

Jacek Cybulski

OCENA JAKOŚCI WODY PITNEJ POCHODZĄCEJ Z UJĘĆ DLA MIASTA
SZCZECINA POD KĄTEM OBECNOŚCI WYBRANYCH KSENOBIOTYKÓW

*Assessment of the quality of drinking water from intake for the city of Szczecin in the
consideration of the presence of selected xenobiotics*

Rozprawa doktorska

Promotor:

dr hab. inż. Agata Witczak prof. ZUT

Promotor pomocniczy:

dr Kamila Pokorska-Niewiada

Katedra Toksykologii, Technologii Mleczarskiej i

Przechowalnictwa Żywności

Szczecin, 2022

*Serdeczne podziękowania dla
Pani dr hab. inż. Agaty Witzak prof. ZUT
oraz Pani dr Kamili Pokorskiej-Niewiady
oraz pracowników Katedry Toksykologii,
Technologii Mleczarskiej i
Przechowalnictwa Żywności za
poświęcony mi czas i nieocenioną pomoc w
opracowaniu niniejszej pracy.*

*Wyrazy ogromnej wdzięczności dla
najbliższej Rodziny za okazane
wsparcie i pomoc każdego dnia.*

SPIS TREŚCI

WYKAZ OZNACZEŃ	4
1. WYKAZ SPÓJNYCH TEMATYCZNIE PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.....	7
2. STRESZCZENIE	8
3. SUMMARY	9
4. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA	10
5. HIPOTEZY BADAWCZE I CELE.....	14
6. MATERIAŁ I METODY BADAWCZE	15
7. OMÓWIENIE WYNIKÓW	16
7.1. Pestycydy chloroorganiczne (P3)	17
7.2. Pierwiastki śladowe (P4)	21
7.3. Polichlorowane bifenyle (P5)	26
8. WNIOSKI.....	29
9. PIŚMIENNICTWO	30
10. SPÓJNE TEMATYCZNIE PUBLIKACJE WCHODZĄCE W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ORAZ OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW	35

WYKAZ OZNACZEŃ

ADI	– dopuszczalne dzienne pobranie (<i>acceptable daily intake</i>)
ANOVA	– analiza wariancji
As	– arsen
BZT ₅	– biochemiczne zapotrzebowanie tlenu
CHZT	– chemiczne zapotrzebowanie tlenu
Cu	– miedź
dl-PCB	– dioksynopodobne polichlorowane bifenylo
EFSA	– Europejski Urząd do spraw Bezpieczeństwa Żywności (<i>European Food Safety Authority</i>)
Fe	– żelazo
GC-MS	– chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (<i>gas chromatography-mass spectrometry</i>)
HCB	– heksachlorobenzen
HQ	– współczynnik ryzyka (<i>hazard quotient</i>)
IARC	– Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
ICP-AES	–atomowa spektrometria emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie (<i>inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry</i>)
IUPAC	– Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
LADD	– oszacowana wielkość dziennego pobrania (<i>lifetime average daily dose</i>)
LOD	– granica wykrywalności (<i>limit of detection</i>)
m.c.	– masa ciała
Me	– mediana
Mn	– mangan
n	– liczba próbek
ndl-PCB	– niedioksynopodobne polichlorowane bifenylo
NDS	– najwyższe dopuszczalne stężenie
Ni	– nikiel
OCP	– pestycydy chloroorganiczne (<i>organochlorine pesticides</i>)
Pb	– ołów

PCB 28	– 2,4,4'-trichlorobifenyl
PCB 52	– 2,2',5,5'-tetrachlorobifenyl
PCB 77	– 3,3',4,4'-tetrachlorobifenyl
PCB 81	– 3,4,4',5-tetrachlorobifenyl
PCB 101	– 2,2',4,5,5'-pentachlorobifenyl
PCB 105	– 2,3,3',4,4'-pentachlorobifenyl
PCB 114	– 2,3,4,4',5-pentachlorobifenyl
PCB 118	– 2,3',4,4',5-pentachlorobifenyl
PCB 123	– 2,3,4,4',5'-pentachlorobifenyl
PCB 126	– 3,3,4,4',5-pentachlorobifenyl
PCB 138	– 2,2',3,4,4',5'-heksachlorobifenyl
PCB 153	– 2,2',4,4',5,5'-heksachlorobifenyl
PCB 156	– 2,3,3',4,4',5-heksachlorobifenyl
PCB 157	– 2,3,3',4,4',5'-heksachlorobifenyl
PCB 167	– 2,3'4,4',5,5'-heksachlorobifenyl
PCB 169	– 3,3',4,4',5,5'-heksachlorobifenyl
PCB 180	– 2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorobifenyl
PCB 189	– 2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobifenyl
PCB	– polichlorowane bifenyle
pp'DDD	– 1-chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorofenylo)etylo]benzen
pp'DDE	– 4,4'-DDE; 2,2-Bis(4-chlorofenylo)-1,1-dichloroetylen
pp'DDT	– 1-chloro-4-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorofenylo)etylo]benzen
PTWI	– tymczasowe tygodniowe dopuszczalne pobranie (<i>provisional tolerable weekly intake</i>)
Receptor Ah	– cytozylowy aryłowęglowodorowy receptor białkowy
TEQ	– równoważnik toksyczności (<i>toxic equivalents</i>)
TWI	– tolerowane tygodniowe pobranie (<i>tolerable weekly Intake</i>)
TZO	– trwale zanieczyszczenia organiczne
WHO	– Światowa Organizacja Zdrowia (<i>World Health Organization</i>)
\bar{x}	– średnia arytmetyczna
X_{\min} - X_{\max}	– wartość minimalna - wartość maksymalna
Zn	– cynk

- α HCH – izomer alfa-heksachlorocykloheksanu
- β HCH – izomer beta-heksachlorocykloheksanu
- γ HCH – izomer gamma-heksachlorocykloheksanu (lindan)
- δ HCH – izomer delta-heksachlorocykloheksanu

1. WYKAZ SPÓJNYCH TEMATYCZNIE PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

P1. Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K., Zdyb M. **2019.** Wybrane ksenobiotyki organiczne w wodzie pitnej w kontekście ryzyka zdrowotnego konsumenta. *Kosmos* 68(4), 659-667. DOI:10.36921/kos.2019_2550

(Lista MEiN 2021 = 20 pkt. Udział doktoranta w pracy 60%)

P2. Cybulski J., Pokorska-Niewiada K., Witczak A. **2019.** Drinking water quality in the aspect of the presence of potentially toxic trace elements. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 598, 15-27. DOI:10.22630/ZPPNR.2019.598.13

(Lista MEiN 2021 = 20 pkt. Udział doktoranta w pracy 60%)

P3. Cybulski J., Witczak A. Pokorska-Niewiada K. **2021.** The effect of water and sewage treatment on reducing residues of selected organochlorine pesticides in Szczecin (Poland). *Water Air Soil Pollution* 232, 310. DOI:10.1007/s11270-021-05261-6

(Lista MEiN 2021 = 70 pkt., IF₂₀₂₀ = 2,520. Udział doktoranta w pracy 60%)

P4. Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K. **2022.** Influence of water treatment and wastewater treatment on the changes in residues of important elements in drinking water. *Molecules* 27, 972. DOI:10.3390/molecules27030972

(Lista MEiN 2021 = 140 pkt., IF₂₀₂₀ = 4,412. Udział doktoranta w pracy 60%)

P5. Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K. **2022.** Residues of endocrine-disrupting PCBs in drinking water - influence of water and wastewater treatment in Szczecin (Poland). *Urban Water Journal* 1-9. DOI:10.1080/1573062X.2022.2059381

(Lista MEiN 2021= 100 pkt., IF₂₀₂₀ = 2,081. Udział doktoranta w pracy 60%)

Łączna liczba punktów=350, IF=9,013

2. STRESZCZENIE

Woda pitna jest stosowana do bezpośredniego spożycia, a także wykorzystywana w produkcji żywności i napojów w przemyśle spożywczym. Jej jakość jest kontrolowana zgodnie z Dyrektywą UE 2020/2184 i Dz. U. poz. 2294, 2017. Wiele związków jednak nie jest całkowicie eliminowanych w procesie uzdatniania i pozostając w wodzie pitnej może stanowić zagrożenie dla konsumenta (**P1**, **P2**). Do tych związków zalicza się m.in. ksenobiotyki chloroorganiczne (pestycydy chloroorganiczne i polichlorowane bifenyle) i pierwiastki śladowe. Ze względu na coraz lepszą jakość wody wodociągowej w Polsce, jej bezpośrednie spożycie w Polsce wzrasta, co jest niezwykle ważne w kontekście alternatywnej wody butelkowanej, która jest znacznie droższa, oraz istnieje ryzyko jej wtórnego zanieczyszczenia w procesie migracji z opakowań.

Celem badań była ocena jakości wody pitnej w cyklu rocznym, pochodzącej z ujęć dla miasta Szczecina. Podjęto również próbę oszacowania efektywności uzdatniania wody i oczyszczania ścieków pod kątem redukcji wybranych związków chloroorganicznych (**P3**, **P5**) i pierwiastków śladowych w tym toksycznych (**P4**). Pozwoliło to na ocenę stopnia narażenia mieszkańców Szczecina związanego ze spożyciem wody pitnej zawierającej pozostałości badanych związków. Stwierdzono, że pozostałości pestycydów chloroorganicznych (OCP) w wodzie pitnej nie stwarzają bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia konsumenta stanowiąc od 0,01 do 2,44% najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Ponadto wykazano, że proces uzdatniania wody i ścieków skutecznie obniżał stężenie OCP odpowiednio o 80% i 85% (**P3**). Również zawartość pierwiastków śladowych w wodzie i ściekach nie przekraczała obowiązujących wartości limitujących określonych w Rozporządzeniu (Dz. U. poz. 2294, 2017). Wykazano jednak, że stosowane metody uzdatniania wody i ścieków nie zapewniają całkowitego usunięcia pierwiastków toksycznych, a jedynie od 28 do 97%, w zależności od rodzaju pierwiastka (**P4**). Proces uzdatniania wody wpływał także w różnym stopniu na zmniejszenie pozostałości polichlorowanych bifenyli (PCB). Redukcja ta wahała się od 4% (PCB wg IUPAC nr 153, 167, 209) do 100% (PCB wg IUPAC nr 52, 126, 169, 105). Przy założeniu spożycia wody średnio 2 litrów dziennie, TWI 2 pg-TEQ/kg masy ciała/tydzień (Tsindos 2012, EFSA 2018), oraz masy ciała osoby dorosłej 70 kg, obliczono, że wraz ze spożyciem wody pitnej konsument pobiera 0,001 - 6 pg-TEQ/kg m.c./tydzień. Przy medianie wynoszącej 0,15 pg-TEQ/kg m.c./tydzień, stanowi to 7,5% TWI. Proces oczyszczania ścieków obniżał stężenie PCB od 38% (PCB

wg IUPAC nr 169, 123, 167, 157) do 98% (PCB wg IUPAC nr 101, 138, 77, 126, 156, 189), średnio o 76%. Zanotowane śladowe zawartości PCB w ściekach oczyszczonych (od $0,02 \cdot 10^{-6}$ do $6,21 \cdot 10^{-6}$ mg/l), pomimo bardzo niskich stężeń, przekroczyły wartość NDS, czyli 0 mg/l (**P5**). Niniejsze badania potwierdzają konieczność kontynuowania badań nad skutecznością różnych metody uzdatniania wody i wykorzystania źróź filtracyjnych, a także uwzględniania spożycia wody pitnej przy szacowaniu pobrania OCP, PCB i pierwiastków śladowych wraz z żywnością spożywaną przez ludzi.

3. SUMMARY

Drinking water is supplied for direct human consumption and is used in the production of foods and beverages by the food and beverage industry. The quality of drinking water is regulated according to EU Directive 2020/2184 and, in Poland, the Journal of Laws, item 2294, 2017. Many compounds, however, cannot be completely eliminated from drinking water during purification and can pose risks to consumer health (**P1**, **P2**). These compounds include, among others, organochlorine xenobiotics (organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyl) and trace elements. Thanks to the improved quality of tap water in Poland, its consumption is increasing. This is extraordinarily important as an alternative to bottled water, which is much more expensive and carries with it the risk of secondary pollution from the migration of contaminants from its packaging.

The aim of the study was to assess the quality of drinking water obtained from intakes for the city of Szczecin throughout the year. The effectiveness was also assessed of water purification and sewage treatment in reducing selected organochlorine compounds (**P3**, **P5**) and trace elements including toxic ones (**P4**). These assessments permitted determining the degree to which residents of Szczecin are exposed to the compounds tested in the drinking water they consume. Residues of organochlorine pesticides (OCP) in drinking water, the content of which ranged from 0.01 to 2.44% of the maximum residue limit (MRL), did not pose a direct threat to consumer health. Further, drinking water purification and sewage treatment successfully decreased concentrations of OCP by 80 and 85%, respectively (**P3**). Additionally, the contents of trace elements in drinking water and treated sewage did not exceed the current limits set forth in the Regulation (Journal of Laws, item 2294, 2017). The study did reveal, however, that the drinking water purification and sewage treatment methods applied did not fully eliminate toxic elements, but only reduced them from 28 to 97% depending on

the type of element (**P4**). Drinking water purification also reduced residues of polychlorinated biphenyls (PCBs) to differing degrees with reductions fluctuating from 4% (IUPAC PCBs 153, 167, 209) to 100% (IUPAC PCBs 52, 126, 169, 105). Assuming daily drinking water consumption of 2 l, a TWI 2 pg-TEQ/kg body weight/week (Tsindos 2012, EFSA 2018), and an adult body weight of 70 kg, consumers ingest with drinking water 0.001–6 pg-TEQ/kg body weight/week. At a median of 0.15 pg-TEQ/kg body weight/week, this is 7.5% TWI. Sewage treatment reduced concentrations of PCBs from 38 (IUPAC PCBs 169, 123, 167, 157) to 98% (IUPAC PCBs 101, 138, 77, 126, 156, 189) at an average of 76%. Trace PCB contents were detected in treated sewage ($0.02 \cdot 10^{-6}$ – $6.21 \cdot 10^{-6}$ mg/l), which, despite their very low concentrations, exceeded the MRL of 0 mg/l (**P5**). The current study confirmed the necessity of continuing to study the effectiveness of different methods of drinking water purification and the application of filter media and also of taking into account drinking water consumption when assessing OCP, PCB, and trace element intake with the foods people consume.

4. PRZEGLĄD PIŚMIENNICTWA

Woda warunkuje życie i funkcjonowanie organizmów żywych. Służy do przygotowywania żywności i napojów, bezpośrednio do konsumpcji, stanowi cenny surowiec dla przetwórstwa, jest również jest ważnym elementem umożliwiającym utrzymanie higieny, służy do czyszczenia i sterylizacji pomieszczeń, aparatury przemysłu spożywczego, maszyn i urządzeń. Niezbędna jest także jako środek pomocniczy w procesach technologicznych, takich jak mycie, płukanie czy czyszczenie surowców (np. w przetwórstwie owocowo-warzywnym), a także jako dodatek w procesie produkcyjnym, np. w przetwórstwie mięsnym (np. kutrowanie mięsa z wodą i lodem), jak również w browarnictwie czy wytwórniach alkoholi (Łubkowska 2016). Jej jakość jest kontrolowana zgodnie z Dyrektywą UE 2020/2184 i Dz. U. poz. 2294, 2017. Wiele związków jednak nie jest całkowicie eliminowanych w procesie uzdatniania i pozostając w wodzie pitnej może stanowić zagrożenie dla konsumenta (**P1, P2**). Do tych należą m.in. ksenobiotyki chloroorganiczne (OCP i PCB) i pierwiastki śladowe.

Woda przed dotarciem do konsumentów poddawana jest procesowi wielostopniowego uzdatniania, obejmującego filtrację, napowietrzanie, koagulację, sedymentację przez złożę piaskowe i węglowe oraz dezynfekcję. Pomimo spełnienia wymagań wskazanych w Rozporządzeniu (Dz. U. poz. 2294, 2017), jej jakość może często budzić niepokój, ze względu na obecność innych obcych substancji, trudnych do

usunięcia w klasycznym procesie uzdatniania, których dopuszczalne stężenia nie są w prawodawstwie uwzględnione (**P1**).

Niektóre związki, np. zaliczane do trwałych zanieczyszczeń organicznych, np. OCP, PCB, dioksyne czy heksachlorobenzen (HCB) oraz pierwiastki toksyczne, takie jak ołów, kadm, rtęć i arsen nie są całkowicie eliminowane w procesie uzdatniania i pozostają w wodzie pitnej (Mekonen i in. 2016, Farhaou i Derraz 2016) (**P1, P2**).

OCP, tj. dieldryna, chlordan, dichlorodifenylotrichloroetan, β -heksachlorocykloheksan, tetrachlorek węgla, heptachlor, γ -heksachlorocykloheksan (lindan), w niewielkim stopniu ulegają przemianom pod wpływem warunków atmosferycznych i biochemicznych, a ich obecność w wodzie może być związana z powstaniem równie toksycznych metabolitów (Montouri i in. 2020). Oprócz trwałości i odporności na czynniki chemiczne i biologiczne, cechują się dobrą rozpuszczalnością w tłuszczach, co sprzyja ich bioakumulacji w organizmach żywych (Perelló i in. 2012). Pomimo niskiej rozpuszczalności w wodzie, również w niej obserwuje się śladowe ilości tych związków, np. w formie zaadsorbowanej na cząstkach stałych (Pawełczyk 2013). Rezerwuarem OCP w zbiornikach wodnych są osady dennie, z których związki te mogą być uwalniane podczas recyrkulacji do wód (Olutona i in. 2014). OCP, mając charakter lipofilny, wykazują tendencję do kumulacji w organizmie człowieka, oddziałując toksycznie, w tym zakłócając gospodarkę hormonalną. Zaburzenia funkcjonowania układu hormonalnego, mogą przebiegać według różnych mechanizmów (Feng i in. 2016, Wee i Aris 2017). Negatywny wpływ objawia się nieprawidłowościami neurotoksycznymi, zmianami endokrynnymi i enzymatycznymi, a nawet zapoczątkowaniem procesów rakotwórczych. Związki te są bardzo wolno wydalone z organizmu, czego przykładem może być okres półtrwania DDT (dichlorodifenylotrichloroetan) w tkance tłuszczowej (5-7 lat) (Piccoli i in. 2016, Polanco-Rodriguez i in. 2017) (**P1, P3**).

Woda pitna w Polsce podlega urzędowemu monitoringowi, który potwierdza obecność pozostałości tych związków. Badania wody wodociągowej prowadzone przez Powiatową Jednostkę Państwowej Inspekcji Sanitarnej w Szczecinie w latach 2014-2017 wykazały, że poziomy OCP, które początkowo osiągały wartości bliskie NDS (0 mg/l), istotnie zmalały w badanym okresie (Raport RSSE Szczecin 2017) (**P1**). Natomiast np. badania wody pobranej z ujęć dla miasta Wrocławia (Pawełczyk 2013) wykazały obecność pozostałości OCP, na poziomie 73,5 ng/l. W wodzie pitnej w Chinach wykryto także metabolity HCH (heksachlorocykloheksan) (5,54–13,08 ng/l) i DDT (0,17–4,47

ng/l), choć na poziomach uważanych za bezpieczne (Wei i in. 2015, Lehmann i in. 2017). Według danych literaturowych nawet wiele lat po zaprzestaniu stosowania, pozostałości OCP nadal utrzymują się w środowisku, stanowiąc realne zagrożenie na całym świecie, ponieważ ich koncentracja spada bardzo wolno. Shao i in. (2016) wykazali, że zawartość sumy DDT w wodach powierzchniowych Pekinu znacznie się zmniejszyła w ciągu ostatnich 10 lat, z 91,8 ng/l (2002) do 0,257 ng/l (2015-2016). Najwyższe stężenia sum DDT i HCH notowane były w Afryce (Σ HCH 6–234 ng/l i Σ DDT 8–239 ng/l) oraz Azji (Σ HCH 76–100 ng/l i Σ DDT 116–848 ng/l) (El Bouraie i in. 2011, Kaushik i in. 2012) (**P1, P3**).

Woda surowa, stanowiąca źródło wody pitnej dla miasta Szczecina, była pobierana z Jeziora Miedwie. Woda ta uzdatniana jest w Zakładzie Produkcji Wody w Żelewie, oddalonym od jeziora Miedwie o 2,5 km. Zlewnię jeziora Miedwie tworzą tereny rolnicze, gdzie w latach ubiegłych (1950-1980) były stosowane OCP. Spośród 58 związków najczęściej wykrywanymi pestycydami w wodzie z Jeziora Miedwie były: γ HCH, α -HCH, β -HCH, cypermetryna i permetryna (Koniuch i Małozieć 2007) (**P3**).

Liczną grupą związków używanych w przemyśle przez wiele lat były PCB, stosowane jako izolatory elektryczne, ciecze hydrauliczne, a w mniejszym stopniu także jako smary i plastyfikatory do farb, klejów i tuszów. Wieloletnia produkcja PCB i ich różnorodne zastosowania doprowadziły do skażenia wód i zamieszkujących je organizmów (Faroon i Ruiz 2016). Związki te są wysoce lipofilne, włączają się w cykle troficzne, ulegając biomagnifikacji. Ich obecność, pomimo hydrofobowości, stwierdzono również w wodzie, co może wynikać ze zdolności PCB do adsorpcji na cząstkach zawieszonych w wodzie. Jednak ich rozpuszczalność w wodzie jest bardzo niska i maleje wraz z liczbą atomów chloru (Montano i in. 2022). Dlatego w Dyrektywie 2020/2184, jak również w krajowym Rozporządzeniu (Dz. U. poz. 2294, 2017) dotyczącym wody pitnej nie wskazano wartości NDS dla PCB (**P1, P5**).

Spośród 209 kongenerów wyróżnia się dioksynopodobne PCB (dl-PCB) zaliczane do standardu analitycznego dioksyn, o podobnym do nich mechanizmie działania. Mechanizm ten oparty jest na pobudzeniu tzw. receptora Ah, czego efektem jest przede wszystkim uruchomienie transkrypcji genów enzymów metabolizujących leki i ksenobiotyki. Receptor Ah wpływa również na ekspresję genów kontrolujących wzrost i różnicowanie się komórek. Jego aktywacja objawia się m.in. hamowaniem syntezy receptorów estrogenowych. W praktyce więc związki te wywołują pośrednio działanie antyestrogenne. Natomiast kongenery niedioksynopodobne PCB (ndl-PCB) wykazują

działanie neurotoksyczne, m.in. poprzez hamowanie hydroksylazy tyrozynowej, enzymu niezbędnego do syntezy dopaminy, neuroprzekaźnika, czy też poprzez zaburzanie homeostazy wapnia w układzie nerwowym (Faroon i Ruiz 2016, Montano i in. 2022). W ostatnich latach IARC/WHO (2016) zmieniły klasyfikację 12 dl-PCB z grupy substancji potencjalnie rakotwórczych dla człowieka (grupa 2A) na rakotwórcze dla człowieka (grupa 1) (IARC/WHO 2016). Radykalnie zmniejszono również wielkość TWI z 14 do 2 pg-TEQ/kg m.c./tydzień (EFSA 2018) (**P1**, **P5**).

Na podstawie analizy literatury stwierdzono, że w wodzie pobieranej z ujęć we Wrocławiu średnie stężenie PCB kształtowało się na poziomie 452 ng/l (Pawelczyk 2013). Niższe stężenia od 5,2 do 190,8 ng/l obserwowano w południowych Morawach w Czechach (Lana i in. 2008). Natomiast w południowej Turcji stwierdzono znacznie wyższe stężenia (505 – 2377 ng/l) w porównaniu do innych krajów europejskich (Aydin i in. 2004). W Azji, a zwłaszcza w Chinach, odnotowano szeroki zakres łącznych stężeń PCB w wodach rzek Pearl i Min (91 – 2473 ng/l). Jednak znacznie niższe poziomy odnotowano w rzece Jangcy (0,21 – 44,4 ng/l) (He i in. 2011) oraz w Kunming w południowych Chinach (13 – 72 ng/l) (Wan i in. 2011). W indyjskiej rzece Yamuna odnotowano wyższe stężenia tych związków (średnio 99 ± 38 ng/l) (Kumar i in. 2012). Natomiast w Afryce wysokie poziomy skażenia PCB zaobserwowano w Egipcie, gdzie rzeka Nil jest głównym źródłem wody pitnej (Megahed i in. 2015). Ezemonye (2005), Okeniyia i in. (2009) czy Ajagbe i in. (2018) odnotowali również wysokie stężenia PCB (30 – 2930 ng/l) w wodach rzecznych Nigerii i Etiopii. Wysokie stężenia PCB w Azji i Afryce mogą wynikać z braku restrykcyjnych regulacji prawnych, a także dalszego stosowania tych związków (**P5**).

