

Anna LEMPART^{1*}, Edyta KUDLEK¹ i Mariusz DUDZIAK¹

PRZEMIANY FARMACEUTYKÓW W WODZIE BASENOWEJ

TRANSFORMATIONS OF PHARMACEUTICALS IN SWIMMING POOL WATER

Abstrakt: Woda basenowa stanowi mieszaninę substancji o wciąż nie do końca poznanym składzie. Do basenów wprowadzane są różne zanieczyszczenia i substancje chemiczne, które mogą wchodzić w interakcje ze sobą lub przechodzić wiele przemian w instalacji oczyszczania, co należy uznać za potencjalne zagrożenie dla zdrowia pływaków. Niniejsza praca stanowi wstęp do badań mających na celu określenie ścieżek transformacji mikrozanieczyszczeń organicznych w systemach oczyszczania wody basenowej, a tym samym zrozumienie przemian fizycznych oraz reakcji chemicznych, którym ulegają różne związki występujące w basenach. Badania przeprowadzono na przykładzie kofeiny, która jest związkiem farmaceutycznym z grupy stymulantów. Jej obecność w wodzie basenowej wykazały liczne badania prowadzone na całym świecie, w tym w Polsce. W badaniach oceniono stopień naturalnej degradacji tego związku pod wpływem działania światła słonecznego. Analizę stężenia związku i identyfikację jego produktów przemian wykonano z wykorzystaniem metody chromatografii gazowej. Wykazano, że kofeina ulega naturalnemu procesowi degradacji w środowisku wodnym w różnym stopniu, w zależności od warunków prowadzenia procesu i składu fizykochemicznego matrycy wodnej. Obecność związków organicznych i nieorganicznych miała niekorzystny wpływ na degradację kofeiny.

Słowa kluczowe: instalacje basenowe, kofeina, mikrozanieczyszczenia, naturalna degradacja

Wprowadzenie

Mikrozanieczyszczenia organiczne mogą ulegać różnym przemianom pod wpływem wielu różnych czynników chemicznych, biologicznych, fizycznych lub fotochemicznych. W zależności od związku i matrycy wodnej, w której jest on obecny, zachodzić mogą procesy o różnym natężeniu i wydajności. W wyniku tych procesów mogą powstawać nowe związki, bardziej lub mniej szkodliwe. Wiedza o podatności mikrozanieczyszczeń na przemiany w wyniku procesów degradacji i transformacji oraz o czynnikach wpływających na intensyfikację tych procesów może umożliwić opracowanie metod pozwalających na skuteczną eliminację tych związków ze środowiska. Wydaje się to szczególnie istotne w aspekcie środowiska wody basenowej. Pływacy mają bowiem kontakt z zanieczyszczeniami obecnymi w basenach aż trzema drogami: pokarmową, oddechową oraz przez skórę, a tymczasem badania [1-8] prowadzone na całym świecie wykazują obecność w wodzie basenowej wielu różnych mikrozanieczyszczeń organicznych o aktywności biologicznej. Jednym z najczęściej identyfikowanych związków w wodzie basenowej jest kofeina [4]. Wynika to z dużej popularności produktów spożywczych zawierających kofeinę oraz jej wydalania wraz z moczem. Kofeina stosowana jest również jako dodatek do wielu kosmetyków, np. w szamponach do włosów, balsamach, kremach. Jako popularny składnik produktów do pielęgnacji ciała, może być niewątpliwie wprowadzana do basenów na skórze i włosach użytkowników tych obiektów. W pracach

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. S. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47

*Autor do korespondencji: anna.lempart@polsl.pl

Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole' 18, Polanica-Zdrój, 10-13.10.2018

[1-4] wykazano jej obecność w basenach w zakresie stężeń od 2,10 do 1540 ng/dm³. Wyniki tych badań zestawiono w tabeli 1.

Wyniki badań nad występowaniem kofeiny w wodzie basenowej

Tabela 1

The results of studies on the occurrence of caffeine in pool water

Table 1

| Literatura | Kraj | Zakres stężeń kofeiny w wodzie basenowej |
|-------------------|-----------|--|
| Weng i in. [1] | USA | 30-500 ng/dm ³ |
| Teo i in. [2] | Australia | 20-1540 ng/dm ³ |
| Lempart i in. [3] | Polska | 2.10-16.40 ng/dm ³ |
| Suppes i in. [4] | USA | nie badano* |

*w badaniach analizowano jedynie częstotliwość występowania związków w basenach

Ze względu na dużą powierzchnię lustra wody w nieckach basenowych oraz ich znacząca ekspozycję na słońce możliwa jest fotodegradacja mikrozanieczyszczeń organicznych, rozumiana jako naturalny rozkład związków chemicznych pod wpływem fotonów lub światła. Zjawisko to dotyczy nie tylko basenów odkrytych, ale również krytych z uwagi na często występujące w obiektach basenowych duże powierzchnie oszklenia.

