

Marta PRÓBA

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Środowiska i Biotechnologii
Instytut Inżynierii Środowiska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa
e-mail: marta.proba@tlen.pl

Wybrane antropogeniczne czynniki zanieczyszczenia wód powierzchniowych. Analiza zjawiska

Omówiono problem ryzyka obecności w wodach wybranych zanieczyszczeń śladowych. Przedstawiono zestawienie wyników z kilku krajów, jak również sytuację w Polsce. Szczególny nacisk został położony na zanieczyszczenia wody kofeiną, związkami chemicznymi pełniącymi rolę filtrów UV oraz narkotykami. Została podkreślona potrzeba dodatkowej dezynfekcji wody pitnej. W tej pracy przedstawiono wynik stężenia filtrów UV oznaczonych w wodach powierzchniowych, w wodach śródlądowych oraz w oceanie. Związki te mogą przedostawać się do wód powierzchniowych bezpośrednio (po zmyciu ze skóry podczas pływania i kąpieli) lub pośrednio przez oczyszczalnie ścieków (po zmyciu w trakcie kąpieli lub wyprane z tekstyliów). Uzyskane dane wskazują, że woda pochodząca z kanałów burzowych, znajdująca się w środowisku miejskim, jest powszechnie skażona przez odpływy z gospodarstw domowych. Stężenie kofeiny i narkotyków jest skorelowane z obecnością ścieków komunalnych, a kofeina może być wykorzystana jako wskaźnik chemiczny poziomu zanieczyszczenia w wodach. W celu lepszego zrozumienia źródeł i zagrożeń wynikających z zanieczyszczenia kofeiną i innymi substancjami dalsze badania powinny być prowadzone. Należy zwrócić uwagę również na sezonowe wahania w natężeniu tego zjawiska. Warto też poznać procesy, które mogą mieć wpływ na migrację kofeiny, filtrów UV i nielegalnych narkotyków w wodach powierzchniowych.

Słowa kluczowe: kofeina, filtry UV, narkotyki, ścieki, wody powierzchniowe

Wstęp

Z każdym rokiem ludzie wykorzystują coraz więcej wodnych zasobów, w związku z czym proporcjonalnie wzrasta ich zanieczyszczenie. Do pogłębiania się tego zjawiska przyczyniają się szczególnie takie czynniki, jak: ciągły wzrost zaludnienia Ziemi, rozwój przemysłu, zintensyfikowanie rolnictwa, jak również zwiększenie ilości i rodzajów zanieczyszczeń. W ostatnich latach podjęto liczne próby monitoringu stanu wód i całkiem udanego ich oczyszczania. Jednakże w polu zainteresowania naukowców pojawiły się nowe zanieczyszczenia, coraz częściej oznaczane w wodach i ściekach. Takimi substancjami były na przykład leki pochodzące z odpadów przemysłu farmaceutycznego i gospodarstw domowych. Do tej pory zanieczyszczenia, jakie powodował człowiek, były skutkami ubocznymi rozwoju społeczeństwa, przemysłu, rolnictwa i techniki. Były przejawem aktywności niezbędnej do przeżycia, pozyskiwania pożywienia, schronienia, a później skutkami ubocznymi coraz bardziej rozwijającej się cywilizacji. Aktualnie ciekawym i potencjalnie niebezpiecznym zjawiskiem okazało się zanieczyszczenie wód po-

wierzchniowych substancjami używanymi przez człowieka lekkomyślnie, środkami odurzającymi oraz substancjami kosmetycznymi. Substancje, takie jak: kofeina, narkotyki, np. kokaina, czy też promieniochronne filtry UV są nową grupą zanieczyszczeń wód powierzchniowych pochodzenia antropogenicznego. Naukowcy zajmują się ich badaniem od niedawna, a zarówno opinia publiczna, jak i ośrodki badawcze nie miały rozeznania o występowaniu i szkodliwości zjawiska dla ekosystemów wodnych. Pierwsze oznaczenia filtrów UV rozpoczęto dopiero po zaobserwowaniu masowego wymierania raf koralowych w okolicach uczęszczanych plaż wzdłuż australijskiego wybrzeża. Problem podobnych zanieczyszczeń nie dotyczy tylko mórz i oceanów, ale przede wszystkim wód lądowych. Skażone bywają strumienie, rzeki, kanały nawadniające, jeziora, a także sztuczne zbiorniki wodne.

