

## Obecność farmaceutyków i środków kosmetycznych w środowisku wodnym jako nowy problem zdrowia środowiskowego

### Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment as a new issue of environmental health

Aneta Koszowska<sup>1(a, b)</sup>, Marcin Ebisz<sup>2(b)</sup>, Teresa Krzyśko-Łupicka<sup>3(c)</sup>

<sup>1</sup> Studium Doktoranckie Wydziału Farmaceutycznego z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach

<sup>2</sup> Studium Doktoranckie Wydziału Zdrowia Publicznego Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Katowicach

<sup>3</sup> Samodzielna Katedra Biotechnologii i Biologii Molekularnej, Uniwersytet Opolski

<sup>(a)</sup> opracowanie koncepcji i założeń

<sup>(b)</sup> opracowanie tekstu i piśmiennictwa

<sup>(c)</sup> opieka merytoryczna i idea

#### STRESZCZENIE

Farmaceutyki oraz środki ochrony osobistej tzw. *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (PPCPs), to różnorodne substancje chemiczne o biologicznej aktywności. Zalicza się do nich substancje wchodzące w skład leków, suplementów oraz produktów kosmetycznych. W ostatnim czasie obserwuje się wzrost zainteresowania tymi związkami, a ich obecność dzięki nowym i czułym metodom analitycznym jest wykrywana w środowisku naturalnym na całym świecie. Ze względu na złożoną budowę chemiczną związki te nie są w pełni usuwane w procesie oczyszczania ścieków i w postaci niezmienionej lub pośrednich metabolitów mogą wpływać na zanieczyszczenie wód powierzchniowych i głębinowych. Ponadto szacuje się, że mogą one ulegać kumulacji w organizmach żywych. Problem PPCPs staje się poważnym wyzwaniem dla wielu dyscyplin naukowych. Celem pracy jest przedstawienie problemu występowania PPCPs w wodach jako współczesnego zagrożenia dla zdrowia środowiskowego. W pracy zostały przedstawione wybrane grupy PPCPs, przedstawiono również wyniki badań dotyczących ich obecności w środowisku wodnym oraz informacje na temat nowoczesnych sposobów ich usuwania ze środowiska wodnego.

**Słowa kluczowe:** PPCPs, farmaceutyki, środki ochrony osobistej, zanieczyszczenia wody, ścieki

#### ABSTRACT

*Pharmaceuticals and Personal Care Products* PPCPs are different chemical substances biologically active. They are part of drugs, supplements and cosmetics. An increasing interest in the field of PPCPs is observed recently. High sensitivity analysis methods allowed to detect PPCPs in natural environment in the world. Because of their complex chemical structure these compounds are not completely removed and discharged into the sewage for treatment and as such unchanged or intermediate metabolites may cause pollution of surface and deep water. It is estimated that they may accumulate in living organisms. PPCPs problem becomes a serious challenge for many scientific disciplines. The aim of the study is to present the problem of the occurrence of PPCPs in water environment as a new environmental health hazard. This study presents selected groups of PPCPs as the examples of research in the field of PPCPs and their presence in the environment. Moreover new prospects of removing these substances from water are shown.

**Key words:** PPCPs, pharmaceuticals, personal care products, water pollution, sewage

## WSTĘP

Ksenobiotyki to różnorodna grupa związków biologicznie aktywnych pochodzenia antropogenego, do której zaliczane są również farmaceutyki i środki ochrony osobistej, określane w literaturze jako *Pharmaceuticals and Personal Care Products* (PPCPs) [1].

Do PPCPs zalicza się substancje stosowane w lecznictwie, takie jak substancje aktywne leków, substancje nośne występujące w lekach, suplementy, nutraceutyki oraz produkty kosmetyczne w tym: kremy, szampony, mydła, filtry UV [1–4]. Przykłady wybranych farmaceutyków i środków ochrony osobistej należących do PPCPs przedstawiono w tabeli I. PPCPs są związkami o różnorodnych właściwościach fizycznych i chemicznych, co w sposób znaczący przekłada się na trudności ich wykrywania oraz usuwania ze środowiska i ścieków [5, 6].