Chociaż obecność PCB w wodach powierzchniowych może wynikać z ich zdolności do rozprzestrzeniania się na duże odległości poprzez transport atmosferyczny, znaczącym ich źródłem w wodach powierzchniowych mogą być również ścieki, które po oczyszczeniu są zwracane do tych wód, mogąc stanowić wtórne źródło zanieczyszczenia wody pitnej (Faroon i Ruiz 2016) (**P5**).

Pomimo, że woda jest cennym źródłem wielu niezbędnych dla człowieka pierwiastków, takich jak cynk, żelazo, mangan i miedź, w kontekście dużego zapotrzebowania organizmu człowieka na jej spożycie, może też dostarczać jednocześnie pierwiastków o znacznej toksyczności (Vriens i in. 2017). Na przykład rakotwórczy arsen gromadząc się w tarczycy przyczynia się do wystąpienia endemicznego wola. Innym niezwykle niebezpiecznym pierwiastkiem jest ołów, który uszkadza centralny i

obwodowy układ nerwowy, jelita i nerki oraz blokuje działanie wielu enzymów (Stoliarenko i in. 2020) (**P2, P4**).

Rosnące wykorzystanie pierwiastków śladowych w przemyśle może również prowadzić do wzrostu ich stężenia w ściekach (Crini i Lichtfouse 2019). Jednak w dostępnej literaturze można znaleźć niewiele prac dotyczących tego tematu (**P2, P4**).

Powodem podjęcia zagadnienia oceny wpływu uzdatniania wody i oczyszczania ścieków na zawartość w wodzie pitnej pierwiastków śladowych oraz PCB i OCP była wysoka zdolność tych związków do bioakumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu troficznym i pośrednio w środowisku wodnym, jak również ich trwałość i toksyczność. Podjęty problem jest tym bardziej istotny w kontekście dużego zalecanego spożycia wody pitnej, 2,0–2,5 l dziennie (EFSA 2010).

W Polsce ze względu na coraz wyższą jakość wody wodociągowej, obserwuje się, że jej bezpośrednie spożycie wzrasta, co jest niezwykle ważne w kontekście alternatywnej wody butelkowanej, która jest znacznie droższa, a dodatkowo może zawierać wtórne zanieczyszczenia w postaci związków migrujących z opakowań (Kłos 2017, Gambino i in. 2022).

5. HIPOTEZY BADAWCZE I CELE

Wysoka zdolność OCP (**P1, P3**), PCB (**P5**) i pierwiastków śladowych (**P2, P4**) do bioakumulacji i biomagnifikacji w łańcuchu troficznym i pośrednio w środowisku wodnym oraz ich toksyczność wskazują na konieczność przeprowadzenia badań określających ocenę jakości wody pitnej pochodzącej z ujęć dla miasta Szczecina.

W pracy sformułowano następujące hipotezy:

- woda pitna i ścieki oczyszczone mogą być źródłem substancji obcych w postaci pozostałości ksenobiotyków chloroorganicznych (OCP i PCB) oraz pierwiastków śladowych
- zawartość pozostałości ksenobiotyków chloroorganicznych (OCP i PCB) oraz pierwiastków śladowych w wodzie pitnej i ściekach oczyszczonych powinno być niskie, poniżej NDS (jeśli są wyznaczone)
- procesy uzdatniania wody i oczyszczania ścieków powodują zredukowanie zawartości badanych związków, co może wpływać na zmniejszenie zagrożenia dla konsumentów i środowiska wodnego.

W celu weryfikacji powyższych hipotez badawczych przeprowadzono:

- identyfikację i pomiar stężeń ksenobiotyków chloroorganicznych (**P3**, **P5**) oraz pierwiastków śladowych (**P4**) w wodzie i ściekach przed i po oczyszczeniu
- ocenę efektywności procesu uzdatniania ścieków oraz wody pitnej na zmiany pozostałości analizowanych ksenobiotyków i pierwiastków śladowych w wodzie i ściekach (**P3**, **P4**, **P5**)
- próbę oszacowania stopnia narażenia mieszkańców Szczecina na wybrane OCP (**P3**), pierwiastki śladowe (**P4**) oraz PCB (**P5**) obecne w wodzie pitnej.

6. MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

Materiał do badań stanowiły: woda przed (woda surowa) i po uzdatnianiu (woda pitna) oraz ścieki surowe (ścieki nieoczyszczone) i po wyjściu z oczyszczalni (ścieki oczyszczone). Woda surowa, będąca źródłem wody pitnej, była pobierana z Jeziora Miedwie w latach 2017-2019. Pobór wody odbywał się za pomocą dwóch czerpni umieszczonych na głębokości 16-18 m (6 m nad dnem jeziora), w warstwie głębinowej profundalnej, zabezpieczonych kratą o prześwicie 40 mm. Pobierana woda surowa była uzdatniana w Zakładzie Produkcji Wody w Żelewie, oddalonym od jeziora Miedwie o 2,5 km. Ścieki surowe do badań pobierane były ze stacji krat, zaś ścieki oczyszczone z kanału wylotowego Oczyszczalni Ścieków Pomorzany w Szczecinie.

Badania obejmowały wpływ procesów uzdatniania wody i ścieków na obecność OCP (**P3**), pierwiastków śladowych (**P4**) i PCB (**P5**). Próbkę wody pozyskiwano i analizowano czterokrotnie w ciągu każdego miesiąca, przez okres jednego roku (PCB i OCP) i przez okres dwóch lat (pierwiastki śladowe). Każdorazowo pobierano po 15 l (w pojemnikach 5 l) wody surowej, wody pitnej, ścieków nieoczyszczonych i ścieków oczyszczonych. Bezpośrednio po pobraniu (w tym samym dniu) próbki wody i ścieków analizowanych pod kątem obecności pierwiastków śladowych konserwowano kwasem azotowym (Merck, GmbH, Darmstadt, Niemcy), a próbki przeznaczone do analizy OCP i PCB zabezpieczono poprzez natychmiastowe dodanie do nich n-heksanu (150 ml n-heksanu, Merck, czystość $\geq 99,8\%$ /5 l próbki).

W pracy **P3** analizowano wpływ procesu oczyszczania wody i ścieków na możliwość redukcji pozostałości OCP w wodzie pitnej. Wykonano analizę jakościową i ilościową badanych OCP metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Wyznaczono efektywność procesu uzdatniania wody i ścieków w stosunku do redukcji OCP. Oszacowano narażenie zdrowia konsumentów wody pitnej w oparciu o parametry: LADD (oszacowana wielkość dziennego pobrania) i HQ

(współczynnik ryzyka).

W pracy **P4** analizowano wpływ procesu oczyszczania wody i ścieków na zawartość pierwiastków śladowych (Zn, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, As) w wodzie pitnej. Wykonano analizę ilościową i jakościową za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-AES; Yobin Yvon JY-24). Wyznaczono efektywność redukcji pierwiastków śladowych pod wpływem procesu uzdatniania wody i ścieków. Oszacowano narażenie zdrowia konsumentów wody pitnej w oparciu o parametr PTWI (tymczasowe tygodniowe dopuszczalne pobranie).

W pracy **P5** analizowano wpływ procesu oczyszczania wody i ścieków na możliwość redukcji pozostałości PCB w wodzie pitnej. Wykonano analizę jakościową i ilościową kongenerów ndl-PCB i dl-PCB metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Wyznaczono efektywność redukcji związków PCB na skutek procesu uzdatniania wody i ścieków. Oszacowano narażenie zdrowia konsumentów wody pitnej w oparciu o parametry: TEQ i TWI.

Uzyskane w pracach **P3**, **P4** oraz **P5** wyniki poddano analizie statystycznej za pomocą programu STATISTICA v.13.1. Wyniki przedstawiono w postaci średnich arytmetycznych, odchyłeń standardowych, median i wartości minimalnych i maksymalnych. Istotność różnic oszacowano za pomocą testu RIR Tukeya przy $p \leq 0,05$. W celu określenia zależności pomiędzy czynnikami biochemicznymi a zawartością badanych ksenobiotyków chloroorganicznych i pierwiastków śladowych w wodzie pitnej i ściekach oczyszczonych, przeprowadzono również jedno i dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA).

7. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Niniejsza rozprawa doktorska została oparta na dwóch artykułach przeglądowych (**P1** i **P2**) spójnych tematycznie, stanowiących wstęp do podjętych badań oraz trzech oryginalnych pracach naukowych (**P3-P5**). Artykuły wchodzące w skład dysertacji poruszają problematykę wpływu procesów uzdatniania wody i oczyszczania ścieków na zawartość ksenobiotyków chloroorganicznych (**P3** i **P5**) i pierwiastków śladowych (**P4**) w wodzie i ściekach. Na podstawie uzyskanych wyników oszacowano też narażenie zdrowia konsumentów wody pitnej w oparciu o wielkość spożycia wody, zawartość w niej pozostałości analizowanych związków, a także ich właściwości toksyczne oraz obowiązujące wskaźniki: LADD, HQ, PTWI i TEQ i TWI.

7.1. Pestycydy chloroorganiczne (P3)

7.1.1. Analiza jakościowa i ilościowa

Woda surowa

Obecność związków HCH (>LOD) stwierdzono średnio w 79% próbek wody surowej (α HCH - 75%, β HCH - 100%, γ HCH - 67%, δ HCH - 75%). Najniższą zawartość sumy HCH w wodzie surowej stwierdzono w maju (0,08 ng/l), najwyższą natomiast (14,8 ng/l) w marcu, przy czym średnia zawartość w badanym okresie wyniosła 8,6 ng/l. Spośród izomerów HCH dominował izomer β HCH, natomiast najniższym udziałem charakteryzował się α HCH. Jedynie najtrwalszy izomer β HCH był wykrywany w wodzie surowej przez cały rok (Tab. 1).

Obecność metabolitów DDT (>LOD) w wodzie surowej stwierdzono średnio w 65% próbek (pp'DDE - 71%, pp'DDD - 75%, pp'DDT - 50%). Najwyższą średnią zawartość sumy DDT i metabolitów odnotowano w wodzie surowej (3,41 ng/l) w lipcu, a średnia zawartość w badanych okresie wyniosła 0,71 ng/l. W grupie tych związków dominował metabolit pp'DDD (Tab. 1).

Obecność związków endosulfanu (>LOD) w wodzie surowej stwierdzono średnio w 25% próbek (endosulfan I - 13%, endosulfan II - 58%, siarczan endosulfanu - 4%). Najwyższą zawartość odnotowano w wodzie surowej (1,90 ng/l) w marcu, przy średniej 0,72 ng/l (Tab. 1).

Na podstawie jednowymiarowego testu istotności ANOVA (test Tukeya ($p < 0,05$)) stwierdzono, że istotnie wyższe ($p < 0,05$) zawartości sumy OCP zaobserwowano w wodzie surowej od lipca 2018 r. do marca 2019 r. w porównaniu do pozostałych okresów.

Woda pitna

Obecność związków HCH (>LOD) stwierdzono w większości próbek wody pitnej odpowiednio: α HCH - 75%, β HCH - 100%, γ HCH - 58%, δ HCH - 67%. Najwyższą średnią zawartość sumy HCH stwierdzono w wodzie pitnej 4,72 ng/l we wrześniu, przy średniej rocznej 1,41 ng/l. W grupie tych związków dominował trwały izomer β HCH, natomiast najniższe zawartości zanotowano dla izomeru α HCH (Tab. 1).

Natomiast obecność metabolitów DDT (>LOD) w wodzie pitnej stwierdzono średnio w 72% próbek (pp'DDE - 73%, pp'DDD - 75%, pp'DDT - 69%). Najwyższą średnią zawartość sumy DDT i metabolitów odnotowano w wodzie pitnej w kwietniu (0,32 ng/l), a średnia pozostałość w badanym okresie wynosiła 0,11 ng/l. W grupie tych związków dominował metabolit pp'DDD (Tab. 1).

Tab. 1. Stężenie OCP (ng/l) w wodzie i ściekach (P3)

Pestycydy chloroorganiczne		Woda surowa, n = 144	Woda pitna, n = 144	Ścieki nieoczyszczone, n = 144	Ścieki oczyszczone, n = 144
αHCH	$\bar{x} \pm SD^1$	1,05 ± 1,08	0,21 ± 0,32	1,22 ± 1,46	0,32 ± 0,48
	Me ²	0,93	0,00	0,19	0,00
	(X _{min} -X _{max}) ³	(0,23-3,99)	(0,05-1,13)	(0,10-4,40)	(0,03-2,04)
	>LOD% ⁴	75%	75%	83%	79%
HCB	$\bar{x} \pm SD$	0,07 ± 0,08	0,03 ± 0,05	0,17 ± 0,35	0,04 ± 0,07
	Me	0,07	0,00	0,00	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,35 - 0,6)	(0,03-0,24)	(0,16-1,82)	(0,06-0,21)
	>LOD%	58%	58%	58%	58%
βHCH	$\bar{x} \pm SD$	2,66 ± 1,93	0,48 ± 0,98	1,74 ± 2,05	0,46 ± 0,61
	Me	3,41	0,07	0,29	0,10
	(X _{min} -X _{max})	(0,03 - 4,92)	(0,03-4,60)	(0,29-6,31)	(0,05-1,87)
	>LOD%	100%	100%	92%	96%
γHCH	$\bar{x} \pm SD$	1,96 ± 2,27	0,38 ± 0,75	1,96 ± 2,55	0,71 ± 1,22
	Me	0,69	0,00	0,53	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,25- 6,49)	(0,20-3,47)	(0,45-6,67)	(0,28-4,55)
	>LOD%	67%	58%	79%	71%
δHCH	$\bar{x} \pm SD$	2,92 ± 2,94	0,35 ± 0,68	2,27 ± 3,29	0,46 ± 0,76
	Me	2,58	0,00	0,17	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,05-9,36)	(0,09-2,77)	(0,32-9,09)	(0,13-3,14)
	>LOD%	75%	67%	83%	71%
heptachlor	$\bar{x} \pm SD$	0,44 ± 0,53	0,10 ± 0,18	0,60 ± 1,09	0,24 ± 0,69
	Me	0,34	0,00	0,13	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,14-2,64)	(0,10-0,99)	(0,04-3,88)	(0,04-3,81)
	>LOD%	75%	75%	79%	75%
aldryna	$\bar{x} \pm SD$	4,44 ± 4,01	0,35 ± 0,72	1,70 ± 2,54	0,35 ± 0,82
	Me	4,60	0,00	0,13	0,01
	(X _{min} -X _{max})	(0,03-13,52)	(0,02-3,39)	(0,25-9,72)	(0,04-4,90)
	>LOD%	88%	79%	75%	75%
heptachlor epoksyd izomer B	$\bar{x} \pm SD$	0,01 ± 0,03	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,01
	Me	0,00	0,00	0,00	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,12-0,13)	(0,00-0,00)	(0,00-0,00)	(0,04-0,05)
	>LOD%	4%	0%	0%	8%
endosulfan I	$\bar{x} \pm SD$	0,30 ± 0,86	0,05 ± 0,36	0,31 ± 0,86	0,01 ± 0,04
	Me	0,00	0,00	0,00	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(1,71-3,85)	(2,49-2,49)	(0,02-4,06)	(0,10-0,23)
	>LOD%	13%	2%	50%	21%
pp'DDE	$\bar{x} \pm SD$	0,10 ± 0,08	0,03 ± 0,04	0,20 ± 0,27	0,05 ± 0,08
	Me	0,10	0,00	0,02	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,05-0,31)	(0,04-0,15)	(0,03-0,88)	(0,02-0,34)
	>LOD%	71%	73%	75%	73%
dieldryna	$\bar{x} \pm SD$	3,81 ± 3,14	0,51 ± 1,21	2,18 ± 2,33	0,27 ± 0,40
	Me	4,30	0,00	0,98	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,19-9,01)	(0,13-4,80)	(1,09-6,34)	(0,03-1,44)
	>LOD%	75%	75%	83%	71%
endryna	$\bar{x} \pm SD$	0,02 ± 0,08	0,00 ± 0,00	0,21 ± 0,80	0,09 ± 0,50
	Me	0,00	0,00	0,00	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,41-0,42)	(0,00-0,00)	(0,32-3,39)	(0,08-3,32)
	>LOD%	4%	0%	23%	8%
endosulfan II	$\bar{x} \pm SD$	0,40 ± 0,44	0,09 ± 0,16	1,00 ± 1,41	0,14 ± 0,25
	Me	0,41	0,00	0,14	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,31-1,94)	(0,15-0,85)	(0,15-4,73)	(0,19-1,03)
	>LOD%	58%	63%	79%	67%
pp'DDD	$\bar{x} \pm SD$	0,47 ± 1,30	0,02 ± 0,04	0,60 ± 1,53	0,07 ± 0,17
	Me	0,06	0,00	0,06	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,03-5,70)	(0,02-0,23)	(0,01-7,01)	(0,02-0,94)
	>LOD%	75%	75%	92%	83%
aldehyd endryny	$\bar{x} \pm SD$	0,01 ± 0,03	0,00 ± 0,01	0,03 ± 0,06	0,01 ± 0,03
	Me	0,00	0,00	0,00	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,16-0,18)	(0,04-0,06)	(0,08-0,22)	(0,06-0,17)
	>LOD%	4%	4%	38%	21%
siarczan endosulfanu	$\bar{x} \pm SD$	0,01 ± 0,03	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,08	0,00 ± 0,02
	Me	0,00	0,00	0,00	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,14-0,15)	(0,00-0,00)	(0,17-0,35)	(0,09-0,12)
	>LOD%	4%	0%	17%	4%
pp'DDT	$\bar{x} \pm SD$	0,15 ± 0,14	0,06 ± 0,16	0,11 ± 0,13	0,05 ± 0,07
	Me	0,14	0,00	0,03	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,07-0,59)	(0,04-1,10)	(0,05-0,45)	(0,04-0,28)
	>LOD%	75%	69%	83%	79%
keton endryny	$\bar{x} \pm SD$	0,21 ± 0,23	0,05 ± 0,10	0,30 ± 0,46	0,08 ± 0,11
	Me	0,18	0,00	0,00	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,13-1,00)	(0,02-0,40)	(0,27-1,53)	(0,12-0,32)
	>LOD%	63%	63%	67%	63%
metoksychlor	$\bar{x} \pm SD$	0,12 ± 0,25	0,03 ± 0,05	0,18 ± 0,26	0,03 ± 0,04
	Me	0,07	0,00	0,01	0,00
	(X _{min} -X _{max})	(0,05-1,31)	(0,03-0,16)	(0,06-0,91)	(0,04-0,14)
	>LOD%	58%	63%	75%	71%
Σ OCP	$\bar{x} \pm SD$	19,13 ± 12,41	2,73 ± 4,01	14,82 ± 15,25	3,37 ± 4,62
	Me	23,38	0,12	7,82	0,47
	(X _{min} -X _{max})	(0,15-36,55)	(0,07-12,21)	(0,07-41,26)	(0,02-14,97)
	>LOD%	100%	68%	73%	68%

¹średnia arytmetyczna (\bar{x}) ± odchylenie standardowe (SD), ²mediana (Me), ³zakres (X_{min}- X_{max}), ⁴ilość próbek powyżej granicy wykrywalności (>LOD%)

Obecność związków endosulfanu (>LOD) w wodzie pitnej stwierdzono średnio w 21,5% próbek (endosulfan I - 2%, endosulfan II - 63%, siarczan endosulfanu - 0%). Najwyższą zawartość odnotowano w wodzie pitnej (0,71 ng/l) w kwietniu, przy średniej 0,15 ng/l (Tab. 1). Zgodnie z obowiązującymi wytycznymi dotyczącymi jakości wody pitnej (Dz. U. poz. 2294, 2017) NDS dla aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru wynosi 30 ng/l dla każdego związku. W całym okresie badawczym nie odnotowano przekroczeń, nie stwierdzono też obecności epoksydu heptachloru. Biorąc pod uwagę średnie roczne zawartości aldryny, dieldryny i heptachloru w wodzie pitnej, kształtowały się one na poziomie, odpowiednio 1,17%, 1,69% i 0,33% NDS.

Suma OCP obejmuje stężenia poszczególnych pestycydów: α HCH, HCB, β HCH, γ HCH, δ HCH, heptachlor, aldrynę, heptachlor epoksydu izomer B, endosulfan I, pp'DDE, dieldrynę, endrynę, endosulfan II, pp'DDD, aldehyd endryny, siarczan endosulfanu, pp'DDT, keton endryny, metoksychlor. Stwierdzona średnia zawartość pozostałości analizowanych pestycydów w wodzie pitnej w badanym okresie wyniosła 2,73 ng/l, stanowiąc 0,55% NDS (500 ng/l) (Tab. 1). Nie stwierdzono też przekroczeń poszczególnych związków w badanym okresie, przy czym najwyższe zanotowane stężenie (12,21 ng/l) stanowiło maksymalnie 2,44% NDS sumy OCP (Dz. U. poz. 2294, 2017).

Istotnie wyższe ($p < 0,05$) zawartości sumy OCP zaobserwowano w wodzie pitnej w okresie od czerwca do grudnia 2018 r. w porównaniu do pozostałych okresów.

Ścieki nieoczyszczone

Obecność związków HCH (>LOD) stwierdzono średnio w 84,4% próbek ścieków nieoczyszczonych (α HCH - 83%, β HCH - 92%, γ HCH - 79%, δ HCH - 83%). Najwyższą średnią zawartość sumy HCH (17,06 ng/l) stwierdzono w ściekach nieoczyszczonych w listopadzie, a średnia roczna wynosiła 7,2 ng/l (Tab. 1).

Natomiast obecność metabolitów DDT (>LOD) stwierdzono średnio w 83% próbek (pp'DDE - 75%, pp'DDD - 92%, pp'DDT - 83%). Najwyższą średnią zawartość sumy DDT i metabolitów odnotowano w ściekach nieoczyszczonych (3,31 ng/l) w czerwcu, a średnia roczna wynosiła 0,91 ng/l. W grupie tych związków dominował metabolit pp'DDD (Tab. 1). Obecność związków endosulfanu (>LOD) stwierdzono średnio w 48% próbek (endosulfan I - 50%, endosulfan II - 79%, siarczan endosulfanu - 17%). Najwyższą zawartość sumy pochodnych endosulfanu w listopadzie 3,27 ng/l, a średnia w okresie badawczym wyniosła 1,34 ng/l. Podobnie jak w wodzie dominował

endosulfan II, będący najtrwałszym metabolitem (Tab. 1). Istotnie wyższe ($p < 0,05$) zawartości sumy OCP zaobserwowano w okresie od maja do listopada 2018 r. w porównaniu do pozostałych okresów.

Ścieki oczyszczone

Obecność związków HCH ($>LOD$) stwierdzono średnio w 79% próbek ścieków oczyszczonych (α HCH - 79%, β HCH - 96%, γ HCH - 71% , δ HCH - 71%). Najwyższą średnią zawartość sumy HCH (6,3 ng/l) stwierdzono w ściekach oczyszczonych w czerwcu, przy średniej w badanym okresie 1,94 ng/l. W grupie tych związków dominował izomer γ HCH (Tab. 1).

Natomiast obecność metabolitów DDT ($>LOD$) stwierdzono średnio w 78,5% próbek (pp'DDE - 73%, pp'DDD - 83%, pp'DDT - 79%). Również w czerwcu odnotowano najwyższą zawartość sumy DDT i metabolitów (0,91 ng/l), przy średniej całorocznej 0,16 ng/l. W grupie tych związków dominował metabolit pp'DDD (Tab. 1).

Obecność związków endosulfanu ($>LOD$) w ściekach oczyszczonych stwierdzono średnio w 30% próbek (endosulfan I - 21% , endosulfan II - 67%, siarczan endosulfanu - 4%), przy czym średnia wyniosła 0,16 ng/l. Najwyższą zawartość sumy związków endosulfanu (0,68 ng/l) odnotowano w listopadzie (Tab. 1).