1. Kofeina

Znajdująca się w kawie kofeina jest najczęściej i najszerzej spożywaną substancją pobudzającą, potocznie zwaną używką. Kofeinę można spotkać nie tylko w kawie, ale również w jedzeniu, w większości napojów gazowanych, odżywkach, suplementach diety, jak też lekach. Średnie dzienne spożycie kofeiny wynosi około 70 mg na osobę, jednakże spożycie kofeiny bardzo zmienia się w poszczególnych krajach, np. w Australii spożywa się średnio 410 mg na osobę dziennie. Ponieważ kofeina nie jest trawiona całkowicie, kilka jej procent jest przez ludzi wydalane z moczem w zupełnie niezmienionej postaci. Ponieważ wskaźniki spożycia kawy są wysokie, ilości, w jakich kofeina trafia do ścieków, są bardzo duże. Resztki kawy i herbaty są również bezpośrednio wylewane w dużej ilości do kanalizacji miejskiej, gdzie dostają się do ścieków i dalej do oczyszczalni. Ponieważ obecność kofeiny w wodach nie jest bezpośrednim zagrożeniem dla zdrowia i życia ludzi oraz zwierząt, metody jej kompletnego usuwania ze ścieków nie są badane, co skutkuje obecnością tej substancji w ściekach oczyszczonych wychodzących z oczyszczalni (tab. 1). Taka sytuacja ma jednak również zaletę, jaką jest wykorzystywanie obecności kofeiny w wodach jako indykatora wskazującego wpływ ścieków antropogenicznych na środowisko wodne. Masowość problemu obecności kofeiny w wodach powierzchniowych skłoniła naukowców w wielu krajach do podjęcia próby oznaczenia tej substancji [1].

Wiele badań dotyczących występowania kofeiny w środowisku wodnym zostało wykonanych na terenie Stanów Zjednoczonych i Kanady. Kofeina została wykryta w porcie bostońskim w stężeniu między 140 a 1600 ng/dm³ oraz w wodach Zatoki Massachusetts w stężeniu 5,2÷71 ng/dm³. Źródła kofeiny w zatoce okazały się antropogeniczne i można je skorelować ze spożyciem napojów pobudzających w regionie. Rzeka Charles oraz oczyszczalnia Deer Island, będące dwoma głównymi źródłami wody słodkiej w zatoce, zawierały odpowiednio 370 i 6700 ng/dm³ kofeiny [2]. W wodach przybrzeżnych stanu Oregon próbki wód były pobierane w 14 miejscach, zaczynając od ujść przy bardzo zamieszkałych terenach aż po miejsca niezamieszkałe.

We wszystkich pobranych próbkach odnotowano występowanie kofeiny, której stężenie wynosiło od 8,5 do 44,7 ng/dm³ w wodach przybrzeżnych oraz średnio 150 ng/dm³ w rzekach [3]. Również na Florydzie przeprowadzono szczegółowe badania na obecność ścieków antropogenicznych. Największe stężenie kofeiny odnotowano w rejonie Miami, co jest powiązane zarówno z gęstym zaludnieniem miasta, jak i całego regionu Florydy. Odnotowano obecność kofeiny w wodach Zatoki Biskajskiej na poziomie 7÷12 ng/dm³, podczas gdy w rzece Miami stężenie wynosiło 41,2 ng/dm³ [4]. Ponieważ obecność kofeiny była badana w uprzemysłowionych i gęsto zaludnionych regionach USA o klimacie umiarkowanym i subtropikalnym, postanowiono również zbadać jej stężenie w rejonach o klimacie tropikalnym. Badaniom poddano wody archipelagu Hawajów (Kauai, USA). Od sierpnia 2006 aż do lutego 2007 roku zbierano próbki wód podziemnych, gruntowych, rzek, strumieni oraz wód przybrzeżnych. Największe stężenie, wynoszące 88 ng/dm³, odnotowano w wodach gruntowych w okolicy Hanalei. Kofeiny nie wykryto na otwartym oceanie oraz w odcinkach rzek powyżej ludzkich osiedli, co jasno wskazuje, że źródłem zanieczyszczeń jest człowiek, a stężenie zależy od jego stylu życia [5].

Również w Kanadzie prowadzono kilka projektów badawczych, mających na celu określenie stopnia zanieczyszczenia środowiska naturalnego kofeiną. Badania przeprowadzone w okolicach Montrealu w latach 2007-09 wykazały stężenie kofeiny w ściekach surowych wynoszące 420 ng/dm³, a w ściekach oczyszczonych 105 ng/dm³ [6]. Natomiast pomiary przeprowadzone w tym samym regionie w 2011 roku pokazały lawinowy wzrost stężenia substancji w wodach. We wszystkich próbkach poziom kofeiny był wyższy niż 400 ng/dm³, a najwyższe stężenie w wodach powierzchniowych osiągnęło 3400 ng/dm³ [7, 8].

Podobne badania przeprowadzono na terenie Unii Europejskiej i dotyczyły one wód przybrzeżnych, powierzchniowych oraz rzek. Kilka grup badawczych przebadano wody Morza Północnego, gdzie wykryto kofeinę we wszystkich pobranych próbkach. Najniższe stężenie odnotowano w centralnym rejonie Morza Północnego, w okolicach Szkocji wynosiło ono 2÷5,4 ng/dm³. W pozostałych rejonach basenu stężenie było znacznie wyższe i wynosiło 13,1÷15 ng/dm³ wzdłuż wybrzeży Anglii, 8÷9 ng/dm³ na wodach niemieckich oraz 9,7 ng/dm³ u wybrzeży Danii [9]. Zbadano też poziom kofeiny w największych rzekach Europy. Na całej długości rzeki Dunaj odnotowano wysokie stężenie substancji, wahające się średnio między 137÷406 ng/dm³. Najwyższe zaobserwowane stężenie kofeiny w Dunaju wynosiło 1467 oraz aż 6798 ng/dm³ w jego dorzeczu. Wody Sekwany zostały przebadane w 2002 roku, wykryto w nich stężenie kofeiny na poziomie od 3,2 do 186,9 ng/dm³ [10].

