text{-}100 \text{ m}^2$) oraz w układach technicznych ($>100 \text{ m}^2$) (Li i in. 2014). Badania dotyczące usuwania i przemian wybranych mikrozanieczyszczeń organicznych (sulfametoksazol, diklofenak, benzotriazol i benzotiazol) były prowadzone w układach hydrofitowych typu mezokosmy (rys. 11a) i mikrokosmy (rys. 11b) w Katedrze Biotechnologii Środowiskowej na Politechnice Śląskiej w Gliwicach. Układ przedstawiony na rysunku 11a jest hybrydowym połączeniem układu typu VF-CW z układem typu FWS-CW z pływającą wyspą. Obie składowe układy są w sposób okresowy napowietrzane. Układ przedstawiony na rysunku 11b składa się z 36 kolumn umieszczonych na 3 stelażach.



Rys. 11. Modelowe oczyszczalnie hydrofitowe (a) mezokosm: układ hybrydowy typu VF-CW i FWS-CW (od lewej do prawej); (b) mikrokosm: układ typu VF-CW o przepływie pionowym zstępującym. (Zdjęcia: Adam Sochacki)

Fig. 11. Experimental constructed wetland systems at the Environmental Biotechnology Department (Silesian University of Technology, Gliwice, Poland): (a) hybrid mesocosm system VF-CW and FWS-CW (left to right); (b) microcosm VF-CW system with a downward flow direction. (Photo by Adam Sochacki)

4.3. Usuwanie mikrozanieczyszczeń w układach z osadem czynnym

Bioreaktory membranowe (MBR) uznawane są układy, które mogą usuwać mikrozanieczyszczenia w wysokim stopniu, co wynika z lepszej efektywności zatrzymania biomasy niż w przypadku konwencjonalnego układu z osadem czynnym (CAS), zatrzymania mikrozanieczyszczeń na samej membranie i dłuższego wieku osadu (zauważono istotny wpływ bakterii nitryfikacyjnych) (Luo i in. 2014). W oparciu o dane literaturowe Luo i in. (2014) stwierdzają, że układy MBR charakteryzowały się nieco wyższym stopniem usuwania mikrozanieczyszczeń niż układy CAS i co ważne, zapewniały również bardziej stabilną eliminację tych substancji. Stwierdzenie to nie znajduje bezpośredniego potwierdzenia w danych przedstawionych w tabeli 9, można jednak zauważyć, że usu-

nięcie diklofenaku w układach MBR w istocie określone jest znacznie mniejszym zakresem wartości niż w przypadku układów CAS. Zhang i in. (2008) stwierdzili brak istotnego wpływu wieku osadu czynnego na stopień usunięcia karbamazepiny i diklofenaku, co może również powodować brak istotnych różnic między układami CAS i MBR w zakresie usuwania tych mikrozanieczyszczeń. W przypadku innych mikrozanieczyszczeń można zauważyć wpływ kilku czynników na ich efektywność usuwania np. wieku osadu, czasu hydraulicznego zatrzymania, warunków redoks, pH, zasadowości (Luo i in. 2014) oraz temperatury ze względu na niższą aktywność mikroorganizmów, co można zauważyć w tabeli 9 w przypadku usuwania diklofenaku w układzie CAS porównując wyniki dla sezonu letniego (usunięcie 86%) i zimowego (42%) (Matamoros i in. 2016). Clara i in. (2005) zasugerowali zestaw czynników, których modyfikacja może wpłynąć na stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń w konwencjonalnych układach z osadem czynnym np. wiek osadu, udział stref anoksycznej i tlenowej, oraz dozowanie dodatkowych reagentów podczas oczyszczania mechanicznego. Również pozaeksploatacyjne czynniki mogą wpływać na usuwania mikrozanieczyszczeń, co potwierdziły wyniki uzyskane przez Paxeus (2004), który zauważył nietypowo wysoki stopień usunięcia karbamazepiny (53%) w układzie CAS, co wynikało prawdopodobnie z podwyższonej zawartości oleju silikonowego w osadzie, który posiadał zwiększone powinowactwo względem tej substancji. Ponieważ część mikrozanieczyszczeń, ze względu na swoje właściwości fizyko-chemiczne, może akumulować się w osadzie, należy podjąć działania mające na celu określenie stężeń tych substancji w osadzie wstępnym i wtórnym (Carballa i in. 2004) i związane z tym ryzyko.

4.4. Fizyczno-chemiczne metody usuwania mikrozanieczyszczeń

Ponieważ większość ksenobiotyków nie ulega całkowitemu rozkładowi (mineralizacji) w wyniku procesów biologicznych, bardzo często sugeruje się zastosowanie innych metod do usunięcia tych substancji ze środowiska wodnego, w szczególności bazujących na procesach fizyczno-chemicznych. Wśród tej grupy wymieniane są następujące procesy: koagulacja, adsorpcja na węglu aktywnym (w szczególności na węglu aktywnym pylistym; ang. powdered activated carbon, PAC), fotoliza, ozonoliza oraz zaawansowane procesy utleniania (ang. *advanced oxidation processes*, AOPs) (Ternes & Joss 2006; Bolong i in. 2009, Rizzo

2011). Efektywności powyższych procesów różnią się pomiędzy sobą, różny jest także ich mechanizm.

Koagulacja. Proces ten jest jednym z szerzej stosowanych procesów w technologii uzdatniania wody czy oczyszczania ścieków. W wyniku koagulacji, ze środowiska wodnego, usuwane są przede wszystkim koloidy (zarówno naturalne, jak i pochodzenia antropogenicznego), drobna zawiesina oraz niektóre substancje rozpuszczone (Altmann i in. 2015). W tabeli 9 zestawiono informacje na temat efektywności procesu koagulacji pod kątem usuwania ze środowiska wodnego mikrozanieczyszczeń antropogenicznych. Można zaobserwować, że usunięcie wybranych mikrozanieczyszczeń wynosiło od 2% (karbamazepina) do 70% (diklofenak) z najwyższą efektywnością w przypadku stosowania FeCl_3 i nieco niższą w przypadku $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ oraz najniższą (tj. ok. 45%) w przypadku stosowania koagulantu PAX (Carballa i in. 2005). Podobny stopień usunięcia obserwowano dla mekopropu (ok. 40%), przy czym nie zostały jednoznacznie opisane warunki prowadzenia tego eksperymentu (Orlandini 1999). Jak podają Carballa i in. (2005) efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie koagulacji zależy od wartości współczynnika adsorpcji $\log K_d$, którego wartość dla diklofenaku wynosi 1,2-2,7, a dla karbamazepiny 0,1, co znajduje odzwierciedlenie w danych dotyczących usuwania tych mikrozanieczyszczeń w procesie koagulacji.

Adsorpcja na węglu aktywnym. Mimo, że proces adsorpcji na węglu aktywnym, a w szczególności na węglu aktywnym pylistym (PAC), jest procesem stosunkowo efektywnym (tabela 9), to jako główną wadę tego procesu wymienia się koszty związane z późniejszą regeneracją lub wymianą węgla aktywnego w module filtracyjnym (Ternes & Joss 2006). Zakłada się, że w przypadku usuwania mikrozanieczyszczeń ze ścieków, koszty związane z regeneracją złoża filtracyjnego są porównywalne do kosztów związanych z jego całkowitą wymianą (Ternes & Joss 2006). Jednak nie wszystkie mikrozanieczyszczenia są usuwane za pomocą tej techniki z taką samą skutecznością. Przykładowo diklofenak i karbamazepina, bez względu na początkową dawkę użytego PAC, były usuwane ze środowiska wodnego prawie całkowicie, tj. na poziomie 96-100% (Luo i in. 2014, Kovalova i in. 2013). Inne obserwacje poczyniono w przypadku sulfametoksazolu i benzotriazolu – efektywność usuwania tych substancji ze środowiska wodnego była ściśle zależna od zastosowanej dawki PAC (Kovalova i in. 2013, Meinel i in. 2016). I tak usunię-

cie sulfametoksazolu zmieniało się w przedziale 2-62%, natomiast benzotriazolu 40-98%. Przytoczone wyniki eksperymentów wskazują na duży potencjał tej techniki jako narzędzia do usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń, natomiast ze względu na wysokie koszty eksploatacyjne można rozważyć alternatywne metody usuwania mikrozanieczyszczeń, szczególnie takie, które gwarantują rozkład wybranego ksenobiotyku, a nie tylko unieruchomienie go na złożu filtracyjnym.

Fotoliza. Mechanizm procesu fotolizy bezpośredniej polega na zjawisku adsorpcji fotonu (kwantu promieniowania), emitowanego przez określone źródło tego promieniowania (np. Słońce, lampy UV), przez cząsteczkę zanieczyszczenia. Proces adsorpcji fotonu (lub fotonów) inicjuje następujące po sobie reakcje łańcuchowe, które w sprzyjających warunkach mogą doprowadzić do całkowitej mineralizacji danej substancji organicznej (Baeza & Knappe, 2011). Należy jednak podkreślić, że proces fotolizy może zajść tylko wtedy, gdy widmo emisyjne danego źródła promieniowania (przynajmniej w części), pokrywa się z widmem absorpcyjnym danego (mikro)zanieczyszczenia. W przeciwnym razie nie jest możliwa inicjacja takiego procesu.

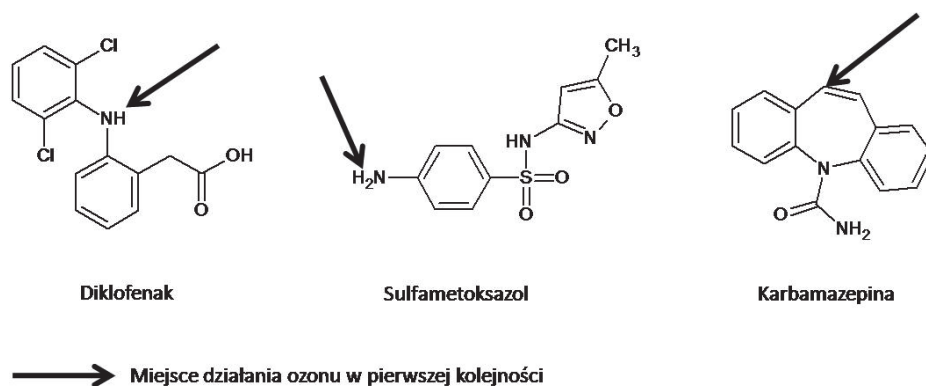
Istnieje szereg czynników, mogących mieć wpływ na efektywność procesu fotolizy. W pierwszej kolejności wymienia się obecność rozpuszczonych substancji organicznych (definiowanych jako rozpuszczony węgiel organiczny, RWO), których obecność może spowolnić proces fotolizy lub go zintensyfikować, np. poprzez proces fotosensybilizacji (de la Cruz i in. 2012, Lucas i in. 2010). Na efektywność procesu fotolizy może wpłynąć także odczyn, obecność substancji powodujących mętność (rozproszenie światła) i barwę, a także intensywność i częstotliwość stosowanego promieniowania elektromagnetycznego. Pomimo tego, że proces fotolizy wykorzystywany jest w skali przemysłowej (głównie) do dezynfekcji wody po procesie jej uzdatniania, to obecnie do eliminacji mikrozanieczyszczeń antropogenicznych ze ścieków stosowany jest dotychczas najczęściej jedynie w skali laboratoryjnej lub półtechnicznej (Esplugas i in. 2002, Lucas i in. 2010, de la Cruz i in. 2012).

