



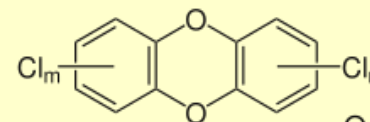
MIKROZANIECZYSZCZENIA ORGANICZNE W ŚRODOWISKU WODNYM

Maria Włodarczyk-Makuła

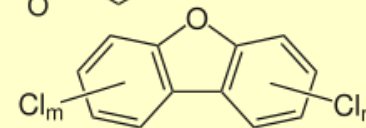
Mikrozanieczyszczenia organiczne - TZO

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

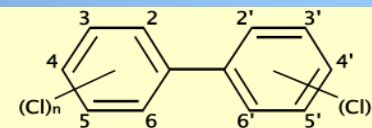
Polichlorowane dibenzodiodksyny PCDD (75)



Polichlorowane dibenzofurany PCDF (135)



Polichlorowane bifenyle PCB (209)



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

Uzupełnienia

- heksabromobifenyl HBB, etery tetra-, hexa-, hepta-, okta- pentabromodifenyl, α , β , γ – heksachlorocycloheksany, chlordacon, pentachlorobenzen, kwas perfluorooctanesulfonic (PFOS) oraz jego sole perfluorooctnanesulfonic (PFOSF) fluoride
- endosulfan, hexabromocyclodekan i krótkołańcuchowe chlorowane parafiny

Mikrozanieczyszczenia organiczne

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

Implementacja Konwencji Sztokholmskiej w poszczególnych krajach UE
Rozporządzenia

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA

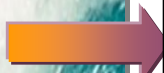
Naf, Acyl, Ac, Flu, Fen, Pir, Antr, Fl,
Pir, BaA, Ch, BbF, BkF, BaP, DahA, BghiP, IP

Alkilofenole (bisfenole, nonylofenole NPE i ich etoksylaty NPEO)

Ftalany (estry kwasu ftalowego DEHP-2-dietyloheksyloftalany)

Surfaktanty (LAS- liniowe alkilowe benzosulfoniany)

Mikrozanieczyszczenia – „emerging contaminants”



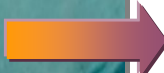
**Biologicznie aktywne składniki farmaceutyków *PhACs*,
Hormony naturalne i syntetyczne – pozostałości oraz
dodatkowe składniki i produkty przemian metabolicznych**



**Środki ochrony osobistej PCP, składniki kosmetyków - filtry UV
(benzofenon, kwas aminobenzoowy), dezynfektanty (*triklosan*,
salicylany), zapachowe (związki nitrowe, *policykliczne*), kremy
(*estry*, *benzotriazole*), inne składniki środków do mycia, prania**



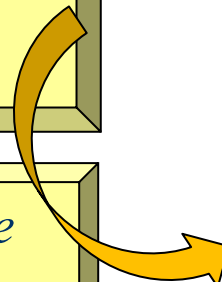
Retardanty FRs (*Flame retardants*)



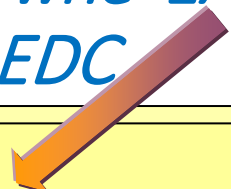
**Produkty uboczne dezynfekcji/utleniania wody UPD/UPU
zawierające chlor, brom, azot**



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



Zanieczyszczenia endokrynnie aktywne EAC/ zakłócające działanie endokrynne EDC



Oddziaływanie na organizmy;

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

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

Chloroorganiczne związki takie jak PCDD, PCDF, PCB

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne WWA

Związki powierzchniowo czynne SPC/Surfaktanty SAAs

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

Związki fenolowe (nonylofenole, bisfenole)

Uboczne produkty utleniania /dezynfekcji UPU/ UPD

Halogenowe produkty dezynfekcji /utleniania

Trihalogenometany THM:

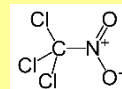
- trichlorometan TCM
- bromodichlorometan BDCM
- dibromochlorometan DBCM
- tribromometan TBM

Kwasy halogenoctowe HAA:

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

Halogenoacetonitryle HAN:

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



Halogenonitrometany HNM:

- trichloronitromethane (chloropicrin)

Halogenoacetamidy

Haloacetaldehydy CH

- trichloroacetaldehyd (wodzian chloralu)