Również w Polsce ruszyły projekty badawcze mające na celu badanie i wykrywanie śladowych zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego w rzekach i wodach powierzchniowych. W 2010 roku przebadano pod kątem występowania kofeiny 3 rzeki na terenie Krakowa: Wisłę, Rudawę i Wilgę. Niestety badania te pokazały, iż stężenie kofeiny w Wiśle jest również wysokie, a nawet kilkukrotnie większe niż w innych zbadanych rzekach Europy, np. w Sekwanie. Średnie stężenie

nie w Wiśle wahało się na poziomie 522,1÷974,2 ng/dm³. Średnie stężenie w Rudawie i Wildze było niższe i wynosiło odpowiednio 367,1 i 326,4 ng/dm³.

Tabela 1. Zawartość kofeiny na wlotach i wylotach z oczyszczalni ścieków

Table 1. The caffeine content in the inlets and outlets of sewage treatment plant

Kraj	Miejsce pobierania próbek	Zawartość kofeiny, µg/dm ³	Źródło
Hiszpania	dopływ	118,0	[11, 12]
	odpływ	12,0	
Szwecja	dopływ	3,69	[13]
	odpływ	0,22	
Grecja	dopływ	74,9	[14]
	odpływ	7,9	
Francja	dopływ	b.d.	[15]
	odpływ	0,27	
Tajwan	dopływ	3,02	[16, 17]
	odpływ	0,46	
Chiny	dopływ	3,3	[18]
	odpływ	1,7	
USA	dopływ	20,0	[2]
	odpływ	6,7	
Kanada	dopływ	0,42	[6]
	odpływ	0,105	

2. Narkotyki

W ostatnich latach do coraz liczniejszego szeregu zanieczyszczeń środowiska wodnego substancjami pochodzenia antropogenicznego dołączyły nielegalne substancje odurzające, zwane potocznie narkotykami. Pierwsze badania nad występowaniem narkotyków w ściekach (surowych i oczyszczonych) prowadzone były w USA w 2004 roku dla amfetaminy.

W Europie pierwsze takie badania przeprowadzono we Włoszech w 2005 roku. Badano występowanie kokainy i jej głównego metabolitu benzoesu ekogniny (BE), które oznaczano za pomocą spektrometrii masowej [19]. Kokainę i jej metabolity wykryto w wielu krajach w Europie, np. w Hiszpanii, Włoszech, Szwajcarii, Wielkiej Brytanii, Belgii, Niemczech, Irlandii. Substancje odurzające wykryto także w USA oraz w Brazylii, gdzie prowadzono szeroko zakrojone badania w 18 oczyszczalniach ścieków [20]. Inne substancje, które zostały oznaczone w następnych latach w dużych stężeniach, to leki dostępne na receptę, zawierające pochodne amfetaminy, opioidy, efedrynę, metabolity kannabiolu [19]. Badania przeprowadzone we Włoszech miały na celu poznanie stężenia najczęściej zażywanych narkotyków i ich metabolitów w ściekach. Zbadano próbki na obecność: kokainy, amfetaminy, morfiny, kannabinoidów, metadonu i ich metabolitów. Próbkę z oczyszczalni pobierane były przez całą dobę i poddawane analizie. Najwyższe

stężenie odnotowano dla morfiny $80 \div 200 \text{ ng/dm}^3$, dla kokainy stężenie było dużo mniejsze i wynosiło $0,2 \div 1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$. Dla pozostałych substancji wyniki wynosiły: $10 \div 90 \text{ ng/dm}^3$ dla metadonu i jego głównego metabolitu, $60 \div 90 \text{ ng/dm}^3$ dla pochodnych kannabiolu i poniżej 20 ng/dm^3 dla amfetaminy [21]. Kolejne włoskie badania poddały drobiazgowej analizie rzekę Pad i oczyszczalnie ścieków w miejscowościach położonych w jej dorzeczu. Poziom kokainy wynosił $1,0 \div 1,4 \text{ ng/dm}^3$ w samej rzece i od 42 do 120 ng/dm^3 w dorzeczu. Poziom metabolitu kokainy był wyższy i wynosił $20 \div 30 \text{ ng/dm}^3$ w próbkach z rzeki i od 390 do 750 ng/dm^3 w odpływach z oczyszczalni ścieków [22]. Obliczono, że do wód tej jednej rzeki dostaje się codziennie nawet 3800 g kokainy. W Belgii przeprowadzono dwuetapowe badania zanieczyszczeń wód narkotykami. W pierwszym etapie zbadano poziom zanieczyszczenia, a w drugim za pomocą wcześniejszych danych przeliczono za pomocą specjalnie opracowanych metod ilość spożywanego narkotyku. Obliczenia stworzyły profil przyjmowanych substancji w zależności od rejonu, np. w Belgii odnotowano spożycie metamfetaminy tylko 2 mg/dzień na 1000 osób, podczas gdy w Stanach Zjednoczonych oznacza się kilkunastokrotnie większe stężenie tej substancji. W Belgii najczęściej zażywanym narkotykiem okazała się kokaina w ilości 519 mg/dzień na 1000 osób, następnie heroina - 415 mg/dzień na 1000 mieszkańców oraz amfetamina - 76 mg/dzień na 1000 osób [23]. Podobnych obliczeń dokonano również w innych krajach, np. w Chorwacji. Po rocznym monitoringu wód w okolicach Zagrzebia obliczono na podstawie poziomu zanieczyszczeń w wodach roczne spożycie kilku narkotyków. Największe spożycie odnotowano dla marihuany - 1000 kg/rok, następnie heroiny - 75 kg/rok, spożycie kokainy wyniosło 47 kg/rok, a najmniejsze spożycie obliczono dla amfetaminy, tj. 3 kg rocznie [24].