Tabela I. Farmaceutyki i środki ochrony osobistej zaliczane do PPCPs [2]

Table I. Pharmaceuticals and personal care products PPCPs [2]

Farmaceutyki	Przykłady związków
Antybiotyki	Erytromycyna, amoksycylina, sulfametaksol
Niesteroidowe leki przeciwwzapalne	Ibuprofen, naproksen, diklofenak, paracetamol, kwas acetylosalicylowy, ketoprofen
Leki psychotropowe	Karbamazepina, diazepam
Leki wpływające na gospodarkę tłuszczową	Kwas kłofibrowy, gemfibrozil
β-blokery	Propranolol, atenolol, metoprolol
Hormony	Estron, estriol, estradiol, dietylostilbestrol
Środki ochrony osobistej	Przykłady związków
Filtry UV	Benzofenon
Antyseptyki	Triklosan

Celem pracy jest przedstawienie problemu występowania PPCPs w wodach jako współczesnego zagrożenia dla zdrowia środowiskowego oraz metod skutecznego ich usuwania ze środowiska wodnego. W pracy scharakteryzowano również wybrane grupy PPCPs w aspekcie toksycznego oddziaływania na środowisko.

## ŚRODOWISKO WODNE – SZCZEGÓLNIENIE NARAŻONE NA PPCPs

Zainteresowanie tymi związkami wzrasta w ostatnich latach, ponieważ ich obecność w środowisku, a szczególnie w środowisku wodnym jest coraz częściej obserwowana [7]. PPCPs są również wykrywane w ściekach, do których dostają się wraz z odpadami pochodzącymi z gospodarstw domowych, oraz w wyniku działalności przemysłu farmaceutycznego [2]. Tradycyjne metody oczyszczania ścieków są niewystarczające do eliminowania PPCPs z wody, co sprawia, że komunalne oczyszczalnie stanowią poważne źródło przedostawania się leków i ich metabolitów do środowiska [8]. Dodatkowo związki należące do PPCPs często zalegają na składowiskach odpadów skąd mogą przedostawać się do wód powierzchniowych wpływając na ich zanieczyszczenie [7, 9]. Występowanie PPCPs w środowisku będzie również zależało od warunków hydrologicznych, klimatycznych, demograficznych, a także sposobu użytkowania gruntów [4].

## METODY ANALITYCZNE

Duże znaczenie dla oszacowania ryzyka środowiskowego i rozprzestrzeniania się PPCPs w ekosystemach ma rozwój nowoczesnych metod analitycznych, które pozwalają na wykrycie tych substancji już przy bardzo małych stężeniach (ppt, ppb) [7, 10]. Ważną rolę pełni również proces przygotowania prób do analizy, co jest istotne ze względu na złożoność matryc służących do tego typu badań [7]. Obecnie zastosowanie mają głównie: wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) oraz chromatografię gazową (GC) połączoną z metodą spektroskopii mas są one stosowane zarówno do analizy ilościowej i jakościowej [7, 11]. Metodyka oznaczania pozostałości farmaceutyków w środowisku dopiero się rozwija, a wykorzystywanie procedur analitycznych w tym obszarze badań środowiskowych wymaga walidacji [7]. Należy podkreślić, że rozwój nowoczesnych metod analitycznych jest bardzo ważny, ponieważ umożliwia określenie dróg rozprzestrzeniania się PPCPs, a także szacowanie ich trwałości w środowisku [7].

## CHARAKTERYSTYKA FARMACEUTYKÓW

Farmaceutyki stanowią grupę różnorodnych związków chemicznych, powszechnie stosowanych w medycynie, weterynarii i gospodarstwach hodow-

lanych [8, 12, 13]. Najpopularniejsze farmaceutyki to środki przeciwbólowe, przeciwgorączkowe oraz antybiotyki, dodatkowo niektóre leki mogą być preparatami wieloskładnikowymi [7]. Szacowane spożycie leków przeciwbólowych nabywanych bez recepty może wynosić nawet kilkadziesiąt ton rocznie, na przykład spożycie ibuprofenu w Anglii oszacowano na 162 tony, a w Polsce – 58 ton [8, 14]. Warto podkreślić, że stosowanie leków, w tym także dostępnych bez recepty ma tendencję wzrostową. Szacuje się, że Polska zajmuje szóste miejsce w Europie pod względem sprzedaży leków [15].

Farmaceutyki mogą być wydalane do środowiska w postaci niezmienionej lub w postaci metabolitów [8, 12]. W organizmie ulegają one licznym przemianom chemicznym i strukturalnym, a najważniejsze biotransformacje zachodzą w wątrobie [5, 7, 13]. W I fazie ulegają one reakcji utleniania, redukcji i hydrolizy w wyniku, których powstają często produkty bardziej toksyczne i aktywne niż produkty wyjściowe [13]. Faza II polega na łączeniu produktów powstałych w wyniku fazy pierwszej z kwasem glukuronowym, siarczanami, aminokwasami, czego skutkiem jest zazwyczaj dezaktywacja leku [8, 11, 13]. Te szeregi przemian powodują, że zmieniają się właściwości fizykochemiczne nowopowstałych substancji, a dodatkowo formy sprzężone w środowisku mogą ulec reakcjom hydrolizy i wrócić do wyjściowej formy leku, co może wywoływać negatywne skutki w środowisku [2, 8]. Wysokie spożycie środków leczniczych może mieć swoje konsekwencje w zanieczyszczeniu środowiska tymi substancjami jak i również produktami pośrednimi powstałymi w trakcie ich rozpadu [13].

