

Urszula KOTOWSKA<sup>1</sup>, Monika JASIŃSKA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Uniwersytet w Białymstoku, Instytut Chemii, Zakład Chemii Środowiska, ul. Hurtowa 1  
15-399 Białystok, e-mail: ukrajew@uwb.edu.pl

<sup>2</sup> Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o. w Łomży  
ul. Zjazd 23, 18-400 Łomża

## Analiza jakościowa śladowych zanieczyszczeń organicznych w ściekach komunalnych z miast północno-wschodniej Polski

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki analizy jakościowej śladowych zanieczyszczeń organicznych obecnych w surowych i oczyszczonych ściekach komunalnych z trzech miast północno-wschodniej Polski. Do izolacji analitów wykorzystano ekstrakcję do fazy stałej (SPE). Oznaczenia przeprowadzono techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Identyfikację związków prowadzono w oparciu o dwa niezależne parametry - widma mas oraz indeksy retencji. W badanych ściekach zidentyfikowano ponad 200 związków organicznych. Większość z nich to substancje wprowadzane do ścieków ze źródeł naturalnych: cyklu pokarmowego człowieka i rozkładu materii organicznej. Do substancji syntetycznych wykrytych w analizowanych próbkach należą m.in.: alkilobenzeny - mezytylen i ksylen (składniki rozpuszczalników, olejów syntetycznych, smarów, mas bitumicznych), limonen i mentol (aromaty płynów do mycia naczyń i past do zębów), sole kwasu fosforowego i borowego (składniki czynne proszków do prania), ftalany, bezwodnik ftalowy, bisfenol A (stosowane w produkcji tworzyw sztucznych), paracetamol, naproksen, ibuprofen, karbamazepina (pozostałości leków). Dziesięć związków (fenol, 4-metylofenol, cykloheksan, *p*-ksylen, naftalen, benzaldehyd, ftalan dietylu, ftalan di-*n*-butylu, ftalan bis-(2-etyloheksylu), ftalan di-*n*-oktylu) wykrytych w ściekach uznawanych jest za szkodliwe dla środowiska i zdrowia człowieka. Substancje te znajdują się na listach priorytetowych zanieczyszczeń w USA i Unii Europejskiej. Potencjalnie szkodliwymi substancjami są także 2,6-ditertbutylo-*p*-krezol, kwas fosforowy oraz pozostałości farmaceutyków.

**Słowa kluczowe:** ścieki komunalne, śladowe zanieczyszczenia organiczne, SPE, GC-MS

### Wprowadzenie

Zanieczyszczenie wód związkami organicznymi pochodzącymi ze ścieków jest obecnie jednym z głównych problemów związanych z ochroną środowiska [1]. Narażenie na tego typu związki jest związane z różnymi efektami, między innymi zaburzeniem równowagi hormonalnej, zmniejszeniem przeżywalności organizmów wodnych oraz problemami z reprodukcją [2, 3]. Substancje pochodzące ze ścieków są odprowadzane do środowiska w postaci wieloskładnikowej mieszaniny, co często wzmacnia efekt toksyczny wywoływany przez te związki [4]. Stosowane w oczyszczalniach ścieków standardowe procedury oznaczania związków organicznych, np. biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, chemiczne zapotrzebowanie

na tlen, pozwalają oznaczyć sumaryczną zawartość wszystkich substancji organicznych lub pewnej ich grupy bez wskazywania substancji niebezpiecznych. Znaczna ilość publikacji naukowych poświęcona jest oznaczaniu wybranych śladowych zanieczyszczeń obecnych w ściekach. Najczęściej oznaczane są plastyfikatory [5], związki zaburzające równowagę hormonalną [6], pozostałości farmaceutyków [7, 8] i środków higieny osobistej [8]. Monitoring ukierunkowany na oznaczanie konkretnych analitów jest jednak niewystarczający dla oceny zagrożenia, wynikającego z wprowadzania ścieków do środowiska. Wiele substancji dotychczas nierejestrowanych w ściekach może być w nich obecnych. Analiza jakościowa związków obecnych w ściekach komunalnych pozwala na zidentyfikowanie szczególnie niebezpiecznych związków wpływających na zdrowie ludzi oraz zwierząt, może także pomóc w planowaniu metod oczyszczania ścieków.