Halogenoketony HK:

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

Inne mikrozanieczyszczenia

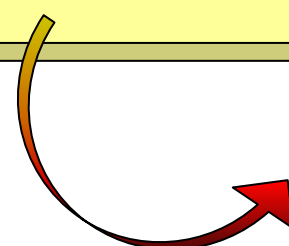


Konserwanty, inhibitory korozji (*Benzotriazol i benzotiazol*) (*fosforowe, bromowe organiczne*) składniki powłok ochronnych, składniki środków odladzających i zapobiegających zamarzaniu w transporcie samochodowym/samolotowym

Nanocząstki - fulereny, nanorurki węglowe – (*sprzęt elektroniczny, dodatek do opon, smarów, zużyte sorbenty zanieczyszczeń*)

Barwniki/pigmenty (*nitrowe, nitrożowe, arylometanowe, antrachinonowe, trójjfenylometanowe, azowe, tiazolowe, aryloaminowe, polimetinowe, policyklochionowe*) wybielacze

Mikroplastik –polimery organiczne



Mikroplastik i jego składniki

Wielkość cząstek : 1µm-5mm (najczęściej oznaczane >330µm)

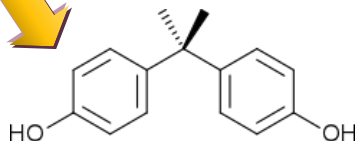
Zawartość w ściekach :

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

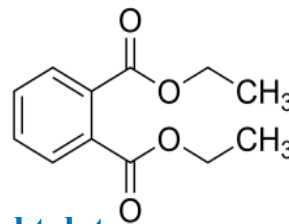
Drobiny z tworzyw sztucznych, drobiny pochodzące ze środków kosmetycznych, włókna wmywane z tkanin, drobiny farb i lakierów, cząstki ze ścierania opon samochodowych

Polimery (tworzywa sztuczne): polietylen, polipropylen, polichlorek winylu, polistyren, poliuretan etylenu, poliamid, polietylen-co-octan etylu, kopolimer akrylowy

Składniki wmywane lub pochodzące z rozkładu polimerów: plastyfikatory, barwniki, antyutleniacze, węglowodory aromatyczne, estry kwasu ftalowego, związki chloroorganiczne, związki fenolowe, akrylowe i inne



Bisfenol A



Di-ethyl-phthalate

Inne - ?

Akty prawne: wody-ścieki



Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r, - Prawo wodne Dz.U 2017 poz, 1566 z późn. zmianami



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



Rozporządzenie Ministra Infrastruktury w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych Dz. U 2021 poz.1475



dioksyny, chloro-organiczne składniki środków ochrony roślin (DDT, aldryna, dieldryna...), bromowane difenyloetery PBDE, ftalany DEHP, 4-nonylofenol, oktylofenole, WWA (Ant, Flu, Naf, BaP, BbF, BkF, BghiP, IP), węglowodory ropopochodne PFOS – kwas perfluoro-oktano-sulfonowy i jego pochodne.



Warunki dla ścieków oczyszczonych

Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z 2019 r, w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych – Dz. U 2019 poz. 1311
substancje powinny być eliminowane

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

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

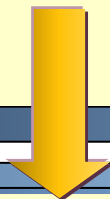
- związki fosforoorganiczne**
- związki cynoorganiczne**
- trwałe oleje mineralne i węglowodory ropopochodne**

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

Substancje priorytetowe

DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2016/39/UE

w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej



**Lista 45 związków uznanych za priorytetowe,
w tym 21- priorytetowe niebezpieczne**

**WWA, bromowane difenyloetery, ftalany, nonylofenole, dioksyny i
dioksynopodobne, inne fluorowcopochodne organiczne,
związki tributylocyny, nieorganiczne (metale ciężkie: Cd, Hg, Pb, Ni)**



Woda do spożycia

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



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

Woda do spożycia

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



Grupa związków/związek	Wartość dopuszczalna
Pestycydy - ogółem	0,5µg/L
Aldryna, dieldryna, heptachlor i jego epoksyd	0,03 dla każdego
WWA – suma	0,10 µg/L
BbF, BkF, BghiP, IP	
Benzo(a)piren	0,01 µg/L
Bisfenol A	2,5µg/L
PFAS- ogółem (per- i polifluorowane)	0,5µg/L
PFAS- suma (per- polifluorowane $n \geq 3$)	0,1µg/L