Badanie metabolizmu farmaceutyków wykazało, że związki te w znacznej ilości ulegają wydalaniu z organizmów z moczem oraz kałem, co więc wiąże się z ich obecnością w ściekach komunalnych [7]. Poprzez ścieki komunalne, szczególnie gromadzone w szambach, mogą przedostawać się do wód podziemnych oraz gleby, ale większość z nich jest kierowana poprzez system kanalizacji do oczyszczalni ścieków [8]. Farmaceutyki mogą również ulegać procesowi infiltracji z wód powierzchniowych oraz przenikać ze składowisk odpadów [7]. Poważnym zagrożeniem są również szpitale, a także nieumiejętne gospodarowanie lekami przeterminowanymi, które często trafiają do toalety [5, 14]. Najczęściej w środowisku wodnym identyfikowane są: niesteroidowe leki przeciwzapalne (diklofenak), przeciwbólowe (ibuprofen),  $\beta$ -blokery (atenolol, propranolol), antybiotyki (erytromycyna), żeńskie hormony płciowe zarówno syntetyczne jak i naturalne (estradiol, estron, etinyloestradiol), leki przeciwpadacz-

kowe (karbamazepina), oraz regulatory gospodarki lipidowej (klofibrat, gemfibrozil) [5].

Ta grupa polutantów w ostatnim czasie budzi duże zainteresowanie organizacji zajmujących się zdrowiem publicznym i środowiskowym, ponieważ ich wpływ zarówno na zdrowie, jak i środowisko nie został jeszcze poznany [11]. Stężenia tych związków w środowisku wodnym są zazwyczaj niskie (najczęściej wyrażane w ng/l lub  $\mu\text{g/l}$ ) jednak wyniki badań wskazują, że już nawet niewielkie ich ilości mogą stanowić zagrożenie dla organizmów wodnych oraz glebowych [6, 10]. Zainteresowanie tymi związkami wzrosło w ciągu ostatniej dekady. W latach 1999–2000 USGS (*U.S. Geological Survey*) wraz z U.S. Environmental Protection Agency przeprowadziły pierwsze badania w zakresie obecności w wodach powierzchniowych Stanów Zjednoczonych substancji, takich jak: farmaceutyki, hormony i inne związki organiczne [8, 16]. Analizie poddano 139 prób wody na terenie 30 stanów. W analizowanych próbkach wykryto min. kofeinę i triclosan [16].

Tradycyjne technologie stosowane w większości oczyszczalni ścieków nie są przystosowane do eliminowania farmaceutyków [8], które wraz z oczyszczonymi ściekami trafiają do środowiska wodnego często jako substancje czynne mogące stanowić zagrożenie dla organizmów żywych i ulegać w nich akumulacji [7, 13]. Dodatkowo leki stosowane w weterynarii i w hodowlach zwierząt, takie jak promotory wzrostu są wydalane na powierzchniową warstwę gleby skąd kolejno przedostają się do wód podziemnych i powierzchniowych [5, 8]. Ponadto wykazano, że etinyloestradiol, będący składnikiem środków antykoncepcyjnych w niewielkim stężeniu zaledwie kilku ng/l może wywoływać efekt estrogeny, zaburzając gospodarkę hormonalną u samców ryb i prowadzić do ich feminizacji oraz zaburzeń funkcji rozrodczych [8].

Zaobserwowano także, że na obecność substancji leczniczych w wodzie wpływ ma pora roku, ponieważ akumulacji farmaceutyków, takich jak diklofenak, czy naproksen mogą sprzyjać warunki zimowe, kiedy temperatura jest niższa, a czas działania promieni słonecznych krótszy, co znacznie ogranicza procesy fotolizy (proces rozpadu związków pod wpływem światła) [13].

### Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ)

Niesteroidowe leki przeciwzapalne są dostępne bez recepty i należą do bardzo często stosowanych farmaceutyków. Najbardziej znanymi NLPZ są diklofenak, naproksen, ketoprofen, kwas acetylosalicylowy mające zastosowanie w wielu jednostkach chorobowych np. w chorobie zwyrodnieniowej sta-

wów. Ulegają one tylko w niewielkim stopniu procesom rozkładu biologicznego [5]. NLPZ i ich metabolity słabo rozpuszczalne w wodzie mogą zostać zatrzymane w szlamie ściekowym, którego użycie do rekultywacji terenów lub w rolnictwie może przyczynić się do przeniknięcia tych związków do gleby i wód powierzchniowych [14].