Technika GC-MS łączy w sobie wysoką zdolność rozdzielczą chromatografii gazowej z wysoką zdolnością identyfikacyjną spektrometrii mas i w związku z tym jest najlepszą techniką do analizy próbek, będących złożonymi mieszaninami związków organicznych o zróżnicowanej budowie. Technika ta jest bardzo czuła i szeroko rozpowszechniona w laboratoriach badawczych i przemysłowych. Komputerowe biblioteki zawierające kilkaset tysięcy widm rejestrowanych techniką GC-MS umożliwiają identyfikację szerokiego spektrum związków obecnych w środowisku. Ze względu na stosowany sposób jonizacji elektronami (EI) widma mas związków rejestrowane podczas analiz GC-MS w niewielkim stopniu zależą od składu matrycy próbki w przeciwieństwie do widm rejestrowanych w układzie chromatografia cieczowa - spektrometria mas (LC-MS), gdzie jonizacja odbywa się za pomocą elektrospreju (ESI) [9]. Dostępność wielu technik derywatywacji sprawia, że za pomocą GC-MS można oznaczać także substancje polarne o małej lotności i dużych masach molowych [10].

W procesie izolacji związków organicznych z matrycy wodnych SPE zastąpiła tradycyjną ekstrakcję w układzie ciecz-ciecz i stała się podstawową techniką przygotowania próbek środowiskowych do analizy. SPE jest metodą najczęściej wybraną podczas jednoczesnej analizy dużej grupy związków o różnych właściwościach fizykochemicznych.

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie analizy jakościowej mikrozanieczyszczeń organicznych obecnych w surowych i oczyszczonych ściekach komunalnych.

## **1. Metodyka badań**

### **1.1. Materiał badawczy**

Średniodobowe próbki ścieków surowych i oczyszczonych pobierano z oczyszczalni ścieków w Białymstoku (pięć pobrań), Łomży (dwa pobrania) i Suwałkach (dwa pobrania) od listopada 2007 do kwietnia 2008 r. Próbki ścieków pobierano do szklanych butelek i bezpośrednio po przewiezieniu do laboratorium zakwaszono kwasem solnym do pH 2. Utrwalone ścieki przechowywano w temperaturze 4°C

do 48 godzin. Oczyszczanie ścieków w wymienionych zakładach odbywa się metodą mechaniczno-biologiczną. W Białymstoku oczyszczanych jest około 42,5 tys. m<sup>3</sup> ścieków na dobę, w Łomży 6,3 tys. m<sup>3</sup>, a w Suwałkach około 9 tys. m<sup>3</sup>.

## 1.2. Badania wstępne

Badania wstępne miały na celu wybranie odpowiedniego złoża ekstrakcyjnego i takiego wariantu analizy, aby możliwe było wyizolowanie ze ścieków znacznej liczby związków organicznych w odpowiednio dużych ilościach. Do badań zastosowano złoża ekstrakcyjne z żelu krzemionkowego modyfikowanego grupami oktadecylowymi (C18) w postaci kolumnienki i dysku ekstrakcyjnego oraz diwinylobenzenu (DVB) w postaci dysku ekstrakcyjnego. Badania przeprowadzono z użyciem ścieków niefiltrowanych oraz po oddzieleniu zawiesiny z użyciem filtrów celulozowych. Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych badań wybrano dysk ekstrakcyjny ze złożem DVB i wariant nanoszenia ścieków bez wstępnej filtracji. Takie prowadzenie oznaczeń pozwalało uzyskać największą ilość pików chromatograficznych, charakteryzujących się dużymi polami powierzchni. Stosowanie złoża ekstrakcyjnego w postaci dysku pozwala nanosić większe ilości próbek niż w przypadku kolumnienki, znacząco skraca również czas izolacji. Aby uzyskać nadające się do dalszej obróbki, dobrze wykształcone i rozdzielone piki chromatograficzne, wmywanie zatrzymanych analitów prowadzono trzema rozpuszczalnikami organicznymi o wzrastającej polarności: *n*-heksanem, eterem etylowym i metanolem. Uzyskiwano trzy oddzielne eluaty o różnym składzie: *n*-heksanowy, w którym dominowały węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz sterole, eterowy, zawierający przede wszystkim związki o charakterze kwasowym, oraz metanolowy, który zawierał związki o największej polarności - alkohole i fenole, cukry itp. Analizę eluatów prowadzono w programie chromatograficznym, dostosowanym do prowadzenia analizy złożonych mieszanin, czyli charakteryzującym się szerokim zakresem stosowanych temperatur i powolnym podnoszeniem temperatury kolumny.