NDS dotyczące parametrów ścieków oczyszczonych wpuszczanych do wód w tym OCP, określa rozporządzenie (Dz.U. poz. 1311, 2019). Zanotowane śladowe zawartości pestycydów takich jak HCH, aldryna, DDT, HCB (od $0,01 \cdot 10^{-6}$ do $4,9 \cdot 10^{-6}$ mg/l) były bliskie 0 mg/l, czyli NDS określone w rozporządzeniu. Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki ścieki oczyszczane wpuszczane do rzeki Odry nie stwarzają zagrożenia dla środowiska wodnego. Istotnie wyższe ($p < 0,05$) zawartości sumy OCP zaobserwowano w ściekach oczyszczonych w czerwcu i lipcu 2018 r. w porównaniu do pozostałych okresów.

7.1.2. Efektywność procesu uzdatniania wody i ścieków

Efektywność oczyszczania wody

Porównując zawartości analizowanych związków w wodzie surowej i w wodzie pitnej, na podstawie testu istotności Tukeya ($p < 0,05$) stwierdzono istotny spadek pozostałości pestycydów w wodzie pitnej lub ich całkowitą redukcję (od 46% - α HCH, γ HCH, dieldryna do 100% - endryna, siarczan endosulfanu, pp'DDD). Świadczy to o skuteczności rozwiązań stosowanych do uzdatniania wody (Tab. 1).

Efektywność oczyszczania ścieków

Jednocześnie porównując zawartości analizowanych związków w ściekach nieoczyszczonych oraz w ściekach oczyszczonych, na podstawie testu istotności Tukeya ($p < 0,05$) stwierdzono istotny spadek pozostałości pestycydów w ściekach oczyszczonych lub ich całkowitą redukcję (od 37% - α HCH, β HCH, aldryna do 100% - pp'DDD, siarczan endosulfanu, endryna). Świadczy to w większości przypadków o skuteczności rozwiązań stosowanych do oczyszczenia ścieków (Tab. 1).

7.1.3. Szacowanie ryzyka zdrowotnego związanego z konsumpcją wody pitnej

Szacowanie ryzyka zdrowotnego związanego z konsumpcją wody pitnej oparto o obliczenia wskaźników LADD i HQ. Wartości LADD, od $2,27 \cdot 10^{-9}$ do $4,07 \cdot 10^{-7}$ mg/kg/dzień, wskazały na bardzo niskie dzienne pobranie OCP wraz z wodą pitną. Wartości współczynnika HQ dla wody pitnej mieściły się w granicach od $3,42 \cdot 10^{-9}$ do $6,44 \cdot 10^{-5}$ i były znacznie poniżej wartości granicznej 1, uznawanej za bezpieczną.

7.2. Pierwiastki śladowe (P4)

7.2.1. Analiza jakościowa i ilościowa

7.2.1.1. Pierwiastki niezbędne dla organizmu (mikroelementy)

Cynk

Zawartość cynku w wodzie surowej oraz uzdatnionej wahała się w granicach, odpowiednio: 0,008 – 0,069 mg/l i <LOD – 0,021 mg/l, a w ściekach surowych oraz oczyszczonych odpowiednio: 0,088 – 0,336 mg/l i 0,035 – 0,192 mg/l (Tab. 2).

Analizując zależności pomiędzy parametrami pobranej wody, a ilością stwierdzonego cynku, nie zauważono istotnych korelacji w przypadku wody do picia, natomiast woda surowa (woda pobierana z Jeziora Miedwie i kierowana do wieloetapowego procesu uzdatniania) latem i jesienią dodatnio korelowała z zawartością jonów amonowych ($r=0,836$, $r=0,576$). W okresie jesiennym zaobserwowano też dodatnią współzależność z CHZT ($r=0,576$).

W ściekach natomiast istotne korelacje stwierdzono tylko w przypadku ścieków oczyszczonych. I tak wiosną stwierdzono dodatnie zależności z BZT₅ ($r=0,720$) i ujemne z zawartością azotu ($r=-0,738$), latem z CHZT ($r=0,918$), a jesienią ujemne z CHZT ($r=-0,738$) i zawartością fosforu ($r=-0,721$). Porównując stężenia cynku w różnych porach roku, zauważono że w przypadku wody do picia, istotne różnice ($p < 0,05$) wystąpiły pomiędzy poborami latem i zimą. Podobną zależność stwierdzono w przypadku ścieków nieoczyszczonych.

Tab. 2. stężenie pierwiastków śladowych (mg/l) w wodzie i ściekach (P4)

Pierwiastek śladowy		Woda surowa n=288	Woda pitna n=288	Ścieki nieoczyszczone n=288	Ścieki oczyszczone n=288
Zn	$\bar{x} \pm SD^1$	0,026 ± 0,014	0,007 ± 0,004	0,218 ± 0,096	0,080 ± 0,030
	Me ²	0,023	0,008	0,207	0,074
	$(x_{min}-x_{max})^3$	(0,008-0,069)	(<LOD-0,021)	(0,088-0,536)	(0,035-0,192)
	>LOD% ⁴	100%	98%	100%	100%
Ni	$\bar{x} \pm SD$	0,002 ± 0,001	0,001 ± 0,001	0,026 ± 0,012	0,016 ± 0,006
	Me	0,002	0,0004	0,023	0,015
	$(x_{min}-x_{max})$	(<LOD-0,004)	(<LOD-0,003)	(0,010-0,068)	(0,006-0,041)
	>LOD%	98%	52%	100%	100%
Fe	$\bar{x} \pm SD$	0,021 ± 0,012	0,005 ± 0,003	0,585 ± 0,480	0,131 ± 0,077
	Me	0,019	0,004	0,344	0,116
	$(x_{min}-x_{max})$	(0,002-0,068)	(0,001-0,010)	(0,058-1,863)	(0,028-0,377)
	>LOD%	100%	100%	100%	100%
Mn	$\bar{x} \pm SD$	0,008 ± 0,004	0,003 ± 0,002	0,057 ± 0,022	0,035 ± 0,033
	Me	0,007	0,003	0,053	0,029
	$(x_{min}-x_{max})$	(0,003-0,020)	(<LOD-0,007)	(0,021-0,135)	(0,012-0,240)
	>LOD%	100%	91%	100%	100%
Cu	$\bar{x} \pm SD$	0,004 ± 0,002	0,001 ± 0,001	0,042 ± 0,023	0,014 ± 0,007
	Me	0,004	0,001	0,039	0,011
	$(x_{min}-x_{max})$	(<LOD-0,008)	(<LOD-0,005)	(0,011-0,090)	(0,008-0,040)
	>LOD%	98%	69%	100%	100%
Pb	$\bar{x} \pm SD$	0,003 ± 0,001	0,0001 ± 0,0003	0,016 ± 0,013	0,006 ± 0,001
	Me	0,003	0	0,01	0,006
	$(x_{min}-x_{max})$	(0,0005-0,006)	(<LOD-0,001)	(<LOD-0,056)	(0,003-0,011)
	>LOD%	100%	8%	98%	100%
As	$\bar{x} \pm SD$	0,002 ± 0,001	0,001 ± 0,0005	0,014 ± 0,004	0,006 ± 0,004
	Me	0,002	0,001	0,014	0,005
	$(x_{min}-x_{max})$	(0,0001-0,004)	(<LOD-0,002)	(0,007-0,022)	(0,003-0,018)
	>LOD%	100%	77%	100%	100%

¹średnia arytmetyczna (\bar{x}) ± odchylenie standardowe (SD), ²mediana (Me), ³zakres ($x_{min}-x_{max}$), ⁴ilość próbek powyżej granicy wykrywalności (>LOD%)

Nikiel

Zawartość nikielu w wodzie surowej oraz uzdatnionej wahała się w granicach, odpowiednio: <LOD – 0,004 mg/l i <LOD – 0,003 mg/l, a w ściekach surowych oraz oczyszczonych odpowiednio: 0,010 – 0,068 mg/l i 0,006 – 0,041 mg/l (Tab. 2). W całym dwuletnim okresie badań nie zaobserwowano istotnych zależności pomiędzy parametrami biochemicznymi wody pitnej i surowej a ilością stwierdzanego nikielu. Tylko w ściekach oczyszczonych, jesienią i zimą ilość CHZT dodatnio korelowała z zawartością nikielu ($r=0,639$ i $r=0,756$). Zawartość azotu ogólnego natomiast, jesienią korelowała z niklem dodatnio ($r=0,744$), a zimą ujemnie ($r=-0,693$). Ilość nikielu w badanych próbkach różniła się istotnie ($p<0,05$) pomiędzy porami roku: w wodzie pitnej - pomiędzy wiosną a jesienią; w wodzie surowej - latem a zimą; a w ściekach nieoczyszczonych - pomiędzy latem a jesienią. Porównując zależności pomiędzy dwoma pierwiastkami w poszczególnych porach roku w surowej wodzie zaobserwowano dodatnią zależność: wiosną - z poziomem arsenu ($r=0,695$); latem – z poziomem miedzi ($r=0,633$), a jesienią z poziomem ołowiu ($r=0,641$). W ściekach nieoczyszczonych stwierdzono w okresie jesiennym ujemną korelację z zawartością miedzi ($r=-0,666$) i dodatnią korelację z zawartością arsenu ($r=0,815$).

Żelazo

Zawartość żelaza w wodzie surowej oraz uzdatnionej wahała się w granicach, odpowiednio: 0,002 – 0,068 mg/l i 0,001 – 0,010 mg/l, a w ściekach surowych oraz oczyszczonych odpowiednio: 0,058 – 1,863 mg/l i 0,028 – 0,377 mg/l (Tab. 2). Parametry biochemiczne wody i ścieków takie jak CHZT, BZT₅, fosfor ogólny i azot ogólny wiosną i jesienią nie wpływały na poziom żelaza. Latem ilość dwutlenku chloru dodatnio wpływała ($r=0,749$) na poziom żelaza w wodzie pitnej. W wodzie surowej pobranej latem, zaobserwowano ujemną korelację żelaza z zawartością azotanów (V) ($r=-0,622$). W czasie zimy obserwowano ujemne zależności pomiędzy zawartością BZT, a żelazem zarówno w ściekach oczyszczonych jak i nieoczyszczonych. Ponadto zimą stwierdzono dodatnie korelacje z CHZT w ściekach oczyszczonych. Latem, w ściekach nieoczyszczonych, zachodziły ujemne zależności pomiędzy zawartością żelaza a fosforu i zawartością azotu ogólnego. Pomiedzy wiosną a jesienią zaobserwowano istotne różnice ($p<0,05$) w zawartości żelaza w ściekach oczyszczonych. W pozostałych sezonach nie stwierdzono zmian. W surowej wodzie i w ściekach oczyszczonych pobieranych wiosną zaobserwowano istotną ($p<0,05$) zależność dodatnią żelaza z arsenem, a pobranych jesienią – z cynkiem. Ponadto, w analizowanych ściekach z okresu zimowego wykazano dodatnią korelację z ołowiem.

Mangan

Zawartość manganu w analizowanych próbkach wody nie przekraczała 0,02 mg/l, a w próbkach ścieków 0,240 mg/l (Tab. 2). Wiosną parametry biochemiczne wody i ścieków nie wpływały na poziom tego pierwiastka, zaś latem, jedynie w ściekach nieoczyszczonych zaobserwowano ujemne korelacje z zawartością fosforu ogólnego ($r=-0,650$) i azotu ($r=-0,637$). W wodzie surowej i ściekach oczyszczonych w okresie jesiennym zachodziły istotne zmiany w zależności od parametrów biochemicznych pobranych próbek, zaś zimą, stwierdzono dodatnie korelacje manganu z zawartością azotanów (V) ($r=-0,609$) i azotanów (III) ($r=0,820$). W wodzie pitnej dodatkowo stwierdzono istnienie ujemnej zależności z zawartością dwutlenku chloru ($r=-0,626$). Rozpatrując zależności między pierwiastkowe, zaobserwowano tylko jedną, dodatnią korelację z zawartością miedzi w próbkach ścieków oczyszczonych, pobranych wiosną.

Miedź

Zawartość miedzi w wodzie surowej oraz uzdatnionej wahała się w granicach, odpowiednio: <LOD – 0,008 mg/l i <LOD – 0,005 mg/l, a w ściekach surowych oraz oczyszczonych odpowiednio: 0,011 – 0,090 mg/l i 0,008 – 0,040 mg/l (Tab. 2).

Parametry biochemiczne w nieznacznym stopniu wpływały na ilość miedzi w analizowanych próbkach. Jedyne zmiany zachodziły w wodzie do picia i w wodzie surowej. W ściekach oczyszczonych w okresie jesiennym stwierdzono istotnie ($p < 0,05$) wyższe zawartości miedzi, niż w pozostałych porach roku. Ścieki nieoczyszczone natomiast charakteryzowały się najniższym poziomem tego pierwiastka podczas zimy i w znacznym zakresie były to różnice istotne statystycznie. W ściekach tych zaobserwowano również korelacje z zawartością arsenu w okresie wiosennym i jesiennym, przy czym wiosną była to zależność dodatnia ($r = 0,781$), a jesienią ujemna ($r = -0,606$).

7.2.1.2. Pierwiastki toksyczne

Ołów i Arsen

Zawartość ołowiu w wodzie surowej oraz uzdatnionej wahała się w granicach, odpowiednio: 0,0005 – 0,006 mg/l i <LOD – 0,001 mg/l, a w ściekach surowych i oczyszczonych odpowiednio: <LOD – 0,056 mg/l i 0,003 – 0,011 mg/l (Tab. 2). Natomiast zawartość arsenu w wodzie surowej oraz uzdatnionej wahała się w granicach, odpowiednio: 0,0001 – 0,004 mg/l i <LOD – 0,002 mg/l, a w ściekach surowych i oczyszczonych odpowiednio: 0,007 – 0,022 mg/l i 0,003 – 0,018 mg/l (Tab. 2). Zmiany parametrów biochemicznych w ograniczonym zakresie wpływały na zawartość zarówno ołowiu jak i arsenu z wyjątkiem wiosny i lata w przypadku wody surowej, zaś zimy w przypadku ścieków. Zawartość ołowiu w wodzie surowej istotnie różniła się pomiędzy latem a jesienią. Również w ściekach nieoczyszczonych zaobserwowano istotną różnicę w ilości ołowiu pomiędzy wiosną a jesienią. Wiosną w ściekach nieoczyszczonych zaobserwowano najniższe zawartości arsenu, i były one znaczące statystycznie w odniesieniu do lata i zimy. W ściekach oczyszczonych z kolei, w okresie letnim stwierdzono istotnie wyższe zawartości tego pierwiastka, niż w pozostałych porach roku.

7.2.2. Efektywność procesu uzdatniania wody i ścieków

Efektywność oczyszczania wody

Analizując wpływ procesu uzdatniania wody na zmiany zawartości wybranych pierwiastków, stwierdzono istotny ($p < 0,05$) spadek pierwiastków śladowych (w zakresie od 48,5 do 97%) (Tab. 2). Świadczy to o wysokiej skuteczności rozwiązań stosowanych do uzdatniania wody. Najmniejszą efektywność uzdatniania stwierdzono w stosunku do arsenu i manganu, dla których spadek zawartości w wyniku uzdatniania wyniósł

odpowiednio 48,5% i 57%. Najwyższą efektywność uzdatniania stwierdzono w przypadku ołowiu (97%).

Efektywność oczyszczania ścieków

Analizując wpływ procesów oczyszczania ścieków, stwierdzono istotny ($p < 0,05$) spadek pozostałości pierwiastków śladowych (Tab. 2). Świadczy, to o niepełnej skuteczności rozwiązań stosowanych w trakcie oczyszczania ścieków. Najmniejszą efektywność oczyszczania stwierdzono w stosunku do niklu i manganu dla których spadek zawartości w wyniku uzdatniania wyniósł odpowiednio 28,6% i 34,8%. Najwyższą efektywność uzdatniania stwierdzono w przypadku żelaza (60,8%). Biorąc pod uwagę, że uzdatnione ścieki zawracane są do zbiorników wodnych, mogą one stanowić dodatkowe źródło pierwiastków śladowych dla organizmów wodnych oraz dla ich konsumentów, a także bezpośrednio dla konsumentów wody pitnej. W przypadku ścieków pobieranych w Oczyszczalni Pomorzany, stężenie pierwiastków śladowych kształtowało się poniżej wartości NDS we wszystkich badanych próbkach, przyjmując zakres od 1,15% (Pb) do 6,23% (As) NDS (Dz. U. poz. 1311, 2019).

Tab. 3. Szacowanie ryzyka zdrowotnego związanego z konsumpcją wody pitnej (P4)

Pierwiastek śladowy	ADI ¹ (mg/kg)	PTWP ² (µg/kg/t ydz)	PTWI ³	PTWI ⁴	PTWI ⁵	PTWI ⁶	Średnie stężenie (µg/l w wodzie pitnej)	PTWI ³ (%)	PTWI ⁴ (%)	PTWI ⁵ (%)	PTWI ⁶ (%)
As	0,0021	15	900	1050	180	570	1	1,56	1,67	5,06	2,46
Pb	0,0036	25	1500	1750	300	950	0,1	0,09	0,10	0,30	0,15
Ni	0,005	35	2100	2450	420	1330	1	0,67	0,71	2,17	1,05
Zn	0,1	700	42,0	49,00	8400	26,60	7	0,23	0,25	0,76	0,37
Mn	0,14	980	58,8	68,60	11,76	37,24	3	0,07	0,08	0,23	0,11
Cu	0,5	3500	210,0	245,00	42,00	133,0	1	0,01	0,01	0,02	0,01
Fe	0,8	5600	336,0	392,00	67,20	212,8	5	0,02	0,02	0,07	0,03

¹ADI – akceptowane dzienne pobranie (Yang i in. 2013); ²PTWP – tymczasowe tolerowane tygodniowe pobranie; ³PTWI – dla kobiet o średniej masie ciała 60 kg i spożyciu 2 litrów wody pitnej; ⁴PTWI – dla mężczyzn o średniej masie ciała 75 kg i spożyciu 2,5 litrów wody pitnej; ⁵PTWI – dla dzieci w wieku 3 lat o średniej masie ciała 12 kg i spożyciu 1,3 litrów wody pitnej; ⁶PTWI – dla dzieci w wieku 12 lat o średniej masie ciała 38 kg i spożyciu 2 litrów wody pitnej.

7.2.3. Szacowanie ryzyka zdrowotnego związanego z konsumpcją wody pitnej

Szacowanie ryzyka zdrowotnego związanego z konsumpcją wody pitnej oparto o porównanie dawki pobranej z PTWI dla każdego z pierwiastków śladowych. Wartość PTWI dla każdego pierwiastka przedstawiono w Tabeli 3. Przy założeniu spożycia wody średnio 2 litrów dziennie (EFSA 2010), oraz masy ciała osoby dorosłej 70 kg, średnie tygodniowe pobranie poszczególnych pierwiastków w żadnym przypadku nie zostało

przekroczone. Zakres wartości minimalnych i maksymalnych dla wartości PTWI pierwiastków to zakres od 0,003% dla żelaza do 2,66% dla arsenu.

7.3. Polichlorowane bifenyle (P5)

7.3.1. Analiza jakościowa i ilościowa

Woda surowa

Najwyższą zawartość sumy kongenerów non-orto PCB (1,54 ng/l) odnotowano w kwietniu, przy czym w ponad 30% próbek wykryto PCB 81 i PCB 169. Spośród mono-orto kongenerów w 25% próbek wykryto PCB 114, którego najwyższe stężenie wyniosło 0,82 ng/l. (Tab. 4).

Obecność kongenerów ndl-PCB (>LOD) stwierdzono w zróżnicowanej liczbie próbek, od 8% dla PCB 153, PCB 138 do 100% dla PCB 28, przy czym najniższą zawartość sumy ndl-PCB (0,06 ng/l) zanotowano w okresie zimowym w grudniu, a najwyższą (1,13 ng/l) w okresie letnim w lipcu (Tab. 4).

Na przestrzeni roku, istotnie wyższe ($p < 0,05$) zawartości Σ PCB zaobserwowano w okresie od kwietnia 2018 r. do lipca 2018 r. Najwyższą zawartość sumy wszystkich badanych kongenerów PCB (dl-PCB i ndl-PCB) w wodzie surowej zanotowano w okresie letnim w lipcu (4,81 ng/l) (Tab. 4).

Woda pitna

Obecność kongenerów ndl-PCB (>LOD) wykryto w zróżnicowanej ilości próbek, od 8% (PCB 153, PCB 138) do 88% (PCB 28), przy czym najniższą zawartość sumy ndl-PCB (0,05 ng/l) stwierdzono w maju, a najwyższą (0,95 ng/l) w lipcu (Tab. 4).

Spośród non-orto kongenerów PCB 81 i PCB 169 wykryto w 29% próbek, a PCB 77 i PCB 126 odpowiednio w 8% i 17% próbek. Najwyższą zawartość non-orto PCB (0,98 ng/l), jak i mono-orto PCB (1,51 ng/l) odnotowano w lipcu. Spośród mono-orto PCB, najczęściej wykrywano PCB 114 (25%) (Tab. 4).

Ścieki nieoczyszczone

Liczba próbek, w których stwierdzono obecność ndl-PCB (>LOD) wahała się w przedziale 8% - 100%. Najniższą zawartość sumy ndl-PCB (0,42 ng/l) stwierdzono w październiku, a najwyższą (14,05 ng/l) w listopadzie (Tab. 4).

