

Wyniki pilotażowego badania zawartości substancji czynnych farmaceutyków w wodach podziemnych w próbkach wody pobranych z krajowej sieci monitoringu wód podziemnych

Anna Kuczyńska¹

Results of a pilot study on the assessment of pharmaceuticals in groundwater in samples collected from the national groundwater monitoring network. Prz. Geol., 65: 1096–1103.

Abstract. This article presents the results of a pilot study on the content of pharmaceuticals and hormones in groundwater samples taken from the national groundwater monitoring network of the Polish Geological Institute – National Research Institute. Samples were collected during the surveillance monitoring of groundwater bodies in 2016 from selected 93 groundwater monitoring sites and analysed for a total of 31 active substances. These active substances contained compounds from the following groups of drugs: natural and synthetic oestrogen hormones, cardiovascular and respiratory medications, analgesics and anti-inflammatories, antidepressants, antimicrobial drugs and anti-epileptics. The study confirmed the presence of pharmaceuticals in 63% of groundwater samples taken.

Keywords: groundwater, groundwater pollution, pharmaceuticals

Zawartość farmaceutyków w wodach podziemnych jest od lat szeroko dyskutowana w literaturze światowej (Seiler i in., 1999; Sacher i in., 2001; Kolpin i in., 2002; Cordy i in., 2004; Verstraeten i in., 2005; Barnes i in., 2008; Zuccato i in., 2008; Loos i in., 2010; Vulliet, Cren-Olive, 2011; Stuart i in., 2012; Lapworth i in., 2012; Gaffney i in., 2015). W Stanach Zjednoczonych farmaceutyki od prawie 20 lat są powszechnie stosowane jako markery wskazujące na zanieczyszczenie wód podziemnych ściekami bytowo-komunalnymi (Seiler i in., 1999; Verstraeten i in., 2005). W Europie badania nad obecnością farmaceutyków w wodach podziemnych są raczej rozważane jako potencjalne zagrożenie dla zdrowia człowieka i mają wciąż charakter rekonesansowy, nawiązujący do wskazywanej przez Ramową Dyrektywę Wodną (RDW) (Dyrektywa 2000/60/WE) konieczności poszukiwania nowych substancji zanieczyszczających środowisko wodne (Loos i in., 2010; Vulliet, Cren-Olive, 2011; Stuart i in., 2012; Lapworth i in., 2012; Gaffney i in., 2015). W odróżnieniu od wód powierzchniowych, kwestie zanieczyszczenia farmaceutykami wód podziemnych nie są jeszcze uregulowane formalno-prawnie na poziomie Unii Europejskiej, nie są również objęte monitoringiem jednolitych części wód podziemnych na poziomie krajowym.

Pod koniec 2013 r. Parlament Europejski zatwierdził Dyrektywę 2013/39/UE, która zmieniła zapisy dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej, wprowadzając obowiązek monitorowania w wodach powierzchniowych związków chemicznych z tzw. listy obserwacyjnej. Lista ta dotyczy substancji, w przypadku których dostępne informacje wskazują, że mogą one stanowić ryzyko dla środowiska wodnego UE. Monitorowanie substancji umieszczonych na pierwszej opublikowanej przez Komisję Europejską (KE) liście obserwacyjnej obowiązuje od września 2015 r., a wśród związków objętych listą znalazły się 4 substancje z grupy farmaceutyków: diklofenak, estriol, 17 beta-estradiol (E2) oraz 17 alfa-etynylloestradiol (EE2).

W odniesieniu do wód podziemnych nie istnieje jeszcze żadna lista obserwacyjna, ale KE rozpoczęła prace nad przygotowaniem takiej listy, którą planuje się wdrożyć w ramach kolejnych aktualizacji załączników RDW (prawdopodobnie w 2019 r.). Prace są realizowane przez ekspertów grupy roboczej Groundwater, powołanej przez KE w ramach Wspólnej Strategii Wdrażania RDW (WFD Common Implementation Strategy) i w pierwszej kolejności dotyczą farmaceutyków. Można jednak powiedzieć, że są one wierzchołkiem góry lodowej, bo, jak wskazują publikacje przekrojowe, w wodach podziemnych regularnie oznaczanych jest już szereg nowych substancji organicznych, zwanych *emerging organic contaminants* (EOCs) (Stuart i in., 2012; Lapworth i in., 2012). Stanowią one nie tylko nowe zagrożenie dla jakości wód podziemnych i zdrowia ich użytkowników, ale też nowe wyzwanie dla monitoringu i ochrony jakości zasobów wodnych. W Polsce badania zawartości farmaceutyków w wodach podziemnych nie są rozpowszechnione z dwóch głównych przyczyn. Po pierwsze zawartość tych związków w wodach podziemnych nie jest uregulowana prawnie, a po drugie ich oznaczanie jest dość kosztowne. Nieliczne jeszcze wyniki badań potwierdzają jednak zasadność ich realizacji również w Polsce (Caban i in., 2015). Mając na uwadze trendy ogólnoświatowe, Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy przeprowadził w 2016 r. pilotażowe badania zawartości farmaceutyków w wodach podziemnych na obszarze całego kraju. Badania przeprowadzono przy okazji realizacji monitoringu diagnostycznego w 2016 r., realizowanego na zlecenie Głównego Inspektoratu Środowiska ze środków Narodowego Funduszu Gospodarki Wodnej i Ochrony Środowiska. Badania analityczne przeprowadzono ze środków Instytutu przeznaczonych na badania statutowe, przyznanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Celem publikacji jest przedstawienie wstępnych wyników badań zawartości związków farmaceutycznych w wybranych obszarach wód podziemnych.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; akuc@pgi.gov.pl.

FARMACEUTYKI W ŚRODOWISKU WODNYM

Farmaceutyki są substancjami chemicznymi, aktywnymi biologicznie, które znajdują zastosowanie w medycynie człowieka, a także weterynarii. Są stosowane przede wszystkim w celach leczniczych i profilaktycznych, są również powszechnie używane w hodowli zwierząt – produkcji żywności oraz jako tzw. stymulatory wzrostu (Białk, Stepnowski, 2012). Wysoka produkcja i konsumpcja leków jest problemem ogólnoswiatowym. W 2010 r. konsumpcja leków na świecie wyniosła 45,3 mld szt., z czego w Polsce 1,2 mld szt. (Szalonka, 2010). Według danych GUS 70% ludności Polski w 2014 r. zażywało leki, z czego: 25% zażywało leki dostępne bez recepty, 20% zażywało leki na receptę i 25% zażywało leki zarówno na receptę, jak i bez. Regularnie leki zażywa 75% mieszkańców miast i 60% mieszkańców wsi (GUS, 2016).