### **β-blokery**

Są to leki używane powszechnie w leczeniu chorób kardiologicznych między innymi arytmii czy choroby niedokrwiennej serca [10]. Usuwanie tych leków w oczyszczalniach nie jest zadowalające, gdyż przykładowo metoprolol ulega usunięciu tylko w 10%, a uważa się, że blokery mogą być aktywne w środowisku [10].

### **Antybiotyki**

Należą do bardzo często przepisywanych farmaceutyków [5]. Pod względem chemicznym stanowią bardzo różnorodną grupę do, której zalicza się: chinolony, makrolidy, sulfonamidy i tetracykliny [13]. Stosowane na szeroką skalę w lecznictwie i weterynarii mogą wywoływać nieodwracalne skutki w środowisku wodnym, prowadząc do wzrostu antybiotkooporności bakterii chorobotwórczych [2, 8, 13]. Zaobserwowano, że znaczna ilość antybiotyków ulega tylko częściowemu usunięciu ze ścieków w oczyszczalniach, a duże ilości tych związków przedostają się do wód powierzchniowych [13].

### **Związki wykazujące działanie hormonów (Endocrine Disrupting Chemicals – EDC)**

Stosowanie leków hormonalnych w leczeniu ludzi i zwierząt przyczynia się do coraz większego rozpowszechnienia tych związków w środowisku wodnym [17]. Estrogeny zarówno pochodzenia naturalnego jak i syntetycznego dostają się do środowiska wraz z wydzielanym moczem [17]. Ich obecność w środowisku wodnym nawet już w bardzo małych ilościach może powodować zakłócenia w funkcjonowaniu układu hormonalnego u bytujących w nim organizmów [17]. Etynyloestradiol będący składnikiem środków antykoncepcyjnych może wywoływać efekt estrogenny, co jak już wcześniej opisano może wpłynąć na zaburzenie gospodarki hormonalnej u samców ryb [13].

Przeprowadzone w 2003 roku w Polsce badania próbek wód powierzchniowych z rzek: Odra (Kędzierzyn Koźle), Wisła (Kraków), Kanał Gliwicki (Gliwice) pod kątem obecności w nich estrogenów pochodzenia naturalnego i syntetycznego, wykazały obecność tych substancji we wszystkich pobranych próbkach wody [19]. Autorzy cytowanej pracy po-

dają, że pomimo stwierdzonego niskiego poziomu estrogenów pochodzenia naturalnego (estronu, estradiolu) jak i syntetycznego (etynyloestradiolu) może dojść do zachwiania równowagi biologicznej np. stężenie estronu w Kanale Gliwickim wynosiło ponad 1 ng/dm<sup>3</sup>. Autorzy również zwrócili uwagę na ciekawą kwestię wyjaśniającą niskie stężenia tych substancji w próbkach wody, mianowicie mogą one być gromadzone w osadach dennych stanowiąc wtórne źródło zanieczyszczeń wód w substancje estrogenopodobne [17].

Ze względu na możliwości oddziaływania tych substancji na organizmy żywe należy podjąć działania mające na celu monitorowanie obecności tych związków w środowisku, a zwłaszcza takich hormonów jak: testosteron czy progesteron [17].

## **CHARAKTERYSTYKA ODPADÓW Z GOSPODARSTW DOMOWYCH**

### **Kofeina**

Jedną z najczęściej stosowanych przez człowieka używek jest kofeina [9]. Występuje ona w wielu produktach spożywczych, takich jak np. kawa, napoje gazowane, suplementy diety, leki [9, 13, 18].

W organizmie człowieka nie podlega całkowitemu metabolizmowi, a kilka procent ulega wydalaniu wraz z moczem w zmienionej postaci chemicznej [9]. Z powodu wysokiego spożycia kawy oraz herbaty ilości kofeiny trafiające do ścieków są prawdopodobnie bardzo duże, tym bardziej, że kawa i herbata są często wylewane bezpośrednio do kanalizacji miejskiej [9]. Ze względu na brak bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia oraz życia ludzi i zwierząt metody jej usuwania ze ścieków nie są badane, co powoduje, że substancja ta wraz z oczyszczoną wodą trafia do naturalnych cieków wodnych [9]. Ze względu na stały wzrost stężenia kofeiny w ściekach, w wielu krajach podjęto próby oznaczania jej obecności [9].