## 1.3. Metodyka przygotowania próbek do analiz chromatograficznych

Izolację prowadzono z użyciem dysków ekstrakcyjnych ze złożem z diwinylobenzenu (DVB). Przed naniesieniem próbki dyski kondycjonowano kolejno acetonem, metanolem i wodą, stosując po 6 ml każdego z rozpuszczalników. Na tak aktywowane złoża wprowadzano 350 ml ścieków surowych lub 1000 ml ścieków oczyszczonych. Następnie dyski ekstrakcyjne przemywano wodą dejonizowaną do zubożenia odcieku oraz suszono w strumieniu powietrza przez godzinę. Zatrzymane związki wmywano rozpuszczalnikami o wzrastającej polarności: *n*-heksanem, eterem dietylowym i metanolem, stosując po 15 ml każdego z rozpuszczalników. Frakcje *n*-heksanowe odparowywano do sucha z użyciem wyparki próżniowej i rozpuszczano w 1 ml *n*-heksanu. Eluaty eterowe i metanolowe odparowywano do sucha i suchą pozostałość przeprowadzano w pochodne sililowe. W tym celu do próbek wprowadzano 100 µl bezwodnej pirydyny i 200 µl

N,O-bis(trimetylosililo)trifluoroacetamidu (BSTFA), a powstałe mieszaniny ogrzewano w temperaturze 70°C przez 30 minut. Następnie uzyskane roztwory przenoszono do fiolek chromatograficznych i poddawano analizie GC-MS.

#### 1.4. Analiza GC-MS

Analizę próbek przeprowadzono z użyciem chromatografu gazowego HP 6890 N wyposażonego w detektor MS 5973. Aparat był wyposażony w kolumnę kapilarną HP-5MS (30 m x 0,25 mm; faza stacjonarna o grubości 0,25  $\mu\text{m}$ ) oraz dozownik typu split/splitless. Warunki pracy układu chromatograficznego stosowane podczas analiz przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Warunki pracy układu GC-MS stosowane podczas analizy próbek ścieków

Parametr	SPE-GC-MS
Temperatura początkowa pieca	50°C
Izoterma początkowa	brak
Temperatura końcowa pieca	300°C
Izoterma końcowa	30 min
Szybkość wzrostu temperatury	3°C/min
Temperatura dozownika	280°C
Podział strumienia gazu nośnego	1:50
Zakres skanowania	m/z 40-600
Odcinanie rozpuszczalnika	5 min
Temperatura źródła jonów	230°C
Temperatura kwadrupola	150°C
Temperatura linii transferowej	280°C
Gaz nośny	hel
Objętościowe natężenie przepływu gazu nośnego	1 ml/min

#### 1.5. Identyfikacja związków

Widma mas zarejestrowane podczas analizy GC-MS były komputerowo porównywane z widmami zgromadzonymi w bazie danych NIST MS. Indeksy retencji obliczano z użyciem wzoru van den Doola i Kratza [11] na podstawie czasów retencji badanych związków oraz czasów retencji *n*-alkanów od C<sub>8</sub> do C<sub>40</sub>, poddanych analizie w tych samych warunkach chromatograficznych. Wyznaczone indeksy retencji były porównywane z indeksami zawartymi w dostępnych bazach danych [12-14]. Za zidentyfikowane uznawano substancje, dla których zarejestrowane widmo mas było zgodne z widmem obecnym w bazie danych, a wyznaczony indeks retencji odbiegał nie więcej niż o  $\pm 10$  jednostek od indeksu literaturowego.