3. Filtry UV

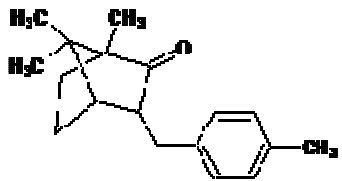
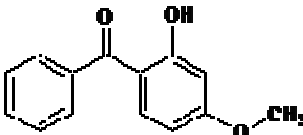
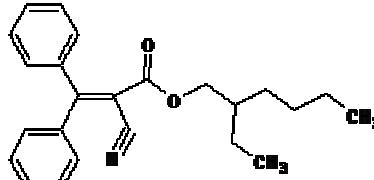
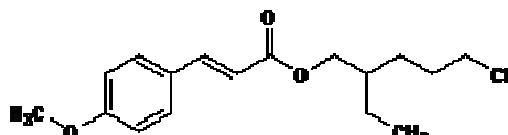
Kolejnym po lekach, narkotykach i kofeinie antropogenicznym źródłem zanieczyszczenia środowiska wodnego jest sektor przeciwsłonecznych filtrów UV. Filtry UV skupiają na sobie uwagę naukowców, ponieważ ich związki stosowane są nie tylko w kremach do opalania, ale również w wielu produktach do codziennej pielęgnacji ciała, takich jak: kremy do twarzy, balsamy do ciała, lakiery do włosów, farby do włosów oraz szampony. Stężenie filtrów UV w tych kosmetykach waha się od 0,1 do 10%. Filtry UV są związkami o bardzo skomplikowanej budowie (rys. 1), dzielą się również na dwie grupy: filtry organiczne i nieorganiczne. Filtry nieorganiczne, zwane także fizycznymi (ZnO , TiO_2), działają głównie przez odbijanie promieni UV, a filtry organiczne, zwane też chemicznymi, absorbują promienie UV [25].

Na terenie Unii Europejskiej dopuszczonych do obrotu jest 26 substancji mających właściwości filtrów UV [26, 27]. Dopuszczone do użytku filtry można podzielić na kilka grup zgodnie z ich budową: kwas p-aminobenzoowy i jego pochodne, salicylany, benzofenony, pochodne kamfory, triazyna, pochodne benzotriazolu, metokscynamonian, dibenzoilometan i inne. Filtry UV dostają się do wód bezpośrednio poprzez kąpiele w morzu oraz rzekach i jeziorach oraz przez

oczyszczalnie ścieków, gdzie trafiają wraz z niedostatecznie oczyszczonymi ściekami komunalnymi [28].