Istnieje szereg substancji podatnych na rozkład w procesie fotolizy bezpośredniej oraz takie, które nie ulegają rozkładowi (transformacji) pod wpływem promieniowania UV. Jako substancje podatne na fotochemiczny rozkład wymienia się diklofenak i benzotriazol. Już po kilku minutach ekspozycji na promieniowanie UV (monochromatyczne o maxi-

num emisyjnym = 254 nm), obserwuje się prawie całkowitą degradację ich cząsteczek (rozkład na poziomie 98-100%) (de la Cruz i in. 2012; Benitez i in. 2013) (tabela 9). Z kolei jako substancję, która nie ulega rozkładowi pod wpływem monochromatycznego promieniowania UV wymienia się karbamazepinę – maksymalny stopień transformacji na skutek działania promieniowania UV to 23% (de la Cruz i in. 2012). Oprócz powyższych przykładów, można wymienić inne substancje, których procent transformacji po wpływie promieniowania UV wynosi 50-60% (tabela 9), co oznacza, że są substancjami częściowo podatnymi na rozkład za pomocą tej techniki. Przytoczone przykłady wskazują, że efektywność procesu fotolizy jest bardzo zróżnicowana, w zależności od właściwości fizyko-chemicznych substancji. Należy podkreślić, że prezentowane wyniki badań dotyczą głównie zachowania się wybranych substancji pod wpływem promieniowania monochromatycznego; można założyć, że fotoliza inicjowana promieniowaniem polichromatycznym może być bardziej efektywna. Wzrost efektywności procesu można zapewnić poprzez dodanie określonych utleniaczy oraz fotokatalizatorów, co omówione zostanie szerzej w podrozdziale poświęconym zaawansowanemu procesom utleniania.

Ozonoliza. Ozonoliza, czyli proces ozonowania, polega na utlenieniu określonego zanieczyszczenia przez ozon cząsteczkowy do mniej złożonych produktów organicznych. W wyniku procesu ozonowania formowane są najczęściej aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, hydroksykwasy, alkohole, estry i inne (Ternes & Joss 2006). Należy jednak pamiętać, że na stabilność cząsteczki ozonu w środowisku ma wpływ szereg czynników, wśród których wymienia się: odczyn, zasadowość, obecność anionów węglanowych i wodorowęglanowych, obecność rozpuszczonego węgla organicznego, itd.. Ozon jest utleniaczem stosunkowo selektywnym, co oznacza, że reaguje on z wieloma substancjami o różnych właściwościach fizyko-chemicznych, z różną szybkością. Tę selektywność odzwierciedla szeroki zakres wartości stałych szybkości reakcji substancji z ozonem, tj. obejmuje przedział od $0,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ do $7,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (von Gunten 2003). Na szybkość reakcji substancji z ozonem będzie mieć wpływ obecność w niej wiązań wielokrotnych, obecność pierścienia aromatycznego, a także rodzaj i usytuowanie podstawników w pierścieniu aromatycznym. Na rysunku 12 wskazano miejsca

w cząsteczkach wybranych ksenobiotyków, które w pierwszej kolejności będą „atakowane” przez ozon.



Rys. 12. Miejsca w cząsteczkach wybranych ksenobiotyków, które w pierwszej kolejności zostaną „zaatakowane” przez ozon (opracowano na podstawie Ternes & Joss 2006)

Fig. 12. Ozone attack positions in the molecules of selected micropollutants (adapted from Ternes & Joss 2006)

Doskonałym przykładem zmiany szybkości reakcji z ozonem, przy obecności grupy hydroksylowej w pierścieniu benzenowym, jest przypadek benzenu i fenolu. Dla benzenu, wartość stałej szybkości reakcji z ozonem wynosi $2,0 \pm 0,4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, natomiast wartość stałej szybkości reakcji ozonu z fenolem to $1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (w środowisku alkalicznym) (von Sonntag & von Gunten 2012). Obecność grupy hydroksylowej w pierścieniu benzenowym spowodowała więc wzrost wartości stałej szybkości reakcji o trzy rzędy. Dodatkowo, w przypadku pochodnych fenolowych, należy wspomnieć, że wartości stałych szybkości reakcji zdeprotonowanych fenoli (tj. ich form anionowych) z ozonem są o co najmniej sześć rzędów wyższe (10^6) niż odpowiadające wartości tychże stałych z ich formami sprotonowanymi. Generalnie można także założyć, że z substancjami zawierającymi w swej cząsteczce podstawniki elektrodonorowe, ozon będzie reagował szybciej i efektywniej (Ternes & Joss 2006). W tabeli 10 zestawiono wartości stałych szybkości reakcji z ozonem dla wybranych mikrozanieczyszczeń antropogenicznych.

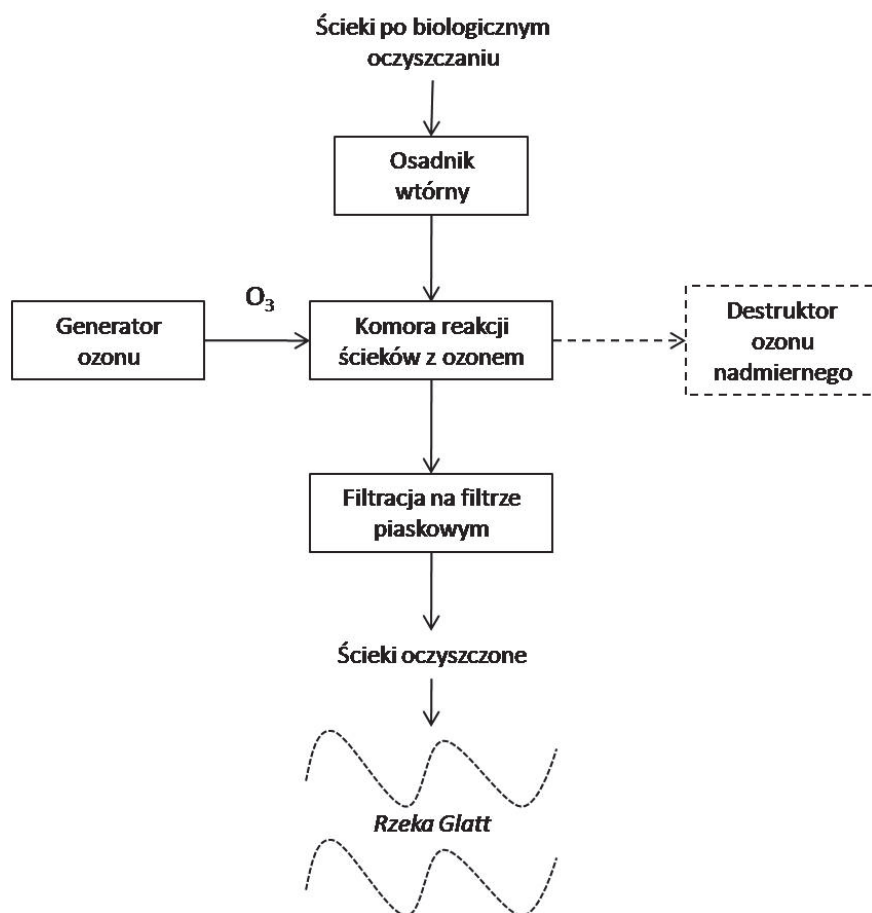
Tabela 10. Wartości stałych szybkości reakcji z ozonem (k_{O_3}) oraz z rodnikami hydroksylowymi (k_{OH}) dla wybranych ksenobiotyków w środowisku wodnym

Table 10. Reaction rate coefficients for ozonation (k_{O_3}) and with hydroxyl radicals (k_{OH}) for selected xenobiotics in aqueous solution

Substancja	$k_{O_3}, M^{-1}s^{-1}$	$k_{OH}, M^{-1}s^{-1}$
Sulfametoksazol	$(4,7 \times 10^4)^1; (2,5 \times 10^6)^6$	$(5,5 \times 10^9)^6$
Diklofenak	$(1,8 \times 10^4)^1; (6,8 \times 10^5)^2; (\approx 10^6)^3$	$(7,5 \times 10^9)^6$
Mekoprop	$(\approx 1.0)^5$	b.d.
Benzotriazol	$(36.0)^4$	$(6,2 \times 10^9 - 1,7 \times 10^{10})^4$
Karbamazepina	$(\approx 3 \times 10^5)^6$	$(8,8 \times 10^9)^6$
¹ von Sonntag & von Gunten 2012; ² Sein i in. 2008; ³ Huber i in. 2003; ⁴ Vel Leitner i Roshani 2010; ⁵ Fatta-Kassinos i in. 2016; ⁶ von Gunten 2003.		

Jako substancje, które są podatne na rozkład przez ozon cząsteczkowy wymienia się diklofenak i karbamazepinę. Są to substancje, które jednocześnie są tylko w niewielkim stopniu podatne na rozkład biologiczny, szczególnie w systemach bazujących na osadzie czynnym. W tabeli 9 zestawiono przykładowe efektywności procesu ozonolizy do eliminacji wybranych zanieczyszczeń antropogenicznych ze ścieków miejskich. Można zauważyć, że pomimo faktu, iż mekoprop i benzotriazol są substancjami reaktywnymi z ozonem, ich usunięcie może być zależne od dawki ozonu i przy dawce ozonu równej 1,16 g O₃/g rozpuszczonego węgla organicznego osiąga ono poziom 90-98% (Hollender & Escher 2009).

Proces ozonowania w technologii wody stosowany jest w skali przemysłowej w celu jej dezynfekcji (von Sonntag & von Gunten 2012). Coraz częściej dyskutuje się natomiast o stosowaniu tego procesu w skali przemysłowej, nie do dezynfekcji, a w kontekście usuwania ksenobiotyków ze ścieków, które zostały już poddane oczyszczaniu za pomocą metod konwencjonalnych, bazujących na procesie osadu czynnego (von Sonntag & von Gunten 2012, McArdell 2015). Przykładem zastosowania ozonu do usuwania mikrozanieczyszczeń jako końcowego etapu oczyszczania (tj. po osadniku wtórnym), jest oczyszczalnia ścieków miejskich Neugut (Szwajcaria) (McArdell 2015) (rys. 13).



Rys. 13. Schemat stacji ozonowania ścieków miejskich Neugut (Szwajcaria) (opracowano na podstawie McArdell 2015)

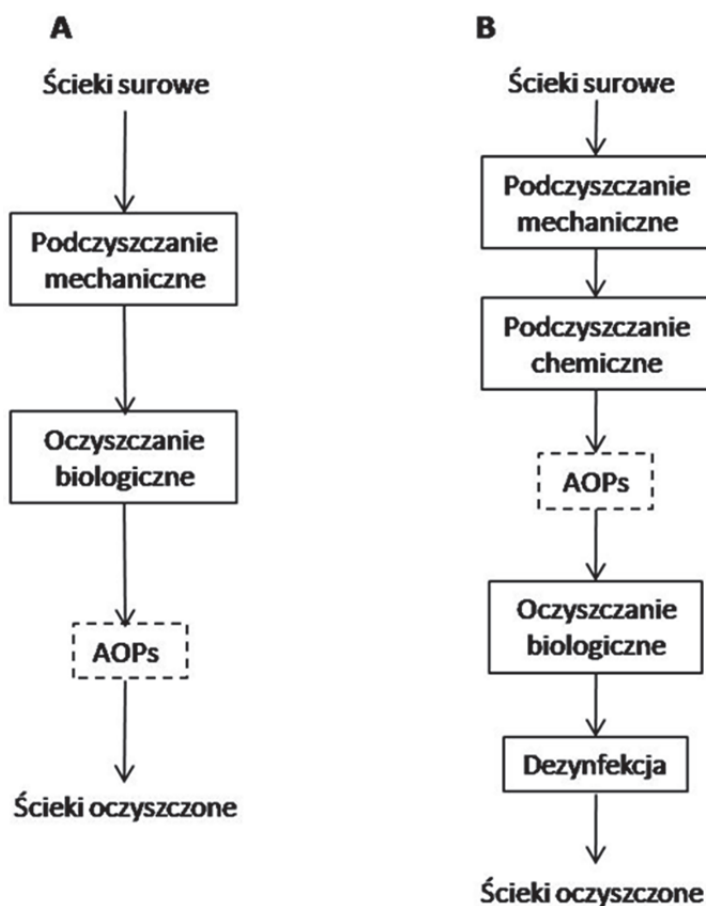
Fig. 13. Scheme of the ozonation unit at WWTP Neugut (Switzerland) (adapted from McArdell 2015)

Ozon w oczyszczalni Neugut stosowany jest głównie w celu eliminacji mikrozanieczyszczeń antropogenicznych ze ścieków. Już w pierwszych miesiącach działania tej instalacji zaobserwowano ponad 80% usunięcie mikrozanieczyszczeń wskaźnikowych (m.in. karbamazepiny, diklofenaku, mekopropu i benzotriazolu) przy dawce ozonu równej 3,5 mg O₃/l ścieków (co odpowiada dawce ozonu równej 0,7 g O₃ przypadającego na 1,0 g rozpuszczonego węgla organicznego). Należy podkreślić, że (jak wspomniano wyżej) karbamazepina i diklofenak są substancjami podat-

nymi na rozkład bezpośredni pod wpływem ozonu, natomiast benzotriazol i mekoprop są substancjami stosunkowo słabo reagującymi z ozonem. Oznacza to, że tak efektywne usunięcie, w przypadku karbamazepiny i diklofenaku, osiągnięto na drodze utleniania przez ozon, natomiast usunięcie benzotriazolu i mekopropu spowodowane było najprawdopodobniej reakcją pomiędzy nimi a rodnikami hydroksylowymi, na które częściowo (w warunkach środowiskowych) rozkłada się ozon.