## 2. Wyniki i dyskusja

W tabeli 2 przedstawiono wyniki identyfikacji związków organicznych wyizolowanych ze ścieków komunalnych.

Tabela 2

Związki wyizolowane ze ścieków komunalnych

Grupa związków	Zidentyfikowane związki
1	2
Kwasy alifatyczne	octowy, butanowy, 2-metylopropanowy, 2-metylobutanowy, <u>malonowy</u> , <i>n</i> -pentanowy, 3-metylo-3-butenowy, izoheksanowy, mlekowy, <i>n</i> -heksanowy, <u>glikolowy</u> , pirogronowy, <u>szczawiowy</u> , <i>n</i> -heptanowy, <u>fumarowy</u> , <u>adypinowy</u> , 2-hydroksyzopentanowy, 3-hydroksypentanowy, 2-hydroksy-3-metylopentanowy, 2-hydroksyizoheksanowy, <i>n</i> -oktanowy, 2-hydroksy-1-heksanowy, <u>bursztynowy</u> , metylobursztynowy, <u>glicerynowy</u> , <i>n</i> -nonanowy, <i>n</i> -dekanowy, izodekanowy, <u>suberynowy</u> , 3-hydroksyoktanowy, 3-metyloadypinowy, pimelinowy, <u><i>n</i>-dodekanowy</u> , furanokarboksylowy, 3-hydroksydekanowy, oktanodiowy, <u>3-hydroksyfenylopropanowy</u> , <u><i>n</i>-tetradekanowy</u> , fenylloctowy, fenoksyoctowy, <u>3-hydroksyfenyloctowy</u> , 4-hydroksyfenyloctowy, fenylpirogronowy, <u>4-hydroksyfenylopropanowy</u> , <u>azelainowy</u> , <i>iso</i> -tetradekanowy, <u>dekanodiowy</u> , <i>n</i> -pentadekanowy, 4-hydroksyfenyloctowy, <u><i>iso</i>-heksadekanowy</u> , <u><i>n</i>-heksadekanowy</u> , undekanodiowy, 9-heksadecenowy, <i>iso</i> -heptadekanowy, <u>linolowy</u> , <u>oleinowy</u> , <u>9-oktadecenowy</u> , <i>n</i> -heptadekanowy, <u><i>n</i>-oktadekanowy</u> , linolenowy, 4-hydroksyhipurowy, 6-oktadecenowy, 8-oktadecenowy, <i>n</i> -nonadekanowy, abietynowy, <u>11-ejkozenowy</u> , 10-ejkozenowy, <u><i>n</i>-ejkozanowy</u> , 3-hydroksydekanowy, arachidowy, 9-dokozenowy, <u><i>n</i>-dokozanowy</u> , <i>n</i> -trikozanowy, <u><i>n</i>-tetrakozanowy</u>
Kwasy aromatyczne	<u>benzoesowy</u> , <u>ftalowy</u> , salicylowy, anyżowy, cynamonowy, 3-hydroksybenzoesowy, <u>4-hydroksybenzoesowy</u> , hydroksycynamonowy, wanilinowy, homowanilinowy, tereftalowy, <u>protokatechowy</u> , <i>o</i> -kumarowy, <i>p</i> -kumarowy, syryngowy, hydroksykawowy, <u>ferulowy</u> , <u>kawowy</u>
Alkohole i fenole	glikol etylenowy, 1-heksanol, cykloheksan-1-ol, <u>1,2-propanodiol</u> , <u>2,3-butanodiol</u> , fenol <sup>P,T</sup> , 2-oktanol, 4-metylofenol <sup>T</sup> , alkohol benzylowy, <u>1-oktanol</u> , fenylloetanol, <i>o</i> -metoksyfenol, <u>glicerol</u> , 1,2-benzenodiol, 2-dekanol, 2,6-ditertbutylobenzochinon, 1-dekanol, <u>2,6-ditertbutylo-p-krezol</u> , 1-dodekanol, 4-hydroksyfenyloetanol, 4-metylo-2-metoksyfenol, 1,3,5-trihydroksybenzen, <u>1-heksadekanol</u> , inozytol, <u>1-oktadekanol</u> , bisfenol A
Węglowodory alifatyczne	2,6-dimetylooktan, 4-etylooktan, <i>n</i> -dekan, 3,5-dimetylooktan, 2,4-dimetylodekan, 3-metyloundekan, cykloheksan <sup>T</sup> , <i>n</i> -tridekan, <i>n</i> -tetradekan, <i>n</i> -pentadekan, <i>n</i> -heksadekan, <i>n</i> -heptadekan, 2,6,10,14-tetrametylodekan, 1-oktadecen, 1-ejkozen, 1-dokozen, <u><i>n</i>-tetrakozen</u> , <u>1-trikozen</u> , <u><i>n</i>-pentakozen</u> , <u><i>n</i>-heksakozen</u> , <u><i>n</i>-heptakozen</u> , <u><i>n</i>-oktakozen</u> , <u><i>n</i>-nonakozen</u>
Węglowodory aromatyczne i ich pochodne	etylotoluen, 1-metylo-2-etylobenzen, mezytylen, <i>o</i> -cymen, <i>n</i> -butylobenzen, izoduren, <u><i>p</i>-ksylen<sup>T</sup></u> , <u>naftalen<sup>P,T,E</sup></u>
Cukry i pochodne	arabinoza, fukoza, ksyloza, rybitol, fruktoza, mannoza, sorboza, glukoza, glucitol, laktoza, <u>sacharoza</u> , maltoza