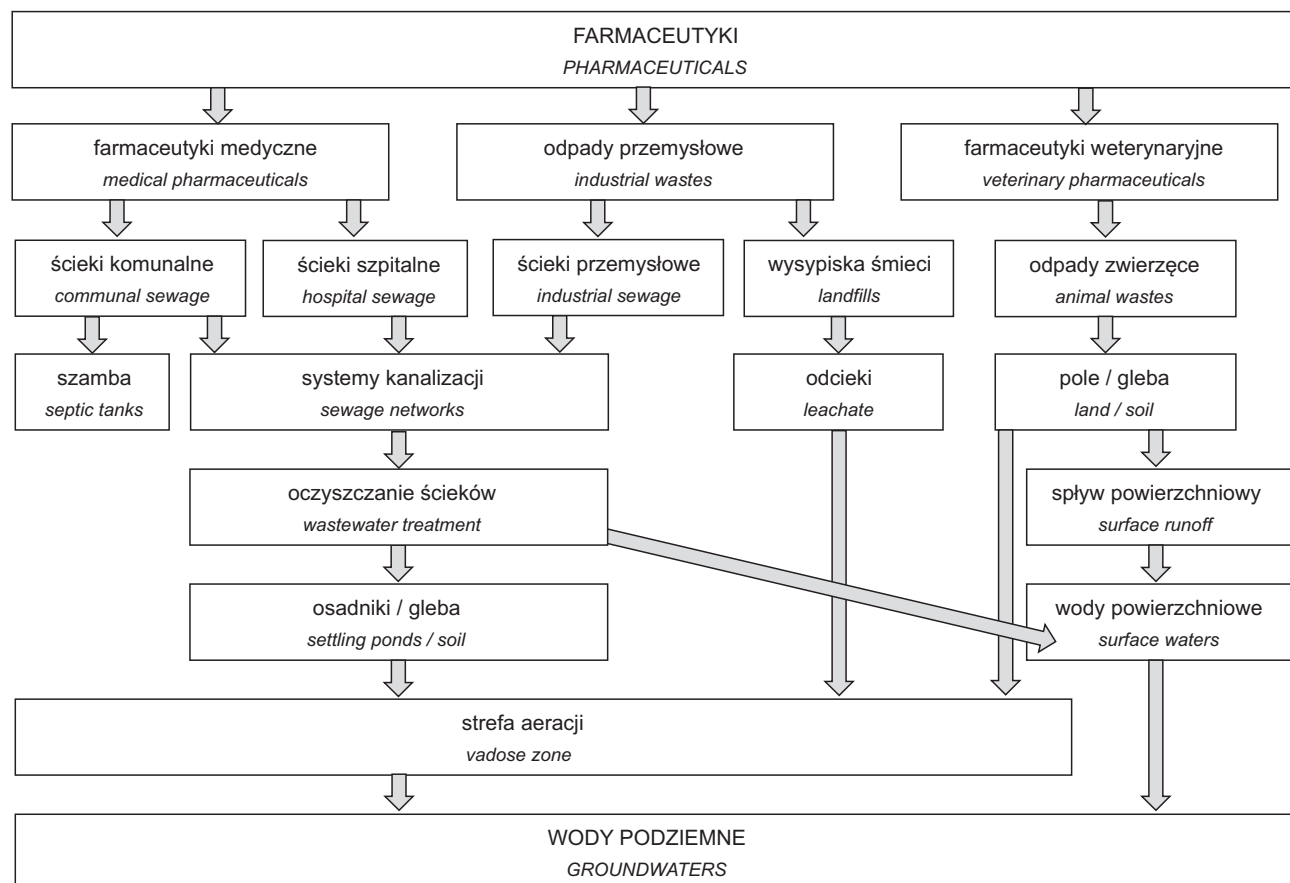
Wyróżnia się trzy zasadnicze drogi, którymi farmaceutyki i ich metabolity przedostają się do środowiska wodnego (ryc. 1): podczas ich produkcji przez przemysł farmaceutyczny, przez zrzuty z gospodarstw domowych i ze ściekami i odpadami szpitalnymi, oraz w wyniku wydalania przez zwierzęta i ludzi. Leki wydalone przez człowieka trafiają do ścieków komunalnych, natomiast farmaceutyki weterynaryjne przedostają się do środowiska w następstwie rozrzucania na polach obornika lub innych nawozów naturalnych, które zawierają odchody zwierząt. W konsekwencji, farmaceutykami trafiają splotem powierzchniowym do cieków wodnych, a na drodze infiltracji do wód gruntowych i głębszych warstw wodonośnych.

Po spożyciu leku, część farmaceutyku działa leczniczo i ulega metabolizmowi, a pozostałość (w zależności od rodzaju farmaceutyku od 10 do 90%) zostaje wydalona praktycznie w niezmienionej formie (Białk, Stepnowski, 2012). Wydalane są także tzw. metabolity, które są zmienioną formą substancji czynnej i po przedostaniu do środowiska mogą ulec ponownemu przekształceniu w formę aktywną, bardziej toksyczną niż związek macierzysty.

METODYKA

Wybór punktów pomiarowych

Badania na zawartość farmaceutyków w wodach podziemnych wykonano w 93 wyselekcjonowanych punktach monitoringu stanu chemicznego wód podziemnych opróbowywanych w 2016 r. w ramach monitoringu diagnostycznego jednolitych części wód podziemnych (JCWPd). W 2016 r. badaniami monitoringowymi było objętych 172 JCWPd, a całkowita liczba opróbowanych punktów badawczych wyniosła 1286. Na oznaczenie farmaceutyków wytypowano otwory badawcze, które w sposób szczególny są narażone na oddziaływanie presji antropogenicznej o charakterze komunalnym, ze względu na płytkie występowanie monitorowanej warstwy wodonośnej pozbawionej izolacji oraz lokalizację w obrębie aglomeracji miejskich lub nieskanalizowanych obszarów wiejskich, w niedużej odległości od udokumentowanych ognisk zanieczyszczeń, np. cmentarz, szpital, oczyszczalnia ścieków lub w niedużej odległości od cieków wód powierzchniowych.