Zaawansowane procesy utleniania. Pod pojęciem *zaawansowane procesy utleniania (AOPs)* rozumie się te procesy, których mechanizm bazuje na utlenianiu danego zanieczyszczenia za pomocą rodników hydroksylowych, generowanych poprzez reakcje chemiczne lub fotochemiczne reagentów dodawanych do układu badawczego. Do grupy AOPs można zaliczyć następujące procesy: O_3 (przy neutralnym i alkalicznym odczynie), O_3/H_2O_2 , UV/O_3 , UV/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$, Fe^{2+}/H_2O_2 (odczyn kwaśny; tzw. proces Fentona), proces foto-Fentona, fotokataliza i inne. Skuteczność utleniania substancji za pomocą rodników hydroksylowych ułatwia fakt, że wspomniane rodniki są bardzo nieselektywnym utleniaczem, co znaczy, że reagują z większością związków organicznych i nieorganicznych, przy czym wartości stałych szybkości reakcji substancji z rodnikami hydroksylowymi mieszczą się najczęściej w zakresie 10^8 - $10^{10} M^{-1}s^{-1}$ (Esplugas i in. 2002). Badania z wykorzystaniem technik AOPs, w celu usuwania mikrozanieczyszczeń antropogenicznych ze środowiska wodnego, bardzo często prowadzone są w skali laboratoryjnej (Esplugas i in. 2002, de la Cruz 2012, Fatta-Kassinos i in. 2016), ale coraz częściej pojawiają się przykłady stosowania technologii bazujących na AOPs w skali technicznej, szczególnie podczas oczyszczania ścieków przemysłowych (np. z przemysłu tekstylnego czy winiarskiego) (Ternes & Joss 2006, Lucas i in. 2010, Rizzo 2011). Umieszczenie procesów bazujących na AOPs w ciągu technologicznym może być różne, w zależności od celu, w jakim technologia ta została użyta (rys. 14) (Rizzo 2011). Można zatem stwierdzić, że użycie AOPs jako procesu końcowego ma na celu dezynfekcję ścieków oraz utlenienie pozostałych w nich związków refrakcyjnych, natomiast zastosowanie AOPs przed procesem biologicznym ma na celu wstępne naruszenie struktury trudno rozkładalnych (mikro)zanieczyszczeń, aby mogły zostać one dalej przekształcane w kolejnych stopniach oczyszczania ścieków, najczęściej na drodze biologicznej. Zakłada się, że pierwsze rozwiązanie ma szczególne znaczenie

przy oczyszczaniu ścieków miejskich, a drugie, w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, przy czym nie wyklucza się stosowania innych kombinacji AOPs z procesami biologicznymi, w zależności od oczekiwanych parametrów końcowych procesu oczyszczania, jak i samych ścieków surowych (Rizzo 2011).



Rys. 14. Umiejscowienie procesów AOPs w różnych ciągach technologicznych podczas oczyszczania ścieków: A) ścieki bytowo-gospodarcze, B) ścieki przemysłowe; (opracowano na podstawie Rizzo 2011)

Fig. 14. Advanced oxidation processes in the wastewater treatment process layout: A) for municipal wastewater treatment, B) for industrial wastewater; (adapted from Rizzo 2011)

Na podstawie dostępnych danych literaturowych, można stwierdzić, że większość obecnych w środowisku wodnym mikrozanieczyszczeń organicznych jest podatna na rozkład za pomocą AOPs. W tabeli 10 zestawiono wartości stałych szybkości wybranych mikrozanieczyszczeń (sulfametoksazol, diklofenak, mekoprop, benzotriazol i karbamazepina) z rodnikami hydroksylowymi – wartości tych stałych osiągają poziom 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Oznacza to, że związki te będą efektywnie rozkładane w procesach bazujących na AOPs (Fatta-Kassinos i in. 2016, Huber i in. 2003, Sein i in. 2008, Vel Leitner i Roshani 2010, von Gunten 2003, von Sonntag & von Gunten 2012). Powyższą tezę potwierdzają także wyniki badań – przykładowo, w procesie UV/H₂O₂ (inicjowanym polichromatycznym promieniowaniem UV), już po kilku minutach jego trwania, obserwowano prawie całkowity rozkład sulfametoksazolu, diklofenaku, mekopropu i benzotriazolu (99,6-100%) (tabela 9). Ferro i in. (2016) zauważyli, że geny antybiotykooporności nie są usuwane w procesie UV/H₂O₂. A jest to tym bardziej istotne, że coraz większa liczba bakterii wykazuje taką antybiotykooporność zarówno wśród szczepów występujących w oczyszczalni ścieków, jak również w glebie (Stańczyk-Mazanek i in. 2015).

Podobnie wysokie stopnie rozkładu (tj. około 99%) obserwowano dla sulfametoksazolu, diklofenaku i karbamazepiny w procesie O₃/H₂O₂, bez względu na zastosowaną dawkę ozonu w odniesieniu do dawki nadtlenu wodoru. Trochę inne efekty tego procesu obserwowano dla mekopropu – w przypadku tej substancji stopień usunięcia zmieniał się w przedziale 40-100%, a zależny był od stosunku stężenia ozonu rozpuszczonego w wodzie do zastosowanej dawki nadtlenu wodoru. Powyższy przykład pokazuje, że w przypadku procesów AOPs ważne jest zapewnienie optymalnych parametrów procesu, ponieważ w określonych przypadkach przekłada się to na ich efektywność (Beltran 2004).

Procesy AOPs w skuteczny sposób rozkładają określone zanieczyszczenia antropogeniczne. Jako główną wadę tych procesów wymienia się koszty eksploatacyjne, związane z zakupem reagentów i konserwacją instalacji. Jednak ze względu na rozwój technik związanych z np. generowaniem ozonu, koszty procesów AOPs bazujących na tej technice zdecydowanie obniżyły się w ostatnich latach. Przykładowo Esplugas i in. (2002) dokonali porównania kosztów wybranych procesów AOPs.

Jako ich miarę autorzy przyjęli koszty związane z usunięciem kilograma fenolu jako substancji wskaźnikowej (tabela 11).

Tabela 11. Koszty usunięcia fenolu (jako substancji modelowej) w wybranych procesach chemicznego utleniania i AOPs (opracowano na podstawie Esplugas i in. 2002).

Table 11. Costs of removing phenol (as a model substance) in selected chemical oxidation processes and in AOPs (based on Esplugas i in. 2002)

Proces	Czas połowicznej przemiany, h	Koszt usunięcia 1 kg substancji (USD)
UV	1,310	172,2
O ₃	0,157	0,81
O ₃ /H ₂ O ₂	0,325	2,71
O ₃ /UV	0,221	9,28
O ₃ /UV/H ₂ O ₂	0,166	7,12
UV/H ₂ O ₂	0,111	13,1
Proces Fentona	0,031	3,91

Na podstawie danych prezentowanych w tabeli 11, można zauważyć, że najtańszą metodą usuwania fenolu ze ścieków jest ozonowanie. Jednak ze względu na selektywność działania tego utleniacza, bardziej skutecznym procesem, a stosunkowo niedrogim jest proces O₃/H₂O₂. Należy zauważyć, że we wszystkich procesach bazujących na UV (a w szczególności fotolizy bezpośredniej), koszty tych procesów w przeliczeniu na usunięty kilogram fenolu są dosyć wysokie (głównym kosztem jest koszt energii elektrycznej). Należy jednak zauważyć, że autorzy tej publikacji do kalkulacji przyjęli zastosowanie monochromatycznej lampy rtęciowej, która ma stosunkowo małą efektywność jeżeli chodzi o rozkład substancji refrakcyjnych. Jak zauważają sami autorzy, koszt procesów opartych na promieniowaniu UV będzie zdecydowanie mały, gdy bazować on będzie na promieniowaniu polichromatycznym lub wykorzystaniu światła słonecznego (Esplugas i in. 2002).

Wśród wyżej omówionych procesów fizyczno-chemicznych najbardziej efektywnymi są ozonowanie oraz zaawansowane procesy utleniania. Przyszłością w kategorii usuwania mikrozanieczyszczeń antropogenicznych ze ścieków jest łączenie ozonowania lub/i zaawansowanych procesów utleniania z procesami biologicznego oczyszczania ścieków

i w takich kombinacjach stosowanie ich w skali przemysłowej w gospodarce wodno-ściekowej. Takie połączenia gwarantują wysoki stopień mineralizacji danego mikrozanieczyszczenia, a jednocześnie wpływają na zbilansowanie kosztów związanych z eksploatacją tego typu systemów.

5. Sytuacja w kraju i na świecie

5.1. Prace badawcze

Wszechobecność mikrozanieczyszczeń zachęciła do prób rozwiązania tego problemu w skali szerszej – międzynarodowej. Dotyczy to szczególnie krajów, w których do ochrony środowiska przywiązuje się szczególną uwagę, głównie w państwach dawnej Unii Europejskiej oraz USA. W pierwszych międzynarodowych projektach badawczych skupiono się na wiarygodnym ustaleniu stanu zanieczyszczenia środowiska (głównie wodnego), mikrozanieczyszczeniami oraz efektami ich usunięcia w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków i stacjach uzdatniania wody. Taki główny cel przyświecał jednemu z pierwszych projektów Unii Europejskiej o akronimie POSEIDON i tytule „Assesment of technologies for the removal of pharmaceutical and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect water reuse”. W projekcie realizowanym w latach 2001-2004 uczestniczyło 8 jednostek naukowych z 7 państw od Hiszpanii po Finlandię, w tym także z Polski (Katedra Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Śląskiej), jako jedyne go kraju spoza ówczesnej Unii Europejskiej. Wyniki tego projektu dostarczyły także pierwszych wiarygodnych informacji o stężeniach w ściekach 8 wytypowanych farmaceutyków oraz 2 substancji klasyfikowanych jako produkty pielęgnacyjne. Zgodnie z oczekiwaniami ujawniło się wówczas zróżnicowanie konsumpcji określonych farmaceutyków w zależności od kraju, co zauważalne było również w przypadku występowania i stężenia badanych substancji w ściekach. Przykładowo, spośród wszystkich analizowanych państw, w polskich ściekach wystąpiło najwyższe stężenie sulfametoksazolu (średnio 1550 ng/L). Istotnym celem wymienionego projektu było także oszacowanie wpływu wybranych parametrów technologicznych na losy mikrozanieczyszczeń w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków. Równoległe do wymienionego projektu realizowany był drugi projekt europejski o zbliżonych celach. Projekt REPHARMWATER „Ecotoxicological mass assessment and removal tech-

nologies for pharmaceuticals in wastewater” wykonywany był przez konsorcjum 6 jednostek z 4 krajów (Włochy, Francja, Szwecja, Grecja). Wyniki wymienionych projektów europejskich zachęciły również jednostki naukowe krajów uczestniczących w tych projektach do kontynuowania wątków, które rokowały nadzieję na dalszy postęp. Przykładowo współpraca kilku austriackich jednostek w ramach projektu ADEQUAD potwierdziła jednoznacznie znaczenie wieku osadu czynnego dla skuteczności eliminacji farmaceutyków np. usuwanie rotryksomycyny zachodziło zaledwie w kilku % w procesie osadu czynnego przy jego wieku wynoszącym 2 doby, a wzrastało do blisko 70% przy wieku osadu wynoszącym 17 dób (ADEQUAD 2007).