Powszechnie stosowane w ocenie sanitarnej wody mikrobiologiczne indykatory (*E. coli*), mają wiele ograniczeń, takich jak relatywnie długi czas analizy wynoszący 18–48 godzin, oraz brak specyficzności [18]. Kofeina może być stosowana jako wskaźnik zanieczyszczenia wody użytkowej, ze względu na jej duże stężenia w wodach powierzchniowych [18]. W badaniach przeprowadzonych przez Wu i wsp. (2010) zauważono wysoką korelację pomiędzy stężeniem kofeiny a liczebnością bakterii coli w kanale Rochor, co podkreśla, że występowanie kofeiny w wodach jest ściśle związane z zanieczyszczeniami pochodzenia antropogenicznego [18].

Wyniki badań opublikowane w 2002 roku wskazują na obecność kofeiny w Zatoce Bostońskiej, co autorzy powiązali z wysokim spożyciem napojów zawierających kofeinę w tym regionie [19]. Stężenie kofeiny było odwrotnie skorelowane do zasolenia, co wskazuje, że kofeina może być użytecznym wskaźnikiem chemicznym zanieczyszczenia mórz i oceanów substancjami pochodzenia antropogenego [19]. Daneshvar i wsp. (2012) w latach 2007–2009 przebadali systemy rzeczne Montrealu pod względem obecności PPCPs i również podkreśli, że kofeina może być używana jako ważny wskaźnik zanieczyszczenia wód ściekami komunalnymi [20].

W 2010 roku analizie poddano rzeki Krakowa: Wisłę, Wilgę i Rudawę. Zawartość kofeiny mierzono z wykorzystaniem chromatografii gazowej połączonej z spektrometrią mas [21]. Kofeina została wykryta we wszystkich pobranych próbkach wody, a jej zawartość w zależności od miejsca poboru wynosiła od 326,4 do 974,2 ng/l [21].

### **Środki ochrony osobistej – filtry UV**

Filtrami UV nazywane są substancje promieniochronne mające szerokie zastosowanie w przemyśle kosmetycznym, chroniącymi skórę przed szkodliwym działaniem promieniowania ultrafioletowego [22, 23]. Ich źródłem są kremy do opalania, kremy do twarzy, balsamy, szampony, lakiery oraz farby do włosów.

Pod względem chemicznym filtry UV mogą być związkami organicznymi absorbującymi promieniowanie UV lub nieorganicznymi (np. ZnO, TiO<sub>2</sub>), których mechanizm działania polega na odbijaniu promieni UV [9, 22, 23].

Filtry UV mogą dostać się do wód w wyniku kąpieli w morzach, rzekach, jeziorach, a także poprzez oczyszczalnie ścieków, gdzie trafiają z nieoczyszczonymi ściekami komunalnymi [9]. W badaniach przeprowadzonych w północnych Chinach (Tianjin) wykazano obecność substancji promieniochronnych w analizowanych próbkach wody pochodzących z oczyszczalni, dodatkowo stężenia filtrów UV były większe w miesiącach letnich. Badanie wykazało, że filtry UV nie są całkowicie usuwane ze ścieków i mogą ulegać ponownej aplikacji do środowiska [24]. Wzrost zanieczyszczenia wód filtrami UV odnotowuje się w najcieplejszych miesiącach, szczególnie w pobliżu nadmorskich miejscowości [22, 23]. Ich wpływ na środowisko przyrodnicze może być znaczący ze względu na możliwości akumulowania tych związków w organizmach żywych [23].

## **BIOLOGICZNE SKUTKI NARAŻENIA ORGANIZMÓW ŻYWYCH NA PPCPs – PODSUMOWANIE**

Część z substancji należących do PPCPs jest bardzo trwała w środowisku i może szkodliwie oddziaływać na organizmy żywe [1, 4, 25]. Dodatkowo PPCPs mogą także ulegać kumulacji w roślinach i zwierzętach stanowiąc przy tym zagrożenie dla człowieka i całej przyrody [4, 25]. Dla człowieka szczególnie niebezpieczne będzie skażenie wody pitnej substancjami należącymi do PPCPs [8, 26]. Dla organizmów wodnych istnieje wyższe ryzyko niż dla człowieka, ze względu na ich wielopokoleniową i ciągłą ekspozycję na te substancje [8]. Oddziaływanie PPCPs na środowisko jest na tyle poważne, że w 2012 roku Aistar B.A. Boxalla i wsp. w pracy o tytule: „Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment: What are the big questions?” podjęli próbę opracowania kluczowych zagadnień związanych z oceną ekspozycji oraz ryzyka związanego z obecnością PPCPs w środowisku dla ludzi i zwierząt [4]. W tym samym roku Unia Europejska postanowiła zaproponować 15 nowych związków, do listy 33 zanieczyszczających, które powinny podlegać monitoringowi w wodach Unii Europejskiej [5]. Na liście przykładowo znajduje się m.in. diklofenak, etinyloestradiol oraz 17-beta-estradiol [5, 13, 27].