Ryc. 1. Potencjalne źródła i drogi przenikania farmaceutyków do środowiska wodnego
Fig. 1. Potential sources and pathways of pharmaceuticals in water environment

Podczas wstępnej selekcji wytypowano 105 otworów spełniających powyższe założenia, a próbę opróbowania podjęto w 98 otworach. Z przyczyn technicznych (brak możliwości poboru próbki) analizie poddano próbki z 93 wybranych lokalizacji – z obszaru 60 JCWPd i w 98% ujmują porowate utwory czwartorzędowe. 16 spośród 60 JCWPd objętych badaniami uznanych jest za zagrożone nieosiągnięciem celów środowiskowych w Planach Gospodarowania Wodami w dorzeczach na lata 2016–2021 (DzU 2016 nr 0, poz. 1911; DzU 2016 nr 0, poz. 1967; DzU 2016 nr 0, poz. 1917; DzU 2016 nr 0, poz. 1918; DzU 2016 nr 0, poz. 1915; DzU 2016 nr 0, poz. 1959; DzU 2016 nr 0, poz. 1914; DzU 2016 poz. 1919; DzU 2016 nr 0, poz. 1929; DzU 2016 nr 0, poz. 1818). Głębokość występowania stropu warstw wodonośnych w ujmowanych otworach monitoringowych waha się od 1 do 43 m p.p.t., przy czym 97% punktów ujmuje warstwy wodonośne zalegające nie głębiej niż 10 m p.p.t., a 83% wszystkich punktów ujmuje warstwy wodonośne występujące na głębokościach mniejszych niż 5 m p.p.t. Zwierciadło wody w 87% punktów ma charakter swobodny.

Pobór i transport próbek

Próbki wody były pobierane zgodnie z zasadami akredytacji PIG-PIB na pobór próbek wód podziemnych, poświadczonej Certyfikatem Laboratoriów Akredytowanych AB 283. W celu pobrania reprezentatywnych próbek wód podziemnych, otwory, z których pobierano próbki wody, przepompowano wcześniej za pomocą przewoźnych zestawów pompowych, pomp ssących lub pomp typu Gigant lub Gigant & While. W trakcie pompowań dokonywano pomiarów stabilizacji następujących parametrów: temperatura, odczyn pH oraz przewodność elektrolityczna właściwa (PEW), co miało na celu potwierdzenie dopływu świeżej wody z warstwy wodonośnej do otworu. W zależności od stabilności monitorowanych parametrów, objętość wody wypompowywanej z otworów wynosiła od 3 do 5 objętości słupa wody stagnującej. Próbki wody pobierano do trzech butelek ze szkła aptecznego o pojemności 1 dm³. Butelki oraz korki były przed poborem trzykrotnie płukane próbką wody. Woda pobierana była pod korek, pod którym przed zamknięciem umieszczano folię aluminiową, zabezpieczając przed sorpcją bardziej niepolarnych analitów. Butelki z próbkami wody transportowano do laboratorium w pojemnikach termicznych, wyposażonych we wkłady chłodzące. Każdą butelkę owijano dodatkowo schłodzoną matą żelową oraz zabezpieczano folią bąbelkową. Próbki dostarczano do laboratorium w ciągu 24 godzin od poboru.

Badania analityczne

Zakres badań analitycznych obejmował 31 substancji czynnych następujących grup leków:

- Hormony estrogenne: estron, estriol, 17 beta-estradiol (E2) 17 alfa-etynylloestradiol (EE2), testosteron;
- beta-blokery (leki na choroby układu krążenia): nadolol, metoprolol, pindolol, propranolol;
- beta-agoniści (leki na choroby układu oddechowego): terbutalina, salbutamol;
- leki przeciwbólowe i przeciwzapalne: diklofenak, ibuprofen, ketoprofen, naproksenu, paracetamol, flurbiprofen;

– leki antydepresyjne: imipramina, klomipramina, doksepina;

– leki o działaniu przeciwbakteryjnym (sulfonamidy i antybiotyki): sulfadiazyna, sulfadimetoksyna, sulfamerazyne, sulfametazyne, sulfametoksazol, sulfapirydyna i sulfatiazol oraz trimetoprim, enrofloksacyna;

– leki antyepileptyczne: karbamazepina.

Analizy chemiczne wykonano na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w Pracowni Analityki i Monitoringu Środowiska metodami chromatografii gazowej i cieczowej (Caban i in., 2012, 2015; Borecka i in., 2015). Etap przygotowania próbki obejmował wysokoobjętościową ekstrakcję do fazy stałej z zastosowaniem dysków do przyspieszonej ekstrakcji. Oznaczenia końcowe wykonywano dwoma technikami w zależności od grupy leków. Hormony estrogenne, beta-blokery, beta-agoniści, leki przeciwbólowe oraz trójcykliczne leki antydepresyjne oznaczano techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC/MS) w trybie rejestracji wybranych jonów (SIM). Leki o działaniu przeciwbakteryjnym oraz karbamazepinę oznaczano natomiast za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) w trybie rejestracji MRM.

Zestawienie parametrów metrologicznych zastosowanych metod badawczych zamieszczono w tabeli 1. W zależności od badanego analitu, granice oznaczalności metody MQL wahały się od 1 do 30 ng/dm³ i z reguły były niższe dla techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS). Najwyższe granice MQL w technologii GC/MS (SIM) dotyczyły testosteronu i wynosiły 30 ng/dm³, a w technologii LC-MS/MS (MRM) – enrofloksacyny – 5 ng/dm³. Precyzja pomiaru mierzona wskaźnikiem RSD (względne odchylenie standardowe) wynosiła poniżej 10%, co w przypadku śladowych ilości badanych substancji mierzonych w ng/dm³ oraz wykorzystaniu zaawansowanych metod analitycznych jest poziomem satysfakcjonującym. Odzysk badanych analitów był stosunkowo zróżnicowany, najniższy dla takich związków jak terbutalina, sulfatiazol, trimetoprim, paracetamol, salbutamol, sulfachloropirydazyna i sulfamerazyne, a dla pozostałych powyżej 60%. Zastosowane metody charakteryzowały się również wysokimi wartościami prawdziwości pomiarów (*trueness*) na poziomie 70–128%.