Ze względu na wzrost liczby badań nad wymienionym problemem w skali europejskiej stworzono projekt KNAPPE „Knowledge and need assessment on pharmaceutical products in environmental waters”, który realizowano w latach 2007-2008, a który miał za zadanie przegląd i opracowanie wniosków ogólnych z przeprowadzonych do tego czasu projektów. Również w tym projekcie uczestniczyła Katedra Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Śląskiej.

W następnych latach równolegle prowadzonych było kilka projektów. Projekt PILLS „Pharmaceutical input and elimination from local sources” z udziałem 6 instytutów naukowych (DE, NL, LUX, CH, GB, FR) miał między innymi na celu osiągnięcie informacji o występowaniu bakterii antybiotykoopornych w ściekach, a także poszerzenie wiedzy w jakim stopniu usunięciu farmaceutyków sprzyjają lokalne oczyszczalnie np. przy szpitalach. Kontynuacją tego projektu był projekt „no-PILLS in waters” (2012-15), który za cel stawiał sobie zmianę przyzwyczajzeń oraz stosowanie bodźców do produkcji i rozwoju farmaceutyków przyjaznych środowisku. Kolejnym dużym projektem międzynarodowym był BIOTREAT „Biotreatment of drinking water resources polluted by pesticides, pharmaceuticals and other micropollutants” realizowany w latach 2011-2014 przez grupę z 6 jednostek naukowych oraz 4 przedsiębiorstw z 6 państw. Zasadniczym celem projektu był rozwój biologicznych metod usuwania pestycydów, farmaceutyków i innych mikrozanieczyszczeń w procesach uzdatniania wody.

Oprócz dużych międzynarodowych projektów, prowadzono badania w mniej licznych konsorcjach obejmujących badaczy z jednego lub dwu sąsiadujących państw. Przykładem może być niemiecko-szwajcarski

projekt ATHENE „Designing new technical wastewater treatment solutions targeted for organic micropollutant biodegradation, by understanding enzymatic pathways and assessing detoxification” zmierzający między innymi do ustalenia szlaków biochemicznych degradacji organicznych mikrozanieczyszczeń, a także ustaleniu jakie enzymy uczestniczą w tych procesach. Zbliżone cele mają także polskie projekty „Mechanizm usuwania farmaceutyków w oczyszczalniach hydrofitowych” oraz „Wpływ procesów biologicznych i fotochemicznych na przemiany związków benzotiazolowych i benzotriazolowych w środowisku wodnym” realizowane aktualnie w Katedrze Biotechnologii Środowiskowej Politechniki Śląskiej.

Znamienne, że wiele projektów dotyczyło wykorzystania biotechnologii, być może z tego powodu iż w tych technologiach istnieje wiele niewyjaśnionych zagadnień, których rozwiązanie może znacznie przyspieszyć rozpowszechnienie procesów biologicznych, jako ekonomicznie atrakcyjnych sposobów likwidacji mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym oraz osadach ściekowych. Świadomość trudności jakie tutaj występują ujawnia się w realizacji projektu MICRODEGRADE, którego już sam tytuł „Identifying and overcoming bottlenecks of micropollutant degradation at low concentrations” oddaje zamiar i chęć realizatorów do zmierzenia się z najistotniejszymi aktualnie ograniczeniami biodegradacji mikrozanieczyszczeń. Należy sobie życzyć, aby te zamiary udało się zrealizować w okresie trwania badań (2014-2019). Praktyka dowodzi jednak, że zazwyczaj rozwiązanie określonego problemu poszerza liczbę dodatkowych pytań (obszaru niewiedzy), więc dostarcza tematyki do dalszych eksperymentów. Należy jednak podkreślić, że niezależnie od niedoskonałości dostępnych technologii w niektórych krajach wykorzystuje się już w skali technicznej procesy zmierzające do eliminacji mikrozanieczyszczeń. Przewodzą pod tym względem Niemcy i Szwajcaria, co przedstawione jest w następnym punkcie.

5.2. Rozwiązania w skali technicznej

Decyzje o tym jakie technologie będą skuteczne w skali technicznej poprzedzono obszernym rozeznaniem skuteczności dostępnych rozwiązań w ramach projektu DEMEAU „Demonstration of promising technologies to address emerging pollutants in water and wastewater” obejmujących 17 partnerów z 5 państw (NL, DE, CH, FR, ES). Głównie

nym zadaniem projektu prowadzonego w latach 2012-2015 była ocena instalacji technicznych zdolnych do usuwania mikrozanieczyszczeń oraz porównanie ich z technologią referencyjną (benchmarking). Wcześniej, bo w latach 2006-2012, w Szwajcarii zrealizowano projekt „Strategy Micropoll”, w ramach którego dwie oczyszczalnie w skali technicznej rozbudowano o stopień do usuwania mikrozanieczyszczeń (Wunderlin i in. 2015). A efektywność stosowania ozonowania w skali technicznej w oczyszczalni ścieków miejskich Neugut opisana była wcześniej. Wnioski z tych badań były następujące:

- zarówno stosowanie węgla aktywnego, jak również wprowadzanie ozonu powoduje znaczne usunięcie wielu organicznych mikrozanieczyszczeń (średnie usunięcie 80%),
- wbrew oczekiwaniom podczas ozonowania nie stwierdzono powstawania trwałych toksycznych półproduktów, tym niemniej zaleca się stosowanie dodatkowego biologicznego stopnia oczyszczania (na przykład biofiltr) jako bariery dla potencjalnych niepożądanych produktów pośrednich,
- jakość oczyszczonych ścieków była tak wysoka, iż powodowała polepszenie jakości wód powierzchniowych do których były one odprowadzane.

Podkreślić jednak należy, że badano jedynie doczyszczanie ścieków bytowo-gospodarczych, natomiast dla ścieków przemysłowych takich eksperymentów nie prowadzono.

Również Niemcy w technicznych instalacjach służących do usuwania mikrozanieczyszczeń skupiają się na wykorzystaniu ozonowania, a szczególnie zastosowaniu węgla aktywnego. W oczyszczalni Böblingen-Sindelfingen od końca 2011 roku działa dodatkowy stopień adsorpcji z wykorzystaniem pylistego węgla aktywnego (Schwentner 2015). Po ponad trzyletniej eksploatacji oczyszczalni uzyskano przeciętnie 80% usunięcia 18 wytypowanych mikrozanieczyszczeń (głównie farmaceutyki) przy dawce 10 mg/L węgla aktywnego. Stosowanie węgla aktywnego spowodowało także zmniejszenie ChZT w odpływie z oczyszczalni o średnio 11 mg/L, obserwowano także niskie stężenie fosforu ogólnego, jednak wzrosła o 10% masa osadu ściekowego.

Inne rozwiązanie planuje się stosować w Oczyszczalni Aachen-Soers (Rolf & Stepkes 2015). Zdecydowano się tam na zastosowanie

ozonowania, a nie węgla aktywnego z kilku powodów. Po pierwsze, ponieważ po ozonowaniu konieczny jest dodatkowy stopień biologiczny, aby usunąć mogące powstać produkty transformacji mikrozanieczyszczeń, a w oczyszczalni istnieje już taki stopień – post-denitryfikacja oraz filtracja. Dodatkowo brak dostępnej powierzchni nie pozwala na rozbudowę osadników wymaganych przy wprowadzeniu dozowania węgla aktywnego. Także zastrzone wymagania jakości oczyszczanych ścieków w Aachen preferują ozonowanie, gdyż działa ono bakterioójczo.

Inne, obiecujące procesy mogące mieć zastosowanie do likwidacji mikrozanieczyszczeń są na etapie badań pilotowych. Jeśli nawet część z tych procesów jest stosowana w skali technicznej, to nie jest ich zadaniem usuwanie mikrozanieczyszczeń (procesy membranowe, zaawansowane procesy utleniania, reakcja Fentona, oczyszczalnie hydrofitowe). Wielce skuteczne okazało się stosowanie procesów hybrydowych łączących np. kilka metod chemicznego utleniania. Różnorodna kombinacja $O_3/H_2O_2/UV$ daje obiecujące rezultaty, ale istnieje jeszcze ciągle duża niepewność co do gwarantowanej skuteczności i opłacalności stosowania ich w skali technicznej.

6. Podsumowanie

Dokonany przegląd prac realizowanych w rozwiniętych krajach potwierdził, że usuwanie mikrozanieczyszczeń stanowi aktualnie wiodący problem gospodarki wodno-ściekowej, a szerzej inżynierii środowiska. Wiedza o występowaniu tych zanieczyszczeń w środowisku jest już dość bogata, rozpoznano też jakie są ich losy w obiektach gospodarki wodnej i gospodarce odpadami, także znaczny postęp nastąpił w zakresie znajomości efektywności technologii możliwych do zastosowania dla ich eliminacji ze środowiska. Ciągle jednak w niewielkim stopniu skutkujeto praktycznym zastosowaniem w skali technicznej rozwiązań pozwalających na skuteczne usuwanie mikrozanieczyszczeń. Pojawiają się także często nowe problemy np. zagadnienie rozpowszechniania się antybiotykkooporności wśród bakterii wykorzystywanych w inżynierii środowiska. Antybiotyki i inne mikrozanieczyszczenia podlegają bardzo zmiennym losom np. w czasie sorpcji lub rozkładu. Istnieją związki, które po oczyszczeniu nie są już wykrywalne w odpływie z oczyszczalni, ale są również takie, które występują tam w stężeniach zbliżonych do zawarto-

ści w dopływie do oczyszczalni. Dodatkowo brak tych związków w odpływie nie musi znaczyć, iż zostały one całkowicie zlikwidowane, ale mogą one na skutek dobrych właściwości sorpcyjnych występować w niezmiennej postaci w osadach ściekowych, zmieniając jedynie tym sposobem miejsce występowania, lub mogą być obecne w ściekach oczyszczonych jako metabolit substancji macierzystej, który również może stanowić problem środowiskowy. Wszystkie te zagadnienia stanowią podstawę do kreowania projektów badawczych, pozwalających przybliżyć moment w którym oczyszczalnie ścieków będą wyposażone w (czwarty) stopień oczyszczania, który zapewni likwidację zagrożeń wynikających z obecności w oczyszczonych ściekach substancji priorytetowych nawet w bardzo niskim stężeniu (co powodować może odległe w czasie skutki). Zasadnym jest też, aby zakłady wytwarzające produkty zawierające substancje priorytetowe aktywnie uczestniczyły w zmniejszaniu zagrożenia związanego ze stosowaniem tych produktów. Tak czyni się już w niektórych krajach. W marcu 2016 niemiecki Bundesrat zalecił, aby producenci leków partycypowali w kosztach usuwania resztek farmaceutyków ze środowiska wodnego (www.3). Wyrażono także oczekiwania, że producenci leków będą na ich opakowaniach i ulotkach o nich podawać informację o zawartości substancji czynnych w poszczególnych produktach, ich ekotoksyczności oraz stopniu ich usuwania w procesach oczyszczania ścieków i uzdatniania wody. Sprawa ta ma się także niebawem pojawić na forum UE.