cd. tab. 2

1	2
Sterole	koprostanol, <u>cholesterol</u> , brassikasterol, <u>ergosterol</u> , <u>stigmasterol</u> , <u>sitosterol</u>
Aminokwasy	<u>alanina</u> , glicyna, prolina, fenyloalanina, kwas hipurowy, kwas 3-aminomasłowy
Związki karbonylowe	<u>4-oktanon</u> , benzaldehyd <sup>T</sup> , 4-hydroksybenzaldehyd, 4-metoksy-3-hydroksybenzaldehyd, <u>3,5-dimetylocykloheksanon</u> , <u>tetradekanal</u> , <u>heksadekanal</u> , 2-nonadekanon, nonadekanal, ejkozanal, dokożanal, katechina, epikatechina
Estry	ftalan dietylu <sup>P,T</sup> , jasmonian metylu, benzoesan benzylu, fosforan glicerolu, <u>ester izopropylowy kwasu tetradekanowego</u> , <u>ftalan di-n-butylu</u> <sup>P,T</sup> , ftalan di-izobutylu, ester metylowy kwasu heksadekanowego, cynamonian benzylu, ester metylowy kwasu linolowego, ester metylowy kwasu linolenowego, <u>ftalan di-n-oktylu</u> <sup>P,T</sup> , <u>ftalan bis-(2-etyloheksylu)</u> <sup>P,T,E</sup>
Związki siarki	disiarczek dietylu, <u>siarkowodór</u> , cykliczna siarka ośmioatomowa
Związki azotu	1-propano-2-amina, <u>butyloamina</u> , <u>kadaweryna</u> , <u>mocznik</u> , kwas 2-aminobutanowy, 1,3-diamino-2-propanol, benzoiloglicyna, <u>N,N-dietyloformamid</u>
Związki terpenowe	$\alpha$ -pinen, limonen, 1,8-cyneol, $\gamma$ -terpinen, $\alpha$ -terpineol, <u>borneol</u> , <u>izoborneol</u> , mentol, octan bornylu, skwalen
Leki	ibuprofen, paracetamol, kofeina, naproksen, <u>karbamazepina</u>
Inne	<u>kwas borowy</u> , <u>kwas fosforowy</u> , <u>kwas węglowy</u>

P - związki, znajdujące się na liście priorytetowych zanieczyszczeń US EPA;

T - związki, których oznaczenie w środowisku jest zalecane przez US EPA;

E - związki, znajdujące się na liście „substancji priorytetowych i innych ważnych zanieczyszczeń” Dyrektywy 2008/105/EC Unii Europejskiej;

Podkreślenie - związki wykryte w ściekach surowych i oczyszczonych, brak podkreślenia - związki występujące tylko w ściekach surowych.