Praca instalacji basenowej polega na ciągłej cyrkulacji wody w układzie obiegu zamkniętego, w którym poddawana jest procesom oczyszczania, tj. koagulacji, filtracji i dezynfekcji z wykorzystaniem związków chloru oraz promieniowania UV. W wyniku tych procesów mogą zachodzić procesy rozkładu i transformacji związków.

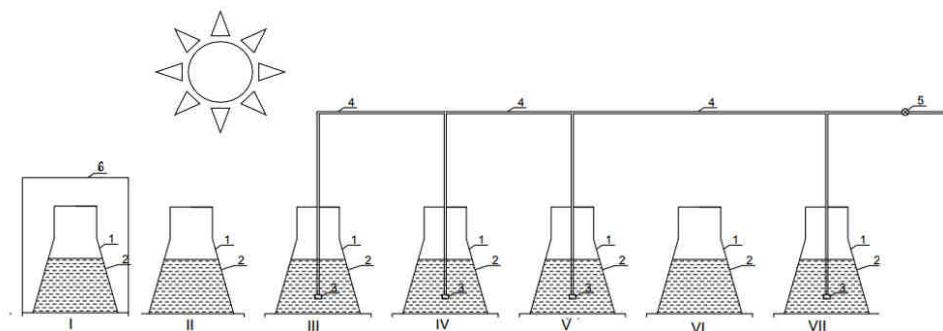
W niniejszej pracy przedstawiono wyniki eksperymentu przeprowadzonego w celu oceny naturalnego procesu degradacji farmaceutyków w wodzie basenowej. Do badań wybrano kofeinę jako przykład jednego z najczęściej występujących farmaceutyków w wodzie basenowej. Wyznaczono czasy półtrwania kofeiny w układzie oczyszczania wody basenowej. Podjęto również próbę identyfikacji produktów rozkładu badanego mikrozanieczyszczenia.

Metodyka badań

Eksperyment przeprowadzono na stanowisku laboratoryjnym wyposażonym w siedem szklanych kolb o objętości 1 dm³. Sześć z nich wystawiono na działanie naturalnego światła słonecznego, a jeden był inkubowany w ciemni. Stanowisko laboratoryjne przedstawiono schematycznie na rysunku 1 [9]. Do napowietrzania roztworów wodnych w kolbach oznaczonych jako III, IV, V, VII, zastosowano pompę napowietrzającą zapewniającą przepływ powietrza 0,6 dm³/min. Ocenę naturalnej degradacji przeprowadzono na podstawie Polskiej Normy PN-88/C-05561 - Badanie aerobowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym w warunkach statycznych badań [10].

Roztwory poddawane naturalnej degradacji przygotowano na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem wzorca kofeiny o stężeniu 1 mg/dm³ oraz roztworu podchlorynu sodu o stężeniu 0,5 mg/dm³, stosowanego jako środek dezynfekujący w instalacjach wody basenowej. Do roztworu dodano również 50 cm³ wody basenowej. Stosowano wzorzec kofeiny o wysokiej czystości > 98 % firmy Sigma Aldrich. Skład

poszczególnych roztworów wodnych i warunki prowadzenia procesu zestawiono w tabeli 2. Woda pobierana z basenu została dodana do roztworów III, IV, V i VI. Charakterystyczne parametry fizyczne i chemiczne użytej wody przedstawiono w tabeli 3.