Podziękowania

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki
w ramach grantu 2012/05/B/ST8/02739

Literatura

- ADEQUAD (2007). Auswirkungen der Erweiterung der HKA und des Kanalnetzes von Wien auf die betroffenen Gewässer Donau, Donaukanal und Liesing. Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU Wien. EU INTERREG III-A Projekt Nr.866/2005. November 2007.
- Altmann, J., Zietzschmann, F., Geiling, E.L., Ruhl, A.S., Sperlich, A., & Jekel, M. (2015). Impacts of coagulation on the adsorption of organic micropollutants onto powdered activated carbon in treated domestic wastewater. *Chemosphere*, 125, 198-204.

- Angeletti, G., & Bjorseth, A. (red.) (1991). *Organic Micropollutants in the Aquatic Environment*. Dordrecht, Holandia: Kluwer Academic Publishers.
- Arnold, K.E., Ross Brown A., Ankley, G.T., & Sumpter, J.P. (2014). Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*, 369 (1656).
- Asipita, S.A., Ismail, M., Majid, M.Z.A., Majid, Z.A., Abdullah, C., & Mirza, J. (2014). Green *Bambusa arundinacea* leaves extract as a sustainable corrosion inhibitor in steel reinforced concrete. *Journal of Cleaner Production*, 67, 139-146.
- Audsley, N., & Down, R.E. (2015). G protein coupled receptors as targets for next generation pesticides. *Insect biochemistry and molecular biology*, 67, 27-37.
- Ávila, C., Nivala, J., Olsson, L., Kassa, K., Headley, T., Mueller, R.A., Bayona, J.P., & García, J. (2014). Emerging organic contaminants in vertical subsurface flow constructed wetlands: influence of media size, loading frequency and use of active aeration. *Science of the Total Environment*, 494, 211-217.
- Ávila, C., Pedescoll, A., Matamoros, V., Bayona, J.M., & García, J. (2010). Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants: an injection experiment. *Chemosphere*, 81, 1137-42.
- Ávila, C., Reyes, C., Bayona, J.M., & García, J. (2013). Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands: influence of redox. *Water Research*, 47, 31-325.
- Baeza, C., & Knappe, D.R. (2011). Transformation kinetics of biochemically active compounds in low-pressure UV photolysis and UV/H₂O₂ advanced oxidation processes. *Water Research*, 45(15), 4531-4543.
- Banzhaf, S., Nödler, K., Licha, T., Krein, A., & Scheytt, T. (2012). Redox-sensitivity and mobility of selected pharmaceutical compounds in a low flow column experiment. *Science of the Total Environment*, 438, 113-121.
- Bartha, B., Huber, C., & Schröder, P. (2014). Uptake and metabolism of diclofenac in *Typha latifolia* – How plants cope with human pharmaceutical pollution. *Plant Science*, 227, 12-20.
- Beltran, F.J. (red.), 2004. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*. Boca Raton, USA: CRC Press.
- Bendz, D., Paxéus, N.A., Ginn, T.R., & Loge, F.J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 195-204.

- Benitez, F.J., Acero, J.L., Real, F.J., Roldan, G., & Rodriguez, E. (2013) Photolysis of model emerging contaminants in ultra-pure water: kinetics, by-products formation and degradation pathways. *Water Research*, 47(2), 870-880.
- Bernhard, M., Müller, J., & Knepper, T.P. (2006). Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: Comparison of an optimised lab-scale membrane reactor and activated sludge treatment. *Water Research*, 40, 3419-3428.
- Biziuk, M. (red) (2001). *Pestycydy występowanie oznaczanie i unieszkodliwienie*. Warszawa, Polska: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne.
- Blomqvist, A., Berg, C., Holm, L., Brandt, I., Ridderstråle, Y., & Brunström, B. (2006). Defective reproductive organ morphology and function in domestic rooster embryonically exposed to o,p'-DDT or Ethynylestradiol. *Biology of Reproduction*, 74, 481-486.
- 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.
- Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., & Kohn, T. (2016). Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Research*, 90, 90-99.
- Boog, J., Nivala, J., Aubron, T., Wallace, S., van Afferden, M., & Müller, R.A. (2014). Hydraulic characterization and optimization of total nitrogen removal in an aerated vertical subsurface flow treatment wetland. *Biore-source Technology*, 162, 166-174.
- Borowska, E., Felis, E., & Miksch, K. (2015). Degradation of Sulfamethoxazole Using UV and UV/H₂O₂ Processes. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 18(1), 69-77.
- Borowska, E., Felis, E., & Smaga, K. (2013). Metody detekcji benzotiazoli i benzotriazoli w różnych matrycach środowiskowych [W:] Węgrzyn A. (red.), *Podstawy biotechnologii środowiskowej - trendy, badania, implementacje*, Gliwice: Wyd. Politechnika Śląska, 67-85.
- Bouju, H., Nastold, P., Beck, B., Hollender, J., Corvini, P.F.X., & Wintgens, T. (2016). Elucidation of biotransformation of diclofenac and 4' hydroxydiclofenac during biological wastewater treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 443-452.
- Boxall, A.B., Rudd, M.A., Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., i in. (2012). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? *Environmental Health Perspectives*, 120(9), 1221.
- Boxall, A.B.A., Fogg, L., Blackwell, P.A., Kay, P., & Pemberton, E.J. (2002). *Review of veterinary medicines in the environment*. Bristol, Wielka Brytania: Environment Agency.

- Breitholtz, M., Näslund, M., Stråe, D., Borg, H., Grabic, R., & Fick, J. (2012). An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micro-pollutants. *Ecotoxicol Environ Saf*, 78, 63-71.
- Bringolf, R.B., Heltsley, R.M., Newton, T.J., Eads, Ch.B., Fraley, S.J., Shea, D., & Cope, W.G. (2010). Environmental occurrence and reproductive effects of the pharmaceutical fluoxetine in native freshwater mussels. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6, 1311-1318.
- Brix, H., & Arias, C.A. (2005). The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New Danish guidelines. *Ecological engineering*, 25(5), 491-500.
- Cahill, J.D., Furlong, E.T., Burkhardt, M.R., Kolpin D., & Anderson, L.G.J. (2004). Determination of pharmaceutical compounds in surface- and ground-water samples by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1041, 171-80.
- Carballa, M., Omil, F., & Lema, J.M. (2005). Removal of cosmetic ingredients and pharmaceuticals in sewage primary treatment. *Water Research*, 39, 4790-4796.
- Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompарт, M., García-Jares, C., Rodríguez, I., Gómez, M., & Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38(12), 2918-2926.
- Carballa, M., Omil, F., Ternes, T., & Lema, J.M. (2007). Fate of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) during anaerobic digestion of sewage sludge. *Water Research*, 41, 2139-2150.
- Careghini, A., Mastorgio, A.F., Saponaro, S., & Sezenna, E. (2015). Bisphenol A, nonylphenols, benzophenones, and benzotriazoles in soils, groundwater, surface water, sediments, and food: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 5711-5741.
- Carranza-Diaz, O., Schultze-Nobre, L., Moeder, M., Nivala, J., Kusch, P., & Koeser, H. (2014). Removal of selected organic micropollutants in planted and unplanted pilot-scale horizontal flow constructed wetlands under conditions of high organic load. *Ecological Engineering*, 71, 234-245.
- Carter, L.J., Harris, E., Williams, M., Ryan, J.J., Kookana, R.S., & Boxall, A.B.A. (2014). Fate and Uptake Pharmaceuticals in Soil-Plant System. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62, 816-825.
- Castiglioni, S., Bagnati, R., Calamari, D., Fanelli, R., & Zuccato, E. (2005) A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and high-pressure liquid chromatography tandem mass spectrometry to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban wastewaters. *Journal of Chromatography A*, 1092, 206-15.

- Chauzat, M.P., Faucon, J.P., Martel, A.C., Lachaize, J., Cougoule, N., & Aubert, M. (2006). A survey of pesticide residues in pollen loads collected by honey bees in France. *Journal of Economic Entomology*, 99, 253-62.
- Chen, M.-Y., Ike, M., & Fujita, M., (2002). Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of Bisphenil-A and other bisphenols. *Environmental Toxicology*, 17, 80-88.
- 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. *Science of the Total Environment*, 405(1), 120-128.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39, 4797-4807.
- Colosio C, Rubino F., Alegakis A., Ariano E., Brambilla G., Mandic-Rajcevic S., Metruccio F., Minola C., Moretto A., Somaruga C., Tsatsakis A., Turci R., & Vellere, F. (2011). Integration of biological monitoring, environmental monitoring and computational modeling into the interpretation of pesticide exposure data: Introduction to a proposed approach. *Toxicology Letters*, 213, 45-46.
- Conkle, J.L., White, J.R., & Metcalfe, C.D. (2008). Reduction of pharmaceutically active compounds by a lagoon wetland wastewater treatment system in Southeast Louisiana. *Chemosphere*, 73, 1741-1748.
- Daughton, C.G., & Ternes, T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environmental Health Perspectives*, 107, 907-938.
- Daughton, Ch.G., & Ruhoy, I.S. (2013). Lower-dose prescribing: Minimizing "side effects" of pharmaceuticals on society and the environment. *Science of the Total Environment*, 443, 324-337.
- de la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., de Alencastro, L.F., & Pulgarín, C. (2012). Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 46, 1947-1957.
- Decyzja NR 2455/2001/WE parlamentu europejskiego i rady z dnia 20 listopada 2001 r. ustanawiająca wykaz priorytetowych substancji w dziedzinie polityki wodnej oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE.
- Dordio, A., Carvalho, A.J.P., Teixeira, D.M., Dias, C.B., & Pinto, A.P. (2010). Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using *Typha* spp. and LECA. *Bioresource Technology*, 101, 886-92.

- Dordio, A., Ferro, R., Teixeira, D., Palace, A.J., Pinto, A.P., & Dias, C.M. (2011). Study on the use of *Typha* spp. for the phytotreatment of water contaminated with ibuprofen. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 91(7-8), 654-667.
- Dudziak, M., & Bodzek, M. (2009). Badania zawartości ksenoestrogenów w wodzie metodą ekstrakcji sorpcyjnej. *Ochrona Środowiska*, 31, 9-14.
- Dutta, S. (2015). Biopesticides: an ecofriendly approach for pest control. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceuticals Science*, 4, 250-265.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
- Eggen, R.I., Hollender, J., Joss, A., Schärer, M., & Stamm, C. (2014). Reducing the discharge of micropollutants in the aquatic environment: the benefits of upgrading wastewater treatment plants. *Environmental Science & Technology*, 48(14), 7683-7689.
- Enault, J., Robert, S., Schlosser, O., De Thé, C., & Loret, J.-F. (2015). Drinking water, diet, indoor air: Comparison of the contribution to environmental micropollutants exposure. *Internal Journal of Hygiene and Environmental Health*, 218, 723-730.
- Espuglas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., & Rodríguez, M. (2002): Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*, 36, 1034-1042.
- Esteban, S., Gorga, M., Petrovic, M., González-Alonso, S., Barceló, D., & Valcárcel, Y. (2014). Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Science of the Total Environment*, 466-467, 939-951.
- Fatta-Kassinos, D., Dionysios, D.D., & Kümmerer, K. (red.) (2016). *Advanced Treatment Technologies for Urban Wastewater Reuse*. Szwajcaria: Springer.
- Felis, E., Borok, S., & Miksch, K. (2011). Ocena zdolności wybranych biometryków hormonalnych do sorpcji na kłaczkach osadu czynnego. *Ochrona Środowiska*, 33, 49-52.
- Felis, E., Wiszniowski, J., & Miksch, K. (2009). Advanced oxidation of diclofenac in various aquatic environments. *Archives of Environmental Protection*, 35, 15-25.
- Ferrari, B., Paxeus, N., Giudice, R.L., Pollio, A., & Garric, J. (2003) Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters, study of carbamazepine, clofbric acid, and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55, 359-370.