Tab. 4. Stężenie PCB (ng/l) w wodzie i ściekach (P5)

Polichlorowane bifenyle			Woda surowa, n = 144	Woda pitna, n = 144	Ścieki nieoczyszczone, n = 144	Ścieki oczyszczone, n = 144
dl-PCB non-ortho	PCB 81	$\bar{x} \pm SD^1$ ($x_{min}-x_{max}$) ³ >LOD% ⁴	0,11 ± 0,17 (<LOD-0,66) 33%	0,07 ± 0,12 (<LOD-0,34) 29%	0,35 ± 0,33 (<LOD-1,62) 92%	0,11 ± 0,12 (<LOD-0,46) 58%
	PCB 77	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,02 ± 0,08 (0,21-0,32) 8%	0,01 ± 0,05 (0,10-0,24) 8%	0,20 ± 0,37 (0,01-1,84) 50%	0,03 ± 0,09 (0,02-0,33) 17%
	PCB 126	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,06 ± 0,11 (<LOD-0,35) 25%	0,02 ± 0,04 (<LOD-0,21) 17%	0,08 ± 0,12 (<LOD-0,43) 33%	0,01 ± 0,02 (<LOD-0,09) 21%
	PCB 169	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,12 ± 0,18 (<LOD-0,79) 38%	0,05 ± 0,10 (<LOD-0,38) 29%	0,24 ± 0,25 (<LOD-0,82) 63%	0,09 ± 0,11 (<LOD-0,34) 50%
dl-PCB mono-ortho	PCB 105	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,03 ± 0,06 (<LOD-0,20) 17%	0,02 ± 0,05 (<LOD-0,17) 13%	0,15 ± 0,36 (<LOD-1,75) 29%	0,04 ± 0,10 (<LOD-0,47) 17%
	PCB 114	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,10 ± 0,20 (<LOD-0,82) 25%	0,06 ± 0,12 (<LOD-0,44) 25%	0,13 ± 0,34 (<LOD-1,70) 33%	0,06 ± 0,16 (<LOD-1,01) 25%
	PCB 118	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,02 ± 0,07 (<LOD -0,32) 8%	0,01 ± 0,05 (<LOD -0,17) 8%	0,11 ± 0,27 (<LOD -1,26) 33%	0,02 ± 0,06 (<LOD -0,33) 21%
	PCB 156	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,02 ± 0,07 (<LOD-0,32) 8%	0,02 ± 0,06 (<LOD-0,28) 8%	0,11 ± 0,26 (<LOD-1,34) 25%	0,02 ± 0,05 (<LOD-0,20) 17%
	PCB 157	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,03 ± 0,10 (<LOD-0,39) 8%	0,02 ± 0,07 (<LOD-0,32) 8%	0,07 ± 0,26 (<LOD-1,37) 13%	0,02 ± 0,05 (<LOD-0,18) 13%
	PCB 123	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,02 ± 0,06 (<LOD-0,29) 8%	0,01 ± 0,04 (<LOD-0,19) 8%	0,13 ± 0,36 (<LOD-1,71) 21%	0,03 ± 0,08 (<LOD-0,31) 17%
	PCB 167	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,01 ± 0,04 (<LOD -0,16) 8%	0,01 ± 0,03 (<LOD -0,13) 8%	0,11 ± 0,28 (<LOD -1,38) 25%	0,03 ± 0,07 (<LOD -0,29) 17%
	PCB 189	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,02 ± 0,08 (<LOD-0,35) 8%	0,01 ± 0,05 (<LOD-0,20) 8%	0,11 ± 0,38 (<LOD-1,91) 25%	0,02 ± 0,05 (<LOD-0,22) 13%
ndl-PCB	PCB 28	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,22 ± 0,12 (0,04-0,48) 100%	0,12 ± 0,10 (<LOD -0,40) 88%	1,63 ± 2,28 (0,20-11,10) 100%	0,47 ± 0,72 (0,02-3,25) 100%
	PCB 52	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,12 ± 0,13 (<LOD-0,44) 63%	0,04 ± 0,07 (<LOD-0,29) 42%	0,56 ± 0,73 (0,07-3,62) 100%	0,16 ± 0,22 (<LOD-0,86) 71%
	PCB 101	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,02 ± 0,04 (<LOD-0,16) 13%	0,01 ± 0,04 (<LOD-0,15) 13%	0,31 ± 0,52 (<LOD-2,50) 71%	0,04 ± 0,07 (<LOD-0,31) 42%
	PCB 153	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,01 ± 0,03 (<LOD-0,13) 8%	0,01 ± 0,03 (<LOD-0,13) 8%	0,16 ± 0,56 (<LOD-2,87) 33%	0,03 ± 0,07 (<LOD-0,36) 21%
	PCB 138	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,01 ± 0,03 (<LOD-0,13) 8%	0,01 ± 0,02 (<LOD-0,09) 8%	0,16 ± 0,56 (<LOD-2,89) 33%	0,02 ± 0,07 (<LOD-0,38) 17%
	PCB 180	$\bar{x} \pm SD$ ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,00 ± 0,00 (<LOD-0,00) 0%	0,00 ± 0,00 (<LOD-0,00) 0%	0,11 ± 0,52 (<LOD-2,69) 8%	0,02 ± 0,09 (<LOD-0,48) 8%
Σ PCBs		$\bar{x} \pm SD$ Me ² ($x_{min}-x_{max}$) >LOD%	0,98 ± 1,16 0,60 (0,06-4,81) 100%	0,55 ± 0,88 0,31 (<LOD-3,81) 92%	4,88 ± 6,47 2,55 (0,45-32,13) 100%	1,30 ± 1,49 0,65 (0,02-6,21) 100%

¹średnia arytmetyczna (\bar{x}) ± odchylenie standardowe (SD), ²mediana (Me), ³zakres ($x_{min}-x_{max}$), ⁴ilość próbek powyżej granicy wykrywalności (>LOD%)

Uzględniając ndl-PCB, podobnie jak w wodzie, dominował PCB 28 (0,2–11,1 ng/l). Spośród non-orto PCB, w najwyższej ilości próbek (92%) wykryto kongener PCB 81. Największą zawartość sumy non-orto PCB (3,62 ng/l) odnotowano w listopadzie. Biorąc pod uwagę mono-orto PCB w największej ilości próbek (33%) wykryto PCB 114 i PCB 118.

Zarówno największą zawartość sumy kongenerów mono-orto PCB (12,33 ng/l) jak i całkowitą zawartość Σ PCB (32,13 ng/l) stwierdzono w okresie jesiennym w listopadzie (Tab. 4).

Ścieki oczyszczone

Obecność poszczególnych ndl-PCB zanotowano w zróżnicowanej ilości próbek, od 8% do 100%. We wszystkich próbkach był obecny PCB 28 (od 0,02 do 3,25 ng/l), który charakteryzował się najwyższą zawartością. Najniższą zawartość sumy ndl-PCB (0,02 ng/l) stwierdzono w listopadzie, a najwyższą (4,06 ng/l) w lutym. (Tab. 4).

Spośród non-orto kongenerów w najwyższej ilości próbek (58%) wykryto PCB 81. Największą zawartość sumy kongenerów non-orto PCB (0,82 ng/l) odnotowano w okresie letnim w lipcu. Biorąc pod uwagę mono-orto PCB, w największej ilości próbek wykryto PCB 114 (25%), a maksymalną zawartość stwierdzono w okresie jesiennym w listopadzie (1,33 ng/l). Również w porównaniu do pozostałych okresów istotnie wyższe zawartości Σ PCB (6,21 ng/l) odnotowano w tym okresie (Tab. 4).

7.3.2. Efektywność procesu uzdatniania wody i ścieków

Efektywność uzdatniania wody

Analiza wody przed i po uzdatnieniu pozwoliła na oszacowanie stopnia skuteczności redukcji kongenerów PCB, który wahał się od 4 do 100%. Świadczy to o różnej skuteczności zastosowanych rozwiązań uzdatniania wody. Proces był najmniej skuteczny w przypadku PCB 28 i PCB 101, a najbardziej wydajny w przypadku redukcji PCB 52, PCB 126, PCB 169, PCB 105.

Uwzględniając parametry biochemiczne wody stwierdzono ponadto słabe ujemne korelacje ($p < 0,05$) między pH wody surowej, a zawartością większości kongenerów ($r = -0,43$ - $0,29$) oraz słabe dodatnie korelacje między zawartością jonów azotanowych (V), a stężeniem poszczególnych związków PCB ($r = 0,20$ - $0,32$). Podobne zależności stwierdzono dla wody pitnej, tj. słabe dodatnie korelacje ($p < 0,05$) między zasadowością wody pitnej, a zawartością większości kongenerów ($r = 0,14$ - $0,38$) oraz słabe dodatnie

korelacje między zawartością jonów azotanowych (V) oraz stężenie kongenerów PCB ($r=0,27-0,45$).

Efektywność uzdatniania ścieków

Analizując wpływ procesów oczyszczania ścieków, stwierdzono istotny ($p < 0,05$) spadek pozostałości PCB (w zakresie od 38 do 98%) lub całkowitą redukcję niektórych kongenerów (np. PCB 52, PCB 101, PCB 81, PCB 123, PCB 118, PCB 114, PCB 169, PCB 189, PCB 156, PCB 167) (Tab. 4). Świadczy to o dość wysokiej skuteczności rozwiązań stosowanych do oczyszczenia ścieków. Najmniejszą efektywność oczyszczania stwierdzono w stosunku do PCB 157. Ponadto zanotowano słabe dodatnie korelacje ($p < 0,05$) pomiędzy pH ścieków nieoczyszczonych, a sumą analizowanych kongenerów ($r=0,32$) oraz bardzo słabe dodatnie korelacje pomiędzy całkowitą zawartością azotu, a stężeniem niektórych związków PCB ($r=0,10-0,26$).

Jednoczesna analiza ścieków i wody ma istotne znaczenie dla konsumenta ze względu na to, że uzdatnione ścieki zawracane są do wód, mogąc stanowić dodatkowe źródło tych związków dla organizmów wodnych. Ze względu na brak odniesień do wartości NDS dla PCB w wodzie pitnej, trudno jest dokonać porównań w tym zakresie.

7.3.3. Szacowanie ryzyka zdrowotnego związanego z konsumpcją wody pitnej

Obecność pozostałości dl-PCB przedstawiono w postaci TEQ. Przy założeniu spożycia wody średnio 2 litrów dziennie, TWI 2 pg-TEQ/kg masy ciała/tydzień (Tsindos 2012, EFSA 2018), oraz masy ciała osoby dorosłej 70 kg, obliczono, że wraz ze spożyciem wody pitnej konsument pobiera 0,001 - 6 pg-TEQ/kg m.c./tydzień. Przy medianie wynoszącej 0,15 pg-TEQ/kg m.c./tydzień, stanowi to 7,5% TWI.

8. WNIOSKI

1. W odniesieniu do obowiązujących norm zawartość OCP w wodzie i ściekach była niska. Proces uzdatniania wody istotnie obniżał stężenie OCP, w zakresie od 46% (α HCH, γ HCH, dieldryna) do 100% (endryna, siarczan endosulfanu, pp'DDD) (średnio o 80%). W wyniku oczyszczania ścieków następowała redukcja analizowanych pestycydów od 37% (α HCH, β HCH, aldryna) do 100% (pp'DDD, siarczan endosulfanu, endryna) (**P3**).
2. Zawartość pierwiastków śladowych w wodzie i ściekach była niska i nie przekraczała dopuszczalnych zawartości. Zakres wartości minimalnych i maksymalnych PTWI wynosił od 0.003% dla żelaza do 2.66% dla arsenu (**P4**).

3. Obecnie stosowane metody uzdatniania wody i ścieków nie zapewniają całkowitego usunięcia pierwiastków toksycznych, a jedynie od 28 do 97%, w zależności od rodzaju pierwiastka (**P4**).
4. Proces uzdatniania wody wpływał w różnym stopniu na zmniejszenie pozostałości kongenerów PCB. Redukcja ta wahała się od 4% (PCB wg IUPAC nr 153, 167, 209) do 100% (PCB wg IUPAC nr 52, 126, 169, 105) (**P5**).
5. Szacując stopień narażenia konsumenta na obecność pozostałości dl-PCB stwierdzono, że wraz ze spożyciem wody pitnej pobiera on od 0,001 do 6 pg-TEQ/kg m.c./tydzień. Przy medianie wynoszącej 0,15 pg-TEQ/kg m.c./tydzień, stanowi to 7,5% TWI (**P5**).
6. Proces oczyszczania ścieków istotnie obniżał stężenie PCB, od 38% (PCB 169, 123, 167, 157) do 98% (PCB 101, 138, 77, 126, 156, 189). Zanotowane śladowe zawartości PCB w ściekach oczyszczonych wahały się od $0,02 \cdot 10^{-6}$ do $6,21 \cdot 10^{-6}$ mg/l (**P5**).
7. Konieczne jest kontynuowanie badań nad skutecznością różnych metod uzdatniania wody, a także uwzględniania spożycia wody pitnej przy szacowaniu pobrania OCP, pierwiastków śladowych i PCB wraz z żywnością spożywaną przez ludzi, ze względu na jej wysoka konsumpcję (**P3, P4, P5**). Wskazana jest dalsza analiza wody pitnej pod kątem zawartości OCP, PCB i pierwiastków śladowych na terenie miasta Szczecina u końcowego odbiorcy z powodu zmiennego stanu sieci wodociągowej i braku szeroko zakrojonych badań w tym zakresie.

9. PIŚMIENNICTWO

Ajagbe E.F., Saliu J.K., Ayoola S.O., Menkiti N.D. 2018. Polychlorinated biphenyl contamination in water and sediment samples in upper river Ogun, Lagos State, Nigeria. *Iranica Journal of Energy and Environment*, 9(1): 52-63

Aydin M.E., Sari S., Özcan S., Wichmann H., Bahadir M. 2004. Polychlorinated biphenyls in waste water of Konya-Turkey. *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 1090-1093.

Crini G., Lichtfouse E. 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* 17, 145-155.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Dz. U. poz. 1311 (Dziennik Ustaw). 2019. Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych.
<https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20190001311>

Dz. U. poz. 2294 (Dziennik Ustaw). 2017. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
<http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20170002294>

El Bouraie M., El Barbary A., Yehia M. 2011. Monitoring of chlorinated hydrocarbon compounds residues in surface water and bed sediment samples from El-Rahawy drain Egypt. *International Journal of Environmental Sciences* 1, 1931-1947.

European Food Safety Authority (EFSA). 2010. Scientific opinion on dietary reference values for water. *EFSA Journal* 8(3):1459.

European Food Safety Authority (EFSA). 2018. Risk for animal and human health related to the presence of dioxins and dioxin-like PCBs in feed and food. *EFSA Journal* 16 (11): 5333.

Ezemonye L.I.N. 2005. Polychlorinated biphenyls (PCBs) levels and distribution in Ethiopia and Benin Rivers of the Niger Delta Nigeria: surface water and sediments. *International Journal Environmental Studies* 62 (5), 491–504.

Farhaoui M., Derraz M. 2016. Review on optimization of drinking water treatment process. *Journal of Water Resource and Protection* 8 (8), 777-786. doi:10.4236/jwarp.2016.88063.

Faroon O., Ruiz P. 2016. Polychlorinated biphenyls: new evidence from the last decade. *Toxicology and Industrial Health* 32 (11), 1825-1847.

Feng L., Yang G., Zhu L., Xu J., Xu X., Chen Y. 2016. Distribution and risk assessment of endocrine-disrupting pesticides in drinking water sources from agricultural watershed. *Water Air and Soil Pollution* 227, 23.

- Gambino I., Bagordo F., Grassi T., Panico A., De Donno A. 2022. Occurrence of microplastics in tap and bottled water: current knowledge. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19, 5283.
- He H., Hu G.J., Sun C., Chen S., Yang M., Li J. 2011. Trace analysis of persistent toxic substances in the main stream of Jiangsu section of the Yangtze River China. *Environmental Science and Pollution Research* 18, 638-648.
- IARC/WHO. 2016. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 107.
- Kaushik C.P., Sharma H.R., Kaushik A. 2012. Organochlorine pesticide residues in drinking water in the rural areas of Haryana, India. *Environmental Monitoring and Assessment* 184, 103-112.
- Kłós L. 2017. Czy „kranówka” może stać się bezpiecznym substytutem wód butelkowanych? *Studia i Prace WNEIZ US* 47, 77-87.
- Koniuch A., Małozieć D. 2007. Rules of conduct when carrying out rescue operations with plant protection products. Part I - Plant protection products - Introduction. *Safety and Fire Technique* 1, 217-234.
- Kumar B., Singh S., Mishra M., Kumar S., Sharma C. 2012. Assessment of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water samples from the Yamuna River. *Journal of Xenobiotics* 2, 28-34.
- Lana R., Vavrova M., Caslavsky J., Skoumalova M., Bilkova A., Sucman E. 2008. PCBs in samples from the environment of the southern Moravia region Czech Republic. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 81, 574-577.
- Lehmann E., Turrero N., Kolia M., Konate Y., Alencasto L. 2017. Dietary risk assessment of pesticides from vegetables and drinking water in gardening areas in Burkina Faso. *Science of the Total Environment* 601-602, 1208-1216.
- Łubkowska B. 2016. Rola wody w życiu człowieka i środowisku. Wydawnictwo Wyższej Szkoły Zarządzania. Gdańsk, 20-37.

- Megahed A.M., Dahshan H.M., Abd-El-Kader M.A., Abd-Elall A.M., Elbana M.H., Nabawy E., Mahmoud H.A. 2015. Polychlorinated biphenyls water pollution along the river Nile, Egypt. *The Scientific World Journal* 2015, 1-7.
- Mekonen S., Argaw R., Simaneseew A., Houbraken M., Senaeve D., Ambelu A., Spanoghe P. 2016. Pesticide residues in drinking water and associated risk to consumers in Ethiopia. *Chemosphere* 162, 252-260.
- Montano L., Pironti C., Pinto G., Ricciardi M., Buono A., Brogna C., Venier M., Piscopo M., Amoresano A., Motta O. 2022. Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: occupational and exposure events, effects on human health and fertility. *Toxics* 10, 365.
- Montuori P., De Rosa E., Sarnacchiaro P., Di Duca F., Provvvisiero D.P., Nardone A., Triassi M. 2020. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water and sediment from Volturno River, Southern Italy: occurrence, distribution and risk assessment. *Environmental Sciences Europe* 32, 123.
- Okeniyia S.O., Egwaikhideb P.A., Akporhonorc E.E., Obazed I.E. 2009. Distribution of organochlorine and polychlorinated pesticide residue in water bodies of some rivers in northern Nigeria. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 8 (11), 1269-1274.
- Olutona G.O., Ayano S.A., Obayomi-Davies O. 2014. Organochlorine pesticide in water and bottom sediment from Aiba Reservoir (Southwestern Nigeria). *Chemistry and Ecology* 30(6), 513-531.
- Pawelczyk A. 2013. Assessment of health risk associated with persistent organic pollutants in water. *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (1): 497-508.
- Perelló G., Gómez-Catalán J., Castell V., Llobet J.M., Domingo J. L. 2012. Assessment of the temporal trend of the dietary exposure to PCDD/Fs and PCBs in Catalonia, over Spain: Health risks. *Food Chemical Toxicology* 50, 399-408.
- Piccoli C., Cremonese C., Koifman R.J., Koifman R., Freire C. 2016. Pesticide exposure and thyroid function in an agricultural population in Brazil. *Environmental Research* 151, 389-398.

Polanco Rodriguez A.G., Riba Lopez M.I., Del Valls Casillas T.A., Araujo Leon J.A., Mahjoub O., Prusty A.K. 2017. Monitoring of organochlorine pesticides in blood from women with uterine cervix cancer. *Environmental Pollution Part B* 220, 853-862.

Raport RSSE Szczecin. 2017. Wyniki badan stężenia pestycydów w Szczecinie w roku 2014, 2015, 2016, 2017. Rejonowa Stacja Sanitarno-Epidemiologiczna w Szczecinie.

Shao Y., Han S., Ouyang J., Yang G., Liu W., Ma L., Luo M., Xu D. 2016. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface water around Beijing. *Environmental Science and Pollution Research* 23, 24824-24833.

Stoliarenko V., Chernova M., Yakovchuk O. 2020. Monitoring of trace element content in tap water from Karachuny Reservoir, Kryvyi Rih city. *E3S Web Conf.* 166, 01005.

Tsindos S. 2012. What drove us to drink 2 litres of water a day? *Australian and New Zealand Journal of Public Health* 36 (3), 205-207.

Vriens B., Voegelin A., Hug D.J., Kaegi R., Winkel L.H.E., Buser M.A., Berg M. 2017. Quantification of element fluxes in wastewaters: A nationwide survey in Switzerland. *Environmental Science Technology* 51, 10943-10953.

Wan X., Pan X., Wang B., Zhao S., Hu P., Li F. 2011. Distributions historical trends and source investigation of polychlorinated biphenyls in Dianchi Lake China. *Chemosphere* 85, 361-367.

Wee S.Y., Aris A. Z. 2017. Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. *Environment International* 106, 207-233.

Wei G.L., Li D., Zhuo M., Liao Y., Xie Z., Guo T., Li J., Zhang S., Liang Z. 2015. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environmental Pollution* 196, 29-46.

Yang F., Zhao L., Yan X., Wang Y. 2013. Bioaccumulation of trace elements in *Ruditapes philippinarum* from China: Public health risk assessment implications. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 10, 1392-1405.

**10. SPÓJNE TEMATYCZNIE PUBLIKACJE WCHODZĄCE W SKŁAD
ROZPRAWY DOKTORSKIEJ ORAZ OŚWIADCZENIA WSPÓLAUTORÓW**

Publikacja nr 1

Wybrane ksenobiotyki organiczne w wodzie pitnej w kontekście ryzyka zdrowotnego konsumenta.

Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K., Zdyb M.

Kosmos 68(4), 2019, 659-667. DOI:10.36921/kos.2019_2550

JACEK CYBULSKI, AGATA WITCZAK, KAMILA POKORSKA-NIEWIADA, MONIKA ZDYB

*Katedra Toksykologii
Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa
Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Papieża Pawła VI 3, 71-459 Szczecin
E-mail: agata.witczak@zut.edu.pl*

WYBRANE KSENOBIOTYKI ORGANICZNE W WODZIE PITNEJ A ZAGROŻENIA ZDROWIA

WSTĘP

Woda warunkuje życie i funkcjonowanie organizmów żywych. Jest też ważnym elementem umożliwiającym utrzymanie higieny ludzi, służy do przygotowywania żywności i napojów, a przede wszystkim bezpośrednio do konsumpcji. Stanowi również cenny surowiec dla przetwórstwa, jest również wykorzystywana do czyszczenia i sterylizacji pomieszczeń, aparatury przemysłu spożywczego, maszyn i urządzeń. Niezbędna jest także jako środek pomocniczy w procesach technologicznych, takich jak mycie, płukanie czy czyszczenie surowców (np. w przetwórstwie owocowo-warzywnym), a także jako dodatek w procesie produkcyjnym, np. w przetwórstwie mięsnym [np. kutrowanie (rozdrabnianie) mięsa z wodą i lodem], jak również w browarnictwie czy wytwórniach alkoholi. Jest też niezbędnym surowcem do produkcji lodu czy pary, stosowanych w produkcji żywności (ŁUBKOWSKA 2016).

Woda wykorzystywana w przemyśle spożywczym, podobnie jak woda pitna, niezależnie od pochodzenia, musi spełniać określone parametry jakościowe, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 2017 r. (Dz. U. 2017, poz. 2294) (Tabela 1).

W krajach Unii Europejskiej nadrzędną i obowiązującą dyrektywą, regulującą parametry jakościowe wody przeznaczonej do spożycia dla ludzi, jest Dyrektywa Rady 98/83/WE (DYREKTYWA 1998). Zgodnie z jej zapisami woda pitna powinna być pozbawiona mikroorganizmów, pasożytów i szkodliwych substancji, które mogłyby być niebezpiecz-

ne dla zdrowia ludzkiego. Co trzy lata kraje członkowskie są zobligowane do składania do Komisji UE sprawozdania dotyczącego jakości lokalnej wody pitnej. Na tej podstawie raz na 5 lat dokonuje się weryfikacji parametrów mikrobiologicznych, chemicznych i wskaźnikowych oraz sposobów ich monitorowania. Dyrektywa nie odnosi się do naturalnych wód mineralnych i wód uznanych za lecznicze (DYREKTYWA 1998).

RODZAJE ZANIECZYSZCZEŃ WODY PITNEJ

W wodzie pitnej, ze względu na źródła jej pozyskiwania, mogą znaleźć się różne zanieczyszczenia, często trudne do usunięcia podczas rutynowych metod oczyszczania. Wiele z tych związków nie jest również objętych koniecznością stałej kontroli (Dz. U. POZ. 2294 2017, DYREKTYWA 1998).

Źródła zanieczyszczeń wody można podzielić na: obszarowe, punktowe i liniowe. Źródła obszarowe dostarczają zanieczyszczeń z dużych terenów, np. rolnych, leśnych, miejskich czy przemysłowych, a także składowisk odpadów. Źródłami punktowymi mogą być np. wycieki ze zbiorników lub przewodów odprowadzających ścieki do rzek. Natomiast źródła liniowe dostarczają zanieczyszczeń z dróg transportowych, linii kolejowych czy dróg wodnych (CHEŁMIŃSKI 2001).

Do zanieczyszczeń wód zalicza się: detergenty, chloro- i bromopochodne węglowodory aromatycznych, fenole, cyjanki, potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe (kadm, rtęć, ołów, chrom, nikiel, arsen) i wiele in-

Tabela 1. Maksymalne dopuszczalne zawartości związków w wodzie przeznaczonej do picia, uwzględnione w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia (Dz. U. POZ. 2294 2017).

Parametr	Maksymalne dopuszczalne stężenie
Benzo(a)piren	0,010 µg/l
Σ Wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	0,10 µg/l (suma stężeń związków: – benzo(b)fluoranten, – benzo(k)fluoranten, – benzo(ghi)perylene, – indeno(1,2,3-cd)piren)
Pestycydy (organiczne: insektycydy, herbicydy, fungicydy, nematocydy, akarycydy, algicydy, rodentocydy, slimicydy, a także produkty pochodne)	0,10 µg/l (Wartość tę stosuje się do poszczególnego pestycydu. W przypadku aldryny, dieldryny, heptachloru i epoksydu heptachloru wartość parametryczna wynosi 0,030 µg/l)
Σ Pestycydów (suma poszczególnych pestycydów)	0,50 µg/l
Bromodichlorometan	0,015 mg/l
Trichlorometan (chloroform)	0,030 mg/l
Trihalometany – ogółem (Σ THM)	100 µg/l Trihalometany – ogółem (Σ THM) – suma stężeń związków: – trichlorometan (chloroform), – bromodichlorometan, – dibromochlorometan, – tribromometan (bromoform)

nych substancji. Obecność detergentów stosowanych powszechnie w procesach prania lub mycia, zarówno w gospodarstwach domowych, jak i zakładach przemysłowych, skutkuje pienieniem się wód i ograniczeniem dyfuzji tlenu z powietrza. Źródłem cyjanoków, fenoli, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i amin aromatycznych są często ścieki przemysłowe, pochodzące z odpływów z zakładów chemicznych, koksośni, gazowni, zakładów farmaceutycznych czy energetycznych (KRECHNIAK 2005, CHAU 2005, SIMAZAKI i współaut. 2015).