Z badanych próbek ścieków wyizolowano ponad 200 związków należących do grup: kwasów alifatycznych i aromatycznych, alkoholi i fenoli, węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, związków karbonylowych, estrów i cukrów. Zarejestrowano również po kilka związków z grup steroli, aminokwasów, związków siarki i azotu, terpenów, leków oraz trzy kwasy nieorganiczne. W tabeli 3 porównano liczbę substancji z poszczególnych grup zidentyfikowanych w próbkach ścieków komunalnych z Białegostoku, Łomży i Suwałk.

Większość wykrytych substancji wystąpiła jedynie w ściekach surowych. Około 70 związków (podkreślone w tabeli 2) zostało zarejestrowanych także w ściekach poddanych procesowi oczyszczania, które są odprowadzane do zbiorników wodnych. Znaczna część substancji wykrytych w ściekach to związki naturalne, pochodzące z przemian metabolicznych człowieka, pozostałości żywności oraz produkty ich przemian. Związki te łatwo ulegają rozkładowi i nie są uznawane za niebezpieczne dla środowiska i dla ludzi. Obecne w ściekach substancje pochodzenia antropogenicznego są mniej podatne na biodegradację niż związki naturalne i trudniej rozkładają się podczas procesu oczyszczania ścieków. Substancje syntetyczne wykryte w badanych ściekach to między innymi:

- pozostałości środków farmaceutycznych, m.in. ibuprofenu, naproksenu i paracetamolu;
- alkilobenzeny, m.in. mezytylen i ksylen, będące składnikami rozpuszczalników, olejów syntetycznych, smarów i mas bitumicznych;
- WWA, np. naftalen, stosowany jako półprodukt w produkcji insektycydów i żywic syntetycznych;
- plastyfikatory, np. ftalany dibutyli i bis-(2-etyloheksylu), bezwodnik ftalowy;
- 2,6-ditertbutylo-p-krezol (BHT) - popularny przeciwutleniacz dodawany do żywności, kosmetyków, leków, gumy itp.;
- benzofenon - środek ochrony przeciwsłonecznej;
- pozostałości środków higieny osobistej, np. limonen i mentol, stosowane do aromatyzowania past do zębów oraz innych produktów kosmetycznych i środków czystości;
- sole kwasu fosforowego i borowego.

Tabela 3

**Porównanie liczby związków zidentyfikowanych w ściekach z oczyszczalni w Białymstoku, Łomży i Suwałkach**

Grupa związków	Liczba związków					
	Białystok		Łomża		Suwałki	
	surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone	surowe	oczyszczone
Kwasy alifatyczne	43	12	38	13	51	15
Kwasy aromatyczne	17	4	16	3	17	5
Alkohole i fenole	7	3	4	2	15	5
Węglowodory alifatyczne	15	5	11	2	13	2
Węglowodory aromatyczne	4	0	2	0	8	2
Cukry	8	1	6	0	4	0
Sterole	5	3	2	1	5	1
Aminokwasy	4	0	2	0	3	1
Związki karbonylowe	8	0	7	1	7	2
Leki	2	0	3	1	4	1
Estry	8	1	6	2	5	1
Związki terpenowe	7	1	6	0	9	1
Pozostałe	5	2	6	2	7	4

Niektóre spośród substancji wykrytych w ściekach wykazują szkodliwe działanie na zdrowie ludzi oraz środowisko naturalne. Dziesięć związków (zaznaczone literą T w tabeli 2) znajduje się na liście substancji, których oznaczenie w środowisku jest zalecane przez Agencję Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych (US EPA). Większość z nich należy także do priorytetowych zanieczyszczeń US EPA (zaznaczone literą P). Naftalen i ftalan bis-(2-etyloheksylu) są wymienione w Dy-

rektywie 2008/105/EC Unii Europejskiej wśród „substancji priorytetowych i innych ważnych zanieczyszczeń”.