- Ferro, G., Guarino, F., Castiglione, S., & Rizzo, L. (2016). Antibiotic resistance spread potential in urban wastewater effluents disinfected by UV/H₂O₂ process. *Science of the Total Environment*, 560-561, 29-35.
- Fonder, N., & Headley, T. (2013). The taxonomy of treatment wetlands: A proposed classification and nomenclature system. *Ecological Engineering*, 51, 203-211.
- Frazier, M.T., Mullin, C., & Frazier, J.(2008). What have pesticides got to do with it? *American Bee Journal*, 148, 521-523.
- Fuchs, G., Boll, M., & Heider, J. (2011). Microbial degradation of aromatic compounds – from one strategy to four. *Nature Reviews Microbiology*, 9, 803-816.
- Gervais, J.A., Luukinen, B., Buhl, K., & Stone, D. (2010). *Imidacloprid Technical Fact Sheet*. National Pesticide Information Center, Oregon State University Extension Services.
- Glare, T., Caradus, J., Gelernter, W., Jackson, T., Keyhani, N., Köhl, J., Marro-ne, P., Morin, L., & Stewart, A. (2012). Have biopesticides come of age? *Trends in Biotechnology*, 30, 250-258.
- Grabińska-Sota, E., Wiśniowska, E., & Kalka, J. (2003). Toxicity of selected synthetic auxines – 2,4-D and MCPA derivatives to broad-leaved and cereal plants. *Crop Protection*, 22, 355-360.
- Greń, I., Guzik, U., Wojcieszynska, D., & Łabużek, S. (2008). Molekularne podstawy rozkładu ksenobiotycznych związków aromatycznych. *Biotechnologia*, 2(81), 58-67.
- Haap, T., Triebkorn, R., & Köhler, H-R. (2008). Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: Immobilisation and hsp70-induction. *Chemosphere*, 73, 353-359.
- Halling-Sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Lutzof, H.H.C., & Jorgensen, S.E. (1998). Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment – A Review. *Chemosphere*, 36, 35-393.
- Haroune, N., Combourieu, B., Besse, P., Sancelme, M., Reemtsma, T., Kloepfer, A., Diab, A., Knapp, J.S., Baumberg, S., & Delort, A.M. (2002). Benzothiazole degradation by *Rhodococcus pyridinovorans* strain PA: evidence of a catechol 1,2-dioxygenase activity. *Applied and Environmental Microbiology*, 68(12), 6114-6120.
- Heberer, T. (2002a). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5-17.
- Heberer, T. (2002b). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology*, 266, 175-189.

- Hijosa-Valsero, M., Fink, G., Schlüsener, M.P., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Ternes, T., & Bécares, E. (2011a). Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. *Chemosphere*, 83, 713-719.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J.M. (2010a). Assessment of full-scale natural systems for the removal of PPCPs from wastewater in small communities. *Water Research*, 44, 1429-1439
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Pedescoll, A., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., García, J., & Bayona, J.M. (2011b). Evaluation of primary treatment and loading regimes in the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters by subsurface-flow constructed wetlands. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 91, 632-653.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Sidrach-Cardona, R., Martín-Villacorta, J., Bécares, E., & Bayona, J.M., (2010b). Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters. *Water Research*, 44, 3669-3678.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Sidrach-Cardona, R., Pedescoll, A., Martín-Villacorta, J., García, J., Bayona, J.M., & Bécares, E. (2011c). Influence of design, physico-chemical and environmental parameters on pharmaceuticals and fragrances removal by constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 63, 2527-34.
- Hillis, D., Antunes, P., Sibley, P., Klironomos, J., & Solomon, K. (2008). Structural responses of *Daucus carota* root-organ cultures and the arbuscular mycorrhizal fungus, *Glomus intraradices*, to 12 pharmaceuticals. *Chemosphere*, 73, 344-352.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., & Kratz, L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 225, 109-118.
- Ho, Y.B., Zakaria, M.P., Latif, P.A., & Saari, N. (2012). Simultaneous determination of veterinary antibiotics and hormone in broiler manure, soil and manure compost by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1262, 160-168.
- Hollender, J., Escher, B., (2009). Eliminating micropollutants: efficiency assessment. *Eawag News*, 67e, 28-30.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y., & Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science & Technology*, 37(5), 1016-1024.

- Hughes, S.R., Kay, P., & Brown, L.E. (2013). Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River System. *Environmental Science & Technology*, 47, 661-677.
- Huntscha, S., Hofstetter, T.B., Schymanski, E.L., Spahr, S., & Hollender, J. (2014). Biotransformation of benzotriazoles: insights from transformation product identification and compound-specific isotope analysis. *Environmental Science & Technology*, 48(8), 4435-4443.
- Ike, M., Chen, M.-Y., Jin, Ch.-S., & Fujita, M., (2002). Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of biodegradation products of Bisphenol-A. *Environmental Toxicology*, 17(5), 457-461.
- Isidori, M., Lavorna, M., Nardelli, A., Pascarella, L., Parrella A. (2005). Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Science of the Total Environment*, 346, 87-98.
- Jelić, A., Rodriguez-Mozaz, S., Barceló, D., & Gutierrez, O. (2015). Impact of in-sewer transformation on 43 pharmaceuticals in a pressurized sewer under anaerobic conditions. *Water Research*, 68, 98-108.
- Kalka, J., Felis, E., Kowalska, K., Nowrotek, M., & Surmacz-Górska, J. (2015a). Biological treatment and ecotoxicity of wastewater containing corrosion inhibitors. SETAC Europe 25th Annual Meeting Barcelona, Hiszpania, 3-7.05.2015
- Kalka, J., Marciocha, D., Turek-Szytow, J., & Surmacz-Górska, J. (2011) Investigations on biodegradability and toxicity of selected veterinary antiparasitic drugs. 15th International Symposium on Toxicity Assessment ISTA 15, Hong Kong. 3-8.06.2011.
- Kalka, J., Marciocha, D., Turek-Szytow, J., & Surmacz-Górska, J. (2013) Ocena zagrożenia środowiska glebowego ze strony wybranych farmaceutyków weterynaryjnych. Sprawozdanie merytoryczne z projektu badawczego N523 561238, Gliwice.
- Kalka, J., Miksch, K., Grabińska-Sota, E., & Zbróg, A. (2002) The effects of pyrethroid insecticides on earthworms *Eisenia fetida*. *Fresenius Environmental Bulletin*, 11(2), 114-117.
- Kalka, J., Zackiewicz, J., Felis, E., Nowrotek, M., & Miksch, K. (2015b). Zmiana toksyczności farmaceutyków podczas oczyszczania w systemach hydrofitowych. V Krajowa Konferencja Bioindykacyjna, Lublin 27-29.05.2015
- Kim, B., Gautier, M., Prost-Boucle, S., Molle, P., Michel, P., & Gourdon, R. (2014). Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment. *Ecological Engineering*, 71, 41-47.

- Kim, K-R., Owens, G., Kwon, S-I., So, K-H., Lee, D-B., & Ok, Y.S. (2011). Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment. *Water, Air, and Soil Pollution*, 214, 163-174.
- Köck-Schulmeyer, M., Villagrasa, M., López de Alda, M., Céspedes-Sánchez, R., Ventura, F., & Barceló, D. (2013). Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. *Science of the Total Environment*, 458-460, 466-476.
- Kovalova, L., Siegrist, H., von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., & Mc Ardell, Ch. (2013). Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone and UV. *Environmental Science and Technology*, 47, 7899-7908.
- Krupke, C.H., Hunt, G.J., Eitzer, B.D., Andino, G., & Given, K. (2012). Multiple routes of pesticide exposure for honey bees living near agricultural fields. *PLoS one*, 7(1), e29268.
- Kümmerer, K. (2009). The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90, 2354-2366.
- Kümmerer, K., Alexy, R., & Hüttig, J. (2004). Standardized tests fail to assess the effects of antibiotics against environmental bacteria because of delayed effects. *Water Research*, 38, 2111-2116.
- Kümmerer, K., & Henninger, A. (2003). Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clinical Microbiology and Infection*, 9(12), 1203-1214.
- Larcher, S., Delbès, G., Robaire, B., & Yargeau, V., (2012). Degradation of 17 α -ethinylestradiol by ozonation — Identification of the by-products and assessment of their estrogenicity and toxicity. *Environmental International*, 39(1), 66-72.
- Łebkowska, M., & Załęska-Radziwiłł, M. (2007). Endocrine disruptors – ecotoxicological assays. *Archives of Environmental Protection*, 2, 81-88.
- Levy, G., Lutz, I., Krüger, A., & Kloas, W., (2004). Bisphenol A induces feminization in *Xenopus laevis* tadpoles. *Environmental Research*, 94(1), 102-111.
- Li, R., Chen, G.-Z., Tam, N.F.Y., Luan, T.-G., Shin, P.K.S., Cheung, S.G., & Liu, Y.,(2009). Toxicity of bisphenol A and its bioaccumulation and removal by a marine microalga *Stephanodiscus hantzschii*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 321-328.
- Li, W.C. (2014). Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, 187, 193-201.
- Li, Y., Zhu, G., Ng, W.J., & Tan, S.K. (2014). A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism. *Science of The Total Environment*, 468, 908-932.

- Lindqvist, N., Tuhkanen, T., & Kronberg, L., (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research*, 39, 2219-2228.
- Liu, R., Zhao, Y., Doherty, L., Hu, Y., & Hao, X. (2015). A review of incorporation of constructed wetland with other treatment processes. *Chemical Engineering Journal*, 279, 220-230.
- Llorens, E., Matamoros, V., Domingo, V., Bayona, J.M., & García, J. (2009). Water quality improvement in a full-scale tertiary constructed wetland: effects on conventional and specific organic contaminants. *Science of the Total Environment*, 407, 2517-24.
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., 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 Research*, 44, 4115-4126.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., & Puma, G.L. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O_3 , O_3/UV and $O_3/UV/H_2O_2$) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Separation and Purification Technology*, 72(3), 235-241.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Hai, F.I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X.C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473-474, 619-641.
- Marciocha, D., Kalka, J., Turek-Szytów, J., Wiszniowski, J., & Surmacz-Górska, J. (2009). Oxidation of sulfamethoxazole by UVA radiation and modified Fenton reagent: toxicity and biodegradability of by-products. *Water Science and Technology*, 60, 2555-2562.
- Matamoros, V., & Bayona, J.M. (2006). Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental Science & Technology*, 40, 5811-5816.
- Matamoros, V., & Salvadó, V. (2013). Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain. *Journal of Environmental Management*, 117, 96-102.
- Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., & Bayona, J.M. (2007a). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical flow constructed wetland and a sand filter. *Environmental Science & Technology*, 41, 8171-8177.
- Matamoros, V., Arias, C., Brix, H., & Bayona, J.M. (2009a). Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *Water Research*, 43, 55-62.