Ponadto, wtórnym źródłem zanieczyszczeń wody może być proces uzdatniania, tj. chlorowania wód, podczas którego dochodzi do powstania produktów ubocznych w postaci związków chlorowcowych, których prekursorem są substancje humusowe zawarte naturalnie w wodzie. Do najgroźniejszych zalicza się trihalometany (THM) (DURMISHI i współaut. 2015).

UZDATNIANIE WODY

Zarówno wody powierzchniowe, jak i gruntowe mogą zawierać zanieczyszczenia mineralne, organiczne, a także drobnoustroje. Aby mogły więc stanowić źródło wody

pitnej, przed wprowadzeniem do sieci wodociągowej muszą zostać poddane procesom uzdatniania (CYBULSKA 2012).

Proces uzdatniania wody obejmuje zazwyczaj następujące etapy: filtrację, napowietrzanie, koagulację, sedymentację, sedymentację przez złożę piaskowe i węglowe oraz dezynfekcję. Filtracja polega na przejściu poddanej oczyszczaniu wody przez kratownice, mikrosita, filtry mechaniczne i siatkowe. Podczas tego etapu usuwane są ciała stałe, zawiesiny organiczne i nieorganiczne, które mogą spowodować uszkodzenie lub zamulenie urządzeń w dalszych etapach procesu. Następnym etapem jest napowietrzanie, który polega na natlenieniu wód powierzchniowych i usunięciu gazów, np. CO₂, CH₄ i H₂S. Proces ten tworzy właściwe środowisko do hydrolizy i utleniania żelaza i manganu, a także zapobiega pogorszeniu cech organoleptycznych wody (KOWAL i ŚWIDERSKA-BRÓŹ 2007). Kolejnym etapem uzdatniania jest koagulacja z siarczanem żelaza lub siarczanem glinu. Z koagulacją związana jest często flokulacja, umożliwiająca opadanie większych cząstek na dno. W wyniku wymieszania koagulantu z wodą, usuwane są cząstki koloidalne, decydujące o mętności i intensywno-

ści barwy wody (skrobia, celuloza, białka i barwniki) (KRUPIŃSKA 2011).

Podczas następnej fazy uzdatniania woda poddawana jest sedymentacji zachodzącej w basenach, w których przepływa z niewielką prędkością. Pozbawiona zawieszin woda jest przenoszona do zbiornika, a pozostały na dnie osad jest usuwany. Następnie woda jest poddawana filtracji na złożu filtracyjnym piaskowym (drobnoziarnisty piasek podścielony żwirem). Do usunięcia zanieczyszczeń organicznych wykorzystuje się filtrację przez silnie porowate złoża węglowe (węgiel drzewny, antracyt, półkoks, węgiel kamienny lub brunatny) (JAHANSAHI i TAGHIZADEH 2018).

Ostatnim etapem uzdatniania wody jest dezynfekcja, której zadaniem jest likwidacja organizmów chorobotwórczych. W przypadku, gdy w wodzie obecne są glony, proces dezynfekcji wykonuje się również przed rozpoczęciem jej uzdatniania. Częstym sposobem dezynfekcji jest chlorowanie. Alternatywnie lub dodatkowo stosuje się także ozonowanie (BRANZ i współaut. 2017).

PROBLEM JAKOŚCI WODY ZDATNEJ DO PICIA

Mimo wieloetapowych procesów oczyszczania, jakość wody pitnej w różnych krajach może budzić obawy, ze względu na obecność w niej toksycznych zanieczyszczeń, zwłaszcza pozostałości pestycydów, farmaceutyków czy innych substancji genotoksycznych, często trudnych do usunięcia w klasycznym procesie uzdatniania (LI i współaut. 2006, MEKONEN i współaut. 2016). Dotyczy to między innymi niektórych związków zaliczanych do trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), takich jak pestycydy chloroorganiczne, polichlorowane bifenyle (PCB), dioksyne czy heksachlorobenzen (HCB). Oprócz trwałości i odporności na czynniki chemiczne i biologiczne, związki ten cechuje dobra rozpuszczalność w tłuszczach, a niska w wodzie, co sprzyja ich bioakumulacji w organizmach żywych (RODRIGUEZ i współaut. 2008, WAN i współaut. 2010, PERELLÓ i współaut. 2012). Jednak pomimo ich niskiej rozpuszczalności w wodzie, obserwuje się w niej ich śladowe ilości, np. w formie zaadsorbowanej na cząstkach stałych (LANA i współaut. 2008, PAWEŁCZYK 2013).

W ostatnich latach zwraca się uwagę, że woda pitna może być źródłem związków oddziałujących na układ endokryny. Do substancji tych, zwanych związkami endokrynnymi czynnymi (ang. endocrine disruptors, EDC), należą między innymi: bisfenol A (BPA), estrogeny, androgeny, dioksyne, polichlorowane bifenyle i pestycydy (np. DDT). BPA, będący składnikiem (monomerem) two-

ryw poliwęglanowych, może przenikać do wód i żywności z naczyń i opakowań. Niepokój wzbudzają także doniesienia na temat obecności w wodzie śladowych ilości hormonów, czego przykładem może być obecność estradiolu, steroli, estriolu w ściekach, a także w oczyszczonych wodach powierzchniowych (FENG i współaut. 2016, WEE i ARIS 2017).

WYBRANE ZANIECZYSZCZENIA OBECNE W WODZIE

Obecność BPA i etynyloestradolu wykryto, m.in. w wodzie w Brazylii (MELO i BRITO 2014), jednak na szczęście w niewielkich ilościach. Bisfenol A stwierdzono także w Libanie w wodzie butelkowanej (DHAINI i NASSIF 2014). EDC są często wykrywane w źródłach wody pitnej w krajach na całym świecie, między innymi na Tajwanie (GOU i współaut. 2016), w Chinach (CAI i współaut. 2015, LI i współaut. 2015), Japonii (SIMAZAKI i współaut. 2015), Singapurze (XU i współaut. 2011, TRAN i współaut. 2013) czy w Hiszpanii (HUERTA-FONTELA i współaut. 2011, DE JESUS GAFFNEY i współaut. 2015, WEE i ARIS 2017).

W latach 50-70. XX w. PCB były powszechnie produkowane na skalę przemysłową. Dzięki swoim właściwościom, tj. niskiemu przewodnictwu elektrycznemu, wysokiemu przewodnictwu cieplnemu, odporności na wysokie temperatury oraz odporności na działanie kwasów i zasad, były szeroko stosowane w układach zamkniętych (akumulatory, transformatory, wymienniki ciepła) i otwartych (dodatki do farb, lakierów, smarów). Trwałość i toksyczność PCB oraz udowodniony szkodliwy wpływ na organizmy, spowodowały wprowadzenie zakazu ich produkcji i stosowania (PEREIRA 2004). Z uwagi na wieloletni okres połowicznego rozkładu, polichlorowane bifenyle do dzisiaj są wykrywane w środowisku (WITCZAK i ABDEL-GAWAD 2012, FICEK i CZUPIOŁ 2013, PAWEŁCZYK 2013, WITCZAK i współaut. 2018). Przedstawianiu się PCB do wód i osadów dennych sprzyjały także wycieki i nieczystości pochodzące ze statków, czy też wycieki z kondensatorów i transformatorów (STEC i współaut. 2012). Ich obecność w glebie związana była z opadami aerozoli z powietrza oraz wymywaniem zakopanych w ziemi zanieczyszczeń przemysłowych (HE i współaut. 2011, WAN i współaut. 2011, KUMAR i współaut. 2012, FICEK i CZUPIOŁ 2013).

Związki te przez wiele lat dostawały się do rzek, jezior i wód przybrzeżnych wraz ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi oraz w wyniku transportu powietrznego. Przykładowo, w Egipcie, gdzie głównym źró-

dłem wody pitnej jest rzeka Nil, obserwuje się nadal wysoki stopień zanieczyszczenia wód polichlorowanymi bifenydami (MEGAHED i współaut. 2015).

Przykładem badań prowadzonych w Polsce mogą być wyniki uzyskane przez SULEJ i współaut. (2011), którzy stwierdzili obecność polichlorowanych bifenyli w ilościach 60-440 ng/l w wodach spływowych z terenu lotniska w Gdańsku. Jak podaje PAWELCZYK (2013), średnie stężenie sumy PCB w wodzie, pochodzącej z ujęć we Wrocławiu, kształtowało się na poziomie 452 ng/l. Niższe zawartości, od 5,2 do 190,8 ng/l, stwierdzono w Czechach w południowych Morawach (LANA i współaut. 2008). W południowej Turcji zaś wartości te były znacznie wyższe niż obserwowane w innych krajach Europy i wynosiły 505-2377 ng/l (AYDIN i współaut. 2004). Badania prowadzone w Chinach wykazały duże rozpiętości stężeń sumy PCB w wodzie rzeki Pearl River, Minjiang (91-2473 ng/l), zaś dużo niższe poziomy zanotowano w rzece Jangcy (0,21-44,4 ng/l) (HE i współaut. 2011), a także w Kunming na południu Chin (13-72 ng/l) (WAN i współaut. 2011). Biorąc pod uwagę obszar Afryki, w Nigerii i Etiopii również stwierdzono wysokie stężenia sumy PCB w wodach rzecznych (30-2930 ng/l) (EZEMONYE 2005, OKENIYA i współaut. 2009). Natomiast w rzece Jamun w Indiach zanotowano znacznie niższe stężenia tych związków (średnio 99±38 ng/l) (KUMAR i współaut. 2012).

Dioksyny obejmują grupę 75 kongenerów PCDD (polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny) i 135 PCDF (polichlorowane dibenzofurany). Ich obecność w przyrodzie jest głównie wynikiem ubocznym działalności człowieka, tj. wytwarzania energii, spalania odpadów, wycieków, produkcji chlorowanych związków (np. impregnaty), a także wytopu metali, m.in. aluminium (PEREIRA 2004).

Wyniki badań RODRIGUEZ i współaut. (2008) wykonanych w Perth (Australia) udowodniły występowanie niskich, nie zagrażających zdrowiu ludzi, stężeń dioksyn w ściekach i wodach powierzchniowych. Potwierdza to fakt, że woda ma znikomą udział (ok. 0,01%) w ogólnym narażeniu ludzi na dioksyny, w porównaniu z żywnością, szczególnie pochodzenia zwierzęcego.

Inną ważną grupę zanieczyszczeń stanowią wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), których źródłem mogą być pożary lasów czy procesy naturalnie zachodzące w środowisku, np. biosynteza i przemiany związków pod wpływem mikroorganizmów w glebie. Jednak główną przyczyną ich występowania w wodach różnego pochodzenia jest działalność człowieka. Do głównych źródeł należą: przetwarzanie wę-

gla kamiennego i ropy naftowej w hutach i koksowniach, spalanie paliw i drewna, utylizacja odpadów, asfalt, z których związki te dostają się do gleby, a następnie do wód. Znaczący wpływ mają także ścieki przemysłowe i gospodarcze oraz wysypiska odpadów. WWA w wodzie pitnej wykryto w wielu krajach świata, między innymi w Iranie, Egipcie (2,01-733,01 ng/l) czy w Chinach, gdzie zawartości te były nieznacznie mniejsze (KARYAB i współaut. 2013).

Trihalometany (THM) są związkami, zaliczanymi do halogenowych pochodnych węglowodorów, do których należą: chloroform, bromoform, dibromometan i dichlorometan (DURMISHI i współaut. 2015). Mogą one powstawać samoczynnie podczas uzdatniania wód w procesie dezynfekcji jako produkt uboczny, w wyniku reakcji środka dezynfekującego (chlor, ozon, chloraminy, brom, jod) z naturalnie występującą materią organiczną (np. substancje humusowe). Ich tworzeniu sprzyja także kontakt ze ściekami przemysłowymi, zawierającymi chlor. Występują również naturalnie w wodach powierzchniowych, wraz z substancjami humusowymi (prekursorami). Organizm człowieka może mieć kontakt ze związkami THM podczas spożycia skażonej wody oraz przez skórę (RICHARDSON i współaut. 2007, PANTELAKI i VOUTSA 2017). Badania wody pitnej przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych w Kalifornii w latach 2014-2015 wykazały sumaryczne stężenie THM średnio na poziomie 27 µg/l, przy czym maksymalne stężenie tych związków wyniosło 229 µg/l (OEHHA 2018).

Pestycydy, do których zaliczane są związki o bardzo różnorodnej strukturze chemicznej i właściwościach, od lat wykorzystywane są do zwalczania chwastów, stymulowania wzrostu upraw czy unieszkodliwiania szkodników (insektycydy). Ze względu na właściwości biobójcze, obecność ich pozostałości w wodzie pitnej może wpływać na obniżenie jej jakości i stwarzać zagrożenie dla konsumentów (YOUNES i GALAL-GORCHEV 2000, BRZEZIŃSKI i SZUTOWSKI 2005, ORMAD i współaut. 2008). Przyczyną dostawania się insektycydów do wód może być nierozważne i nieświadome obchodzenie się z pestycydami, niewłaściwe ich przechowywanie, niedbała utylizacja pojemników czy używanie przestarzałych środków, co stało się m.in. głównym powodem zanieczyszczenia wód w Etiopii i Pakistanie (ESSUMANG i współaut. 2009, HASHIM 2015, MEKONEN i współaut. 2016).

Spośród wielu klas insektycydów za najgroźniejsze uznane zostały insektycydy chloroorganiczne (OCP), do których zalicza się: aldrynę, dieldrynę, chlordan, DDT, DDA, DDD, endrynę, heptachlor, mirex, toksafen i

Tabela. 2. Zawartość pestycydów w wodzie pitnej w Szczecinie w latach 2014-2017 (RAPORT RSSE Szczecin 2017).

Stężenie pestycydów w wybranych miesiącach w latach 2014-2017 [µg/l]												
Nazwa Pestycydu	2014				2015				2016 i 2017			
	II ²	III	V	X	II	III	V	X	II	III	V	X
Chlordan	0,1	0,004	0,004	0,004	0,008	0,008	0,008	< LOQ ¹	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
δ-HCH	0,1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Lindan	0,1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
pp' DDT	0,1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
op' DDT	0,1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
α-HCH	0,1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
β-HCH	0,1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Epoksyd heptachloru	0,03	0,004	0,004	0,004	0,008	0,008	0,008	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Aldryna	0,03	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Endryna	0,1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Diendryna	0,03	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
HCB	0,1	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ
Heptachlor	0,03	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ

¹<LOQ (poniżej granicy oznaczalności); LOQ wynosi 0,004 dla δ-HCH, γ-HCH, pp'DDT, α-HCH, β-HCH, aldryny, diendryny, endryny, HCB, heptachloru i op'DDT. LOQ wynosi 0,008 dla chlordanu i epoksydu heptachloru; II² miesiąc wykonania badania

heksachlorocykloheksan (HCH). Ich czas rozkładu (w 95%) sięga 1-30 lat (GROTOWSKA i współaut. 2018). W Chinach w wodzie pitnej zanotowano obecność sumy HCH (5,54-13,08 ng/l) i sumy DDT (0,17-4,47 ng/l), jednak zawartości te uznano za bezpieczne (WEI i współaut. 2015, LEHMANN i współaut. 2017).

Pomimo wprowadzenia ograniczeń dotyczących stosowania chloroorganicznych pestycydów (OCP), w Chinach nadal wykorzystuje się DDT do produkcji dikofolu, co skutkuje stałym transferem tych związków do środowiska. SHAO i współaut. (2016) udowodnili wyraźny spadek sumy DDT w wodach powierzchniowych w Pekinie, od 91,81 ng/l (2002) do 0,257 ng/l (2015-2016). Dane literaturowe wskazują, że izomery HCH i DDT nadal znajdowane są w wodach stanowiących źródła wody pitnej na całym świecie. Najwyższe stężenia sumy DDT i HCH zaobserwowano w Afryce (ΣHCH 6-234 ng/l i ΣDDT 8-239 ng/l) i Azji (ΣHCH 76-100 ng/l i ΣDDT 116-848 ng/l) (EL BOURAIE i współaut. 2011, KAUSHIK i współaut. 2012).

Według badań PAWEŁCZYKA (2013), w wodzie pochodzącej z ujęć we Wrocławiu stwierdzono zawartość pozostałości pestycy-

dów chloroorganicznych na poziomie 73,53 ng/l.

Badania wody wodociągowej prowadzone przez Powiatową Stację Sanitarno-Epidemiologiczną w Szczecinie na przestrzeni lat 2014-2017 wykazały zmniejszający się poziom pestycydów chloroorganicznych, od zawartości sięgającej NDS (wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia) do pozostałości na granicy LOQ (granica oznaczalności) (RAPORT RSSE SZCZECIN 2017) (Tabela 2).

Świadczy to o zdecydowanej poprawie jakości wody pochodzącej ze szczecińskich wodociągów, co wynika prawdopodobnie z wdrożenia nowych technologii oczyszczania i uzdatniania wody oraz dbałości o stan techniczny sieci wodociągowej.

WPLYW OBECNOŚCI NIEKTÓRYCH KSENOBIOTYKÓW W WODZIE PITNEJ NA ZDROWIE CZŁOWIEKA

Siła działania toksycznego dioksyn i związków dioksynopodobnych jest ściśle związana z ich budową chemiczną i właściwościami fizykochemicznymi. Właściwości PCDD i PCDF, takie jak trwałość i lipofilność powodują ich silną sorpcję na glebie i

pyłach zwieszonych oraz słabą biodegradacją. W konsekwencji kumulują się w osadach dennych i ściekowych oraz biokumulują się w organizmach wodnych i ziemnych (przede wszystkim w tkance tłuszczowej) – głównie izomery tetra-, penta-, heksa- hepta i okta.

Dioksyny wykazują zróżnicowaną siłę działania toksycznego. Jest to uzależnione od liczby atomów chloru w cząsteczce poszczególnych kongenerów oraz wrażliwości gatunkowej organizmu, który podlega ich działaniu. Działanie toksyczne dioksyn może objawiać się po latach kumulacji w organizmie w postaci złożonego uszkodzenia narządów wewnętrznych, upośledzenia układu hormonalnego, immunologicznego, rozrodczego, a także działania genotoksycznego, wpływając na strukturę DNA (FIEDLER 2003).

Jak podają GROCHOWALSKI i CHRZĄSZCZ (2000), średni czas połowicznego trwania w organizmie ludzkim PCDD i PCDF szacuje się na 7-10 lat, co powoduje, że wielokrotne narażenie nawet na małe stężenia dioksyn może negatywnie wpływać na zdrowie człowieka, a przenikanie do płodu oraz mleka matki powoduje przekazanie tych związków potomstwu i wydłużenie okresu narażenia.

PCB, w stosunku do PCDD/F, wykazują wyższe stopnie biokumulacji w łańcuchu troficznym, a głównie w środowisku wodnym (RODRIGUEZ i współaut. 2008).

Polichlorowane bifenyle są związkami toksycznymi i immunosupresyjnymi. Są one transportowane przez lipidy krwi do wątroby i tkanki tłuszczowej, gdzie ulegają kumulacji. Oprócz działania szkodliwego na wątrobę, mogą wpływać negatywnie na układ nerwowy i hormonalny, zwiększając metabolizm hormonów tarczycy, czy powodować zaburzenia rozrodczości, a także występowanie wad rozwojowych u dzieci matek narażonych na PCB (STEC i współaut. 2012).

WWA dostają się do organizmu głównie podczas spożywania pokarmów smażonych, wędzonych i grillowanych, a efekty ich toksycznego działania związane są z uszkodzeniem DNA, martwicą hepatocytów, uszkodzeniem kłębuszków nerkowych i występowaniem nowotworów (LORENZI i współaut. 2011).

Z uwagi na kancerogenność, genotoksyczność i mutagenność THM, ich zawartość jest ściśle kontrolowana. Zgodnie z obowiązującym Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, łączna suma THM w wodzie nie może przekraczać 100 $\mu\text{g}/\text{l}$. Przekroczenie tej wartości może przyczyniać się do wzrostu zachorowalności na nowotwory, m. in. pęcherza moczowego, wątroby, a także zwiększania ryzy-

ka poronień (RICHARDSON i współaut. 2007, WANG i współaut. 2007, KENNETH 2010, OEHHA 2018).

Toksyczność pestycydów różni się w zależności od budowy tych substancji. Może powodować zatrucie ostre lub przewlekłe. Zatrucia ostre związane są z pracą zawodową czy pracą w gospodarstwie, opierają się na biochemicznym oddziaływaniu na obwodowy i centralny układ nerwowy, powodując bóle i zawroty głowy, zmęczenie, wysypki, zaburzenie koncentracji, osłabienie, drżenie, ataki paniki. Zatrucia przewlekłe stanowią wynik gromadzenia się substancji szkodliwych w organizmie, często nie wykazując początkowo widocznych objawów. Związki te, w zależności od klasy toksyczności i właściwości, mogą przenikać przez błony białkowo-lipidowe, kumulować się w organizmie i oddziaływać na układ nerwowy, serce, mózg oraz narządy odpowiadające za detoksykację: wątrobę i nerki (GALUSZKA i współaut. 2011, WEI i współaut. 2015).

Ze względu na toksyczne działanie pestycydów, podlegają one kontroli w wodzie pitnej, a ich suma nie powinna przekraczać 0,50 $\mu\text{g}/\text{l}$ (Tabela 1) (YOUNES i GALAL-GORCHEV 2000, KRECHNIAK 2005).

PODSUMOWANIE

W wodzie pitnej, w zależności od źródła jej pozyskiwania, mogą znaleźć się różnorodne zanieczyszczenia, w tym często trudne do usunięcia podczas rutynowych metod oczyszczania.

Z przeprowadzonej analizy wynika, że obecność trwałych zanieczyszczeń organicznych w wodach powierzchniowych, jak również w wodzie pitnej, jest nadal aktualna i występuje w wielu regionach świata. Istniejące dyrektywy unijne i rozporządzenia krajowe, limitujące najwyższe dopuszczalne zawartości różnych zanieczyszczeń w wodzie przeznaczonej do picia, wydają się często niewystarczające. Brak jest w nich parametrów jakościowych dla niektórych substancji, istotnych z punktu widzenia toksykologicznego, między innymi polichlorowanych bifenyli, nadal obecnych w środowisku czy też pojawiających się coraz częściej pozostałości środków farmaceutycznych lub związków ograniczających palność np. tworzyw sztucznych. Dlatego rozszerzenie listy niezbędnych badań dotyczących wody pitnej wpłynęłoby na wzrost bezpieczeństwa zdrowotnego konsumentów.

Streszczenie

Woda wykorzystywana w przemyśle spożywczym oraz do przygotowywania żywności czy napojów, musi spełniać wymogi wody do picia. Celem pracy było przeprowadzenie analizy piśmiennictwa dotyczącego najczę-

ściej występujących ksenobiotyków organicznych w wodzie pitnej, a także w innych rodzajach wód, mogących być źródłem wody pitnej. Problem obecności trwałych zanieczyszczeń organicznych w wodach powierzchniowych, jak również w wodzie pitnej jest nadal aktualny i występuje w wielu regionach świata. W wodzie pitnej, w zależności od źródła jej pozyskiwania, mogą znaleźć się różnorodne zanieczyszczenia, w tym często trudne do usunięcia podczas rutynowych metod oczyszczania. Należą do nich na przykład dioksyny (PCDD), polichlorowane bifenyle (PCB), heksachlorobenzen (HCB), chloroorganiczne pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), trihalometany (THM), pozostałości farmaceutyków. Istniejące dyrektywy unijne oraz rozporządzenia krajowe, określające dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w wodzie przeznaczonej do picia, nie obejmują wielu z tych związków. Dlatego też rozszerzenie listy niezbędnych badań dotyczących wody pitnej wpłynęłoby na wzrost bezpieczeństwa zdrowotnego konsumenta.