Wykryte w badanych ściekach komunalnych estry kwasu ftalowego zaliczane są do substancji zaburzających równowagę hormonalną organizmów o działaniu estrogenym oraz antyandrogennym. Za najbardziej niebezpieczny związek z tej grupy uznawany jest ftalan bis-(2-etyloheksylu) [15]. Ftalany tylko częściowo są usuwane ze ścieków w procesie ich oczyszczania, większość tych związków występuje także w ściekach odprowadzanych z oczyszczalni po zakończeniu procesu technologicznego. Naftalen przy długotrwałym narażeniu może powodować zaburzenia układu krwiotwórczego u ludzi [16]. Związek ten również nie jest całkowicie rozkładany podczas oczyszczania ścieków. Wykryty w ściekach surowych i oczyszczonych 2,6-ditertbutylo-p-krezol (butylowany hydroksytoluen) jest także zaliczany do związków potencjalnie niebezpiecznych. Jest to związek silnie lipofilowy oraz trwały, przez co ulega bioakumulacji w tkankach organizmów wodnych. Nawet małe ilości tego związku obecne w środowisku wodnym mogą doprowadzić do znacznego nagromadzenia się BHT w tkance tłuszczowej ryb. Niektóre doniesienia literaturowe wskazują na możliwe kancerogenne działanie 2,6-ditertbutylo-p-krezolu [17]. Obecne w ściekach pozostałości środków farmaceutycznych, ze względu na swoją aktywność biologiczną, również należy zaliczyć do związków potencjalnie niebezpiecznych dla środowiska naturalnego. Coraz częstsze występowanie tego typu związków w wodach powierzchniowych może prowadzić do przedostawania się ich do wody pitnej i niekorzystnego wpływu na zdrowie człowieka. Przeprowadzone badania potwierdzają, iż ścieki komunalne mogą być istotnym źródłem zanieczyszczenia środowiska przez pozostałości leków.

## Podsumowanie

W północno-wschodniej Polsce, gdzie praktycznie nie ma zakładów chemicznych, głównym źródłem skażenia wód powierzchniowych związkami organicznymi, obok spływów z gruntów rolnych, jest gospodarka komunalna miast. Przeprowadzone badania pokazują, że w ściekach komunalnych z Białegostoku, Łomży i Suwałk obecna jest znaczna ilość śladowych zanieczyszczeń organicznych, które tylko częściowo są usuwane w procesach oczyszczania. Część związków organicznych obecnych w ściekach może mieć szkodliwe działanie na środowisko naturalne oraz na zdrowie człowieka. Dlatego też konieczne jest monitorowanie obecności oraz przeprowadzenie oznaczeń ilościowych związków potencjalnie niebezpiecznych w ściekach i wodach powierzchniowych, do których odprowadzane są ścieki.

## Literatura

- [1] Schwarzenbach R.P., Escher B.I., Fenner K., Hofstetter T.B., Johnson C.A., von Guten U., Wehrli B., The challenge of micropollutants in aquatic systems, *Science* 2006, 313, 1072-1077.
- [2] Sosnowska K., Styszko-Grochowiak K., Gołaś J., Nowe zanieczyszczenia w środowisku wodnym - źródła, zagrożenia, problemy analityczne, *Analityka* 2009, 4, 44-48.