PFAS – per- i polifluorowane

PFAS ogółem” - całkowita zawartość wszystkich substancji per - i polifluoroalkilowych

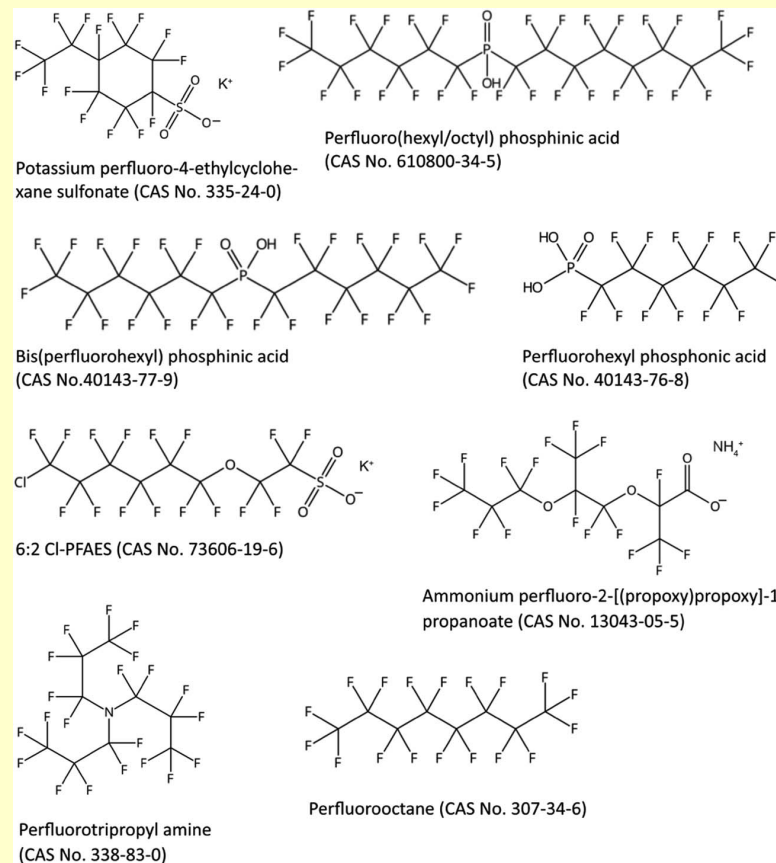
„Suma PFAS” - suma substancji per- i polifluoroalkilowych, które należą do PFAS, ale

- zawierają część perfluoroalkilową z co najmniej trzema atomami węgla

$C_nF_{2n}-$, gdzie $n \geq 3$

- lub część eteru perfluoroalkilowego z co najmniej dwoma atomami węgla –

$C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, gdzie n i $m \geq 1$ (20 kwasów wymienionych poniżej)

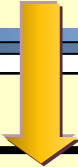


środki powierzchniowo czynne, impregnaty, dodatki farb, pestycydów, nawozów sztucznych

20 kwasów takich jak: perfluorobutanowy (PFBA), perfluoropentanowy (PFPA), perfluoroheksanowy (PFHxA), perfluoroheptanowy (PFHpA), perfluorooktanowy (PFOA), perfluorononanowy (PFNA), perfluorodekanowy (PFDA), perfluoroundekanowy (PFUnDA), perfluorododekanowy (PFDoDA), perfluorotridekanowy (PFTrDA), perfluorobutanosulfonowy (PFBS), perfluoropentanosulfonowy (PFPS), perfluoroheksanosulfonowy (PFHxS), perfluoroheptanosulfonowy (PFHpS), perfluorooktanosulfonowy (PFOS), perfluoronananosulfonowy (PFNS), perfluorodekanosulfonowy (PFDS), perfluoroundekanosulfonowy, perfluorododekanosulfonowy, oraz perfluorotridekanosulfonowy,