Liczne próby opisanego zjawiska podjęto w Szwajcarii, gdzie przebadano i porównano stężenie w jeziorach oraz głównych rzekach. Badaniom poddano jezioro Zurych oraz Huttheresee. Niższe stężenie filtrów UV odnotowano w jeziorze Zurych, wynosiło ono od 2 do 29 ng/dm³, bardziej zanieczyszczone okazało się jezioro Huttheresee wraz ze stężeniem 2÷125 ng/dm³ [29]. W ramach kolejnego projektu badawczego oznaczono stężenie filtrów UV w 10 punktach wzdłuż rzeki Glatt. Wykryto cztery substancje promieniotwórcze (wymienione w malejącym stężeniu): BP-4 > BP-3 > 4-MBC > EHMC. BP-3, 4-MBC i EHMC zaobserwowano w stężeniu od 6 do 68 ng/dm³. Wyniki otrzymane z badania rzeki Glatt są porównywalne ze stężeniem filtrów UV w szwajcarskich jeziorach. Porównywalny poziom BP-3 wynoszący 27 ng/dm³ został zanotowany w Hiszpanii. Filtry UV oparte na związkach benzofenonowych zostały również wykryte w podobnych stężeniach w rzekach i jeziorach Korei [30]. Kolejne badania, potwierdzające masową obecność substancji promieniotwórczych, przeprowadzono we Francji, podczas badania małży i organizmów wodnych. Najwyższe stężenie substancji w odpływach oczyszczalni odnotowano dla OTC i wynosiło 270 ng/dm³, stężenie EHMC oznaczono na 100 ng/dm³, a dla OD-PABA 7 ng/dm³. Stężenie tych samych filtrów w rzekach wynosiło 1040 ng/dm³ dla EHMC, 250 ng/dm³ dla OTC i 47 ng/dm³ dla OD-PABA [31]. W Niemczech przeprowadzono badania nad trzema środkami promieniotwórczymi: B-MDM, EHMC, 4-MBC i OTC. Zbadano ich obecność w wodach, osadach, mułach, akumulację w ekosystemach wodnych. Najwięcej uwagi poświęcono jednak próbkom wód powierzchniowych. Stężenie żadnego z badanych filtrów UV nie przekraczało wartości 4 µg/dm³. Filtry zostały znalezione nie tylko w wodach rzecznych czy w odpływach z oczyszczalni, ale również w ekosystemach i wodach morskich. Najwyższe stężenie w wodach morskich odnotowano dla 4-MBC i wynosiło ono 799 ng/dm³ w wodach znajdujących się w okolicy uczęszczanych plaż [32]. Współpraca francuskich i libańskich placówek badawczych zaowocowała szeroko zakrojonymi badaniami rzek i środowiska wodnego basenu Morza Śródziemnego. W latach 2010-2011 monitoringiem objęto ponad 37 punktów poboru próbek z rejonu wschodniej części i 6 miejsc w zachodniej części Morza Śródziemnego. Badania prowadzono zarówno w porze suchej, jak i deszczowej. Punkty badawcze rozmieszczono następująco: 31 miejsc było usytuowanych wzdłuż całego koryta 3 libańskich rzek: Abu Ali, El-Bared i El-Kebir. Sześć punktów było umiejscowionych wzdłuż wybrzeża El-Mina, ich rozmieszczenie odpowiadało różnej działalności ludzkiej, były to: port handlowy, port rybacki i 4 punkty odprowadzania ścieków oczyszczonych w oczyszczalni [33]. 6 punktów badawczych zostało rozmieszczonych na terytorium Francji oraz na przyległych wodach terytorialnych. Trzy punkty badawcze położone zostały wzdłuż rzeki Lez, kolejne w przybrzeżnych lagunach i przy ujściu do morza. Całkowite stężenie filtrów UV wahało się od 12 do 304 ng/g w wodach libańskich. Wyniki strony francuskiej były zdecydowanie niższe i wahały się od poziomu niewykrywalnego dla aparatury badawczej aż do poziomu 33 ng/g [33].

Badania nad stężeniem filtrów UVF podjęto także poza Europą. Na problem zanieczyszczeń coraz poważniej zwraca się uwagę opinii publicznej w całej Azji oraz Australii i Oceanii, gdzie obecność takich substancji w wodach jest skrajnie niebezpieczna dla raf koralowych, ze szczególnym uwzględnieniem obumierania samych koralowców, które są habitatem dla niezliczonej ilości gatunków zwierząt. Podczas badań prowadzonych w Japonii oceniono stan czystości 22 rzek, 4 oczyszczalni ścieków i 3 jezior. Obecność filtrów UV potwierdzono we wszystkich próbkach. Oprócz obecności filtrów UVA i UVB, próbki wód zbadano również na obecność stabilizatorów UVLS. Stężenie wszystkich filtrów UV wynosiło 357 ng/dm^3 , a stabilizatorów UVLS 86 ng/dm^3 łącznie. Największe stężenie odnotowano dla OTC i wynosiło 266 ng/dm^3 , dość duże było również stężenie HHCB - 262 ng/dm^3 , pozostałe stężenia wynosiły odpowiednio: 145 ng/dm^3 dla BZS, 74 ng/dm^3 dla EHMC, 70 ng/dm^3 dla UV-328 i 51 ng/dm^3 dla BZP [34, 35]. Kolejne badania nad związkami UVF przeprowadzono w Chinach. Cztery substancje promieniochronne (BP-3, 4-MBC, EHMC, OTC) zostały szczegółowo zbadane na wejściu i wyjściu oczyszczalni ścieków położonej w Tianjin w północnych Chinach. Wszystkie filtry UV zostały wykryte w każdej z próbek pobranych w różnych porach roku, największe stężenia odnotowywano podczas ciepłych, letnich miesięcy. Stężenia wszystkich filtrów UV były podobne i wahały się od 34 do 2128 ng/dm^3 [36].

	
4-MBC 4-metylobenzylideno kamfora	BP-3 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon
	
OCT oktokrylen	EHMC 4-metoksycynamonian 2-etyloheksylu

Rys. 1. Wzory strukturalne wybranych filtrów UV

Fig. 1. The structural formulas of selected UV filters

4. Zagrożenia

W celu określenia zagrożeń związanych z obecnością omawianych zanieczyszczeń w środowisku wodnym prowadzi się coraz więcej badań. W ramach jednego z projektów badawczych przeprowadzono w Niemczech analizę obecności filtrów