LITERATURA

- AYDIN M. E., SARI S., ÖZCAN S., WICHMANN H., BAHADIR M., 2004. *Polychlorinated biphenyls in waste water of Konya-Turkey*. *Fresenius Environ. Bull.* 13, 1090-1093.
- BRANZ A., LEVINE M., LEHMANN L., BASTABLE A., ALI S. I., KADIR K., YATES T., BLOOM D., LAN-TAGNE D., 2017. *Chlorination of drinking water in emergencies: Systematic review of knowledge recommendations for implementation and research needed*. *Waterlines* 36, 4-39.
- BRZEZIŃSKI I., SZUTOWSKI M. M., 2005. *Toksykologia pestycydów*. [W:] *Toksykologia współczesna*. SEŃCZUK W. (red.). Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa, 544-546.
- CAI M. Q., WANG R., FENG L., ZHANG L. Q., 2015. *Determination of selected pharmaceuticals in tap water and drinking water treatment plant by highperformance liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometer in Beijing, China*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 1854-1867.
- CHAU K. W., 2005. *Characterization of transboundary POP contamination in aquatic ecosystems of Pearl River Delta*. *Marine Pollut. Bull.* 51, 960-965.
- CHELMICKI W., 2001. *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- CYBULSKA E., 2012. *Woda jako składnik żywności*. [W:] *Chemia żywności*. SIKORSKI Z. (red.). Wydawnictwo WNT, Warszawa, 79-81.
- DE JESUS GAFFNEY V., ALMEIDA C. M., RODRIGUES A., FERREIRA E., BENOLIEL M. J., CARDOSO V.V., 2015. *Occurrence of pharmaceuticals in a water supply system and related human health risk assessment*. *Water Res.* 72, 199-208.
- DHAINI H. R., NASSIF R. M., 2014. *Exposure assessment of endocrine disruptors in bottled drinking water of Lebanon*. *Environ. Monitor. Assess.* 186, 5655-5662.
- DURMISHI B. H., REKA A. A., GJULADIN-HELLON T., ISMALI M., SRBINOVSKI M., 2015. *Disinfection of drinking water and trihalomethanes: a review*. *Int. J. Adv. Res. Chem. Sci.* 2, 45-56.
- DZ. U. POZ. 2294 (DZIENNIK USTAW), 2017. *Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*. <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=W-DU20170002294>
- DYREKTYWA, 1998. *Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A31998L0083>
- EL BOURAIE M., EL BARBARY A., YEHIA M., 2011. *Monitoring of chlorinated hydrocarbon compounds residues in surface water and bed sediment samples from El Rahawy drain, Egypt*. *Int. J. Environ. Sci.* 1, 1931-1947.
- ESSUMANG D. K., TOGOH G. K., CHOKKY L., 2009. *Pesticide residues in the water and fish (lagoon tilapia) samples from lagoons in Ghana*. *Bull. Chem. Soc. Ethiopia* 23, 19-27.
- EZEMONYE L., 2005. *Polychlorinated biphenyls (PCB) levels and distribution in Ethiopia and Benin Rivers of the Niger Delta Nigeria: surface water and sediments*. *Int. J. Environ. Stud.* 62, 491-504.
- FENG L., YANG G., ZHU L., XU J., XU X., CHEN Y., 2016. *Distribution and risk assessment of endocrine-disrupting pesticides in drinking water sources from agricultural watershed*. *Water Air Soil Pollut.* 227, 23.
- FICEK A., CZUPIOL J., 2013. *PCB – szkodliwe ksenobiotyki w środowisku*. LAB Laboratoria Aparatura Badania 18, 28-31.
- FIEDLER H., 2003. *Dioxins and furans (PCDD/PCDF)*. [W:] *Persistent Organic Pollutants. The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 3*. FIEDLER H. (red.). Springer, Berlin, Heidelberg, 123-201.
- GALUSZKA A., MIGASZEWSKI Z. M., MANECKI P., 2011. *Pesticide burial grounds in Poland: A review*. *Environ. Int.* 37, 1265-1272.
- GOU Y. Y., LIN S., QUE D. E., TAYO L. L., LIN D. Y., CHEN K. C., CHEN F. A., CHIANG P. C., WANG G. S., HSU Y. C., CHUANG K. P., 2016. *Estrogenic effects in the influents and effluents of the drinking water treatment plants*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23, 8518-8528.
- GROCHOWALSKI A., CHRZASZCZ R., 2000. *The result of the large scale determination of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs in Polish food product samples using GCMS/MS technique*. *Organohalogen Compounds* 47, 306-310.
- GROTOWSKA M., JANDA K., JAKUBCZYK K., 2018. *Wpływ pestycydów na zdrowie człowieka*. *Pomeranian J. Life Sci.* 64, 42-50.
- HASHIM M., 2015. *Pesticides and drinking water*. *J. Advanc. Bot. Zool.* 3, 1-5.
- HE H., HU G. J., SUN C., CHEN S., YANG M., LI J., 2011. *Trace analysis of persistent toxic substances in the main stream of Jiangsu section of the Yangtze River China*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 638-648.
- HUERTA-FONTELA M., GALCERAN M. T., VENTURA F., 2011. *Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment*. *Water Res.* 45, 1432-1442.
- JAHANSHAHI M., TAGHIZADEH M. M., 2018. *Pre-sedimentation tank effects on water treatment unit operation*. *Environ. Qual.* 28, 35-42.
- KARYAB H., YUNESIAN M., NASSERI S., MAHVI A. H., AHMADKHANIHA R., RASTKARI N., NABIZADEH R., 2013. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water of Tehran*. *J. Environ. Health Sci. Engin.* 11, 1-7.
- KAUSHIK C. P., SHARMA H. R., KAUSHIK A., 2012. *Organochlorine pesticide residues in drinking water in the rural areas of Haryana India*. *Environ. Monitor. Assess.* 184, 103-112.
- KENNETH P., 2010. *Carcinogens in drinking water: The epidemiologic evidence*. *Rev. Environ. Health* 25, 9-16.

- KOWAL A., ŚWIDERSKA-BRÓŻ M., 2007. *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- KRECHNIAK J., 2005. *Toksykologia środowiskowa*. [W:] *Toksykologia współczesna*. SENCZUK W. (red.). Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa, 680-683.
- KRUPIŃSKA I., 2011. *Wpływ czasu flokulacji na jakość wody uzdatnionej*. Inżynieria i Ochrona Środowiska 14, 17-28.
- KUMAR B., SINGH S., MISHRA M., KUMAR S., SHARMA C., 2012. *Assessment of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in water samples from the Yamuna River*. J. Xenobiot. 2, 28-34.
- LANA R., VAVROVA M., CASLAVSKY J., SKOUMALOVA M., BILKOVA A., SUCMAN E., 2008. *PCBs in samples from the environment of the southern Moravia region Czech Republic*. Bull. Environ. Contamin. Toxicol. 81, 574-577.
- LI Y. Q., WU Y. L., CHEN Y. G., KONG Z. M., 2006. *Genotoxicity evaluation and a primary risk assessment of organic pollutants in the drinking water sources of Nanjing, China*. J. Environ. Sci. 18, 983-988.
- LI Z., XIANG X., LI M., MA Y., WANG J., LIU X., 2015. *Occurrence and risk assessment of pharmaceuticals and personal care products and endocrine disrupting chemicals in reclaimed water and receiving groundwater in China*. Ecotoxicol. Environ. Safety 119, 74-80.
- LORENZI D., ENTWISTLE J. A., CAVE M., DEAN J. R., 2011. *Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust: implications for human health*. Chemosphere 83, 970-977.
- ŁUBKOWSKA B., 2016. *Rola wody w życiu człowieka i środowisku*. Wydawnictwo Wyższej Szkoły Zarządzania. Gdańsk, 20-37.
- MEGAHED A. M., DAHSHAN H., ABD-EL-KADER M., MOHAMED ABD-ELLAL A. M., ELBANA M. H., NABAWY E., MAHMOUD H. A., 2015. *Polychlorinated biphenyls water pollution along the River Nile, Egypt*. Sci. World J. 2015, 7.
- MEKONEN S., ARGAW R., SIMANESEW A., HOUBRAKEN M., SENAËVE D., AMBELU A., SPANOGHE P., 2016. *Pesticide residues in drinking water and associated risk to consumers in Ethiopia*. Chemosphere 162, 252-260.
- MELO S. M., BRITO N. M., 2014. *Analysis and occurrence of endocrine disruptors in Brazilian water by HPLC-Fluorescence detection*. Water Air Soil Pollut. 225, 1783-1789.
- OEHHA, 2018. *Trihalomethanes in drinking water: chloroform, bromoform, bromodichloromethane, dibromochloromethane*. Public Health Goal, California. <https://oehha.ca.gov/media/downloads/crnrr/thmsdraft100518.pdf>
- OKENIYA S. O., EGWAIKHIDE P. A., AKPORHONORC E. E., OBAZED I. E., 2009. *Distribution of organochlorine and polychlorinated pesticide residue in water bodies of some rivers in Northern Nigeria*. Electron. J. Environ. Agricult. Food Chem. 8, 1269-1274.
- ORMAD M. P., MIGUEL N., CLAVER A., MATESANZ J. M., OVELLEIRO J. L., 2008. *Pesticides removal in the process of drinking water production*. Chemosphere 71, 97-106.
- PANTELAKI I., VOUTSA D., 2017. *Formation of iodinated THMs during chlorination of water and wastewater in the presence of different iodine sources*. Sci. Total Environ. 613-614, 389-397.
- PAWELCZYK A., 2013. *Assessment of health risk associated with persistent organic pollutants in water*. Environ. Monitor. Assess. 185, 497-508.
- PEREIRA M., 2004. *Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota*. Química Nova 27, 934-943.
- PERELLÓ G., GÓMEZ-CATALÁN J., CASTELL V., LLOBET J. M., DOMINGO J. L., 2012. *Assessment of the temporal trend of the dietary exposure to PCDD/Fs and PCBs in Catalonia, over Spain: Health risks*. Food Chem. Toxicol. 50, 399-408.
- RAPORT RSSE SZCZECIN 2017. *Wyniki badań stężenia pestycydów w Szczecinie w roku 2014, 2015, 2016, 2017*. Rejonowa Stacja Sanitarно-Epidemiologiczna w Szczecinie.
- RICHARDSON S. D., PLEWA M. J., WAGNER E. D., SCHOENY R., DEMARINI D. M., 2007. *Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by products in drinking water: a review and roadmap for research*. Mut. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen. 636, 178-242.
- RODRIGUEZ C., COOK A., DEVINE B., VAN BUYNDER P., LUGG R., LINGE K., WEINSTEIN P., 2008. *Dioxins, Furans and PCBs in recycled water for indirect potable reuse*. Int. J. Environ. Res. Publ. Health 5, 356-367.
- SHAO Y., HAN S., OUYANG J., YANG G., LIU W., MA L., LUO M., XU D., 2016. *Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface water around Beijing*. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 24824-24833.
- SIMAZAKI D., KUBOTA R., SUZUKI T., AKIBA M., NISHIMURA T., KUNIKANE S., 2015. *Occurrence of selected pharmaceuticals at drinking water purification plants in Japan and implications for human health*. Water Res. 76, 187-200.
- STEC M., KURZEJA E., KOŚCIOLEK A., PAWŁOWSKA-GÓRAL K., 2012. *Zagrożenia wynikające z narażenia na dioksyny i dioksynopodobne polichlorowane bifenyly*. Probl. Hig. Epidemiol. 93, 639-646.
- SULEJ A. M., POLKOWSKA Z., NAMIESNIK J., 2011. *Contamination of runoff water at Gdansk airport (Poland) by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs)*. Sensors 11, 1901-1920.
- TRAN N. H., HU J., ONG S. L., 2013. *Simultaneous determination of PPCPs, EDCs, and artificial sweeteners in environmental water samples using a single-step SPE coupled with HPLC-MS/MS and isotope dilution*. Talanta 113, 82-92.
- WAN X., PAN X., WANG B., ZHAO S., HU P., LI F., 2011. *Distributions historical trends and source investigation of polychlorinated biphenyls in Dianchi Lake China*. Chemosphere 85, 361-367.
- WAN Y., JONES P. D., HOLEM R. R., KHIM J. S., CHANG H., KAY D. P., ROARK S. A., NEWSTED J. L., PATTERSON W. P., GIESY J. P., 2010. *Bioaccumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in fishes from the Tittabawassee and Saginaw Rivers, Michigan, USA*. Sci. Total Environ. 408, 2394-2401.
- WANG G. S., DENG Y. CH., LIN T. F., 2007. *Cancer risk assessment from trihalomethanes in drinking water*. Sci. Total Environ. 387, 86-95.
- WEE S. Y., ARIS A. Z., 2017. *Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication*. Environ. Int. 106, 207-233.

- WEI L., YANG Y., LI Q. X., WANG J. 2015. *Composition, distribution, and risk assessment of organochlorine pesticides in drinking water sources in South China*. Water Qual. Expos. Health 7, 89-97.
- WITCZAK A., ABDEL-GAWAD H., 2012. *Comparison of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls residues in vegetables, grain and soil from organic and conventional farming in Poland*. J. Environ. Sci. Health B 47, 343-354.
- WITCZAK A., CYBULSKI J., MITUNIEWICZ-MAŁEK A., DMYTRÓW I., 2018. *Zmiany zawartości PCB w mleku pochodzącym z mlekomatów w okresie trzyletnim – próba oceny stopnia narażenia konsumentów*. Żywność Nauka Technol. Jakość 116, 151-162.
- XU Y., LUO F., PAL A., GIN K. Y. H., REINHARD M., 2011. *Occurrence of emerging organic contaminants in a tropical urban catchment in Singapore*. Chemosphere 83, 963-969.
- YOUNES M., GALAL-GORCHEV H., 2000. *Pesticides in drinking water- a case study*. Food Chem. Toxicol. 38, 87-90.

KOSMOS Vol. 68, 4, 659–667, 2019

JACEK CYBULSKI, AGATA WITCZAK, KAMILA POKORSKA-NIEWIADA, MONIKA ZDYB

Department of Toxicology, Faculty of Food Sciences and Fisheries, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, 3 Papieża Pawła VI Str., 71-459 Szczecin, E-mail: agata.witczak@zut.edu.pl

SELECTED ORGANIC XENOBIOTICS IN DRINKING WATER AND HEALTH RISK

Summary

Water used in the food industry, as well as in the preparation of food or beverages, must meet the requirements of drinking water regarding its purity. The aim of this work was the literature analysis covering the most common types of organic xenobiotics found in drinking water, as well as in other types of water that could be a source of drinking water. The problem of the presence of persistent organic pollutants in surface waters as well as in drinking water is still valid and occurs in many regions of the world. In drinking water, due to the sources of its acquisition, there may be a variety of contaminants, including those often difficult to remove during routine purification methods. These include, for example, dioxins, PCBs, hexachlorobenzene (HCB), organochlorine pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), THMs, pharmaceutical residues. The existing EU directives and national regulations defining permissible concentrations of pollutants in drinking water do not cover many of these compounds. Therefore, extending the list of necessary tests of drinking water would increase the health safety of the consumers.

Key words: drinking water, health safety, organic xenobiotic, pesticides

OŚWIADCZENIE

Oświadczamy, że:

1. Artykuł: „Pozostałości wybranych ksenobiotyków w wodzie pitnej w kontekście ryzyka zdrowotnego konsumenta”, autorstwa Jacka Cybulskiego, Agaty Witczak, Kamili Pokorskiej-Niewiada, Moniki Zdyb jest dziełem oryginalnym i nie narusza praw autorskich innych osób.
2. Artykuł dotychczas nie był publikowany ani w całości, ani w części i nie został skierowany do opublikowania w innym czasopiśmie.
3. Udział poszczególnych autorów w powstaniu publikacji jest następujący:

Jacek Cybulski 60 %

Agata Witczak 20 %

Kamila Pokorska-Niewiada 10 %

Monika Zdyb 10 %

Data:

25.04.2019

Podpisy autorów w kolejności zgłoszenia:

Jacek Cybulski

Agata Witczak

Kamila Pokorska-Niewiada

Monika Zdyb

Publikacja nr 2

Drinking water quality in the aspect of the presence of potentially toxic trace elements.

Cybulski J., Pokorska-Niewiada K., Witczak A.

Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych 598, 2019, 15-27.

DOI:10.22630/ZPPNR.2019.598.13

DRINKING WATER QUALITY IN THE ASPECT OF THE PRESENCE OF POTENTIALLY TOXIC TRACE ELEMENTS

Jacek Cybulski[✉], Kamila Pokorska-Niewiada, Agata Witczak
West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Faculty of Food Sciences and Fisheries

Summary. Sources of drinking water include surface water (lakes, rivers, retention reservoirs) and groundwater. The quality requirements for drinking water result directly from the Polish Regulation of the Minister of Health of 2017, which specifies the maximum allowable concentrations of selected elements in drinking water. Drinking water is used for consumption purposes and is also the basis of the food industry. Quality of drinking water for economic and hygienic purposes is one of the elements ensuring health safety of food and nutrition. A decrease in the quality of surface and underground waters collected for consumption purposes is mainly related to human economic activity. This results from intensive development of industry, especially metallurgy, electrotechnical, chemical and mining industries, and such activities often result in contamination of surface waters and, consequently, drinking water. Due to the degree of hazard, we can distinguish elements with a very high degree of potential threat (cadmium, mercury, lead, copper, zinc, arsenic), a high degree of potential threat (manganese, iron, molybdenum) and a medium degree of potential threat (nickel, cobalt). Accumulation of these elements in the environment varies and depends primarily on the type of element, the dose taken and its chemical form. Concentration of trace elements in water mainly results from their physicochemical properties, water solubility, pH and oxidation-reducing potential, as well as the ability to form soluble complexes. The movement of elements to the human body through subsequent links in the food chain is limited by the protective effect of biological barriers. Heavy metals move in the soil–plant–animal–human trophic chain, with the potential for accumulation at any stage. Heavy metals most often reach the human body through the digestive tract. The health consequences of regular consumption of food products containing even small amounts of these elements can become apparent after many years. The literature analysis performed shows that the problem of the presence of these elements in surface waters as well as in drinking water is still valid and occurs in many regions of Europe. Water contamination with trace elements is one of the most important threats to human health.

Key words: drinking water, consumers safety, trace elements

Agata Witczak <https://orcid.org/0000-0002-7705-2138>; Kamila Pokorska-Niewiada <https://orcid.org/0000-0002-4835-8517>

[✉] jacek.cybulski@zut.edu.pl

© Copyright by Wydawnictwo SGGW

INTRODUCTION

Sources of drinking water include surface water (lakes, rivers, retention reservoirs) and groundwater. Quality requirements for drinking water are directly derived from the Polish Regulation of the Minister of Health of 2017, which specifies the maximum allowable concentrations of selected trace elements in drinking water, as follows [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]: arsenic 0.01, chrome 0.05, cadmium 0.005, copper 2, nickel 0.02, lead 0.01, mercury 0.001, aluminium 0.2, manganese 0.05, iron 0.2, antimony 0.005.

Drinking water is used for consumption purposes and it constitutes the basis of the food industry. Quality of drinking water for economic and hygienic purposes is one of the elements ensuring health safety of food and nutrition [Mulik 2017].

A decrease in the quality of surface and underground waters for consumption purposes is mainly related to human economic activity. This results from intensive development of industry, especially metallurgy, electrotechnical, chemical and mining industries, and the effect of such activities often involves contamination of surface waters and, consequently, drinking water [Herasimowicz-Bąk and Brzeski 2009]. Due to the degree of hazard, we can distinguish elements with a very high degree of potential threat (cadmium, mercury, lead, copper, zinc, arsenic), a high degree of potential threat (manganese, iron, molybdenum) and a medium degree of potential threat (nickel, cobalt). That is why preventive measures involving creation of an integrated system of environmental protection at every stage of production, from raw material extraction to post-production waste management, are important. Water, air and soil pollution as a result of combustion processes (dusts, gases), poor management of sewage water and waste is correlated with pollution by heavy metals. Accumulation of these elements in the environment varies and depends primarily on the type of element, the dose taken and its chemical form. Concentration of trace elements in water mainly results from their physicochemical properties, water solubility, pH and oxidation-reducing potential as well as the ability to form soluble complexes [Khlifi and Hamza-Chaffai 2010, Romanowska-Duda 2015, Michalski et al. 2018].

Negative effects of many trace elements on the human body can become apparent after many years. The movement of elements to the human body through subsequent links in the food chain is limited by the protective effect of biological barriers. However, it should be remembered that with a high concentration of trace elements as a result of their accumulation in the body, the effect of barriers may be limited [Matache et al. 2018].

IMPACT OF THE TREATMENT PROCESS ON THE CONTENT OF HEAVY METALS IN WATER

Excessive concentration of heavy metals in water bodies is a threat to humans, animals and plants. Improvement of the state of water purity can be achieved as a result of limiting pollutant emissions and remediation of polluted environments. Chemical, physicochemical and biological mechanisms are used in water purification processes. Choosing the right method is key to the effectiveness of water purification. For better results, two or more techniques are used simultaneously [Kozmińska et al. 2014].

The presence of heavy metals in treated water is primarily influenced by the filtration process on the filter bed. As indicated by Leszczyńska et al. [2009], heavy metals can get into the water from contaminated aggregates and filter beds. Heavy metals are retained on the bed but are not permanently bound in it [Pruss et al. 2012, Nowak and Imperowicz 2016]. Post-coagulation sediment contains most of the impurities removed from raw water, including heavy metals. Concentration of individual elements varies depending on the characteristics of the reservoir and season, as well as the degree of raw water contamination in the area. The type and dose of coagulant used also have an impact on the content of heavy metals in the sediments. The presence of such metals as chromium $50\text{--}130\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of dry matter, copper $16\text{--}168\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of dry matter, arsenic $9.2\text{--}32\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of dry matter, zinc $91.7\text{--}781\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of dry matter, and also lead, nickel and mercury is observed [Płonka et al. 2012]. Waste in the form of sediment constitutes a real threat to the environment, especially when it is characterized by the presence of trace elements [Nowak and Imperowicz 2016].

IMPACT OF POTENTIALLY TOXIC TRACE ELEMENTS ON THE HUMAN BODY

Heavy metals move in the soil–plant–animal–human trophic chain, with the potential for accumulation at any stage. Heavy metals most often reach the human body through the digestive tract. The health consequences of regular consumption of food products containing even small amounts of these elements can become apparent after many years. Inhalation of heavy metals through the respiratory system enables their easiest collection and distribution through the circulatory system. This process is most effective when the element is present in the form of particles with dimensions smaller than $100\text{ }\mu\text{m}$, e.g. as a vapour or an organometallic compound. Elements can also be absorbed directly through the skin by transfollicular transport. The main role in this process is played by skin appendages, hair follicles and sebaceous glands, and to a lesser extent – sweat glands. The most important effects of potentially toxic trace elements in the body include changes in protein synthesis and abnormal ATP production, which can cause many negative health effects, including cancer. It mainly depends on the amount of a toxic substance taken up, the chemical form of the element, solubility in lipids and body fluids, exposure time, as well as individual resistance of the body [Manahan 2006, Li et al. 2018].

Forms of inorganic cation metals have been shown to be more strongly associated with proteins and other tissues. This relationship causes increased bioaccumulation and inhibits the process of excretion from the body. Metal ions are most often coupled to amino acids. Amino and carboxy groups are the most readily available electron donor groups of amino acids. Biological degradation is not possible for heavy metals. In the process of body detoxification, the active metal ion “hides” within the protein or deposits in intercellular granules in an insoluble form or is excreted with faeces. The chemical form often decides which organ will be attacked. Mercury in a free form as well as in the form of an organic compound is fat-soluble and has a destructive effect on the brain and nervous system, and the Hg^{2+} ion can attack the kidneys. The form of free cadmium ions mainly determines their toxic effects. Metal ions are bound in tissues in a selective manner. Mercury and cadmium accumulate mainly in the liver and kidneys, while radioactive

radon and toxic lead primarily in bone tissue [Ociepa-Kubicka and Ociepa 2012, Arantes et al. 2016].

Heavy metals with the most severe toxic effects are most often lead, mercury, cadmium and arsenic. The liver and kidneys are organs responsible for detoxification of the body. Accumulation of these elements in the brain, muscles or bones is also often observed, and the nature of poisoning can be chronic or acute [Draghici et al. 2010, Vieira et al. 2011].