Rys. 1. Schemat stanowiska laboratoryjnego [9]: 1 - szklana kolba stożkowa o pojemności 1 dm³, 2 - badana próbka, 3 - porowata kostka, 4 - przewód doprowadzający sprężone powietrze 5 - zawór regulacji sprężonego powietrza, 6 - ciemnia

Fig. 1. The scheme of laboratory station [9]: 1 - the glass flask of 1 dm³ volume, 2 - tested sample, 3 - porous cube, 4 - compressed air supply, 5 - compressed air regulation valve, 6 - darkroom

Tabela 2

Charakterystyka wody stosowanej do zaszczepienia badanych próbek [9]

Table 2

The characteristics of water applied as an addition to the tested samples [9]

| Oznaczenie roztworu | Skład roztworu | Warunki przeprowadzenia procesu degradacji |
|---------------------|--|--|
| I | Woda zdejonizowana + kofeina | Światło słoneczne |
| II | Woda zdejonizowana + kofeina | Światło słoneczne + napowietrzanie |
| III | Woda zdejonizowana + kofeina + woda basenowa | Światło słoneczne + napowietrzanie |
| IV | Woda zdejonizowana + kofeina + woda basenowa + chlor | Światło słoneczne + napowietrzanie |
| V | Woda basenowa + kofeina | Światło słoneczne |
| VI | Woda basenowa + kofeina | Światło słoneczne + napowietrzanie |
| VII | Woda zdejonizowana + kofeina | Ciemnia |

Próbki o objętości 20 cm³ do jakościowo-ilościowych analiz chromatograficznych pobierano raz na dobę z każdej kolby. Analizę chromatograficzną oraz przygotowanie próbek techniką ekstrakcji do fazy stałej (SPE) przeprowadzono zgodnie z metodyką opisaną w pracy [11]. Zastosowano chromatograf gazowy ze spektrometrem masowym (GC/MS) z elektroniczną jonizacją, model 7890B firmy Perlan Technologies. Parametry walidacyjne metody analitycznej opisanej w [11] wskazują, że pozwala ona na oznaczanie środków farmaceutycznych, w tym kofeiny, w próbkach wody basenowej z zadowalającą powtarzalnością i dokładnością. Granica oznaczalności (LOQ) kofeiny w wodzie basenowej zgodnie z zastosowaną metodologią wynosi 0,69 ng/dm³ [11]. Powtarzalność

wyników pomiarów wyrażono za pomocą współczynnika zmienności (coefficient of variation CV), którego wartość nie przekraczała 3 %.

Skład roztworów wodnych i warunki prowadzenia procesu degradacji [9]

Tabela 3

Table 3

Composition of solutions and conditions for carrying out the degradation process [9]

| Parametr | Jednostka | Wartość |
|--------------------------|-----------------------|---------|
| pH | [-] | 7,03 |
| Przewodność | [mS/cm] | 2,033 |
| Potencjał redoks | [mV] | 664 |
| Absorbancja UV-254 nm | [cm ⁻¹] | 0,009 |
| Ogólny węgiel organiczny | [mg/dm ³] | 14,97 |
| Węgiel całkowity | [mg/dm ³] | 16,63 |
| Węgiel nieorganiczny | [mg/dm ³] | 1,66 |
| Chlor wolny | [mg/dm ³] | 0,43 |
| Chlor związany | [mg/dm ³] | 0,50 |

Wyniki badań i ich dyskusja

Określono okres półtrwania kofeiny i efektywność jej rozkładu w systemie oczyszczania wody w basenie. Okres półtrwania jest czasem, po którym substancja obecna w wodzie rozkłada się do połowy początkowego stężenia. W tabeli 4 zestawiono okresy półtrwania kofeiny w różnych matrycach wodnych i w różnych warunkach prowadzenia procesu. W roztworze I, który nie był poddawany ekspozycji na światło słoneczne, nie zaobserwowano znaczącego obniżenia stężenia kofeiny. Potwierdza to fakt, że rozkład związków farmaceutycznych następuje w wyniku fotodegradacji w obecności promieni UV [12-14].