Woda do spożycia

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



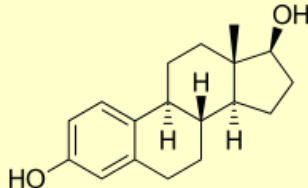
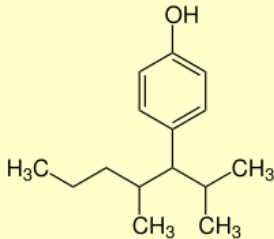
Grupa związków/związek	Wartość dopuszczalna
Amid kwasu akrylowego	0,1µg/L
Chlorek winylu	0,5µg/L
THM - suma 4 związków : trichlorometan (chloroform), bromodichlorometan, dibromochlorometan, tribromometan (bromoform)	100 µg/L
Kwasy halogenooctowe (HAA) –suma 5 związków	60µg/L
Trichloroeten, tetrachloroeten (rozpuszczalniki) – suma	10 µg/L
Epichlorohydryna (składnik żywic epoksydowych)	0,1µg/L
1,2 – dichloroetan	3,0 µg/L

Woda do spożycia

DECYZJA WYKONAWCZA KOMISJI (UE) 2022/679

z dnia 19 stycznia 2022 r. - lista obserwacyjna substancji i związków wzbudzających zainteresowanie w odniesieniu do wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184



Grupa związków/związek		Wartość wytyczna (ng/L)
17-β-estradiol organiczny związek chemiczny, sterydowy naturalny hormon płciowy (terapia hormonalna)		1
Nonylofenol Nonylofenole – grupa związków organicznych składających się z fenolu i łańcucha 9 C		300



- 

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

Stężenia w ściekach

Związek/ grupa związków	Stężenie µg/L		Związek	Stężenie µg/L	
	Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone		Ścieki surowe	Ścieki oczyszczone
PCDD	ok.25 TEQ	0,003-0,177	Sulfametaxozole	0,2 - 1,0	0,1-1,0
PCDF	b.D	6-50	Erytromycyna	0,1-10,0	0,1-2,8
2,8PCB	0,03	n,w	Diklofenak	0,5 - 4,2	0,2 - 0,7
WWA	1,5 -6,9	0,2-3,1	Kwas salicylowy	0,6-164	0,5 - 10
DEHP - ftalany	4-72	0-65	Carbamazepina	0 -0,7	0,05- 4,6
Bisfenol A	0-5,9	1,1-1,8	Bezafibrat	0,05-1,4	0,03- 0,7
Nonylofenol	0,03-101	0,03-22	Ibuprofen	0,8-2,1	4,2 - 55
LAS	0,03-102	0,01-16	Estriol	0-0,8	0 - 0,3
Atrazyna	0,02-28	0,04-0,7	Tonalide (musk)	0-1,9	0 -0,3
Diuron	0,03-1,9	0,02-2,5	Benzofenon (UV filter)	0-0,9	0,12
Tris (2-chloroetyl phosphate)	0,06-4,0	0,06-2,4	Triclosan	6,8-23,9	0,4-6,9

Stężenia w ściekach oczyszczonych i wodach powierzchniowych

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

Stężenia PFAS w wodach

Miejsce	Stężenie, ng/L		Miejsce	Stężenie, ng/L	
	PFOS (Kwas	PFOA (Kwas		PFOS (Kwas	PFOA (Kwas
Poboru	Perfluorooktanosul	Perfluorooktan	Poboru	Perfluorooktanosul	Perfluorooktan
	fonowy)	owy		fonowy)	owy
Woda do Spożycia					
Chiny	- 11,0	2,6-78,0	Włochy	6,2-9,7	1,0-2,9
Japonia	- 43,7	- 42,2	Hiszpania	0,4-0,9	0,3-6,3
Wody Powierzchniowe					
Austria	4,0-35,0	- 19,0	Chiny	-394,0	- 4534,0
Australia	7,5-21,0	4,2-6,4	Francja	-62,0	- 12,0
Brazylia	0,4-6,7	0,4-3,3	Niemcy	-193,0	- 3640,0
Indie	-1,8	- 0,2	Japonia	- 990,0	- 1800,0
Włochy	-25,0	1-1,270	Szwajcaria	43,0-60,0	7,0-7,6
Hiszpania	-2,709	- 68	USA	-756,0	- 498,0
Ścieki					
Austria	1,0-66,0	2,0-73,0	Chiny	1,0-32,0	2,0-41,0
Niemcy	-82,2	-78,0	Japonia	14,0-635,0	10,0-68,0
Hiszpania	-501,0	-62,0	EU	0,5-2,101	-15,900