CHARACTERISTICS OF THE MOST DANGEROUS POTENTIALLY TOXIC TRACE ELEMENTS

Cadmium

Cadmium is not widely used in industry, but it is used indirectly in numerous manufacturing processes, so it can end up in sewage, ground and surface waters together with waste. It appears in phosphorus fertilizers. It is released during the combustion of crude oil and solid fuels, as well as in the process of obtaining metallic zinc (in the form of vapours). No method has been found to prevent this emission yet. The recognized effects of chronic cadmium poisoning include kidney, intestine and liver damage, hypertension, anaemia, bone decalcification, pregnancy complications, and changes in the circulatory system. Acute poisoning, caused by taking a single high dose of cadmium, is rare. Long-term exposure may lead to itai-itai disease. This disease occurs as a result of long-term effects of cadmium on the body and manifests itself in damage to the spine, femur and muscle atrophy. Poisoning most often concerns workers employed in metallurgy and electroplating plants (steel products are covered with cadmium) [Czczot and Majewska 2010, Romanowska-Duda 2015, Rafati Rahimzadeh et al. 2017].

Cadmium is undoubtedly carcinogenic. The lethal dose depends on the form of the compound in which it appears, sensitivity of the body, and it ranges from 350 to 3,500 mg. This metal is absorbed in the form of vapours, dust or directly through the digestive system and easily bioaccumulates in the body. The presence of this element in the environment results in the contamination of many raw materials and food products. Due to the high degree of cadmium toxicity, constant control of food products is necessary [Czczot and Majewska 2010, Apostoli and Catalani 2011].

Daily intake of cadmium with food by adults in different countries is at the level of 25–200 µg. In Poland values between 11 and 30 µg have been recorded [Wojciechowska-Mazurek et al. 2003]. The PTWI index (FAO/WHO) means the allowable weekly intake set for adults and children, for cadmium it is 7 µg·kg⁻¹ of body weight [Siebielec and Siebielec 2016].

The natural content of cadmium in drinking water is low, however, as literature indicates, this element is often found in surface waters. Usually, the cadmium form in solution is not stable, which causes rapid precipitation of this element or its sorption by clay minerals, metal oxides and hydroxides. Bacteria is mainly responsible for binding cadmium in sediments, usually precipitating it in the form of sulphides. In the case of severe river pollution, approx. 70% of cadmium is cationic. The ease of its maintenance in the form

of complex compounds formed with polyphosphates results from their introduction into waters together with wastewater, which increases the risk of water contamination with cadmium [Górski and Siepak 2014, Romanowska-Duda 2015, Michalski et al. 2018].

Lead

Lead is an element commonly used in industry. Its presence is observed in air, soil and water. Industrial emissions from cement plants, steel mills, smelters have caused it to be present in the atmosphere. However, increased communication and exhaust emissions contribute most to the increase in lead concentration in the atmosphere (tetraethyl lead is added to the fuels as an antiknock agent). Precipitation from the atmosphere is very easy, further entering the soil, from where it easily migrates to water. However, the threat exists in metallurgy, in the production of batteries, in the rubber, plastic and petroleum masses industries, in crystal glassworks and in the production of explosives and plant protection products. Acute poisoning is not common due to improved safety of technological processes. Lead is well absorbed through the skin and respiratory tract, has a lipophilic character, accumulates in the liver, bone and nerve tissue and the brain. Tetraethyl lead ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$) may cause enzyme deactivation [Wani et al. 2015].

Symptoms of poisoning can be both physiological and mental. A metallic taste in the mouth, nausea, vomiting, abdominal and headache as well as attention deficit disorder, memory impairment and anxiety are observed. Lead can cause kidney damage and disrupt haemoglobin synthesis. A daily dose of up to 1 mg absorbed through inhalation is relatively safe, while a higher one can cause chronic poisoning. Symptoms of acute poisoning include drooling, burning in the mouth, metallic taste, intestinal colic (lead poisoning – strong and very painful intestinal spasm), vomiting, diarrhea. Other symptoms that may occur include a drop in blood pressure and body temperature, haematuria, proteinuria, brain problems with poor vision, as well as seizures and coma, which can be fatal. The most characteristic external manifestations of chronic poisoning are the lead line on the gums (blue-black sulphide lead rim) and pale grey skin [Romanowska-Duda 2015, Knollmann-Ritschel and Markowitz 2017].

Lead may appear in soft and hard waters. Soft waters with strong buffering capacity and low alkalinity may contain lead in the form of soluble salts. In hard waters (with high alkalinity) there may be insoluble lead salts – sulphate, phosphorus, carbonate [Górski and Siepak 2014, Wani et al. 2015].

Mercury

Mercury, one of the most toxic trace elements, has no physiological function in the human body. It is difficult to determine the safe concentration of this element because it occurs in many forms with different toxicity. Characteristics, such as chemical form, amount of the element, exposure time, route of entry and individual susceptibility, determine the toxicity of this element. Mercury enters the human body along with consumed seafood and fish. The main sources through which mercury enters the environment are coal-fired power plants, the paper, chemical and pharmaceutical industries as well as gold mining and waste incineration (all are anthropogenic sources). Studies have shown

that between 4,400 and 7,500 t of Hg can be released into the environment annually. Sources of this element in the environment are also natural processes. These include rock weathering, volcanic emissions, evaporation from land and oceans, underwater fumes and biomass combustion and geothermal processes [Bonsignore et al. 2016, Kim et al. 2016, Ha et al. 2017].

Methylmercury is the most toxic form of this element. Its main characteristics include the ability for bioaccumulation and biomagnification in the trophic chain and the ability to penetrate biological barriers, including the placental barrier, which affects the proper development of the foetus. Mercury has a negative effect on the nervous system, reproductive system, liver and kidneys. The aquatic environment is not free from mercury. Mercury in water is transformed by microorganisms into an organic form. It is collected by fish and marine invertebrates in which mercury is collected (biomagnification process) [Mania et al. 2012, Bonsignore et al. 2016, Ha et al. 2017].

Mercury enters the human body by ingestion, inhalation and through the skin. The chemical form and the quantity taken determine its toxicity. Organic compounds are more easily absorbed than inorganic ones. Inhalation of vapours with high concentration of mercury can lead to acute poisoning. The main symptom is respiratory failure. Chronic poisoning (with chronic exposure) leads to depressive states, excessive arousal, whole body tremor, memory impairment and anxiety. Other symptoms include gastrointestinal disorders, the possibility of a blue-violet mercuric sulphide deposit on the gums. Poisoning with an inorganic form usually leads to acute poisoning. In this group, it is usually mercury chloride poisoning, the lethal dose when administered orally is 0.2–1 g. The main symptoms of mercury chloride poisoning are acute gastroenteritis and renal failure. Methylmercury is the main form of the organic form of mercury, causing poisoning. When mercury reaches $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ in the blood, the first signs of poisoning are observed. These include tingling in the extremities, numbness of the lips and tongue. The highest permissible mercury content in the human body in the urine is: not higher than $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ and not higher than $0.04 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of body weight. The lethal dose for humans is 0.2–0.4 g of total mercury [Sapota and Skrzypińska-Gawrysiak 2010, Cyran 2013, Kot et al. 2016].

Arsenic

Arsenic is one of the elements from the group of nitrites. Its basic features are lack of taste and smell. It has been used for thousands of years. It is used for the preservation of wood and leather, as well as for the production of glass and paints. Thanks to its antiseptic, antipyretic, as well as antispasmodic and tonic properties, it is used in medicine [Litwin et al. 2009, Hoffman and Mielicki 2013]. It has a strong toxic effect, is absorbed into the body through the respiratory and digestive systems. This element, found in soil or minerals, can be released into the water. Human anthropogenic activities (mining, metallurgy, use of pesticides) mainly contribute to the presence of arsenic in nature [Bizoń et al. 2013].

In 1988, Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) determined the value of provisional tolerable weekly intake (PTWI) of arsenic from all sources at $15 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of body weight. However, in recent years it has been shown that even lower

doses of inorganic arsenic can cause skin and lung cancer. Therefore, based on epidemiological studies, the lowest doses were determined by determining BMDL (benchmark dose lower confidence limit, i.e. the lowest doses associated with inducing a specific effect on the human body) at 0.3–8 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ of body weight daily, and JECFA decided to withdraw PTWI values [Wojciechowska-Mazurek et al. 2012]. Arsenic mainly occurs in the third or fifth degree of oxidation. Pentavalent arsenic compounds are less toxic than trivalent, and methylated trivalent arsenic compounds are more harmful than inorganic compounds. Poisoning can lead to death by inhibiting the proper functioning of the enzymes (pyruvate and α -ketoglutarate dehydrogenase) responsible for metabolism. Arsenic can penetrate the placental barrier and has the ability to accumulate in foetal epithelial tissue at the beginning of pregnancy [Bizoń et al. 2013, Jang et al. 2016].

Occurring in high doses in the air (several hundred $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), arsenic leads to disorders in the nervous system, peripheral vascular disease, pharyngitis, laryngitis and bronchitis, as well as perforation of the nasal septum. Long-time exposure can damage peripheral nerves, leads to changes in the heart muscle, damages the liver and contributes to damage to mucous membranes and skin. The International Agency for Research on Cancer (IARC) has recognized arsenic and its compounds as carcinogenic substances with epidemiologically proven carcinogenic effects. The form in which arsenic appears, as well as the degree of tolerance of individual organisms, determines its toxicity. The safe daily dose is 10–15 μg and the toxic daily dose is 5–50 mg. A single lethal dose of arsenic trioxide is between 100 and 200 mg [Hoffman and Mielicki 2013, Kulik-Kupka et al. 2016].

WATER QUALITY IN POLAND

In the EU Member States, the primary and binding directive regulating the quality parameters of water intended for human consumption is Council Directive 98/83/EC. According to its provisions, drinking water should be free of microorganisms, parasites and harmful substances that could be dangerous to human health. Every three years, member states are obliged to report to the EU Commission on the quality of local drinking water. On this basis, once every five years, microbiological, chemical and indicator parameters as well as methods of their monitoring are verified. The directive does not apply to natural mineral waters and waters considered curative (Council Directive 98/83/EC). On the basis of the Directive, Polish legal regulation was created. The quality requirements for drinking water are directly derived from the Regulation of the Minister of Health of 2017. In contrast, Directive 2000/60/EC sets out rules that are intended to stop the deteriorating condition of waters in the European Union. It covers the protection of all waters: surface, underground, inland and transitional. It aims to restore ecosystems in these water bodies. It also indicates ways to reduce the level of water pollution and ensures sustainable water use by individuals and enterprises. The Polish regulation based on Directive 2000/60/EC is the Act of 20 July 2017 Water Law which. The Act regulates water management in accordance with the principle of sustainable development, in particular the shaping and protection of water resources, water use and management of water resources [Kłos 2015].

In 2016, the Supreme Chamber of Control (Najwyższa Izba Kontroli – NIK) presented a report on the protection of the quality of water taken to supply the population

with drinking water. The report has been prepared on the basis of research carried out between 2013 and 2016 by the laboratories of the Sanitary Inspection and the Water Supply and Sewerage Enterprise. Control studies covered 30 units, including 12 water supply companies, 12 municipal offices and six poviát sanitary and epidemiological stations. As a result, it was found that the activities carried out by water supply companies and municipalities do not guarantee proper protection of the quality of water taken and fed into the water supply network intended for human consumption. It is related to, among others, the lack of protection zones around water intakes and poor supervision of municipalities over sewage management in their area. In the controlled period, in five enterprises the permissible water quality parameters were exceeded in locations where water was introduced into the water supply system. Tests of the quality of water covered by the supervision of sanitary inspectors, conducted between 2013 and 2015, showed from 113 to 175 cases exceeding the permissible water quality parameters. The number of places where these parameters were exceeded ranged from 38 to 56, which constituted from over 17% to nearly 26% of the number of such points covered by supervision. In the first quarter of 2016, 32 such cases were found in 20 locations where water is introduced into the water supply network. The concentration of iron and manganese was most often exceeded [NIK 2016].

CONTAMINATION OF DRINKING WATER WITH METALS IN EUROPE

Drinking water tests carried out between 2005 and 2006 in Poland in the city of Szczecin for the content of metals (iron, manganese, copper, lead, cadmium, nickel, chromium, arsenic, aluminium) showed sporadic excess of iron content, and other elements were at the level of approx. 10% of the maximum allowable concentration [Herasimowicz-Bąk and Brzeski 2009].

Kelepertsis et al. [2006] showed elevated levels of arsenic ($125 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) and antimony ($21 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) in drinking water in Eastern Thessaly, Greece, where more than 5,000 people consumed water containing arsenic and antimony above USEPA guidelines. Also, Jovanovic et al. [2011] found that 63% of all water samples exceeded Serbian and European standards regarding the presence of arsenic in drinking water. Cavar et al. [2005] reported that in three cities in eastern Croatia, the average concentrations of arsenic in drinking water samples were 38, 172 and $619 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, which is a serious threat to the health of approx. 3% of the Croatian population.

Tests conducted by Tamasi and Cini [2004] of drinking water in southern Tuscany in Italy showed that the concentration of arsenic at the final recipient is higher than in water samples at the treatment plant. These studies have shown that poor condition of the water supply can cause leaching of this metal from pipes. Similar results were obtained by Haider et al. [2002] in Austria and Etxabe et al. [2010] in Spain. The authors concluded that the concentration of lead in drinking water at the recipient is higher because it is leached from the pipelines.

Nielsen [2009] presented the results of research from Denmark in which he stated that nickel was detected in 3,362 wells. In addition, when testing European bottled water

and tap water for heavy metal content, it was found that 4.63% of all water samples exceeded the limits for one or more of the following metals: arsenic (9 samples), manganese (8 samples), nickel (1 sample) and bar (1 sample) [Birke et al. 2010].

SUMMARY

As a result of civilization development, more and more toxic compounds, including trace elements, are accumulated in the aquatic environment. They are often difficult to remove during routine treatment methods. The literature analysis shows that the problem of the presence of these elements in surface waters as well as in drinking water is still valid and occurs in many regions of Europe. Water law is based on EU directives and national regulations limiting the maximum permissible content of these pollutants in drinking water. Water contamination with trace elements is one of the most important threats to human health. Trace elements can cause immediate acute poisoning or chronic conditions.

REFERENCES

- Apostoli P., Catalani S., 2011. Metal ions affecting reproduction and development. *Met. Ions Life Sci.* 8, 263–303.
- Arantes F.B., Savassi L.A., Santos H.S., Gomes M.V.T., Bazzoli N., 2016. Bioaccumulation of mercury, cadmium, zinc, chromium, and lead in muscle, liver, and spleen tissues of a large commercially valuable catfish species from Brazil. *An. Acad. Bras. Cienc.* 88(1), 137–147.
- Birke M., Rauch U., Harazim B., Lorenz H., Glatte W., 2010. Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards. *J. Geochem. Explor.* 107, 245–271.
- Bizoń A., Andrzejewska A., Milnerowicz H., 2013. Rola związków arsenu w stresie oksydacyjnym oraz w rozwoju cukrzycy [The role of arsenic compounds in oxidative stress and in the development of diabetes]. *Med. Środ.-Environ. Med.* 16(3), 47–54.
- Bonsignore M., Andolfi N., Barra M., 2016. Assessment of mercury exposure in human populations: A status report from Augusta Bay (southern Italy). *Environ. Res.* 150, 592–599.
- Cavar S., Klavec T., Grubec R.J., Valek M., 2005. High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia. *Sci. Total. Environ.* 339, 277–282.
- Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *OJ L* 330 of 05.12.1998.
- Cyran M., 2013. Wpływ środowiskowego narażenia na rtęć na funkcjonowanie organizmu człowieka [Effect of environmental exposure to mercury on the functioning of the human body]. *Med. Środ.-Environ. Med.* 16(3), 55–58.
- Czeczot H., Majewska M., 2010. Kadm – zagrożenie i skutki zdrowotne [Cadmium – exposure and its effects on health]. *Farm. Pol.* 66(4), 243–250.
- Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *OJ L* 327 of 22.12.2000.

- Draghici C., Coman G., Jelescu C., Dima C., Chirila E., 2010. Heavy metals determination in environmental and biological samples. In: L.I. Simeonov, M.V. Kochubovskii, B.G. Simeonova (Eds.), *Environmental heavy metal pollution and effects on child mental development. Risk assessment and prevention strategies*. NATO Science for Peace and Security Series – C: Environmental Security. Springer, Dordrecht, 145–158.
- Etxabe I.Z., Cotin K.C., Olalde C.O., Alonso J.V., 2010. Release of lead and other metals from piping into drinking water in the Basque Country (Spain). *Gac. Sanit.* 24, 460–465.
- Górski J., Siepak M., 2014. Assessment of metal concentrations in tap-water – from source to the tap: a case study from Szczecin, Poland. *Geologos* 20(1), 25–33.
- Ha E., Basu N., Bose-O'Reilly S., 2017. Current progress on understanding the impact of mercury on human health. *Environ. Res.* 152, 419–433.
- Haider T., Haider M., Wruss W., Sommer R., Kundi M., 2002. Lead in drinking water of Vienna in comparison to other European countries and accordance with recent guidelines. *Int. J. Hyg. Envir. Heal.* 205, 399–403.
- Herasimowicz-Bąk M.M., Brzeski K., 2009. Zanieczyszczenie wody przeznaczonej do spożycia metalami na terenie miasta Szczecina [The heavy metal contamination of water intended for consumption in the area of Szczecin]. *Probl. Hig. Epidemiol.* 90(1), 146–150.
- Hoffman E., Mielicki W.P., 2013. Trójtlenek arsenu: wpływ na procesy wzrostu i różnicowania komórek nowotworowych oraz możliwe zastosowanie w terapii choroby nowotworowej [Arsenic trioxide: impact on the growth and differentiation of cancer cells and possible use in cancer therapy]. *Postepy Hig. Med. Dosw.* 67, 817–827.
- Jang C.Y., Somanna Y., Kim H., 2016. Source, distribution, toxicity and remediation of arsenic in the environment – A review. *Int. J. Appl. Environ. Sci.* 11(2), 559–581.
- Jovanovic D., Jakovijevic B., Ragic-Milutinovic Z., Paunovic K., Pekovic G., Knezevic T., 2011. Arsenic occurrence in drinking water supply systems in ten municipalities in Vojvodine Region, Serbia. *Environ. Res.* 111, 315–318.
- Kelepertsis A., Alexakis D., Skordas K., 2006. Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of Eastern Thessaly in Greece and its possible effects on human health. *Environ. Geol.* 50, 76–84.
- Khelifi R., Hamza-Chaffai A., 2010. Head and neck cancer due to heavy metal exposure via tobacco smoking and professional exposure: A review. *Toxicol. Appl. Pharm.* 248, 71–88.
- Kim K.H., Kabir E., Johan S.A., 2016. A review on the distribution of Hg in the environment and its human health impacts. *J. Hazard. Mater.* 306, 376–385.
- Kłós L., 2015. Jakość wody pitnej w Polsce [Quality of drinking water in Poland]. *Acta UL. Fol. Oecon.* 2(313), 195–205.
- Knollmann-Ritschel B.E.C., Markowitz M., 2017. Educational Case: Lead Poisoning. *Acad. Pathol.* 4, 1–3.
- Kot K., Kosik-Bogacka D., Łanocha-Arendarczyk N., Ciosek Ż., 2016. Wpływ związków rtęci na organizm człowieka [Effect of mercury compounds on the human body]. *Farm. Współcz.* 9(4), 210–216.
- Koźmińska A., Hanus-Fajerska E., Muszyńska E., 2014. Możliwości oczyszczania środowisk wodnych metodą ryzofiltracji [Possibilities of purifying aquatic environments by rhizofiltration]. *Woda – Środowisko – Obszary Wiejskie* 14, 3(47), 89–98.
- Kulik-Kupka K., Koszowska A., Brończyk-Puzoń A., Nowak J., Gwizdek K., Zubelewicz-Szkodzińska B., 2016. Arsen – trucizna czy lek? [Arsenic – poison or medicine?]. *Med. Pr.* 67(1), 89–96.
- Leszczyńska M., 2009. Substancje szkodliwe w osadach i popłuczynach z uzdatniania wody [The harmful substances in wastes and spent backwash water from the water treatment process]. *Technologia Wody* 2(2), 7–13.

- Li Y., Wang Z., Qin F., Fang Z., Li X., Li G., 2018. Potentially toxic elements and health risk assessment in farmland systems around high-concentrated arsenic coal mining in Xingren, China. *J. Chem.* 2018, 2198176. <https://doi.org/10.1155/2018/2198176>
- Litwin I., Lis P., Maciaszczyk-Dziubińska E., 2009. Dwie twarze arsenu [Two faces of arsenic]. *Kosmos* 58(1–2), 187–198.
- Manahan S.E., 2006. Toksykologia środowiska – aspekty chemiczne i biochemiczne [Environmental toxicology – chemical and biochemical aspects]. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Mania M., Wojciechowska-Mazurek M., Starska K., 2012. Ryby i owoce morza jako źródło narażenia człowieka na metylortęć [Fish and seafood as a source of human exposure to methylmercury]. *Rocz. Panstw. Zakł. Hig.* 63(3), 257–264.
- Matache M.L., David I.G., Dinu C., Radu L.G., 2018. Trace metals in water and sediments of the Prut river, Romania. *Environ. Eng. Manag. J.* 17(7), 1363–1371.
- Michalski R., Jabłońska-Czapla M., Szopa S., Lyko A., 2018. Analysis of commercially available bottled water in Poland. *Environ. Eng. Manag. J.* 17(7), 1667–1677.
- Mulik B., 2017. Jakość wody pitnej – analiza i interpretacja [Quality of drinking water – its analysis and interpretation]. *Laboratorium – Przegląd Ogólnopolski* 11–12, 7–11.
- Najwyższa Izba Kontroli, 2016. Ochrona jakości wód ujmowanych do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. Informacja o wynikach kontroli [Protection of the quality of waters taken to supply the population with drinking water. Information on the results of the controls]. Warszawa.
- Nielsen E., 2009. Evaluation of health hazards by exposure to nickel in drinking water. *Toxicol. Lett.* 189 [suppl.], 247. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.06.474>
- Nowak R., Imperowicz A., 2016. Metale ciężkie jako niepożądane składniki wód popłucznych pochodzących z uzdatniania wód podziemnych [Heavy metals as unwanted components of backwash water derived from groundwater treatment]. *Inż. Ekolog.* 48, 166–173.
- Ociepa-Kubicka A., Ociepa E., 2012. Toksyczne oddziaływanie metali ciężkich na rośliny, zwierzęta i ludzi [Toxic effects of heavy metals on plants, animals and humans]. *Inż. Ochr. Środ.* 15(2), 169–180.
- Płonka I., Pieczykolan B., Amalio-Kosel M., Loska K., 2012. Metale ciężkie w osadach powstających przy uzdatnianiu wody [Heavy metals in post-coagulation sludge from water treatment]. *Proc. ECoPol* 6(1), 337–342.
- Pruss A., Jeż-Walkowiak J., Sozański M.M., 2011. Concentration of heavy metals on surface of filter materials and in backwash water. In: *Metals and Related Substances in Drinking Water, COST Action 637. Proceedings of the 4th International Conference of METEAU, Kristianstad, Sweden, 13–15.10.2010.* IWA Publishing, London, 217–222.
- Rafati Rahimzadeh M., Rafati Rahimzadeh M., Kazemi S., Moghadamnia A.A., 2017. Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian. J. Intern. Med.* 8(3), 135–145.
- Romanowska-Duda Z., 2015. Metale ciężkie jako specyficzne zanieczyszczenia środowiska wodnego [Heavy metals as specific pollutants of the aquatic environment]. *Centrum Badań i Innowacji Pro-Akademia, Baza Wiedzy, Konstantynów Łódzki.*
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *Dz.U.* 2017, poz. 2294 [Regulation of the Minister of Health of 7 December 2017 regarding the quality of water intended for human consumption. *Journal of Laws* 2017, item 2294].
- Sapota A., Skrzypińska-Gawrysiak M., 2010. Pary rtęci i jej związki nieorganiczne [Mercury vapor and its inorganic compounds]. *Podst. Met. Oceny Środ. Pracy* 3(65), 85–149.
- Siebielec S., Siebielec G., 2016. Zawartość kadmu i ołowiu w pieczywie i produktach zbożowych [Cadmium and lead content in bread and cereal products]. In: K. Mudryk (Ed.), *Dokona-*

- nia naukowe młodych naukowców. Nauki techniczne, nauki przyrodnicze, nauki humanistyczno-społeczne. Vol. 1. Traicon, Kraków, 100–111.
- Tamasi G., Cini R., 2004. Heavy metals in drinking water from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the province of Siena. *Sci. Total. Environ.* 327, 41–51.
- Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne. Dz.U. 2017, poz. 1566 [Act of 20 July 2017 Water Law. *Journal of Laws of 2017*, item 1566].
- Vieira C., Morais S., Ramos S., Delerue-Matos C., Oliveira M.B., 2011. Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food Chem. Toxicol.* 49(4), 923–932.
- Wani A.L., Ara A., Usmani J.A., 2015. Lead toxicity: a review. *Interdiscip. Toxicol.* 8(2), 55–64.
- Wojciechowska-Mazurek M., Mania M., Starska K., Rebeniak M., Postupolski J., 2012. Czy zostaną wprowadzone dopuszczalne poziomy arsenu w żywności? [Will the maximum levels of arsenic in food be introduced?]. *Przem. Spoż.* 6(2), 10–14.
- Wojciechowska-Mazurek M., Starska K., Brulińska-Ostrowska E., Karłowski K., Grudzińska B., 2003. Ocena pobrania metali szkodliwych dla zdrowia z całodziennymi racjami pokarmowymi dzieci i młodzieży w wybranych województwach [Assessment of the collection of metals harmful to health with daily food rations of children and adolescents in selected provinces]. *Bromat. Chem. Toksykol.* 36 [supl.] 267–274.