- Matamoros, V., Arias, C.A., Nguyen, L.X., Salvadó, V., & Brix, H. (2012). Occurrence and behavior of emerging contaminants in surface water and a restored wetland. *Chemosphere*, 88, 1083-9.
- Matamoros, V., Caselles-Osorio, A., García, J., & Bayona, J.M. (2008a). Behaviour of pharmaceutical products and biodegradation intermediates in horizontal subsurface flow constructed wetland. A microcosm experiment. *Science of the Total Environment*, 394, 171-176.
- Matamoros, V., García, J., & Bayona, J.M. (2005) Behavior of selected pharmaceuticals in subsurface flow constructed wetlands: a pilot-scale study. *Environmental Science & Technology*, 39, 5449-54.
- Matamoros, V., García, J., & Bayona, J.M. (2008b). Organic micropollutant removal in a full-scale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. *Water Research*, 42, 653-660.
- Matamoros, V., Hijosa, M., & Bayona, J.M., (2009b). Assessment of the pharmaceutical active compounds removal in wastewater treatment systems at enantiomeric level. Ibuprofen and naproxen. *Chemosphere*, 75, 200-205.
- Matamoros, V., Jover, E., & Bayona, J.M. (2010). Occurrence and fate of benzothiazoles and benzotriazoles in constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 61(1), 1991-197.
- Matamoros, V., Puigagut, J., García, J., & Bayona, J.M. (2007b). Behavior of selected priority organic pollutants in horizontal subsurface flow constructed wetlands: a preliminary screening. *Chemosphere*, 69(9), 1374-1380.
- Matamoros, V., Rodríguez, Y., & Albaigés, J. (2016). A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. *Water Research*, 88, 777-785.
- Mathon, B., Choubert, J.M., Miege, C., & Coquery, M. (2016). A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment. *Science of the Total Environment*, 551, 712-724.
- Matyjaszczyk, E. (2011). Rejestracja środków ochrony roślin w Polsce - historia, stan obecny i przyszłość. *Postępy w Ochronie Roślin*, 51, 77-87.
- McArdell, Ch. (2015). The first full-scale advanced ozonation plant in the Dübendorf WWTP running; the new Swiss water protection act approved. *Norman Bulletin*, 4, 36-37.
- Meinel, F., Zietzschmann, F., Ruhl, A.S., Sperlich, A., & Jekel, M. (2016). The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 91, 97-103.

- Michael, I., Achilleos, A., Lambropoulou, D., Torrens, V.O., Pérez, S., Petrović, M., Barceló, D., & Fatta-Kassinos, D. (2014). Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 1015-1027.
- Michałowicz, J. (2014). Bisphenol A – sources, toxicity and biotransformation. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 37, 738-758.
- Miksch, K., Cema, G., Corvini, P.F.X., Felis, E., Sochacki, A., Surmacz-Górska, J., Wiszniowski J., & Żabczynski, S. (2015a). R & D priorities in the field of sustainable remediation and purification of agro-industrial and municipal wastewater. *New Biotechnology*, 32(1), 128-132.
- Miksch, K., Cema, G., Felis, E., & Sochacki, A. (2015b). Nowoczesne techniki i technologie inżynierii środowiska. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17 (cz. 1), 833-857.
- Miller, E.L., Nason, S.L., Karthikeyan, K.G., & Pedersen, J.A. (2016). Root Uptake of Pharmaceuticals and Personal Care Product Ingredients. *Environmental Science & Technology*, 50, 525-541.
- Molle, P., Liénard, A., Grasmick, A., & Iwema, A. (2006). Effect of reeds and feeding operations on hydraulic behaviour of vertical flow constructed wetlands under hydraulic overloads. *Water Research*, 40(3), 606-612.
- Morley, N.J. (2009). Environmental risk and toxicology of human and veterinary waste pharmaceutical exposure to wild aquatic host-parasite relationships. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 27, 161-175.
- Nałęcz-Jawecki, G., & Persoone, G. (2006). Toxicity of selected pharmaceuticals to the anostracan crustacean *Thamnocephalus platyurus*. *Environmental Science and Pollution Research*, 13, 22-27.
- Nash, J.P., Kime, D.E., Van der Ven, L.T.M., Wester, P.W., Brion, F., Maack, G., Stahlschmidt-Allner, P., & Tyler, Ch.R., (2004). Long-Term Exposure to Environmental Concentrations of the Pharmaceutical Ethynylestradiol Causes Reproductive Failure in Fish. *Environmental Health Perspectives*, 112(17), 1725-1733.
- Nitschke, L., Wilk, A., Schüssler, W., Metzner, G., & Lind, G. (1999). Biodegradation in laboratory activated sludge plants and aquatic toxicity of herbicides. *Chemosphere*, 39(13), 2313-2323.
- Nowrotek, M., Sochacki, A., Felis, E., & Miksch, K. (2016). Removal of diclofenac and sulfamethoxazole from synthetic municipal waste water in microcosm downflow constructed wetlands: start-up results. *International Journal of Phytoremediation*, 18(2), 157-163.
- Orlandini, E. (1999). *Pesticide removal by combined ozonation and granular activated carbon filtration*. Rotterdam, Holandia: CRC Press.

- Osorio, V., Sanchís, J., Abad, J.L., Ginebreda, A., Farré, M., Pérez, S., & Barceló, D. (2016). Investigating the formation and toxicity of nitrogen transformation products of diclofenac and sulfamethoxazole in wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*, 309, 157-164.
- Oulton, R.L., Kohn, T., & Cwiertny, D.M. (2010). Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: a survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(11), 1956-1978.
- Palma, P., Köck-Schulmeyer, M., Alvarenga, P., Ledo, L., Barbosa, I.R., López de Alda, M., & Barceló, D. (2014). Risk assessment of pesticides detected in surface water of the Alqueva reservoir (Guadiana basin, southern of Portugal). *Science of the Total Environment*, 488, 208-219.
- Park, S., & Choi, K. (2008) Hazard assessment of commonly used agricultural antibiotics on aquatic ecosystems. *Ecotoxicology*, 17, 526-538.
- Pascoe, D., Carroll, K., Karntanut, W., & Watts, M., (2002). Toxicity of 17 α -Ethinylestradiol and Bisphenol A to the Freshwater Cnidarian *Hydra vulgaris*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 43, 56-63.
- Pastor-Belda, M., Garrido, I., Campillo, N., Viñas, P., Hellín, P., Flores, P., & Fenoll, J. (2015). Dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of new generation pesticides in soils by liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1394, 1-8.
- Paxeus, N. (2004). Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, b-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology*, 50(5), 253-260.
- Peake, B.M., Braund, R., Tong, A., & Tremblay, L.A. (2015). *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment*. Elsevier.
- Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Research*, 72, 3-27.
- Petrovic, M., Sole, M., De Alda, M., & Barcelo, D. (2002) Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 2146-2156.
- Pillard, D.A., Cornell, J.S., DuFresne, D.L., & Hernandez, M.T. (2001). Toxicity of benzotriazole and benzotriazole derivatives to three aquatic species. *Water Research*, 35(2), 557-560.

- Prasse, C., Wenk, J., Jasper, J.T., Ternes, T.A., & Sedlak, D.L. (2015). Co-occurrence of Photochemical and Microbiological Transformation Processes in Open-Water Unit Process Wetlands. *Environmental Science & Technology*, 49(24), 14136-14145.
- Quintana, J.B., Weiss, S., & Reemtsma, T. (2005). Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Research*, 39, 2654-2664.
- Radjenović, J., Petrović, M., & Barceló, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Research*, 43(3), 831-841.
- Reif, R., Besancon, A., Le Corre, K., Jefferson, B., Lema, J.M., & Omil, F. (2011). Comparison of PPCPs removal on a parallel-operated MBR and AS system and evaluation of effluent post-treatment on vertical flow reed beds. *Water Science and Technology*, 63(10), 2411-2417.
- Reyes-Contreras, C., Hijosa-Valsero, M., Sidrach-Cardona, R., Bayona, J.M., & Bécares, E. (2012). Temporal evolution in PPCP removal from urban wastewater by constructed wetlands of different configuration: a medium-term study. *Chemosphere*, 88(2), 161-167.
- Rizzo, L. (2011). Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45(15), 4311-4340.
- Roberts, J., Kumar, A., Du, J., Hepplewhite, C., Ellis, D.J., Christy, A.G., & Beavis, S.G. (2016). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of the Total Environment*, 541, 1625-1637.
- Roberts, P.H., & Thomas, K.V. (2006) The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*, 356, 143-153.
- Rolf, T., Stepkes, H. (2015). Planung einer Ozonung im Vollstrom auf der Kläranlage Aachen-Soers. *Gewaesserschutz-Wasser-Abwasser*, 236, 58/1-58/10.
- Rotaris, A., Arnold, G., Halm, M-P., & Touffet-Briens, F. (2005). Modes of honeybee exposure to systemic insecticides: estimated amounts of contaminated pollen and nectar consumed by different categories of bees, *Apidologie*, 36, 71-83.
- Rühmland, S., Wick, A., Ternes, T.A., & Barjenbruch, M. (2015). Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds. *Ecological Engineering*, 80, 125-139.

- Sadecka, Z., Myszograj, S., Sieciechowicz, A., Płuciennik-Koropczuk, E. (2015). Wpływ diazynonu (Basudin 25EC) na proces fermentacji metanowej komunalnych osadów sciekowych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, 931-942.
- Santos, J.L., Aparicio, I., & Alonso, E. (2007). Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Seville city (Spain). *Environment International*, 33(4), 596-601.
- Schmitt-Jansen, M., Bartels, P., Adler, N., & Altenburger, R. (2007). Phytotoxicity assessment of diclofenac and its phototransformation products. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1389-1396.
- Schwentner, G. (2015). Betriebseffahrungen und Ergebnisse mit der 4. Reinigungsstufe auf der Kläranlage Moeblingen-Sindelfindgen. *Gewaesserschutz-Wasser-Abwasser*, 236, 57/1-57/12
- Sein, M.M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T.C., Golloch, A., & Von Sonntag, C. (2008). Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution. *Environmental Science & Technology*, 42(17), 6656-6662.
- Semitsoglou-Tsiapou, S., Templeton, M.R., Graham N., Leal, L.H., Martijn, B.J., Royce A., & Kruithof J.C.(2016). Low pressure UV/H₂O₂ treatment for the degradation of the pesticides metaldehyde, clopyralid and mecoprop - Kinetics and reaction product formation. *Water Research*, 91, 285-294.
- Snyder, S.A., Wert, E.C., Rexing, D.J., Zegers, R.E., & Drury, D.D.(2006). Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering*, 28, 445-460.
- Stańczyk-Mazanek, E., Kępa, U., Stępnia, L. (2015). Drug-Resistant Bacteria in Soil Fertilized with Sewage Sludge. *Rocznik Ochrona Srodowiska*, 17, 125-142.
- 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. *Science of the Total Environment*, 463, 1067-1075.
- Suárez, S., Lema, J.M., & Omil, F. (2009). Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology*, 100, 2138-46.
- 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 Research*, 44, 417-26.
- Świdarska-Bróz, M. (1993). Mikrozanieczyszczenia wód i możliwości ich usuwania. *Ochrona Środowiska*, 3(50), 23-28.