## **WYKRYWANIE OBECNOŚCI PPCPs W ŚRODOWISKU WODNYM – PRZYKŁADY BADAŃ**

W badaniach przeprowadzonych przez Guedes-Alonso R i wsp. w roku 2011 oceniono obecność 13 różnych substancji w tym 8 farmaceutyków (naproksen, karbamiazepina, ketoprofen, bazofibrat, antenolol, metamizol, paraksantyna, fluoksantyna) oraz fluorochinolonów (lewofloksacyna, norfloksacyna, ciprofloksacyna, enrofloksacyna, sparfloksacyna) w próbkach wody otrzymanych z dwóch różnych oczyszczalni ścieków zlokalizowanych na hiszpańskiej wyspie Grand Canaria [11]. W jednej z oczyszczalni stosowano tradycyjny sposób oczyszczania ścieków za pomocą osadu czynnego, a w drugiej bioreaktory membranowe. Podczas przeprowadzania badań 9 analitów we wszystkich próbkach wody najczęściej wykrywano leki przeciwbólowe, przeciwzapalne oraz regulatory lipidów [11]. Badania te wykazały, że oczyszczanie wody z większości analizowanych związków jest nieskuteczne. Zwrócono uwagę, że metoda bioreaktorów membrano-

wych jest bardziej wydajna w procesie usuwania farmaceutyków niż metoda osadu czynnego [11].

Zespół badawczy Blair B.D. i wsp. opublikował w 2013 roku wyniki analizy wody Wielkich Jezior, wykazano, że najczęściej występującymi PPCPs w jeziorze Michigan była metformina, kofeina, sulfametoksazol i triklosan. Zwrócono uwagę, że PPCPs mogą stanowić potencjalne ryzyko dla systemu Wielkich Jezior [6].

W Polsce Felis i wsp. (2005) przeprowadzili badania surowych ścieków pobranych z miejskiej oczyszczalni w Zabrze, pod kątem zawartości 30 związków chemicznych oraz ich metabolitów stosowanych w lecznictwie i diagnostyce. W ściekach wpływających do oczyszczalni w najwyższym stężeniu ( $27,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) występował iopromid – środek stosowany w diagnostyce obrazowej. Pozostałe wykryte związki to: iopamidol, iomeprol, diatrizoat, iohexol, sulfametoksazol, karbamazepina, ibuprofen, ibuprofen-OH, naproksen, diklofenak, bezafibrat, ketoprofen [28]. W kolejnych badaniach przeprowadzonych przez Kotowską U. i Jasińską M. w latach 2007-2008 w północno-wschodniej Polsce również wykazano obecność związków organicznych w ściekach komunalnych pochodzących z Białegostoku, Łomży i Suwałk. W badanych wodach wykryto pozostałości leków farmaceutycznych (ibuprofen, naproksen, paracetamol), środek ochrony przeciwsłonecznej (benzofenon) oraz środki występujące w produktach kosmetycznych (limonen, mentol) [29]. W badaniach przeprowadzonych przez Kim i wsp. (2009) w próbkach wód powierzchniowych pobranych z rzeki Mankyung River (Korea Południowa) wykazano, że najczęściej występującymi PPCPs były: ibuprofen z najwyższym stężeniem  $414 \text{ ng}/\text{l}$ , karbamazepina –  $595 \text{ ng}/\text{l}$ , atenolol  $690 \text{ ng}/\text{l}$  [3].

## METODY SKUTECZNEGO USUWANIA PPCPs ZE ŚRODOWISKA WODNEGO

Ze względu na wzrost zanieczyszczenia ekosystemów substancjami farmaceutycznymi wskazane jest poszukiwanie i wdrażanie metod, które pozwoliłyby na ich usunięcie ze ścieków [12]. Wysoką sprawność oczyszczania wód z leków mogą zapewnić zaawansowane technologie oczyszczania, takie jak: procesy utleniania: ozonowanie, chlorowanie, fotoliza UV, filtracja membranowa, filtracja na węglu aktywnym [26]. W ostatnich latach podjęto badania nad transformacją leków przez bakterie i grzyby, których celem jest efektywne usuwanie farmaceutyków ze ścieków [14]. Przykładowo naproksen będący dwupierścieniowym, trwałym chemicznie związkiem nie

ulega całkowitej eliminacji w procesie oczyszczania ścieków, a ważną rolę w jego eliminacji odgrywa biotransformacja z wykorzystania szczepu *Pseudomonas stutzeri* [30]. Metodą pozwalającą na trwałe usuwanie toksycznych zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i ściekach jest proces fotokatalitycznego utleniania, przebiegający przy udziale promieniowania UV lub też światła słonecznego w obecności fotokatalizatorów [12]. Mechanizm tego procesu prawdopodobnie polega na reakcjach wolnorodnikowych, generowaniu wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych, które są jednymi z najsilniejszych utleniaczy [12]. Są one zdolne do rozkładu wszystkich substancji organicznych, a proces przebiega z wytworzeniem związków łatwiej ulegających degradacji w następnych etapach lub doprowadzić może do ich całkowitej mineralizacji [12]. Podsumowując fotokataliza umożliwia mineralizację zanieczyszczeń oraz ich transformację do związków o większym potencjale biodegradowalności [2].