WYNIKI BADAŃ

Liczba próbek, w których stwierdzono występowanie substancji czynnych farmaceutyków

Założeniem badawczym projektu było wykonanie pilotażowych badań na zawartość farmaceutyków w wodach podziemnych w Polsce w celu określenia skali ich występowania. Ze względu na generalnie niskie stężenia farmaceutyków w środowisku wodnym, których skutki oddziaływania nie są jeszcze do końca rozpoznane i udokumentowane, poziom oznaczonych stężeń z założenia miał w projekcie znaczenie drugorzędne. Z tego względu w analizie wyników uwzględniono również wyniki oznaczeń poniżej granicy oznaczalności metody (<MQL). Informują one o wykryciu badanej substancji, lecz jej stężenie jest tak niskie, że nie można go stwierdzić na oczekiwanym poziomie wiarygodności pomiaru.

Tab. 1. Parametry metrologiczne zastosowanej metodyki oznaczania analizowanych związków przy wykorzystaniu technik GC/MS (SIM) i LC-MS/MS (MRM)**Table 1.** Metrological parameters of analytical method for analysed compounds using GC/MS (LC) and LC-MS/MS (MRM)

Lp. No.	Nazwa związku <i>Pharmaceutical name</i>	Zakres liniowości <i>Range of linearity</i> [ng/dm ³]	Granica oznaczalności metody MQL <i>Method quantification limit</i> [ng/dm ³]	Współczynnik korelacji <i>Correlation coefficient</i> R	Względne odchylenie standardowe <i>Relative standard deviation</i> RSD [%]	Odzysk <i>Recovery</i> [%]	Prawdziwość <i>Trueness</i> [%]
GC/MS (SIM)							
1	Estron <i>Estrone</i>	5–100	5	0,9998	2,92–7,37	65,0–105,0	84,9–110,5
2	Estriol <i>Estriol</i>	5–100	5	0,9996	1,55–3,70	66,0–125,0	70,6–101,6
3	17 alfa-etynyloestradiol (EE2)	10–100	10	0,9998	3,64–3,45	75,3–95,0	95,8–109,5
4	17 beta-estradiol (E2)	5–100	5	0,9997	0,81–1,62	69,8–106,4	82,6–109,1
5	Testosteron <i>Testosterone</i>	30–100	30	0,9999	1,82–6,74	67,8–106,0	94,0–99,6
6	Pindolol <i>Pindolol</i>	10–100	10	0,9998	3,26–8,01	69,0–82,5	83,0–110,1
7	Metoprolol <i>Metoprolol</i>	1–100	1	0,9998	0,23–6,81	67,8–116,0	90,9–115,3
8	Nadolol <i>Nadolol</i>	1–100	1	1,0000	0,54–4,74	63,4–85,8	93,6–101,7
9	Propranolol <i>Propranolol</i>	5–100	5	1,0000	0,10–3,52	88,6–106,0	97,7–102,7
10	Terbutalina <i>Terbutaline</i>	5–100	5	1,0000	1,00–2,18	39,6–50,9	98,4–100,0
11	Salbutamol <i>Salbutamol</i>	5–100	5	0,9975	1,39–4,77	45,6–66,0	97,9–121,1
12	Diklofenak <i>Diclofenac</i>	5–100	5	0,9997	0,32–3,23	87,0–101,2	82,9–100,1
13	Ibuprofen <i>Ibuprofen</i>	5–100	5	0,9991	1,60–1,83	73,0–79,8	81,2–116,6
14	Ketoprofen <i>Ketoprofen</i>	5–100	5	0,9999	1,86–4,42	73,2–101,0	85,1–102,0
15	Naprosken <i>Naproxen</i>	5–100	5	0,9996	0,17–3,58	82,2–90,0	72,9–105,3
16	Paracetamol <i>Paracetamol</i>	5–100	5	1,0000	4,56–8,68	48,6–61,7	98,4–109,6
17	Flurbiprofen <i>Flurbiprofen</i>	5–100	5	0,9999	1,71–2,97	82,0–96,4	79,1–115,3
18	Doksepina <i>Doxepine</i>	5–100	5	1,0000	0,65–1,98	100,9–110,0	91,6–104,4
19	Imipramina <i>Imipramine</i>	5–100	5	0,9998	1,73–6,64	89,0–98,6	88,1–109,9
20	Klomipramina <i>Clomipramine</i>	10–100	10	0,9998	1,69–8,01	74,0–102,0	88,1–106,4
LC-MS/MS (MRM)							
1	Karbamazepina <i>Carbamazepine</i>	1–100	1	0,9997	1,65–6,21	103,7–113,6	81,8–108,9
2	Sulfadiazyna <i>Sulfadiazine</i>	1–100	1	0,9999	1,99–5,38	62,2–64,1	95,6–108,5
3	Sulfadimetoksyna <i>Sulfadimetoxine</i>	1–100	1	0,9998	3,66–7,90	77,0–90,8	91,7–102,2
4	Sulfachloropirydazyna <i>Sulfachloropyridazine</i>	1–100	1	0,9999	0,43–5,22	55,4–65,5	96,7–117,9
5	Sulfamerazyna <i>Sulfamerazine</i>	1–100	1	0,9998	4,08–8,97	58,7–65,3	89,9–101,9
6	Sulfametazyna <i>Sulfametazine</i>	1–100	1	1,0000	3,30–6,76	74,2–83,9	95,6–100,4
7	Sulfametoksazol <i>Sulfametoxazole</i>	1–100	1	1,0000	0,85–8,11	79,4–92,5	99,1–111,8
8	Sulfapirydyna <i>Sulfapyridine</i>	1–100	1	1,0000	2,71–8,56	59,9–73,1	98,8–103,7
9	Sulfatiazol <i>Sulfathiazole</i>	1–100	1	0,9997	2,36–6,09	43,2–46,3	92,7–128,4
10	Enrofloksacyna <i>Enrofloxacin</i>	5–100	5	0,9997	0,82–1,80	88,5–96,4	83,3–108,9
11	Trimetoprim <i>Trimethoprim</i>	1–100	1	0,9998	0,94–9,10	43,7–51,3	93,9–111,5

Wśród wszystkich pozytywnych wyników, oznaczenia na poziomie <MQL stanowiły 25% i dotyczyły przede wszystkim enrofloksacyny (9,5%), a także testosteronu, propranolu, diklofenaku, ibuprofenu, naproksenu, paracetamolu, flubriprofenu, sulfadimetoksyny, sulfametazyny oraz sulfapirydyny.