Efektywność procesu degradacji kofeiny

Tabela 4

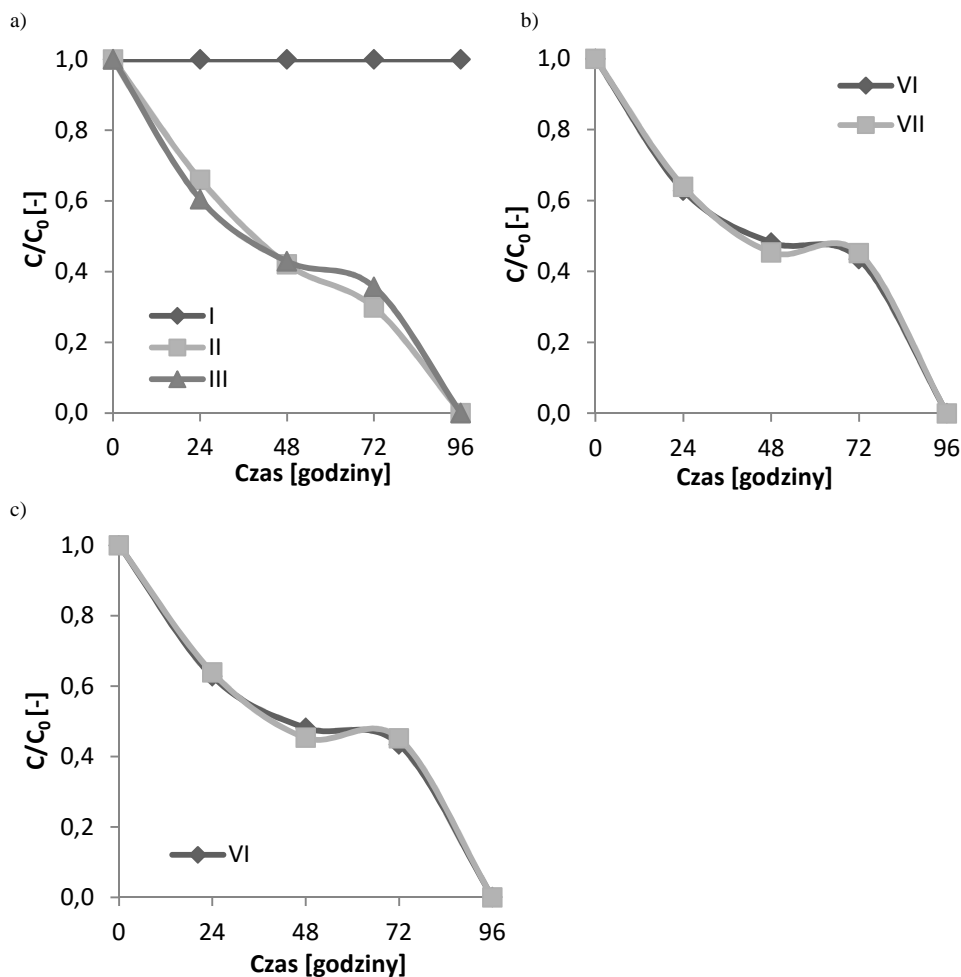
Table 4

The efficiency of the caffeine degradation process

| Roztwór | II | III | IV | V | VI | VII |
|----------------------|----|-----|----|----|----|-----|
| Okres półtrwania [h] | 48 | 48 | 24 | 24 | 48 | 48 |

Porównując okresy półtrwania (tab. 4), degradacja kofeiny przebiegała najszybciej w roztworach III i IV, w których do dejonizowanej wody z badanym związkiem dodano niewielkiej ilości wody basenowej. Porównując krzywe rozkładu (rys. 2), można zaobserwować różnice w szybkości rozkładu kofeiny w wodzie zdejonizowanej (ryc. 2a) i w wodzie basenowej (ryc. 2b). Rozkład kofeiny był wolniejszy w wodzie basenowej, co wskazuje na obecność substancji hamujących proces w tym środowisku. Nie stwierdzono istotnego wpływu napowietrzania roztworu (ryc. 2a, b) na szybkość rozkładu kofeiny. Krzywe rozkładu roztworów IV i V (ryc. 2c) pozwoliły ocenić wpływ chlorowania na intensywność procesu fotodegradacji kofeiny. Obecność chloru miała negatywny wpływ na efektywność naturalnej degradacji kofeiny. Po 24 godzinach nieco ponad 50 % kofeiny usunięto z roztworu V, podczas gdy z roztworu IV, gdzie warunki były takie same, ale nie

do dodano chloru, wydajność degradacji była znacznie wyższa, osiągając wartość powyżej 63 %. Można zaobserwować, że ta różnica zmniejszyła się podczas eksperymentu. W wyniku napowietrzania roztwórow, do którego dozowano chlor na początku eksperymentu, został odchlorowany, a po kilku godzinach stężenie wolnego chloru w roztworze było zerowe.