UV: 3-BC i 4-MBC oraz zbadano ich wpływ na środowisko wodne. Do badań wybrano dwa bezkręgowce: wodożytkę nowozelandzką (*P. antipodarum*) oraz dżdżowniczkę (*L. variegatus*). W obu przypadkach zauważono poważne skutki endokrynologiczne oraz wpływający na reprodukcję efekt estrogenny. Wyniki jednoznacznie pokazały, że filtry UV nawet w niskich stężeniach mogą zakłócać pracę układu hormonalnego mięczaków, a w wyższych stężeniach mogą być toksyczne dla wielu organizmów wodnych [37]. Badania prowadzone na rybach z gatunku Danio pręgowany pokazują, iż stałe dawki substancji promieniochronnych (EHMC), podawane nawet w niewielkich stężeniach ($2,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), mogą powodować znaczne zmiany na poziomie genetycznym. Analiza wykazała, że EHMC wpływa na transkrypcję genów biorących udział w przemianach hormonalnych w organizmie. Filtry UV wpływają również negatywnie na procesy budowy i przebudowy tkanek, sprawność układu immunologicznego, reakcję zapalną oraz uszkodzenia DNA [38]. Dodatkowym czynnikiem ryzyka jest występowanie substancji promieniochronnych zawsze w mieszaninie innych związków, które mogą wpływać na ich stabilność i przyczyniać się do fotodegradacji. Przemiany inicjowane w takich niestabilnych warunkach oraz z udziałem promieni słonecznych często prowadzą do powstania produktów o zwiększonej toksyczności i genotoksyczności niż związki badane w warunkach laboratoryjnych [39].

Badania poświęcone wpływowi kofeiny na organizmy żywe przeprowadzane były głównie na szczurach laboratoryjnych. Zwierzętom podawano dawkę kofeiny odpowiadającą w przeliczeniu ilości substancji w 2-3 kubkach kawy wypijanej przez dorosłego człowieka, a wyniki były porównywane z kontrolną grupą szczurów nieprzyjmujących żadnych substancji. Zwierzęta przyjmujące kofeinę były niespokojne, często otępiały, mimo pobudzenia ruchowego nie wykonywały zadań tak szybko jak inne szczury [40]. Nie wiadomo na razie, jaki wpływ może mieć na człowieka wieloletnie spożywanie niskich dawek kofeiny z zanieczyszczonej wody, wiadomo natomiast, że nadmierne spożywanie kawy może prowadzić do złego nastroju, niepokoju oraz napadów lęku [41].

Ponieważ badania prowadzone nad obecnością narkotyków w wodach powierzchniowych i pitnych prowadzone są dopiero od kilku lat, nie ma danych na temat wieloletniej ekspozycji człowieka na niskie stężenia tych substancji. Silna toksyczność i nieznanne przemiany metaboliczne zachodzące w obecności innych substancji czynnych w ściekach pozwalają jednak przypuszczać, że ich obecność może mieć negatywny wpływ na zdrowie człowieka w dłuższej perspektywie.

Wnioski

Kofeina powszechnie występuje jako zanieczyszczenie w środowisku wodnym w obrębie terenów zamieszkałych i w wodach przybrzeżnych. Badania prowadzone wzdłuż rzek, poniżej i powyżej ludzkich osiedli, wskazują na człowieka jako jedyne źródło zanieczyszczenia wody kofeiną. Nie odnotowano zanieczyszczeń kofeiną z naturalnych źródeł, tak więc kofeina może zostać wykorzystana jako bardzo do-

bry indikator zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego w ekosystemach wodnych.

Przeprowadzone dotychczas badania pokazują, że narkotyki nie są całkowicie usuwane w procesie oczyszczania ścieków. Występują w wodach zarówno w postaci niezmienionej, jak i metabolitów. Wiedza dotycząca dróg migracji, jak też toksyczności pozostałości narkotyków w środowisku wodnym jest niewystarczająca, co nie pozwala na przeprowadzenie oceny ryzyka środowiskowego.

Substancje promieniochronne zanieczyszczają wody powierzchniowe zarówno poprzez bezpośredni kontakt, np. na ciele człowieka zażywającego kąpieli w morzu, jak i poprzez niedostatecznie oczyszczone ścieki. Zanieczyszczenie filtrami UV jest powszechne w wodach przybrzeżnych wzdłuż uczęszczanych plaż, w jeziorach, a także rzekach w rejonach zurbanizowanych. Filtry UV występują zawsze w otoczeniu innych związków, które mogą poważnie wpływać na ich stabilność i fotodegradację, np. ditlenek tytanu, który używany jest nie tylko jako filtr UV, ale również jako przemysłowy fotokatalizator [39].

Toksyczność wyżej wymienionych substancji jest badana w krótkoterminowych, pojedynczych projektach. Potrzebne są wieloletnie badania kilku pokoleń wodnych organizmów w celu opisanie wszystkich możliwych skutków ubocznych. Bardzo istotna jest również eliminacja źródła zanieczyszczeń. Szczególnie ważne jest dogłębne zbadanie zanieczyszczeń w komunalnych oczyszczalniach ścieków i opracowanie nowych, skuteczniejszych technologii oczyszczania wód. Istnieje wciąż mało danych dotyczących występowania wyżej wymienionych substancji w wodzie pitnej i wodociągowej. Konieczne jest przeprowadzenie bardziej szczegółowych badań w danej dziedzinie oraz opracowanie technologii wykrywającej zanieczyszczenia wody pitnej i wód powierzchniowych w ilościach śladowych rzędu ppm.