Przeprowadzone badania wykazały obecność farmaceutyków w 59 punktach monitoringowych, co stanowi 63% wszystkich punktów. Należy zaznaczyć, że w 32 punktach występował tylko jeden analit. Na rycinie 2 przedstawiono liczbę wykrywanych substancji w analizowanych próbkach. Lokalizacje punktów poboru próbek wraz z informacją odnośnie do liczby farmaceutyków stwierdzonych w punktach poboru zilustrowano na rycinie 3.

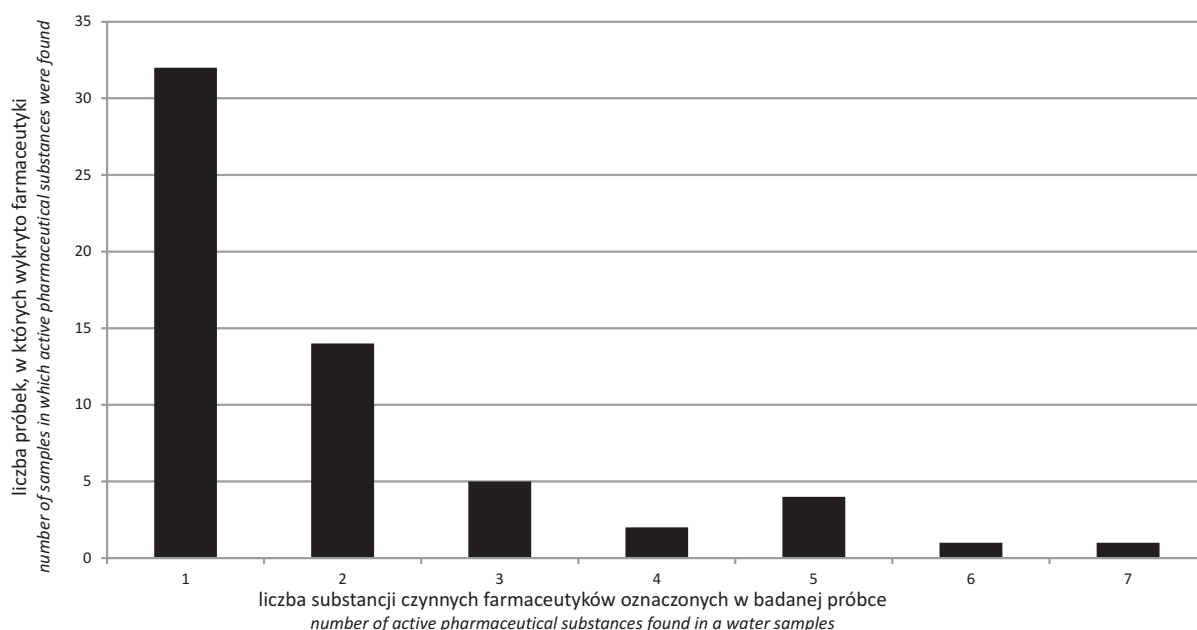
Wyniki oznaczeń farmaceutyków

Przeprowadzona analiza wykazała obecność w próbkach wody podziemnej 21 z 31 badanych substancji. Były to estron, estriol, 17 alfa-etynyloestradiol (EE2), 17 beta-estradiol (E2), testosteron, metoprolol, propranolol, diklofenak, ibuprofen, ketoprofen, naproksen, paracetamol, flurbiprofen, karbamazapina, sulfadiazyna, sulfadimetoksyna, sulfamerazyna, sulfametazyna, sulfametoksazol, sulfapirydyna, enrofloksacyna. Stężenia badanych substancji były bardzo niskie, od < MQL do maks. 869 ng/dm³. Niemniej jednak ich obecność w wodzie jest dowodem na przenikanie zanieczyszczeń antropogenicznych do środowiska wód podziemnych. Wśród badanych analitów, najczęściej wykrywany był lek antyepileptyczny – karbamazapina (25% próbek). W przypadku tego analitu stwierdzono również najwyższą wartość stężenia na poziomie 869 ng/dm³. Drugą najczęściej wykrywaną substancją był antybiotyk sulfametoksazol (22% próbek). Najwyższe stężenie tego leku wynosiło 63 ng/dm³. Kolejnym często wykrywanym analitem była enrofloksacyna – antybiotyk weterynaryjny, który oznaczono w 15% próbek, przy czym w większości na poziomie < MQL. Analizę ilościową tego analitu wykonano

jedynie w 3 na 14 punktów, w których stwierdzono jego obecność, a otrzymane stężenia wahały się od 4 do 7 ng/dm³. Popularne leki przeciwbólowe wykryto w 16 z 93 próbek, co stanowi 17,2%. Wśród tej grupy stwierdzono obecność: diklofenaku, ibuprofenu, ketoprofenu i flurbiprofenu. Najczęściej wykrywano ibuprofen i to w przypadku tego analitu stwierdzono najwyższe stężenie w tej grupie, wynoszące 599 ng/dm³. Było to drugie co do wielkości stężenie farmaceutyków w badanych próbkach wody. Stężenia na poziomie < MQL stanowiły 35% wszystkich oznaczeń w tej grupie leków. W dalszej kolejności, w 8% próbek, stwierdzono obecność antybiotyków sulfapirydyny i sulfadimetoksyny. Ich maksymalne stężenie wykryto na poziomie odpowiednio 23 i 10 ng/dm³, a stężenia na poziomie < MQL dotyczyły w obu przypadkach 29% otworów, w których stwierdzono te anality. Pozostałe oznaczone farmaceutyki (estron, estriol, 17 alfa-etynyloestradiol (EE2), 17 beta-estradiol (E2), testosteron, metoprolol, propranolol, naproksen, paracetamol, sulfadiazyna, sulfamerazyna oraz sulfametazyna) stwierdzono w małej liczbie punktów, nie przekraczającej 5% badanych lokalizacji. Najwyższe stężenia wynosiły 69 ng/dm³ w przypadku estronu i 61 ng/dm³ w przypadku 17 alfa-etynyloestradiolu (EE2), a stężenia na poziomie < MQL dotyczyły 32% oznaczeń w tej grupie leków. Rozkład poszczególnych analitów w analizowanych próbkach wody przedstawiono na rycinie 4.