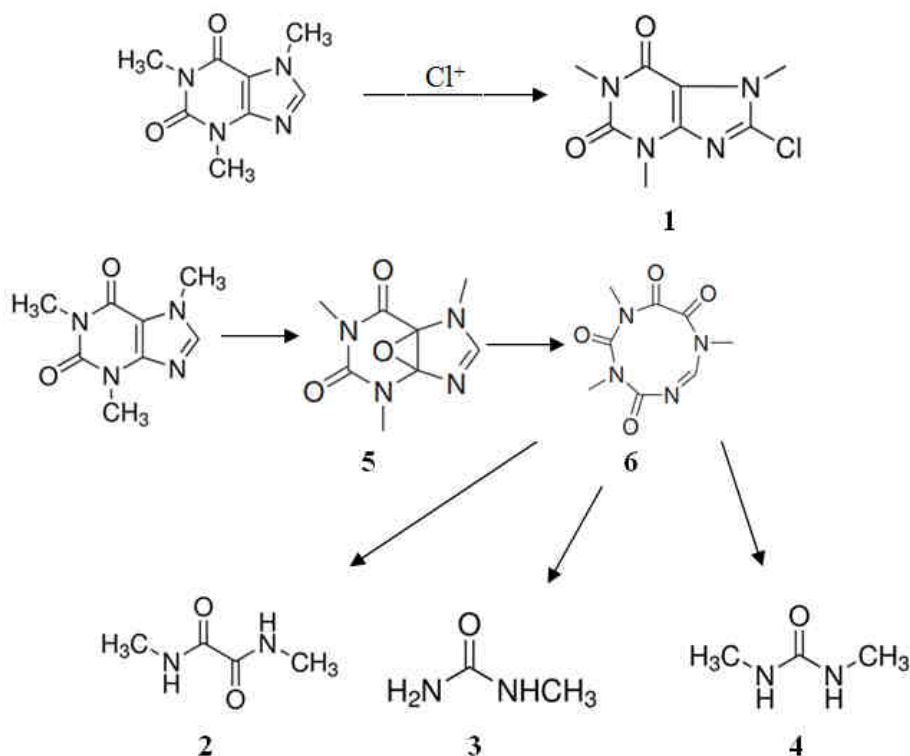


Rys. 2. Zmiany stężenia kofeiny w roztworach podczas eksperymentu

Fig. 2. The changes of concentration of caffeine in the solutions during degradation experiment

Porównując uzyskane w wyniku analiz chromatograficznych widma masowe zarówno z danymi biblioteki NIST 17 Mass Spectral Library, jak i danymi uzyskanymi w wyniku analiz GC-MS próbek rzeczywistych, zidentyfikowano cztery (1, 2, 3, 4) produkty uboczne degradacji kofeiny w roztworach zawierających chlorowaną wodę basenową (IV, V, VI,

VII). Jedną z nich była chlorowana pochodna, 8-chloro kofeina (1). Trzy pozostałe: N, N'-dimetylooksalamid (2), N-metylomocznik (3) i N, N'-dimetylomocznik (4) mogły prawdopodobnie pochodzić z epoksydu (5), z którego mógł następnie powstawać (6) [15]. Na podstawie symulacji procesu chlorowania kofeiny przeprowadzonej przez Zarelli i in. [15] ścieżki przemian produktów rozkładu kofeiny pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Ścieżki transformacji kofeiny zachodzących podczas eksperymentu w wyniku chlorowania w roztworach zawierających chlorowaną wodę basenową, na podstawie Zarelli i in. [15]

Fig. 3. The caffeine transformation pathways during the experiment as a result of chlorination in solutions containing chlorinated swimming pool water, based on Zarelli et al. [15]

Wnioski

- Kofeina ulega naturalnemu procesowi degradacji w środowisku wodnym w różnym stopniu, w zależności od warunków procesu i składu fizykochemicznego matrycy wodnej.
- Obecność związków organicznych i nieorganicznych oraz mikroorganizmów miała niekorzystny wpływ na degradację kofeiny. Kofeina w wodzie basenowej ulegała najwolniejszemu rozkładowi.
- Wyniki uzyskane dla roztworu chlorowanego są trudne do zinterpretowania, ponieważ w wyniku napowietrzania roztwów, do którego dozowano chlor, został usunięty.

Dlatego po kilku godzinach stężenie wolnego chloru w roztworze wynosi zero. Ponieważ zaobserwowano negatywny wpływ chloru na degradację kofeiny, należy powtórzyć eksperyment, upewniając się, że stężenie wolnego chloru pozostaje stałe podczas eksperymentu. Można założyć, że stopień degradacji kofeiny w takich warunkach po 5 dniach doświadczenia byłby mniejszy, a okres półtrwania byłby dłuższy.

- Przemiany kofeiny w wyniku procesu chlorowania powodują powstawanie produktów ubocznych, w tym jednej pochodnej chlorowanej.