## REALNE MOŻLIWOŚCI PRZECIWDZIAŁANIA KUMULACJI PPCPs W ŚRODOWISKU WODNYM

Jedną z możliwości zapobiegania rozprzestrzeniania się PPCPs w środowisku wodnym jest racjonalna gospodarka lekami zarówno na etapie ich wytwarzania przez przemysł farmaceutyczny jak i użytkowania w leczeniu ludzi i zwierząt [7]. Również utylizacja leków i kosmetyków powinna być prowadzona w sposób odpowiedni, aby nie trafiały one na wysypiska skąd mogą migrować do wód powierzchniowych [7]. Jak wspomniano głównym źródłem zanieczyszczenia wód są oczyszczalnie ścieków przez które PPCPs przechodzą często niezmiennione, dlatego powinno wprowadzać się nowatorskie rozwiązania ich usuwania ze ścieków [2]. W ostatnim czasie obserwuje się wiele zmian w zakresie podejścia do PPCPs, na poziomie unijnym są tworzone nowe legislacje prawne, coraz bardziej czułe i specyficzne metody badawcze są wdrażane do użytku, co tylko podkreśla, że problem występowania tych związków w środowisku jest aktualny, wieloaspektowy i wymaga współpracy wielu środowisk naukowych.

## WNIOSKI

1. Farmaceutyki nie są całkowicie eliminowane w procesie oczyszczania ścieków i mogą wtórnie zanieczyszczać środowisko wodne.

2. Obecność w środowisku, nawet niskich stężeń farmaceutyków i środków ochrony osobistej (PPCPs) stanowi potencjalne zagrożenie dla organizmów żywych i wymaga nowych legislacji prawnych dotyczących ich oznaczania i sposobów usuwania ze środowiska naturalnego.
3. Do śledzenia występowania PPCPs, ich dystrybucji w środowisku oraz oddziaływania na organizmy żywe konieczne jest prowadzenie monitoringu.
4. Występowanie kofeiny w wodach jest ściśle związane z zanieczyszczeniami antropogennymi i może być wykorzystane jako wskaźnik zanieczyszczenia wody użytkowej.
5. Zanieczyszczenie ekosystemów substancjami farmaceutycznymi wymusza poszukiwanie i wdrażanie metod pozwalających na ich skuteczne usuwanie w procesie oczyszczania ścieków.
6. Problem obecności PPCPs w środowisku jest wieloaspektowy i wymaga aktywnego podejścia wielu dyscyplin naukowych