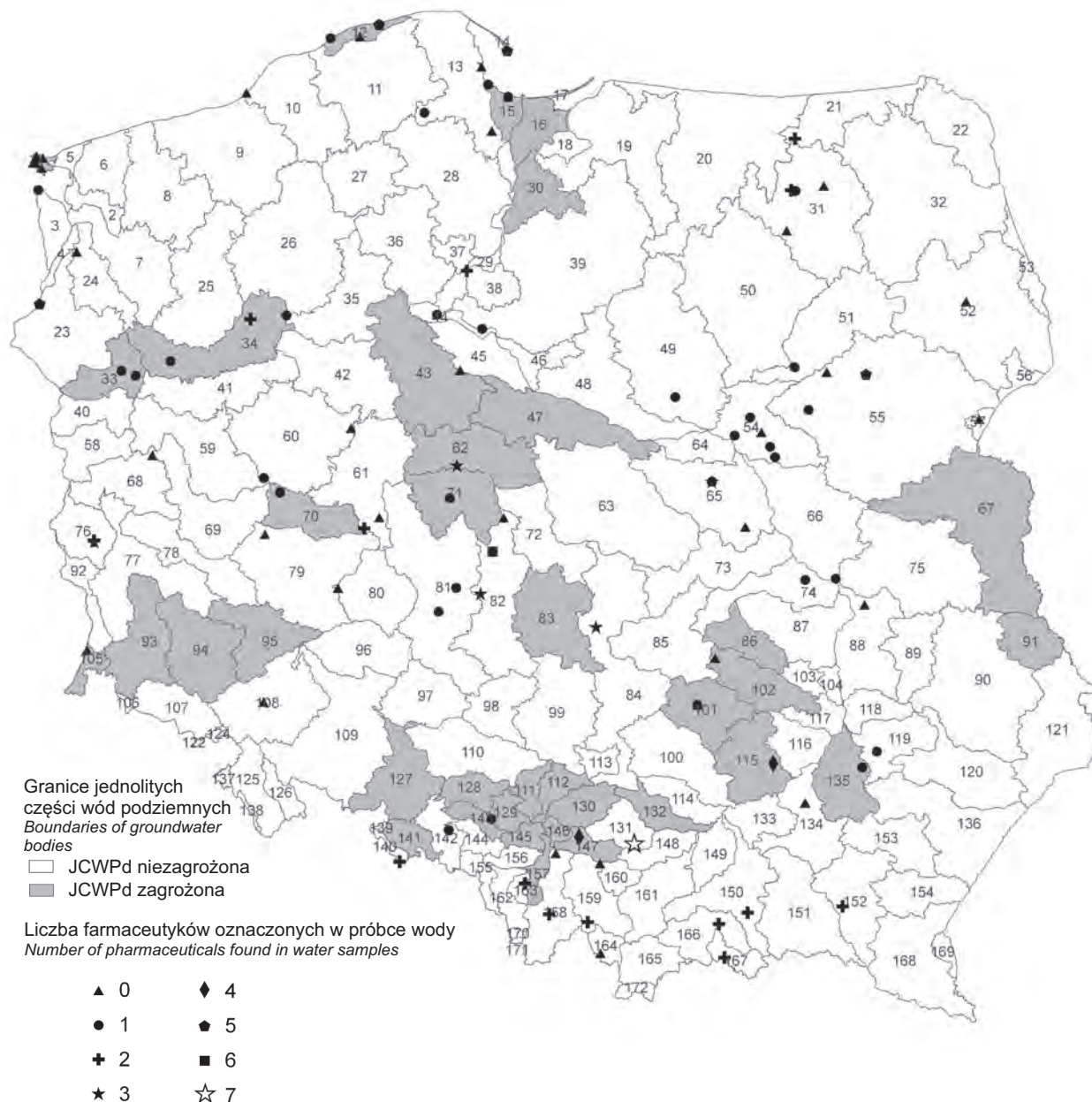
Charakterystyka punktów, w których stwierdzono obecność farmaceutyków

Aby zanieczyszczenie farmaceutykami mogło przedostać się do warstwy wodonośnej, muszą być spełnione dwa czynniki: warstwa wodonośna musi być podatna na oddziaływanie presji oraz musi być stwierdzone ognisko zanieczyszczeń. Warunek podatności na zanieczyszczenie warstw wodonośnych spełniono, wybierając punkty, które monitorują płytkie poziomy wodonośne, pozbawione izolacji. Analizę presji wykonano na podstawie informacji do-



Ryc. 2. Zestawienie liczby próbek, w których stwierdzono występowanie od 1 do 7 substancji czynnych farmaceutyków

Fig. 2. Summary of the number of samples in which the presence of active pharmaceutical ingredients was found to be between 1 and 7



Ryc. 3. Lokalizacja opróbowanych punktów monitoringowych z informacją o liczbie oznaczonych farmaceutyków w próbie wody podziemnej na tle jednolitych części wód podziemnych. Szarym kolorem wyróżniono JCWPd, uznane za zagrożone nieosiągnięciem celów środowiskowych w Planach gospodarowania wodami w dorzeczych na lata 2016–2021

Fig. 3. Locations of monitoring sites included in the study with information on the number of pharmaceuticals detected in groundwater samples on a background of groundwater body delineation. Grey colour indicates GWBs at risk of failing to meet environmental objectives in River basin management plans 2016–2021

tyczących lokalizacji punktów zawartych w bazie Monitoring Wód Podziemnych (warstwa LandCorine, zapiski archiwalne próbkobiorców, analiza ortofotomapy Google z miejscami lokalizacji punktów) oraz wyniki badań jakości wody z lat 2010–2015.