Podziękowania

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer 2018/29/N/ST8/01352 oraz ze środków na badania kierunkowe młodych naukowców przyznane dla Instytutu Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej w 2018 roku nr BKM-508/RIE-4/2018.

Literatura

- [1] Weng SC, Sun P, Ben WW, Huang CH, Lee LT, Blatchley ER. *Environ Sci Technol Lett.* 2014;1:495-498. DOI: 10.1021/ez5003133 9.
- [2] Teo TL, Coleman HM, Khan SJ. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2016;23:6972-6981. DOI: 10.1007/s11356-015-5967-4.
- [3] Lempart A, Kudlek E, Dudziak M. *Desalin Water Treat.* 2018;117:353-361. DOI: 10.5004/dwt.2018.22552.
- [4] Suppes LM, Huang CH, Lee WN, Brockman KJ. *J Water Health.* 2017;15:829-833. DOI: 10.2166/wh.2017.004.
- [5] Ekowati Y, Buttiglieri G, Ferrero G, Valle-Sistac J, Diaz-Cruz MS, Barceló D, et al. *Environ Sci Pollut Res Int.* 2016;23:14431-14441. DOI: 10.1007/s11356-016-6560-1.
- [6] van Veldhoven K, Keski-Rahkonen P, Barupal DK, Villanueva CM, Font-Ribera L, Scalbert A, et al. *Environ Int.* 2018; 111:60-70. DOI: 10.1016/j.envint.2017.11.017.
- [7] Ekowati Y, Ferrero G, Farré MJ, Kennedy MD, Buttiglieri G. *Chemosphere.* 2019; 220:176-184. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.12.126.
- [8] Lempart A, Kudlek E, Dudziak M. *E3S Web of Conferences.* 2018;44:2267-1242. DOI: 10.1051/e3sconf/20184400095
- [9] Sawicka A. Wyznaczenie czasów półtrwania kofeiny w układzie oczyszczania wody basenowej. [Praca inżynierska]. Gliwice: Politechnika Śląska w Gliwicach; 2017.
- [10] PN-C-05561:1988- Woda i ścieki -- Badania tlenowej biodegradacji związków organicznych w środowisku wodnym w warunkach testu statycznego. <http://sklep.pkn.pl/pn-c-05561-1988p.html>.
- [11] Lempart A, Kudlek E, Dudziak M. *Water.* 2018;10(8):1083. DOI: 10.3390/w10081083.
- [12] Yamamoto H, Nakamura Y, Moriguchi S, Nakamura Y, Honda Y, Tamura I, et al. *Water Res.* 2009;43:351-362. DOI: 10.1016/j.watres.2008.10.039.
- [13] Ioele G, Oliverio F, Andreu I, Luca MD, Miranda MA, Ragno G. *J Photochem Photobiol A: Chem.* 2010;215:205-213. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2010.08.019.
- [14] Lam MW, Young CJ, Brain RA, Johnson DJ, Hanson MA, Wilson CJ, et al. *Environ Toxicol Chem.* 2009;23:1431-1410. DOI: 10.1897/03-421
- [15] Zarrelli A, Dellagrecia M, Iesce MR, Lavorgna M, Temussi F, Schiavone L, et al. *Sci Total Environ.* 2014;470-471:453-458. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.10.005.

TRANSFORMATIONS OF PHARMACEUTICALS IN SWIMMING POOL WATER

Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: Swimming pool water is a mixture of chemical substances with a composition that has not been completely recognized until now. Various pollutants and chemical contaminants are entering the pool basin. They may interact with each other or undergo numerous changes in the pool installation what should be considered as a potential threat to the health of swimmers. This work is a preliminary study to determine the transformation path of small-molecule organic micropollutants in swimming pool water treatment systems and thus to understand the physical changes and chemical reactions of various compounds that may occur in these systems. This study was carried out on the example of caffeine, which is a pharmaceutical compound from the group of stimulants. Its presence in pool water has been reported by numerous studies conducted all over the world, including Poland. In the presented study, the focus was on checking the natural degradation of this compound under the influence of sunlight determined using the gas chromatography method. It was shown that caffeine undergoes a natural degradation process in the water environment to varying degrees depending on the process conditions and the physico-chemical composition of the water matrix. The presence of organic and inorganic compounds had an adverse effect on the degradation of caffeine.

Keywords: swimming pools, caffeine, micropollutants, natural degradation