Wykaz skrótów i oznaczeń:

BP-4	- kwas 2-hydroksy-4-metoksybenzofenono-5-sulfonowy
BP-3	- 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon
4-MBC	- 4-metylobenzylideno kamfora
EHMC	- 4-metoksycynamonian 2-etyloheksylu
OTC	- oktokrylen
B-MDM	- butyl detoksy dibenzylometanu
OD-PABA	- 2-etyloheksylo 4-(dimetyloamino) benzoesan (Padymat O)
HHCB	- 1,3,4,6,7,8-heksahydro-4,6,6,7,8,8-heksametylindeno[5,6-c]piran
BZP	- benzofenon
UV-328	- benzotriazol
UV	- ultrafiolet, promieniowanie ultrafioletowe
UVA	- ultrafiolet, długość fali: 315÷400 nm
UVB	- ultrafiolet, długość fali: 280÷315 nm
UVLS	- stabilizatory filtrów UV (ang. Ultra Violet Light Stabilizers)
ppm	- cząstka na milion (ang. parts per million)

Literatura

- [1] Chen Z., Pavelic P., Dillon P., Naidu R., Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection, *Water Research* 2002, 36, 4830-4838.
- [2] Siegener R., Chen R.F., Caffeine in Boston Harbor seawater, *Marine Pollution Bulletin* 2002, 44, 383-387.
- [3] Rodriguez del Rey Z., Granek E.F., Sylvester S., Occurrence and concentration of caffeine in Oregon coastal waters, *Marine Pollution Bulletin* 2012, 64, 1417-1424.
- [4] Gardinali P.R., Zhao X., Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography - atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry (LC-APCI-MS), *Environment International* 2002, 28, 521-528.
- [5] Knee K.L., Gossett R., Boehm A.B., Paytan A., Caffeine and agricultural pesticide concentrations in surface water and groundwater on the north shore of Kauai (Hawaii, USA), *Marine Pollution Bulletin* 2010, 60, 1376-1382.
- [6] Daneshvar A., Aboulfadl K., Viglino L., Broséus R., Sauvé S., Madoux-Humery A., Weyhenmeyer G.A., Prévost M., Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region, *Chemosphere* 2012, 88, 131-139.
- [7] Sauvé S., Aboulfadl K., Dorner S., Payment P., Deschamps G., Prévost M., Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area, *Chemosphere* 2012, 86, 118-123.
- [8] Comeau F., Surette C., Brun G.L., Losier R., The occurrence of acidic drugs and caffeine in sewage effluents and receiving waters from three coastal watersheds in Atlantic Canada, *Science of the Total Environment* 2008, 396, 132-146.
- [9] Weigel S., Kuhlmann J., Hühnerfuss H., Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea, *The Science of the Total Environment* 2002, 295, 131-141.
- [10] Jagoda A., Żukowski W., Dąbrowska B., Kofeina w rzekach Krakowa, *Czasopismo Techniczne, Środowisko* 2011, 6, 99-108.
- [11] Gómez M.J., Martínez Bueno M.J., Lacorte S., Fernández-Alba A.R., Agüera A., Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast, *Chemosphere* 2007, 66, 993-1002.
- [12] Jagoda A., Dąbrowska B., Żukowski W., Kofeina jako wskaźnik antropogenicznego zanieczyszczenia środowiska - metody oznaczania, V Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, Kraków 2010, 255-263.
- [13] Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J., Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden, *Journal of Hazardous Materials* 2005, 122, 195-204.
- [14] Kosmaa C.I., Lambropoulou D.A., Albanisa T.A., Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece, *Journal of Hazardous Materials* 2010, 179, 804-817.
- [15] Togola A., Budzinski H., Analytical development for analysis of pharmaceuticals in water samples by SPE and GC-MS, *Anal Bioanal. Chem.* 2007, 388, 627-635.
- [16] Lin A.Y., Yu T., Lateef S.K., Removal of pharmaceuticals in secondary wastewater treatment processes in Taiwan, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 167, 1163-1169.
- [17] Lin A.Y., Yu T., Lin C.F., Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan, *Chemosphere* 2008, 74, 131-141.