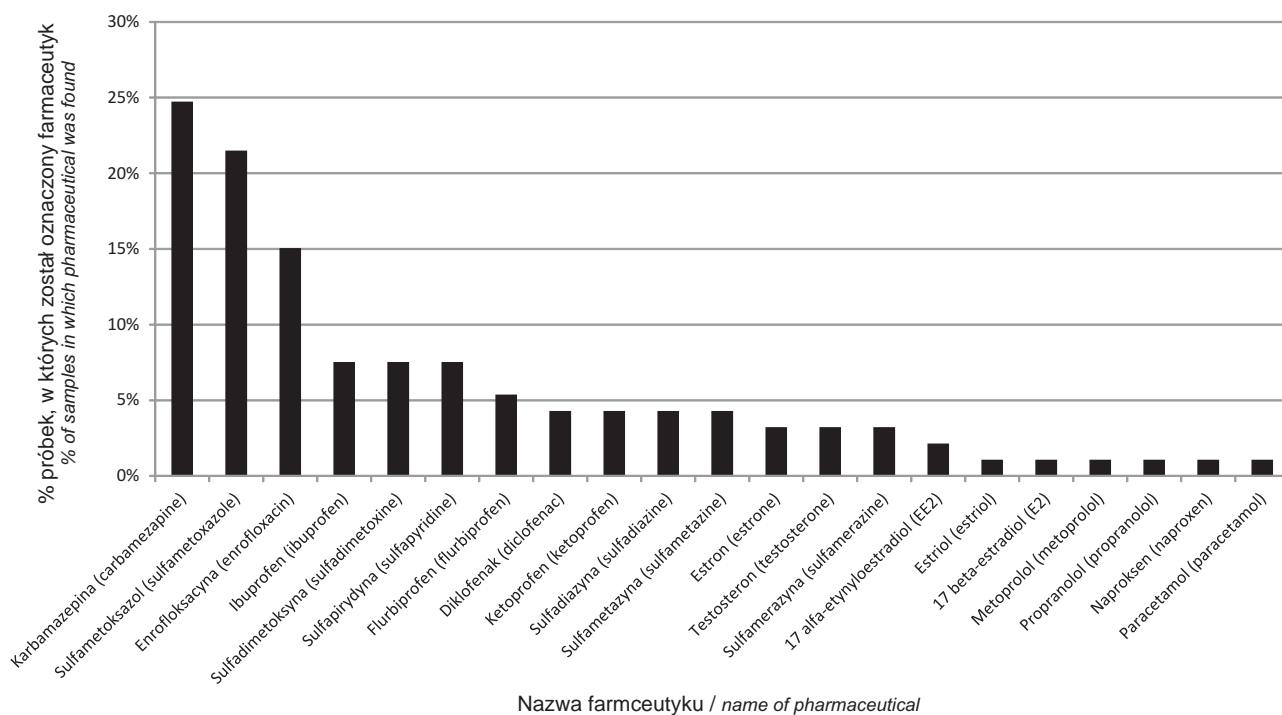
Próbki wody, w których stwierdzono obecność farmaceutyków były zlokalizowane w 45 z 60 JCWPd poddanych analizie, z czego 13 JCWPd jest uznanych za zagrożone nieosiągnięciem celów środowiskowych w planach gospodarowania wodami w dorzeczych na lata 2016–2021.

Farmaceutyki wykryto w 66% analizowanych punktów, w których warstwa wodonośna zalega na głębokości < 5 m p.p.t. i w 54% punktów, w których warstwa ta wy-

stępuje na głębokości do 10 m p.p.t. Farmaceutyki wykryto również w otworze o najgłębiej występującej warstwie wodonośnej na głębokości 43 m p.p.t. Punkt ten ujmuje wody z utworów czwartorzędowych. Powyższe dane zaprezentowano w tabeli 2.

Klasyfikacja jakości wody w próbkach, w których stwierdzono obecność farmaceutyków

Analiza jakości wody, przeprowadzona zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Środowiska (DzU 2016 nr 0, poz. 85) na danych z monitoringu diagnostycznego w 2016 r., wykazała, że jakość wody w analizowa-



Ryc. 4. Procent punktów, w których stwierdzono obecność poszczególnych farmceutyków
Fig. 4. Percentage of points in which pharmaceuticals were found

nych punktach kształtowała się w zakresie klas jakości od II do V. Z punktu widzenia Rozporządzenia, wody sklasyfikowane w klasach od I do III stanowią wody od bardzo dobrej do zadowalającej jakości, w której jakość wody jest kształtowana w sposób naturalny lub pod słabym wpływem działalności człowieka. Wody sklasyfikowane jako IV i V klasa jakości stanowią wody niezadowalającej i złej jakości, w których wartości elementów fizykochemicznych są podwyższone zarówno w wyniku procesów naturalnych, jak i wyraźnego oddziaływania działalności człowieka. Klasy jakości wód podziemnych I–III oznaczają dobry stan chemiczny, a klasy jakości wód podziemnych IV i V oznaczają słaby stan chemiczny. Na tej podstawie można ocenić, że 56% punktów, w których stwierdzono obecność farmceutyków sklasyfikowano jako wody o dobrym stanie chemicznym. Tymczasem, w jednym z nich oznaczono łącznie 7 analitów (estron, 17 alfa-etynyoestradiol, diklo-

fenal, ibuprofen, karbamazepina, sulfametoksazol, sulfapyrydyna), a w innym stwierdzono najwyższe stężenie ibuprofenu. Wyniki oznaczeń wskaźników fizyczno-chemicznych uwzględnianych w analizie klas jakości nie upoważniały do klasyfikacji jakości wody w tych punktach w zakresie stanu słabego. Gdyby potraktować farmaceutyki jako markery zanieczyszczenia antropogenicznego, zmiana klasyfikacji jakości wody w punktach monitoringowych ze stanu dobrego do słabego mogłaby dotyczyć 35% badanych punktów.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania miały charakter pilotażowy i ich celem było jedynie zdiagnozowanie skali problemu, jakim jest zanieczyszczenie wód podziemnych farmceutykami. Podczas badań opróbowano 93 otwory monitorin-

Tab. 2. Zestawienie liczby punktów, w których stwierdzono obecność farmceutyków z uwzględnieniem informacji o głębokości do stropu warstwy wodonośnej, z której pobrano próbkę wody do analizy
Table 2. Summary of the number of sites where pharmaceuticals were detected, including information on the depth to water bearing horizons from which groundwater samples were taken for analysis

Głębokość do stropu warstwy wodonośnej Depth to water bearing horizon	Liczba wszystkich punktów (N) Number of all monitoring locations		Liczba punktów (N), w których stwierdzono obecność farmceutyków Number of monitoring locations, in which pharmaceuticals were detected		B/A (N)
	A		B		
[m p.p.t.] [m b.g.l.]	N	[%]	N	[%]	[%]
0–5	77	83	51	86	66
5–10	13	14	7	12	54
25–30	2	2	0	0	0
40–45	1	1	1	2	100
Suma	93	100	59	100	63