- [3] Kozłowska-Tylingo K., Namieśnik J., Hormony płciowe w środowisku – zagrożenia, jakie niosą ze sobą, *Analityka* 2009, 1, 52-57.
- [4] Potami F., Castiglioni S., Zuccato E., Fanelli A., Vigetti D., Rossetti C., Calamari D., Effects of a complex mixture of therapeutic drugs at environmental levels on human embryonic cells, *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7, 2442-2447.
- [5] Kotowska U., Garbowska K., Isidorov V.A., Distribution coefficients of phthalates between absorption fiber and water and its using in quantitative analysis, *Anal. Chim. Acta* 2006, 560, 1-2, 110-117.
- [6] Vega-Morales T., Sosa-Ferrera Z., Santana-Rodríguez J.J., Determination of alkylphenol polyethoxylates, bisphenol A, 17 $\alpha$ -ethynylestradiol and 17 $\beta$ -estradiol and its metabolites in sewage samples by SPE and LC/MS/MS, *J. Hazard. Mater.* 2010, 183, 701-711.
- [7] Gómez M.J., Agüera A., Mezcuca M., Hurtado J., Mocholí F., Fernández-Alba A.R., Simultaneous analysis of neutral and acidic pharmaceuticals as well as related compounds by gas chromatography-tandem mass spectrometry in wastewater, *Talanta* 2007, 73, 314-320.
- [8] Hao Ch., Zhao X., Yang P., GC-MS and HPLC-MS analysis of bioactive pharmaceuticals and personal-care products in environmental matrices, *Trends Anal. Chem.* 2007, 26, 6, 569-580.
- [9] Richardson N.S.D., Environmental mass spectrometry: emerging contaminants and current issues, *Anal. Chem.* 2006, 78, 12, 4021-4046.
- [10] Peck A.M., Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices, *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, 386, 4, 907-939.
- [11] Van den Dool H., Kratz P., A generalization of retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, *J. Chromatogr.* 1963, 11, 463-471.
- [12] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry>
- [13] Standard GC retention index library, Sadtler Research Laboratory, Philadelphia 1986.
- [14] Adams R.P., Identification of essential oil components by GC-MS, Allured Publishing Corporation, Carol Stream 1995.
- [15] Kudłak B., Namieśnik J., Związki endokryne w środowisku - problemy i wyzwania, *Analityka* 2008, 2, 42-46.
- [16] Lu R., Wu J., Turco R.P., Winer A.M., Atkinson R., Arey J. et al., Naphthalene distribution and human exposure in Southern California, *Atmos. Environ.* 2005, 39, 489-507.
- [17] Safer A.M., al-Nughamish A.J., Hepatotoxicity induced by the anti-oxidant food additive, butylated hydroxytoluene (BHT) in rats: an electron microscopical study, *Histol. Histopathol.* 1999, 14, 391-406.

### Qualitative Analysis of Trace Organic Pollutants in Municipal Wastewater from Cities of North-Eastern Poland

Municipal wastewaters are outflows that come from households, offices, laundries, hospitals and small industrial plants. Also rain waters and snow-melt alongside with impurities washed away from streets access municipal wastewaters. Wastewaters are channelled to purification plants where they undergo processes which are designed to remove the excess of organic and inorganic matter and where their chemical analyses are carried out. Standard procedures used to mark organic compounds employed in wastewater treatment plants e.g.: biochemical and chemical oxygen demand allow to establish the total content of all, or certain group of, organic substances. The aim of presented work was the qualitative study of trace organic pollutants in municipal wastewater from three cities of north-eastern Poland. Identification of unknown organic compounds provides significant information about the composition of sewage and can be useful to maintain the suitable purity of surface waters. The procedure of qualitative analysis contains concentration of analytes on divinylbenzene (DVB) extraction disks and its subsequent eluting with organic solvents of different polarity: *n*-hexane, ethyl ether and methanol. Each eluate is directed to gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) separation and detection. Silylation of compounds eluted with ethyl ether and methanol were done prior to chromatographic analysis. For reliable identification

of unknown organic compounds a combination of two independent parameters: mass spectra and retention indices were employed. More than 200 compounds were identified in municipal wastewater from the Wastewater Treatment Plants in Białystok, Łomża and Suwałki. This compounds belongs mainly to groups of aliphatic and aromatic acids, alcohols and phenols, carbonyl compounds and esters. The majority of detected compounds are natural substances, originating mainly in decomposition of remains of food and human excrements. Some substances (phenol, 4-methylphenol, cyclohexane, *p*-xylene, naphthalene, benzaldehyde, diethyl phthalate, di-*n*-butyl phthalate, di-*n*-octyl phthalate, bis-(2-ethylhexyl) phthalate) detected in wastewaters are known from their harmful influence on human health and natural environment and they are included in lists of priority and target pollutants in USA and European Union. Compounds potentially harmful for the environment found in analyzed municipal wastewaters are: 2,6-ditertbutylhydroxytoluene, phosphoric acid and drugs remnants: ibuprofen, naproxen, paracetamol, carbamazepine and caffeine.

**Keywords:** municipal wastewaters, trace organic pollutants, SPE, GC-MS