- [18] Sui Q., Huang J., Deng S., Yu G., Qing Fan, Occurrence and removal of pharmaceuticals, caffeine and DEET in wastewater treatment plants of Beijing, China, *Water Research* 2010, 44, 417-426.
- [19] Castiglioni S., Zuccato E., Illicit drugs as emerging contaminants, *ACS Symposium Series* 2010, 1048, 119-136.
- [20] Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Rodrigues S.V., Baumann W., Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil, *Science of the Total Environment* 1999, 225, 135-141.
- [21] Castiglioni S., Zuccato E., Crisci E., Chiabrando C., Fanelli R., Bagnati R., Identification and measurement of illicit drugs and their metabolites in urban wastewater by liquid chromatography - tandem mass spectrometry, *Anal. Chem.* 2006, 78, 8421-8429.
- [22] Zuccato E., Chiabrando C., Castiglioni S., Calamari D., Bagnati R., Schiarea S., Fanelli R., Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse, *Environmental Health, A Global Access Science Source* 2005, 4, 14, <http://www.ehjournal.net/content/4/1/14>.
- [23] van Nuijs A.L.N., Mougel J.F., Tarcomnicu I., Bervoets L., Blust R., Jorens P.G., Neels H., Covaci A., Sewage epidemiology - A real-time approach to estimate the consumption of illicit drugs in Brussels, Belgium, *Environment International* 2011, 37, 612-621.
- [24] Terzic S., Senta I., Ahel M., Illicit drugs in wastewater of the city of Zagreb (Croatia) - Estimation of drug abuse in a transition country, *Environmental Pollution* 2010, 158, 2686-2693.
- [25] Reisch M.S., New-wave sunscreens: Active ingredient makers are frustrated by the long list of sunscreens and UV-A testing protocols that are still awaiting FDA decisions, *Chem. Eng. News* 2005, 83, 18-22.
- [26] FDA, Department of Health and Human Services, 21CFR Parts 310, 352, 700 and 740, RIN 0910-AA01, Sunscreen Drug Products for over-the-counter Human Use, Final Monograph, Federal Register, Rules and Regulations 1999, 64, 27666.
- [27] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 z dnia 30 listopada 2009 r. dotyczące produktów kosmetycznych, HR.ES 13 vol. 027,152-302.
- [28] Steinberg D., Encyclopedia of UV filters updated, *Cosmet. Toiletries* 2000, 115, 69-75.
- [29] Poiger T., Buser H.R., Balmer M.E., Bergqvist P.A., Muller M.D., Occurrence of UV filter compounds from sunscreens in surface waters: regional mass balance in two Swiss lakes, *Chemosphere* 2004, 55, 951-963.
- [30] Fent K., Zenker A., Rapp M., Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland, *Environmental Pollution* 2010, 158, 1817-1824.
- [31] Bachelot M., Li Z., Munaron D., Gall P.L., Casellas C., Fenet H., Gomez E., Organic UV filter concentrations in marine mussels from French coastal regions, *Science of the Total Environment* 2012, 420, 273-279.
- [32] Kaiser D., Sieratowicz A., Zielke H., Oetken M., Hollert H., Oehlmann J., Ecotoxicological effect characterisation of widely used organic UV filters, *Environ. Pollution* 2012, 163, 84-90.
- [33] Amine H., Gomez E., Halwani J., Casellas C., Fenet H., UV filters, ethylhexyl methoxycinnamate, octocrylene and ethylhexyl dimethyl PABA from untreated wastewater in sediment from eastern Mediterranean river transition and coastal zones, *Marine Pollution Bulletin* 2012, 64, 2435-2442.
- [34] Kameda Y., Kimura K., Miyazaki M., Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes, *Environmental Pollution* 2011, 159, 1570-1576.
- [35] Nakata H., Murata S., Shinohara R., Filatreau J., Isobe T., Takahashi S., Tanabe S., Occurrence and Concentrations of Persistent Personal Care Products, Organic UV Filters, in the Marine Environment, [w:] *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry - Environmental*

- Research in Asia, eds. Y. Obayashi, T. Isobe, A. Subramanian, S. Suzuki, S. Tanabe, TERRAPUB 2009, 239-246.
- [36] Li W., Ma Y., Guo C., Hu W., Liu K., Wang Y., Zhu T., Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant, *Water Research* 2007, 41, 3506-3512.
- [37] Schmitt C., Oetken M., Dittberner O., Wagner M., Oehlmann J., Endocrine modulation and toxic effects of two commonly used UV screens on the aquatic invertebrates *Potamopyrgus antipodarum* and *Lumbriculus variegatus*, *Environmental Pollution* 2008, 152, 322-329.
- [38] Zucchi S., Oggier D.M., Fent K., Global gene expression profile induced by the UV-filter 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate (EHMC) in zebrafish (*Danio rerio*), *Environmental Pollution* 2011, 159, 3086-3096.
- [39] Nałęcz-Jawecki G., Zawadzki T., Skrzypczak A., Substancje promieniotworzące a środowisko przyrodnicze, *Biul. Wydz. Farm. WUM* 2012, 5, 32-39.
- [40] Soellner D.E., Brandys T., Nuñez J.L., Chronic prenatal caffeine exposure impairs novel object recognition and radial arm maze behaviors in adult rats, *Behavioural Brain Research* 2009, 205, 191-199.
- [41] Glade M.J., Caffeine - Not just a stimulant, *Nutrition* 2010, 26, 932-938.

Chosen Anthropogenic Factors of Surface Water Pollution Analysis of the Phenomenon

In the paper the problem of water pollution risks with chosen trace impurities was discussed. The results of investigation from different countries were shown. Polish results were presented as well. Particular emphasis was placed on the water pollution with caffeine, UV filters and illegal drugs. The need for additional disinfection of drinking water was highlighted. In this work, concentrations of UV filters were determined in surface waters, in inland waters and in the ocean. These compounds may enter surface waters directly (when released from skin during swimming and bathing) or indirectly via wastewater treatment plants (when released during showering or washed from textiles). Obtained data suggest that storm water collection system, located in a highly urbanized city environment, is widely contaminated by domestic sewers. Caffeine and illegal drugs concentrations were relatively well correlated to fecal coliforms, and caffeine could potentially be used as a chemical indicator of the level of contamination by sanitary sources. For a better understanding of sources and risks of anthropogenic contamination, further studies should be conducted. Attention should be paid to seasonal changes in the intensity of this phenomenon. Processes which may affect on the migration of caffeine, UV filters and illegal drugs, should be further researched.

Keywords: caffeine, UV filters, illegal drugs, wastewater, surface water