gowe sieci monitoringu diagnostycznego, który co do zasady ukierunkowany jest na badanie naturalnego tła hydrogeochemicznego. Substancje czynne farmaceutyków wykryto w 63% badanych punktów, co wskazuje, że obecność tych związków w płytkich poziomach wodonośnych jest zjawiskiem dość powszechnym, niemniej jednak poziomy ich stężeń są bardzo niskie, w większości przypadków kilka ng/dm³ lub mniej. Znaczenie obecności farmaceutyków w wodach podziemnych na tak niskim poziomie stężeń trudno ocenić. Badania naukowe nie wskazują na ich ostrą toksyczność przy tych stężeniach (Fent i in., 2006). Pozostaje jednak trudna do zbadania kwestia długotrwałej ekspozycji i skutków ewentualnej akumulacji farmaceutyków w organizmie. Traktując te wyniki jako markery presji, można je jednak wykorzystać do skutecznej identyfikacji obszarów obciążonych oddziaływaniem presji antropogenicznej. Jak widać z przeprowadzonego porównania wyników badań z wynikami klasyfikacji jakości wód podziemnych, przeprowadzonej zgodnie z obowiązującymi regulacjami prawnymi, uwzględnienie informacji o obecności farmaceutyków w próbkach wody mogłoby znacząco wpłynąć na klasyfikację jakości wód podziemnych w punktach monitoringowych. W konsekwencji, mogłoby to doprowadzić do zmiany dotychczasowej oceny stanu chemicznego JCWPd, wskazując nowe obszary, które należy objąć programami działań, mającymi na celu lepszą ochronę i poprawę stanu wód podziemnych, jak również definiując nowe zagrożenia dla jakości wód.

Autorka pragnie serdecznie podziękować próbkobiorcom sieci obserwacyjno-badawczej wód podziemnych PIG-PIB za pomoc w realizacji tematu oraz Recenzentom artykułu za wnikliwą i konstruktywną recenzję.

LITERATURA

- BARNES K., KOPLIN D., FURLONG E., ZAUGG S., MEYER M., BARBER L. 2008 – A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – I) Groundwater. *Sci. Total Environ.*, 402: 192–200.
- BIAŁK A., STEPNOWSKI P. 2012 – Analizyka pozostałości farmaceutyków w żywności i próbkach środowiskowych. www.labportal.pl.
- BORECKA M., SIEDLEWICZ G., HALIŃSKI Ł., SIKORA K., PAZDRO K., STEPNOWSKI P., BIAŁK-BIELIŃSKA A. 2015 – Contamination of the southern Baltic Sea waters by the residues of selected pharmaceuticals: Method development and field studies. *Marine Poll. Bull.*, 94: 62–71.
- CABAN M., MIGOWSKA N., STEPNOWSKI P., KWIATKOWSKI M., KUMIRSKA J. 2012 – Matrix effects and recovery calculations in analyses of pharmaceuticals based on the determination of β -blockers and β -agonists in environmental samples. *J. Chromatography A*, 1258: 117–127.
- CABAN M., LIS E., KUMIRSKA J., STEPNOWSKI P. 2015 – Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS (SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. *Sci. Total Environ.*, 538: 402–411.
- CORDY C.E., DURAN N.L., BOUWER H., RICE R.C., FURLONG E.T., ZAUGG S.D., MEYER M.T., BARBER B., KOLPIN D.W. 2004 – Do pharmaceuticals, pathogens, and other waste water compounds persist when waste water is used for recharge? *Ground Water Monitoring & Remediation*, 24: 58–69.
- DYREKTYWA 2000/60/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej.
- DYREKTYWA 2008/105/WE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
- DYREKTYWA 2013/39/UE PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 12 sierpnia 2013 r., zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
- FENT K., WESTON A.A., CAMINADA D. 2006 – Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76: 122–159.
- GAFFNEY V., ALMEIDA C., RODRIGUES A., FERREIRA E., BENO-LIEL M., CARDOSO V. 2015 – Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human risk assessment. *Water Res.*, 72: 199–208.
- GŁÓWNY Urząd Statystyczny 2016 – Departament Badań Społecznych i Warunków Życia. Stan zdrowia ludności Polski w 2014 r. Warszawa.
- KOLPIN D., FURLONG E., MEYER M., THURMAN E., ZAUGG S., BARBER L., BUXTON H. 2002 – Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: Methods, development and national reconnaissance. *Environ. Sci. and Technol.*, 36: 1202–1211.
- LAPWORTH D.J., BARAN N., STUART M.E., WARD R.S. 2012 – Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ. Poll.*, 163: 287–303.
- LOOS R., LOCORO G., COMERO S., CONTINI S., SCHWESIG D., WERRES F., BALSAA P., GANS O., WEISS S., BLAHA L., BOLCHI M., GAWLIK B.M. 2010 – Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.*, 44: 4115–4126.
- ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 85.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Dniestr. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1917.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Dunaju. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1918.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Jarft. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1919.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Łaby. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1929.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Niemna. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1915.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Odry. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1967.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Pregoly. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1959.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Świeżej. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1914.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 18 października 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Ücker. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1818.
- ROZPORZĄDZENIE Rady Ministrów z dnia 28 listopada 2016 r. w sprawie Planu gospodarowania wodami na obszarze dorzecza Wisły. *Dz.U.* z 2016 r. nr 0 poz. 1911.
- SACHER F., LANGE F., BRAUCH H.J., BLANKENHORN I. 2001 – Pharmaceuticals in groundwaters. Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of Chromatography A*, 938: 199–210.
- SEILER R.L., ZAUGG S.D., THOMAS J.M., HOWCROFT D.L. 1999 – Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste-water contamination in wells. *Ground Water*, 37 (3): 405–410.
- STUART M., LAPWORTH D., CRANE E., HART A. 2012 – Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci. Total Environ.*, 416: 1–21.
- SZALONKA K. 2010 – Analiza konsumpcji leków w Polsce i wybranych krajach. Ekonomiczno-organizacyjne problemy zarządzania jednostkami służby zdrowia: Bałtyckie Forum Zdrowia (red. tomu: Iga Rudawska, Edward Urbańczyk). Bydgoszcz: Polskie Stowarzyszenie Zarządzania Wiedzą, Studia i Materiały Polskiego Stowarzyszenia Zarządzania Wiedzą, 25.
- VERSTRAETEN I.M., FETTERMAN G.S., MEYER M.T., BULLEN T., SEBREE S.K. 2005 – Use of Tracers and Isotopes to Evaluate Vulnerability of Water in Domestic Wells to Septic Waste. *Ground Water Monitoring & Remediation*, 25 (2): 107–117.
- VULLIET E., CREN-OLIVE C. 2011 – Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption. *Environ. Poll.*, 159: 29–34.
- ZUCCATO S., CASTIGLIONI S., BAGNATI R., CHIABRANDO C., GRASSI P., FANELLI R. 2008 – Illicit drugs, a novel group of environmental contaminants. *Water Res.*, 42: 961–968.