Toksyczność

Związek/ grupa	Poziom toksyczności długoterminowy dla organizmów wodnych	Toksyczność ostra dla organizmów wodnych
WWA (spośród 16 związków)	B(a)P: LOEC (27 d): <i>Pstrąg teczowy</i> 0,21 µg/L Fen- LOEC: 8 µg/L NOEC 5 µg/L <i>Pstrąg teczowy</i>	B(a)A : LC50 (<i>Daphnia pulex</i>) (48h) = 10 µg/L B(a)P: <i>Daphnia magna</i> (4h LC50) 1,5 µg/L Fl: <i>Anabena flosaque</i> 38% inhibicja wzrostu po 14d ekspozycji 147 µg/L
Aldryna	NOEC 1 µg/L (<i>Brachionus calyciforus</i>) LOEC 10 µg/L (<i>Brachionus calyciforus</i>) wzrost populacji	LC50 (96h) 29 µg/L <i>Daphnia magna</i> LC50 (96h) 2,6 ÷ 17,7 µg/L <i>Pstrąg teczowy</i>
Dieldryna	NOEC 0,005 µg/L (<i>Brachionus calyciforus</i>) LOEC 0,05 µg/L (<i>Brachionus calyciforus</i>) wzrost populacji	LC50 (96h) 330 µg/L <i>Daphnia magna</i> LC50 (96h) 1,1 ÷ 9,9 µg/L <i>Pstrąg teczowy</i>
DDT	NOEC 0,13 mg/L (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)	LC50 (96h) <i>Oncorhynchus mykiss</i> > 2,5 mg/L <i>Daphnia magna</i> 48 h (EC50) > 0,005 mg/L

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

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

Związek/ grupa	Poziom toksyczności długoterminowy dla organizmów wodnych	Toksyczność ostra dla organizmów wodnych
Diclofenac	NOEC (1 ÷ 10 mg/L) (ryby, zooplankton, fitoplankton)	10 ÷ 100 mg/L (ryby, zooplankton, fitoplankton)
Carbamazepina	NOEC < 0,1 to > 1,0 mg/L (zooplankton)	LC50 <i>Lumbriculus variegates</i> (96 h) > 4 mg/L <i>Chironomus riparius</i> (96 h) > 4 mg/L
Ibuprofen	NOEC > 10 mg/L (fitoplankton)	10 ÷ 1000 mg/L) (ryby, zooplankton, fitoplankton, bentos)
Naproxen	NOEC <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> 6,2 mg/L LOEC <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> 12 mg/L	EC50 (96 h) <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> growth rate 39 mg/L
17β-Estradiol	LOEC 14- 16 days, 20 ng/L (ryby reprodukcja)	EC50 120 ÷ 252 ng/L(ryby – reprodukcja)
17α-Ethynylestradiol	NOEC (ryby) 5 ng/L (reprodukcja) NOEC 10 ng/L <i>Danio rerio</i> LOEC 100 ng/L <i>Danio rerio</i>	EC50 > 5,0mg/L <i>Daphnia magna</i> LC50 24 h – 9 mg/L <i>Chironomus riparius</i> <i>Danio rerio</i> (fish) 1,7 mg/L

EC50 – (ang, effective concentration) – medialne stężenie skuteczne, które indukuje określony efekt u 50 % organizmów doświadczalnych w określonych warunkach.