## PIŚMIENNICTWO

1. Musolf A., Leschik S., Schafmeister M.T. et al.: Evaluation of xenobiotic impact on urban receiving waters by means of statistical methods. *Water Sci Technol* 2010; 62 (3): 684-692.
2. Czech B.: Usuwanie farmaceutyków z wód i ścieków z wykorzystaniem metod adsorpcyjnych i fotokatalitycznych (w:) *Nauka dla gospodarki. Absorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko. Rzeszów 2012.*
3. Kim J.W., Jang H.S., Kim J.G. et al.: Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (PPCPs) in surface water from Mankyung River. *J Health Sci* 2009; 55 (2): 249-258.
4. Boxall A.B.A., Rudd M.A.R., Brooks B.W. et al.: Pharmaceuticals and Personal Care Products in the environment: What are the big questions? *Environ Health Persp* 2012; 120 (9): 1221-1229.
5. Szymonik A., Lach J.: Obecność farmaceutyków w wodach powierzchniowych i przeznaczonych do spożycia. *Proceedings of ECOpole 2013*; 7(2): 735-743.
6. Blair B.D., Crago J.P., Hedman C.J. et al.: Pharmaceuticals and personal care products found in the Great Lakes above concentrations of environmental concern. *Chemosphere* 2013; 93: 2116-2123.
7. Kot-Wasik A., Dębska J., Namieśnik J.: Rozdział 34. Przemiany, stężenia i oznaczanie pozostałości środków farmaceutycznych w środowisku (w:) *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym. Gdańsk 2013.*
8. Sosnowska K., Styszko Grochowiak K., Gołaś J.: Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia. *IV Krakowska Konferencja Młodych Uczonych 2009*: 395-404.
9. Próba M.: Wybrane antropogeniczne czynniki zanieczyszczenia wód powierzchniowych. *Analiza zjawiska. Inż Ochr Środow* 2013; 16 (1): 113-124.
10. Caban M., Michalak A., Kumirska J.: Metody rozdzielania i oznaczania pozostałości blokerów i antagonistów w próbkach ściekowych. *Camera Separatoria* 2012; 4 (1): 61-79.
11. Guedes-Alonso R., Afonso-Oliwares C., Montesdeoca-Esponda S. et al.: An assessment of the concentrations of pharmaceutical compounds in wastewater treatment plants on the island of Gran Canaria (Spain). *Springerplus* 2013; 2 (1): 24.
12. Adamek E., Jakubczyk J., Baran W. i wsp.: Fotodegradacja wybranych leków przeciwzapalnych w środowisku wodnym. *Proceedings of ECOpole 2011*: 5 (1): 147-153.
13. Szymonik A., Lach J.: Zagrożenie środowiska wodnego obecnością środków farmaceutycznych. *Inż Ochr Środ* 2012; 15 (5): 249-263.
14. Guzik U., Hupert-Kocurek K., Mazur A. i wsp.: Biotransformacja wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych w środowisku. *Bromat Chem Toksykol.* 2013; XLVI: 105-112.
15. CBOS Centrum Badań Opinii Społecznej: Komunikat z badań. *BS/143/2010. Stosowanie leków dostępnych bez recepty.*
16. Kolpin, D.W., Furlong E.T., Meyer M.T. et al.: Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ Sci Technol* 2002; 36 (6): 1202-1211.
17. Dudziak M., Luks-Betlej K.: Ocena obecności estrogenów – steroidowych hormonów płciowych w wybranych wodach rzecznych w Polsce. *Ochrona Środowiska* 2004; 1: 21-24.
18. Wu J., Yue J., Hu R.: Use of Caffeine and human pharmaceutical compounds to identify sewage contamination. *Int J Environ Eng* 2010; 2 (2): 98-102.
19. Siegener R., Chen R. F.: Caffeine in Boston Harbor seawater. *Mar Pollut Bull* 2002; 44 (5): 383-387.
20. Daneshvar A., Aboufadel K., Viglino L. et al.: Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region. *Chemosphere* 2012; 88 (1): 131-139.
21. Jagoda A., Żukowski W., Dąbrowska B.: Kofeina w rzekach Krakowa. *Czasopismo Techniczne Politechniki Krakowskiej* 2011; 6: 99-108.
22. Próba M.: Sezonowe wahania zawartości substancji promieniochronnych, farmaceutyków i środków odurzających w ściekach komunalnych i środowisku wodnym. *J Ecol Health* 2013; 17 (3): 115-120.
23. Gackowska A., Gaca J., Załoga J. i wsp.: Determination of selected UV filters in water samples. *Chemik* 2012; 6: 618-620.
24. Li W., Ma Y., Guo C. et al.: Occurrence and behavior of four of the most used sunscreen UV filters in a wastewater reclamation plant. *Water Res* 2007; 41(15): 3506-3512.
25. Oleszczuk P.: Zanieczyszczenia organiczne w glebach używanych osadami ściekowymi. Część I. Przegląd badań. *Ecol Chem Eng* 2007; 14: 65-76.
26. Roccaro P., Sgroi M., Vagliasindi F.G.A.: Removal of xenobiotic compounds from wastewater for environment protection: Treatment processes and costs. *Chem Eng Trans* 2013; 32: 505-510.
27. European Commission: Report from the Commission to the European parliament and the Council on the outcome of the review of Annex X to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council on priority substances in the field of water policy, Brussels 2012.
28. Felis E., Miksch K., Surmacz-Górska J. i wsp.: Presence of pharmaceuticals in wastewater from waste water treatment plant „Zabrze-Śródmieście” in Poland. *Arch Environ Prot* 2005; 31(3): 49-58.

29. Kotowska U., Jasińska M.: Analiza jakościowa śladowych zanieczyszczeń organicznych w ściekach komunalnych z miast północno- wschodniej Polski. Inż Ochr Środ 2011; 14 (3): 223-232.
30. Domaradzka D., Guzik U., Wojcieszńska D.: Biotransformacja naproksenu przez szczep *Pseudomonas Stutzeri*. (w:) Interdyscyplinarne Zagadnienia w Inżynierii i Ochronie Środowiska. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław 2014.

*Adres do korespondencji:*

*Aneta Koszowska  
ul. Wolności 6  
44-190 Knurów  
tel. 604 363 384  
anetakoszowska@op.pl*