- Tawfik, S.M., & Negm, N.A. (2016). Synthesis, characterization and evaluation of some anionic surfactants with phosphate group as a biodegradable corrosion inhibitor for carbon steel in acidic solution. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 185-196.
- Ternes, T.A., Joss, A., & Siegrist, H. (2004). Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environmental Science & Technology*, 38(20), 392A-399A.
- Ternes, T.A., & Joss, A. (red.) (2006). *Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The challenge of micropollutants in urban water management*. Londyn, Wielka Brytania: IWA Publishing.
- Ternes, T.A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32, 3245-3260.
- Ternes, T.A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., & Andersen, H.R. (2007). Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66, 894-904.
- Triebkorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H.-R., & Schwaiger J. (2004). Toxic effects of the non-steroidal antiinflammatory drug diclofenac. Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology*, 68, 151-166.
- Trudeau, V.L., Turque, N., Le Mével, S., Alliot, C., Gallant, N., Coen, L., Pakdel, F., & Demeneix, B., (2005). Assessment of Estrogenic Endocrine-Disrupting Chemical Actions in the Brain Using in Vivo Somatic Gene Transfer. *Environmental Health Perspectives*, 113(3), 329-334.
- Vel Leitner, N.K., & Roshani, B. (2010): Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical. *Water Research*, 44(6), 2058-2066.
- Verlicchi, P., & Zambello, E. (2014). How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. *Science of the Total Environment*, 470, 1281-1306.
- Verlicchi, P., Aukidy, M.A., & Zambello, E., (2012). Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment - a review. *Science of the Total Environment*, 429, 123-155.
- Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D., Al Aukidy, M., & Zambello, E. (2013). Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed – analysis of their respective contributions. *Science of the Total Environment*, 454-455, 411-25.
- Vieno, N., & Sillanpää, M. (2014). Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant – a review. *Environment International*, 69, 28-39

- von Gunten, U. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37, 1443-1467.
- von Sonntag, C., & von Gunten, U. (2012). *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment. From basic principles to applications*. IWA Publishing.
- Voutsas, D., Hartmann, P., Schaffner, C., & Giger, W. (2006). Benzotriazoles, alkylphenols and bisphenol A in municipal wastewaters and in the Glatt River, Switzerland. *Environmental Science and Pollution Research*, 13(5), 333-341.
- Wan, Y., Xue, J., & Kannan, K. (2016). Benzothiazoles in indoor air from Albany, New York, USA, and its implications for inhalation exposure. *Journal of hazardous materials*, 311, 37-42.
- Wang, G., Ma, P., Zhang, Q., Lewis, J., Lacey, M., Furukawa, Y., O'Reilly, S.E., Meaux, S., McLachlan, J., & Zhang, S. (2012). Endocrine disrupting chemicals in New Orleans surface waters and Mississippi Sound sediments. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 1353-1264.
- Wenmalm, Å., & Gunnarsson, B. (2009). Pharmaceutical management through environmental product labeling in Sweden. *Environment International*, 35, 775-777.
- Wermter, P. (2015). Ableitung von Bezugsabfuessen zur bestimmung von Mikroschadstoffkonzentrationen in Fliessgewaessern. *Gewaesserschutz-Wasser-Abwasser*, 237.
- Wrzosek, J., Gworek, B., & Maciaszek, D. (2009). Środki ochrony roślin w aspekcie ochrony środowiska. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 39, 75-88.
- Wunderlin, P., Abbeglen, C., Schaerer, M., Koch, M., Joss, A., Siegrist, H. (2015). *Gewaesserschutz-Wasser-Abwasser*, 236, 56/1-56/9.
- Wu, S., Kusch, P., Brix, H., Vymazal, J., & Dong, R. (2014). Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment: a nitrogen and organic matter targeted review. *Water Research*, 57, 40-55.
- Xian, Q., Hu, L., Chen, H., Chang, Z., & Zou, H. (2010). Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. *Journal of Environmental Management*, 91, 2657-61
- Yang, S., & Carlson, K.H. (2004). Solid-phase extraction-high-performance liquid chromatography-ion trap mass spectrometry for analysis of trace concentrations of macrolide antibiotics in natural and waste water matrices. *Journal of Chromatography A*, 1038, 141-55.

- Zhang, D., Gersberg, R.M., Ng, W.J., & Tan, S.K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. *Environmental Pollution*, 184, 620-639.
- Zhang, D.Q., Gersberg, R.M., Hua, T., Zhu, J., Tuan, N.A., & Tan, S.K. (2012a). Pharmaceutical removal in tropical subsurface flow constructed wetlands at varying hydraulic loading rates. *Chemosphere*, 87, 273-277.
- Zhang, D.Q., Gersberg, R.M., Zhu, J., Hua, T., Jinadasa, K.B.S.N., & Tan, S.K. (2012b). Batch versus continuous feeding strategies for pharmaceutical removal by subsurface flow constructed wetland. *Environmental Pollution*, 167, 124-131.
- Zhang, D.Q., Tan, S.K., Gersberg, R.M., Sadreddini, S., Zhu, J., & Tuan, N.A. (2011). Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 37, 460-464.
- Zhang, Y., Geißen, S.U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161.
- Zhang, Y., Zhu, H., Szewczyk, U., & Geissen, S.U. (2015). Removal of pharmaceuticals in aerated biofilters with manganese feeding. *Water Research*, 72, 218-226.

Strony internetowe

www.1 <http://extoxnet.orst.edu/ghindex.html> [dostęp 30.3.2016]

www.2 www.env.go.jp/en/chemi/chemicals/profile_erac/profile9/pf2-06.pdf
[dostęp 15.3.2016]

www.3 webcode/20160309_002 [dostęp 29.4.2016]

Micropollutants in the Environment: Occurrence, Interactions and Elimination

Streszczenie

W artykule przedstawiono szeroki zakres zagadnień dotyczących mikrozanieczyszczeń w środowisku naturalnym i antropogenicznym. Do omówionych zagadnień należą: źródła i występowanie mikrozanieczyszczeń w środowisku (w wodzie, glebie i powietrzu), ich los w środowisku, ekotoksyczność, sposoby ograniczania powstawania mikrozanieczyszczeń, szlaki przemian i produkty transformacji w środowisku, problematyka oczyszczania ścieków zawierających mikrozanieczyszczenia, prace badawcze dotyczące omawianej problematyki i przegląd wybranych rozwiązań w skali technicznej. Usuwanie mikrozanieczyszczeń stanowi aktualnie wiodący problem inżynierii środowiska. Wiedza o występowaniu tych zanieczyszczeń w środowisku jest już dość boga-

ta, rozpoznano też częściowo jakie są ich losy w obiektach gospodarki wodnej i odpadami, także znaczny postęp nastąpił w zakresie znajomości efektywności technologii możliwych do zastosowania dla ich eliminacji ze środowiska. Rozwój technologii oczyszczania ścieków, a w mniejszym stopniu gospodarki odpadami, doprowadził już do usunięcia lub zmniejszenia zagrożenia spowodowanego znacznymi ilościami zanieczyszczeń, jednak aktualnie najbardziej palącym zagadnieniem jest występowanie mikrozanieczyszczeń, których działanie na środowisko przyrodnicze i człowieka nie można jeszcze oszacować. Ze względu na fakt, że występujące w środowisku mikrozanieczyszczenia antropogeniczne są bardzo zróżnicowane pod względem struktury chemicznej, a co się z tym wiąże – charakteryzują się innymi właściwościami fizyko-chemicznymi i w inny sposób działają na organizmy żywe obecne w środowisku, nie można wyróżnić jednego szlaku transformacji tych zanieczyszczeń. Mikrozanieczyszczenia antropogeniczne najczęściej nie są całkowicie rozkładane biologicznie, a ich transformacja związana jest ze zjawiskiem kometabolizmu oraz współdziałaniu określonych konsorcjów mikroorganizmów. Poszukiwaniu nowych, bardziej skutecznych, metod usuwania mikrozanieczyszczeń z środowiska powinna zawsze towarzyszyć ewaluacja toksyczności powstałych produktów. Produkty transformacji niektórych zanieczyszczeń były bardziej toksyczne w stosunku do organizmów wskaźnikowych niż substancje macierzyste. Głównym źródłem mikrozanieczyszczeń przedostających się do środowiska wodnego w krajach rozwiniętych (w przypadku terenów skanalizowanych) są komunalne oczyszczalnie ścieków. Z tego względu w artykule szczegółowo omówiono problematykę usuwania mikrozanieczyszczeń ze ścieków komunalnych w układach oczyszczania i doczyszczania ścieków. W artykule przedstawiono wyniki dotyczące usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń (benzotriazol, mekoprop, diklofenak, sulfametoksazol i karbamazpina) w 11 rodzajach układów oczyszczania ścieków opartych zarówno na procesach biologicznych (oczyszczalnie hydrofitowe, stawy stabilizacyjne i układy z osadem czynnym), jak i fizyko-chemicznych (koagulacja, sorpcja na węglu aktywnym, zaawansowane procesy utleniania, fotoliza i ozonoliza) oraz różniących się zapotrzebowaniem powierzchni (co wynika z jednostkowej szybkości procesu) i konsumpcją energii (te dwa czynniki uznano za podstawę podziału na procesy intensywne i ekstensywne). Przedstawione w artykule zagadnienia stanowią podstawę do kreowania projektów badawczych, pozwalających przybliżyć moment w którym oczyszczalnie ścieków posiadać będą (czwarty) stopień, który zapewni likwidację zagrożeń wynikających z obecności w oczyszczonych ściekach substancji priorytetowych nawet w bardzo niskim stężeniu (co powodować może odległe w czasie skutki).

Abstract

The article presents a broad range of issues concerning micropollutants in the natural and anthropogenic environment. The issues discussed are: the source and occurrence of micropollutants in the environment (water, soil and air), their environmental fate, ecotoxicity, measures to reduce the produced amount of micropollutants, transformation pathways and transformation products in the environment, treatment of wastewater containing micropollutants, research projects dedicated to the discussed issues and a review of selected solutions on an industrial scale. Removal of micropollutants is currently a pressing problem of environmental engineering. Knowledge of the presence of these pollutants in the environment is already quite advanced, with partial understanding of their fate in waste and wastewater treatment processes. Also, significant progress has been made in the understanding of the applicability of various treatment methods and their effectiveness in the removal of micropollutants from waste streams. Development of wastewater treatment technology, and to a lesser extent, waste management, has already led to elimination or reduction of the risk posed by the significant amounts of pollution, but currently the most pressing issue is the presence of micropollutants whose effect on natural environment and human requires further studies. There is no single transformation pathway of micropollutants, due to the fact that they are diverse in terms of chemical structure, subsequently have various physico-chemical properties, and affect the organisms present in the environment in various manner. Anthropogenic micropollutants usually are not completely degraded biologically, and their transformation is associated with the phenomenon of co-metabolism and cooperation of certain consortia of microorganisms. The search for new, more effective, methods for removing micropollutants from the environment should always be accompanied by evaluation of the toxicity of the resulting products. Transformation products of certain micropollutants were more toxic to indicator organisms than the parent compounds. The main source of micropollutants entering the water environment in developed countries (in the case of sewered areas) are municipal wastewater treatment plants. For this reason, the article discussed in detail the issue of the removal of micropollutants from municipal wastewater in the secondary and tertiary (post-treatment) treatment steps. The article presents the results for the abatement of selected micropollutants (benzotriazole, mecoprop, diclofenac, sulfamethoxazole and karbamazepina) in 11 types of wastewater treatment based on both biological processes (constructed wetlands, stabilization ponds and activated sludge systems) and physicochemical methods (coagulation, sorption on activated carbon, advanced oxidation, photolysis and ozonolysis), and the area requirements (due to the process rate) and the energy consumption (the two factors are the basis for the distinction

between the intensive and extensive technologies). The issues presented in the article the basis for new research projects, allowing accelerating the moment in which the waste water treatment plants, will have a quaternary treatment step, which will significantly reduce of the risks of the presence of priority substances in the treated wastewater even at very low concentrations (which may cause long-time effects).

Słowa kluczowe:

mikrozanieczyszczenia, farmaceutyki, ekotoksyczność, inhibitory korozji, benzotriazol, diklofenak, fotoliza, karbamazepina, mekoprop, oczyszczalnie hydrofitowe, osad czynny, ozonoliza, koagulacja, sorpcja, sulfametoksazol, transformacja, zaawansowane procesy utleniania

Keywords:

micropollutants, pharmaceuticals, corrosion inhibitors, advanced oxidation processes, activated sludge, benzotriazole, carbamazepine, constructed wetlands, diclofenac, ecotoxicity, mecoprop, ozonolysis, photolysis, sorption, sulfamethoxazole, transformation