Parametr ten jest używany w przypadku efektów innych niż śmierć organizmów (np, reprodukcja)

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

super toksyczne $<0,01$ mg / L;

wysoce toksyczne $0,1 - 1$ mg / L;

nieznacznie toksyczne $10 - 100$ mg / L;

względnie nieszkodliwe > 1000 mg/L,

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

umiarkowanie toksyczne $1 - 10$ mg / L;

praktycznie nietoksyczne $100 - 1000$ mg / L

Przykładowo wysoce toksyczne dla organizmów testowych są farmaceutyki:

sulfametoksazol i ofloksacyna

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

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

Problemy

*Potwierdzona obecność mikrozanieczyszczeń organicznych
w wodach powierzchniowych, podziemnych,
w ściekach surowych i oczyszczonych*

*Oddziaływanie rakotwórcze, mutagenne i teratogenne,
endokrynnie czynne związków podstawowych oraz ich
metabolitów*

- wobec organizmów testowych*
- potwierdzone / potencjalne dla człowieka*

Analityczne

- droga i trudno-dostępna aparatura analityczna*
- wieloetapowość przygotowania próbek środowiskowych,*
- zużycie rozpuszczalników organicznych*
- materiały standardowe i odniesienia,*
- stężenia (ng/L, µg/L, śladowe)*



Problemy

*Mikrozanieczyszczenia w wodach
a wskaźniki jakości ścieków oczyszczonych*

W przepisach prawnych :

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

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

Kierunki badań/działań

Uzupełnienie przepisów prawnych i wprowadzenie obowiązku kontroli zawartości mikrozanieczyszczeń w

- **oczyszczonych ściekach komunalnych**
- **ściekach przemysłowych (odciekach składowiskowych)**

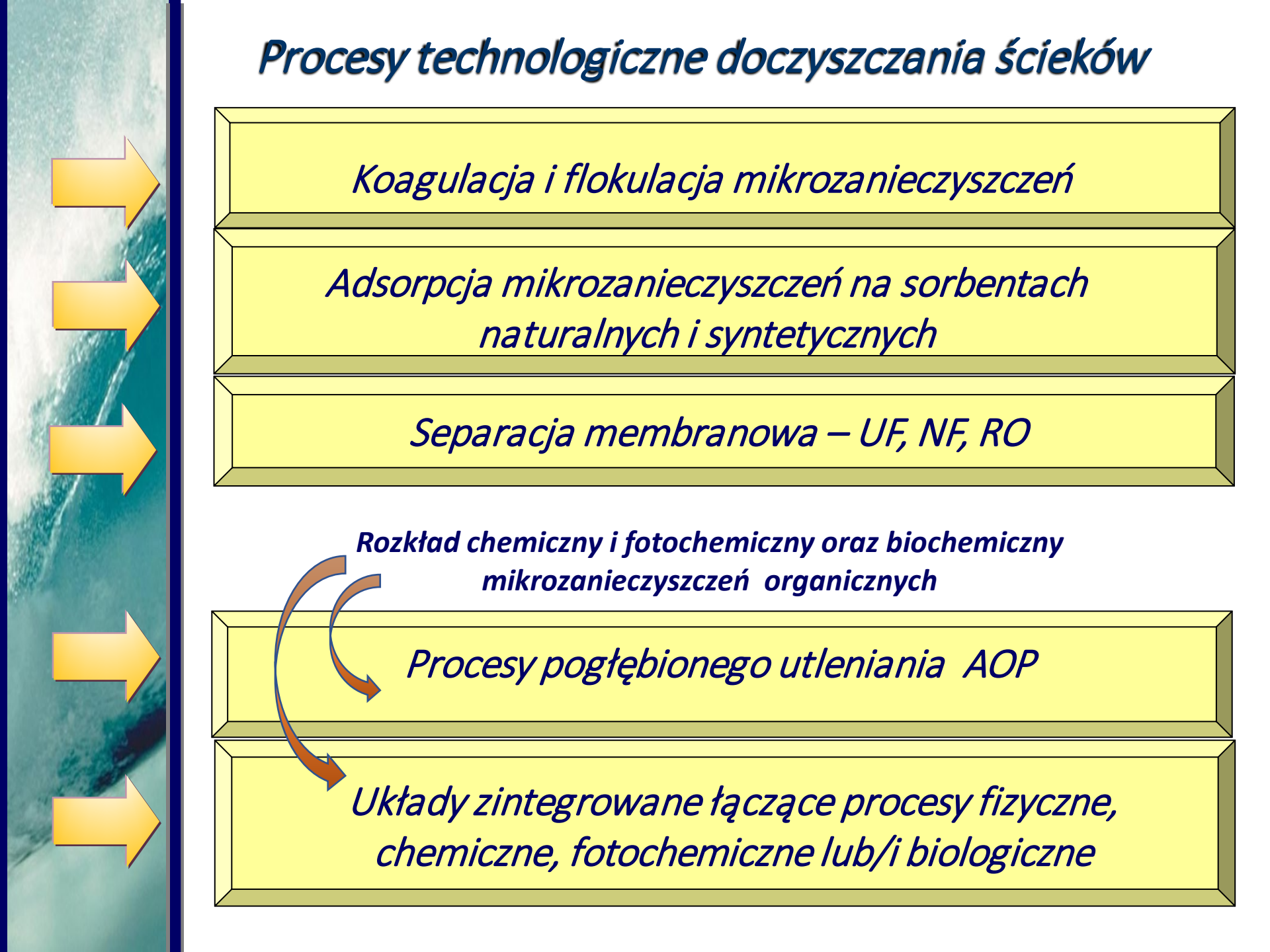
Opracowanie nowych metod/modyfikacji znanych metod skutecznych w usuwaniu/ degradacji mikrozanieczyszczeń z uwzględnieniem badań toksykologicznych

Doczyszczanie ścieków odprowadzanych z konwencjonalnych oczyszczalni z wykorzystaniem

- **dodatkowych procesów jednostkowych**
- **układów zintegrowanych, pozwalających na usuwanie/ degradację mikrozanieczyszczeń organicznych**

Indywidualne działania w zakresie minimalizacji zużycia farmaceutyków, kosmetyków i polimerów co ograniczy ilość wprowadzanych do wód mikrozanieczyszczeń

Procesy technologiczne doczyszczania ścieków



The diagram illustrates the technological processes for wastewater treatment. On the left, a vertical blue bar with a white wave pattern contains five yellow arrows pointing right, indicating a sequential flow. The main content consists of six yellow rectangular boxes with 3D effects, arranged in a column. The first three boxes are stacked vertically. The fourth box is separated from the others by a gap and contains text about chemical and biochemical breakdown. The fifth and sixth boxes are stacked vertically at the bottom, with curved arrows pointing from the fourth box to each of them.

Koagulacja i flokulacja mikrozanieczyszczeń

Adsorpcja mikrozanieczyszczeń na sorbentach naturalnych i syntetycznych

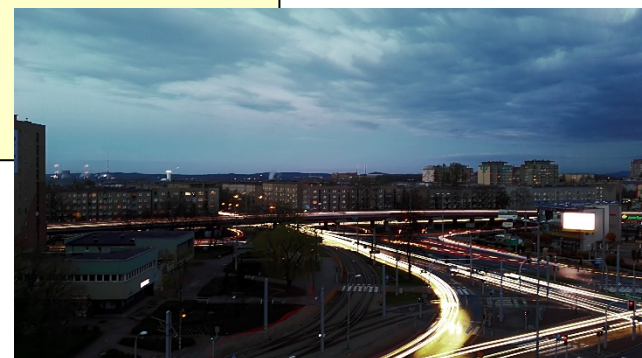
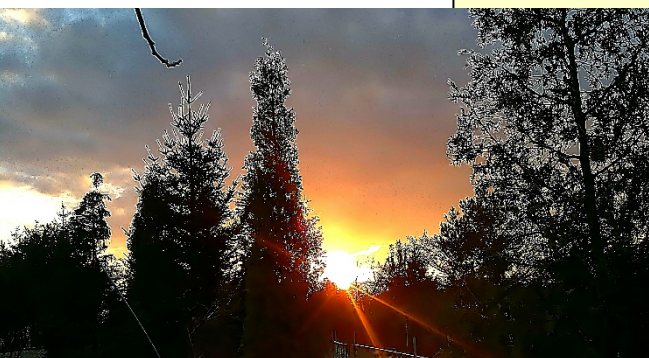
Separacja membranowa – UF, NF, RO

Rozkład chemiczny i fotochemiczny oraz biochemiczny mikrozanieczyszczeń organicznych

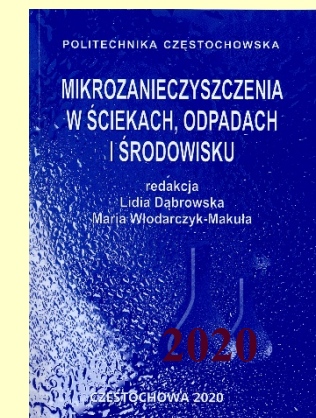
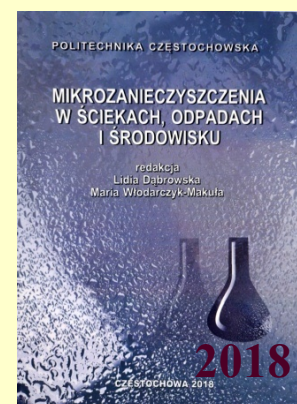
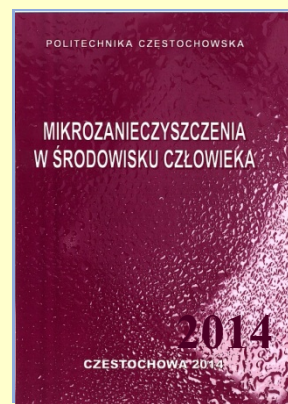
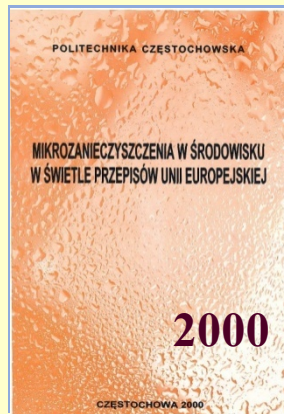
Procesy pogłębionego utleniania AOP

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

Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka



Konferencja MIKRO





Dziękuję za wysłuchanie



Literatura

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

- 17, K, Miksch, E, Felis, J, Kalka, A, Sochacki, J, Drzymała, Micropollutants In the environment- occurrence, interaction and elimination, Annual set Environmental Protection, Monograph, Koszalin 2016
- 16, S, Suárez, J,M, Lema, F, Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation, Bioresource Technol., 100 (2009) 2138–2146,
17. S, Giannakis, F, A, Gamarra Vives, D, Grandjean, A, Magnet, L,F,De Alencastro, C, Pulgarin, Effect of advanced oxidation processes on the micropollutants and the effluent organic matter contained in municipal wastewater previously treated by three different secondary methods, Water Research, 84 (2015) 295-306,
18. 18, M,J, Ahmed, B,H, Hameed, Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review Ecotoxicology and Environmental Safety, 149 (2018) 257-266
19. T,M, Darweesh, M, J, Ahmed, Adsorption of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution onto granular activated carbon in fixed bed column, Ecotoxicology and Environmental Safety, 138 (2017) 139-145,
20. D, P, Grover, J,L, Zhou, P,E, Frickers, J,W, Readman, Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: impact on receiving river water, J, Hazard, Mater., 185 (2011) 1005–1011,
21. L, Kovalova, H, Siegrist, U, von Gunten, J, Eugster, M, Hagenbuch, A, Wittmer, Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV, Environ, Sci, Technol., 47 (2013) 7899–7908,
22. M, Carballa, F, Omil, J,M, Lema, Removal of Cosmetic Ingredients and Pharmaceuticals in Sewage Primary Treatment, Water Research 39, 19 (2005) 4790-4796,
23. M, Dudziak, M, Bodzek, A study of selected phytoestrogens retention by reverse osmosis and nanofiltration membranes – the role of fouling and scaling, Chemical Papers, 64, 2 (2010) 139–146,
24. L,D, Nghiem, S, Hawkes, Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size, Sep, Purif, Technol., 57 (2007) 176–184
25. D, Gerrity, S, Snyder, Wastewater and Drinking Water Treatment Technologies B,W, Brooks and D,B, Huggett (eds.), Human Pharmaceuticals in the Environment: Current and Future Perspectives, Emerging Topics in Ecotoxicology 4, DOI 10.1007/978-1-4614-3473-3_9, Springer 20122,
26. Cousins, IT deWitt, JC Gl"uge, J Goldenman, G Herzke, D Lohmann, R Miller, Ng, M Scheringer, M Vierke, L and Wang Z, 2020, Strategies for grouping per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to protect human and environmental health, Environmental Science Processes & Impacts, 22, 1444