JAKOŚĆ WODY PITNEJ W ASPEKTCIE OBECNOŚCI POTENCJALNIE TOKSYCZNYCH PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH

Streszczenie. Źródłem wody pitnej mogą być wody powierzchniowe (jeziora, rzeki, zbiorniki retencyjne) oraz podziemne. Wymagania jakościowe w stosunku do wody pitnej wynikają bezpośrednio z rozporządzenia Ministra Zdrowia z 2017 roku, które określa maksymalne dopuszczalne stężenia wybranych pierwiastków zawartych w niej. Woda pitna znajduje zastosowanie w celach konsumpcyjnych, a także jest bazą przemysłu spożywczego. Jej jakość na potrzeby gospodarcze i higieniczne stanowi jeden z elementów zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego żywności i żywienia. Spadek jakości wód powierzchniowych i podziemnych ujmowanych do spożycia związany jest głównie z działalnością gospodarczą człowieka. Wynika to z intensywnego rozwoju przemysłu, szczególnie metalurgicznego, elektrotechnicznego, chemicznego i wydobywczego, a efektem takiej działalności jest często zanieczyszczenie wód powierzchniowych, a w konsekwencji wody pitnej. Ze względu na stopień zagrożenia można wyróżnić pierwiastki o bardzo wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia (kadm, rtęć, ołów, miedź, cynk, arsen), wysokim stopniu potencjalnego zagrożenia (mangan, żelazo, molibden) i średnim stopniu potencjalnego zagrożenia (nikiel, kobalt). Akumulacja tych pierwiastków w środowisku jest różnorodna i zależy przede wszystkim od rodzaju pierwiastka, pobranej dawki oraz jego formy chemicznej. Stężenie pierwiastków śladowych w wodzie zależy w głównej mierze od ich właściwości fizykochemicznych, rozpuszczalności w wodzie, a także od pH i potencjału utleniająco-redukującego oraz zdolności do tworzenia rozpuszczalnych kompleksów. Przemieszczenie pierwiastków do organizmu człowieka poprzez kolejne ogniwa łańcucha pokarmowe-

go ograniczone jest działaniem barier biologicznych. Metale ciężkie przemieszczają się w łańcuchu troficznym gleba–roślina–zwierzę–człowiek i mają możliwość kumulacji na każdym etapie. Do organizmu człowieka metale ciężkie najczęściej trafiają drogą pokarmową. Konsekwencje zdrowotne regularnej konsumpcji produktów żywnościowych zawierających nawet niewielkie ilości tych pierwiastków potrafią uwidocznic się po wielu latach. Z przeprowadzonej analizy piśmiennictwa wynika, że problem obecności tych pierwiastków w wodach powierzchniowych, a także wodzie pitnej jest nadal aktualny i występuje w wielu regionach Europy. Zanieczyszczenie wody pierwiastkami śladowymi jest jednym z ważniejszych zagrożeń dla zdrowia ludzi.

Słowa kluczowe: woda pitna, bezpieczeństwo konsumentów, pierwiastki śladowe

OŚWIADCZENIE

Oświadczam/Oświadczamy, że:

1. Artykuł „**Jakość wody pitnej w aspekcie obecności potencjalnie toksycznych pierwiastków śladowych**” jest dziełem oryginalnym i nie narusza praw autorskich innych osób.
2. Artykuł nie był dotychczas publikowany ani w całości, ani w części i nie został skierowany do opublikowania w innym czasopiśmie.
3. Na przedruk materiałów chronionych prawem autorskim (zdjęć, rysunków, tabel i in.) Autorzy uzyskali pisemne zezwolenie właściciela tych praw i przekazali je do Redakcji wraz z niniejszym oświadczeniem.
4. Na przeprowadzenie badań z udziałem zwierząt Autorzy uzyskali zgodę odpowiedniej komisji bioetycznej (adnotację zamieszczono w artykule).
5. Autorzy zapoznali się z „Wskazówkami dla Autorów”, a tekst został przygotowany zgodnie z wymaganiami redakcyjnymi obowiązującymi w czasopiśmie **Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych (ZPPNR)**.
6. Artykuł został opracowany w ramach tematu (projektu): **nie dotyczy**
7. Praca została wykonana samodzielnie przez Autorów / pod kierunkiem: **dr.hab. Agaty Witczak prof. ZUT**
8. Autorem koncepcji i założeń pracy jest: **Jacek Cybulski**
9. Autorem nowej/zmodyfikowanej metody zastosowanej w badaniach jest: **nie dotyczy**
10. Udział poszczególnych Autorów w powstaniu publikacji jest następujący (podać rodzaj udziału oraz procentowy wkład poszczególnych Autorów: wykonanie doświadczeń, zestawienie danych, analizy statystyczne, interpretacja wyników, przygotowanie maszynopisu) (np. *Jan Kowalski wykonanie doświadczeń 40%, zestawienie danych 10%, analizy statystyczne 0%, interpretacja wyników 40%, przygotowanie maszynopisu 60%*):
Jacek Cybulski - przygotowanie maszynopisu 60%, Kamila Pokorska-Niewiada - przygotowanie maszynopisu 20%, Agata Witczak - przygotowanie maszynopisu 20%

.....
.....
.....

11. Publikacja finansowana jest z następujących źródeł (podać nazwę oraz udział instytucji naukowo-badawczej lub innego podmiotu w finansowaniu): **Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie**

12. W przypadku opublikowania artykułu w czasopiśmie ZPPNR Autorzy przenoszą całość praw autorskich na Wydawcę.

Data: 26.09.2019 r.

Podpisy autorów w kolejności :

- 1) *Cybulski Jacek*
- 2) *Kamila Pokorska-Niewiada*
- 3) *Agata Witczak*
- 4)
- 5)
- 6)
- 7)

Publikacja nr 3

The effect of water and sewage treatment on reducing residues of selected organochlorine pesticides in Szczecin (Poland).

Cybulski J., Witzak A. Pokorska-Niewiada K.

Water Air Soil Pollution 232, 2021, 310. DOI:10.1007/s11270-021-05261-6



The Effect of Water and Sewage Treatment on Reducing Residues of Selected Organochlorine Pesticides in Szczecin (Poland)

Jacek Cybulski · Agata Witczak ·
Kamila Pokorska-Niewiada

Received: 25 June 2020 / Accepted: 4 July 2021 / Published online: 17 July 2021
© Springer Nature Switzerland AG 2021

Abstract Water is principally intended for direct consumption and for the production of food and beverages. It is also a valuable raw material in the industry. Despite the use of multi-stage treatment processes, the quality of drinking water may still be a concern in some countries due to the presence of toxic pollutants, often challenging to remove through the conventional treatment process. The presence of even trace amounts of organochlorine pesticides in drinking water is dangerous due to their ability to accumulate in the human body and their effects, especially their capacity for endocrine disruption. The present study aimed to assess the effect of water and sewage treatment on the efficiency of reducing residues of selected organochlorine pesticides in drinking water and treated sewage. It was found that the water treatment process reduced concentrations of these compounds by an average of 80% (46–100%) and that the levels of organochlorine pesticides in the drinking water were no higher than 0.55% the maximum residue limit (MRL). The sewage treatment process led to

a reduction in organochlorine pesticide concentration of 37–100%, averaging 85%, and the sums of organochlorine pesticide residues in treated sewage ranged between 0.02 and 14.97 ng/L in annual terms.

Keywords Organochlorine pesticides · Drinking water · Treatment effectiveness

1 Introduction

Water is an essential element used in the production of food and beverages and for direct consumption. It is also a vital raw resource in the industry (Aryal et al., 2012, Cosgrove & Loucks, 2015). Water can also be used to maintain hygiene in industrial and residential properties. In EU countries, Council Directive 98/83/EC (1998) is the prevailing Directive governing water-quality parameters for drinking water consumed by humans. Pursuant to the Directive, drinking water must be free of microbes, parasites, and harmful chemicals that may be hazardous to human health. Every 3 years, Member States provide a report on drinking water quality to the EU Commission. In turn, every 5 years, these reports are used to verify microbiological, chemical, and indicator parameters, as well as mechanisms for monitoring (Council Directive 98/83/EC).

A water treatment process usually consists of the following stages: filtration, aeration, coagulation, sedimentation, sedimentation through a sand and carbon

J. Cybulski (✉) · A. Witczak · K. Pokorska-Niewiada
Department, of Toxicology, Dairy Technology and Food Storage, Faculty of Food Sciences and Fisheries, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Poland
e-mail: jacek.cybulski@zut.edu.pl

A. Witczak
e-mail: agata.witczak@zut.edu.pl

K. Pokorska-Niewiada
e-mail: kamila.pokorska@zut.edu.pl

filters, and disinfection. Despite the use of multi-stage treatment processes, the quality of drinking water may still be a concern in some countries due to the presence of toxic pollutants, often difficult to remove through the conventional treatment process. Some compounds, including those classified as persistent organic pollutants (POPs), e.g., organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins, and hexachlorobenzene (HCB), as well as some agricultural chemicals, are not fully removed through treatment and persist in the water (Li et al., 2006, Farhaoui & Derraz, 2016, Mekonen et al., 2016). Organochlorine pesticides, such as dieldrin, chlordane, DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane), DDE (dichlorodiphenyldichloroethylene), β -hexachlorocyclohexane (β HCH), carbon tetrachloride, heptachlor, and γ -hexachlorocyclohexane (lindane, gamma-hexachlorocyclohexane, γ HCH), are resistant to conversion through weather and biochemical conditions, do not readily break down in living organisms, and, when present in water, may lead to the formation of persistent metabolites. These compounds show great variation in their structure and physical–chemical properties. In addition to their persistence and resistance to chemical and biological agents, they are also highly fat-soluble, and thus bioaccumulate in living organisms (Perelló et al., 2012). While they exhibit water solubility, these compounds are nonetheless found in water in trace amounts, for example, in adsorbed form on particulate matter (Lana et al., 2008, Pawełczyk, 2013). They may also accumulate in bottom sediments and recirculate into surface waters (Olutona et al., 2014).

The presence of even trace amounts of organochlorine pesticides in drinking water is dangerous due to their ability to accumulate in the human body and their effects, especially their capacity for endocrine disruption, especially given the quantities of water consumed — 2 L a day on average (Tsindos, 2012). The human body is very slow to excrete such pollutants. For example, the metabolic half-life of DDT in adipose tissue is between 5 and 7 years. Adverse effects include neurotoxic disorders, endocrine disruption, changes in enzyme activity, and even carcinogenesis (Piccoli et al., 2016, Polanco-Rodriguez et al., 2017). Endocrine disruption may involve various mechanisms, such as the disruption of hormone synthesis and secretion (Feng et al., 2016, Wee & Aris, 2017).

The Miedwie Lake catchment area is made up of agricultural areas where OCP was used. In the years 1983–1988, the Institute of Plant Protection in Poznań conducted extensive research on pesticide pollution in the waters of Lake Miedwie. Of the 58 compounds, the most frequently detected pesticides were γ HCH, α -HCH, β -HCH, cypermethrin, and permethrin. OCP has not been used for several decades in the countries of the European Union and North America; however, atmospheric transport (from Asia and Africa) has still remained the main factor of water and atmosphere pollution. Another threat to the aquatic environment is the use in agriculture of the permitted insecticide Dicofol, which is produced from DDT in India and China (Koniuch & Małozieć, 2007). The present study was aimed to assess the effect of water and sewage treatment on reducing residues of selected organochlorine pesticides in drinking water and treated sewage, reintroduced into the river Odra, within the city limits of Szczecin.

2 Materials and Methods

The material used for the study consisted of raw water, drinking water, raw sewage, and treated sewage. The study started in March 2018 and ran until March 2019. The sampling was performed four times a month. Each time, 3 samples of 5 L raw water, drinking water, raw sewage, and treated sewage were taken to be tested for pesticide levels (144 of samples yearly, any type of water, and sewage). The samples were secured by adding a solvent immediately after the sampling (50 mL of hexane, Merck, purity $\geq 99.8\%$).

2.1 Raw and Drinking Water

The raw water was sampled from Lake Miedwie, a source of drinking water and the largest freshwater reservoir in the Zachodniopomorskie (Western Pomerania) Voivodeship in Poland. The lake, 35 km² in area, is the 5th largest lake in Poland and the 2nd largest in the voivodeship. The water is abstracted at two intake points. The intakes are 16–18 m deep (6 m above the lake bottom), located within the deep-fundamental zone, and secured with grating with a 40 mm mesh. The raw water is treated in the Żelewo Water Production Plant (Zakład Produkcji Wody w

Żelewie), situated within approximately 2.5 km from Lake Miedwie.

The treatment starts with the water being pumped from the lake intake point to the Żelewo Production Plant via a pipeline, equipped with a rotary 2 mm mesh capable of retaining particles larger than 3 mm.

The water treatment process includes ozone oxidation, coagulation with PAX 1905 coagulant, flocculation with the use of polyelectrolytes, and then sedimentation and filtration on a sand bed and then an activated carbon bed.

The final water disinfection is conducted with chlorine gas and chlorine dioxide. The treated drinking water is transported to the city of Szczecin (400,000 population) through two 30-km-long mains, which supply water to 85% of the city's inhabitants (Fig. 1).

2.2 Raw and Treated Sewage

The “Pomorzany” modern water treatment plant in Szczecin has been in operation for 10 years. The plant treats water drawn from the left-bank part of Szczecin (North, West, and Downtown districts), representing approximately 50% of the city area. The plant catchment encompasses the old part of the city (downtown), which mostly has a combined sewage system, and the western and northern suburbs, which are mainly served by a sanitary system. Sewage is transported into the treatment plant using four delivery systems, from five pumping stations — Grabów, Dolny Brzeg, Górny Brzeg, Białowieska, and Szczawiowa — as well as from a waste storage point for transferred sewage, located at the edge of the plant premises. The sewage flows on through the treatment plant to the outlet leading to the Odra River, transported via gravity. The catchment area is mainly filled

with domestic sewage, with a smaller share of industrial sewage. The combined nature of the sewage system within the catchment means that the daily volume of sewage flowing to the plant increases threefold during rainfall and snowmelt compared with the dry season. The raw sewage was sampled at the grating station, whereas the treated sewage at the outlet. The treatment process in the “Pomorzany” Sewage Treatment Plant involves both mechanical and biological treatment (Fig. 2).

The sewage is pumped into the grating station (mesh sizes 40 mm and 6 mm). After the largest debris is screened out by the grating, the sewage is transported to four air sand separators. From there, the wastewater travels in 4 pre-settling tanks equipped with scraper chains; the dimensions of these tanks are 48.5 m long \times 8 m wide \times 3 m high. Mechanically treated sewage is transferred to the separation chamber, where it is then transported onto three separate biological treatment lines. After the biological treatment, the effluent is discharged into the Odra via the outlet. Some of the treated sewage is collected from the outlet and used in the operation of the plant. Extraction was carried out using hexane (Merck, purity \geq 98.0%) and acetone (Merck, purity \geq 99.8%), mixed in ratio by volume (V/V 3:1), in separatory funnels at the sampling date.

The extract was desiccated with anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4 , Merck, density 2.70 g/cm³, 20 °C) and concentrated to 2 mL in a vacuum rotary evaporator (BUCHI Rotavapor R-300) in a 50 °C water bath. It was then washed with fuming sulfuric acid (6 mL 7% SO_3 in concentrated H_2SO_4 , Merck, density 1.99 g/cm³, 20 °C). The sewage samples were further purified on a sorbent bed (silica gel/ Na_2SO_4). After separation, the upper

Fig. 1 Diagram of the water treatment process at the Miedwie Water Production Plant

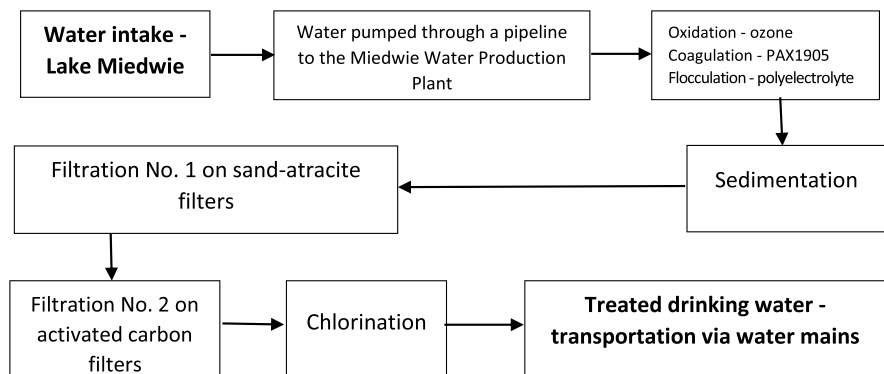
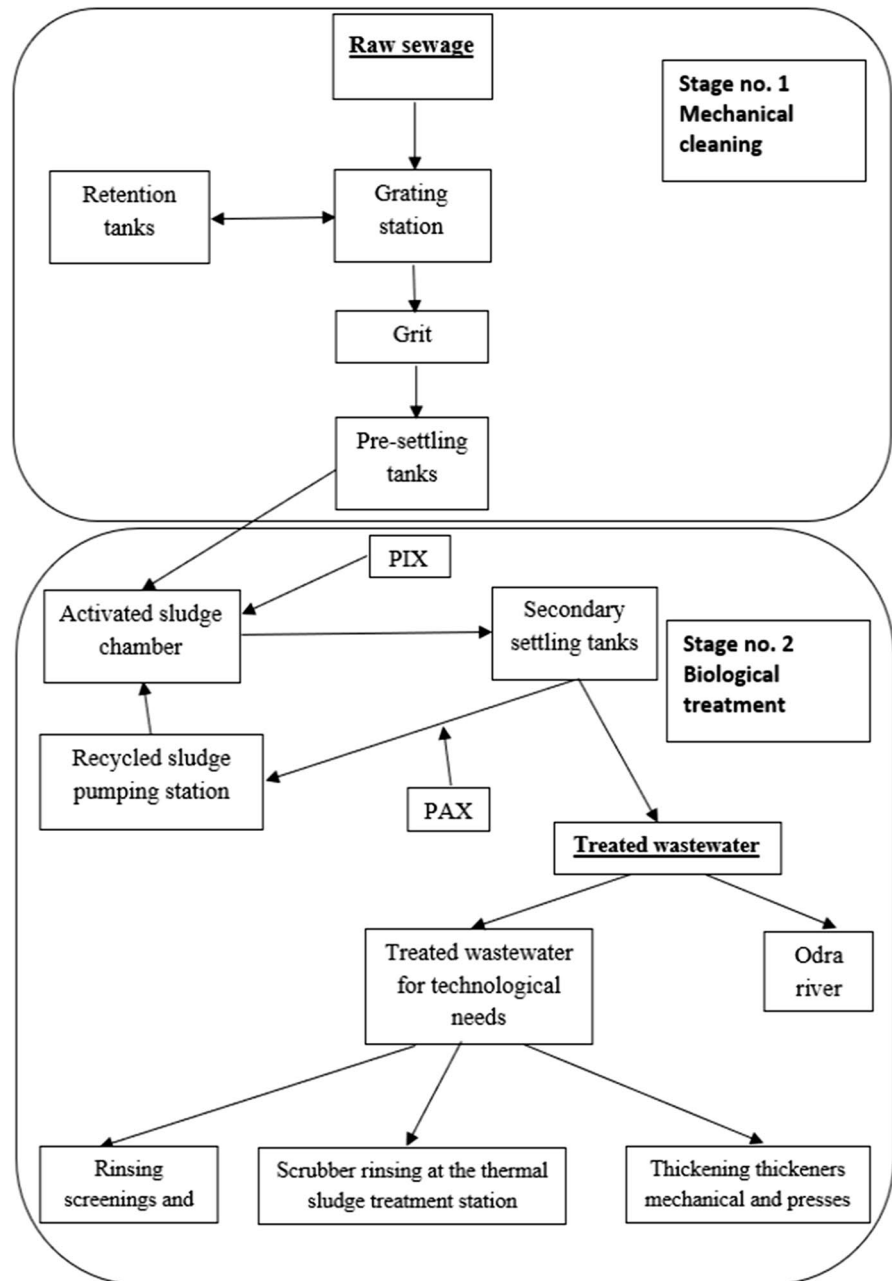


Fig. 2 Diagram of mechanical and biological treatment at the Pomorzany Sewage Treatment Plant in Szczecin. PIX, iron coagulant; PAX, aluminum coagulant



layer was transferred quantitatively (using hexane) into a 10-mL test tube, after which the sample further washed with deionized water and desiccated with anhydrous sodium sulfate (1.5 g) in an 8-mL LiChrolut® glass column. The samples were finally concentrated to 0.5 mL in a stream of nitrogen (Messer, purity 99.999%). After the treatment, they were qualitatively and quantitatively analyzed using gas chromatography-mass spectrometry

(GC-MS). Method's accuracy was verified with an internal standard, consisting of Surrogat Spike Mix, Supelco pesticides (Mix-Supelco USA 4-9151): α HCH (alpha-hexachlorocyclohexane), β HCH, γ HCH, δ HCH (delta-hexachlorocyclohexane), heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide isomer B, dieldrin, pp'DDE, pp'DDT, pp'DDD (dichlorodiphenyldichloroethane), and endrin. The recovery of the analytes of interest ranged between 73 and 99%.

The limit of detection (LOD) for each compound was determined according to Commission Directive 2002/63/EC and ranged from 0.03 to 0.04 ng/L. A blank method was included for every ten samples.

The limits of quantitation (LOQ) were estimated as (Eq. 1)

$$\text{LOQ} = 10 \cdot S \quad (1)$$

where S is the standard deviation of ten independent measurements of the blank sample.

The chromatographic operating conditions for the analysis were column oven program: 90 °C (0.5 min) → increase 7 °C/min → 220 °C (12 min) → increase 6 °C/min → 285 °C (7 min) → Post Run 295 °C (6 min); single sample run time: 54.9 min; carrier gas: helium; column flow rate: 0.8 cm³·min⁻¹; pressure: 7.4 psi (0.05 MPa); detector MSD (HP 5973); column: HP-5MS (60.0 m; ID 250 µm; film thickness 0.25 µm). The chromatographic analysis was carried out in triplicate.

2.3 Statistical analysis

Statistical analysis was performed using Statistica 13.3 software. A correlation analysis ($p < 0.05$) was conducted, examining for association between sampling time and the levels of analytes of interest in raw water, drinking water, raw sewage, and treated sewage. The results are shown as medians, arithmetic means with uncertainty expressed at standard deviation, and minimum/maximum concentration levels. In turn, the one-way ANOVA test was used to examine the significant differences (Tukey's test) ($p < 0.05$).

The following parameters were used to assess the health risk associated with organochlorine pesticide exposure in humans:

- (a) LADD (lifetime average daily dose), mg/kg/day (Eq. 2):

$$\text{LADD} = \frac{c \cdot \text{ADC}}{\text{BW}} \quad (2)$$

where c is the average pesticide concentration in water, ADC is the average daily consumption of water, and BW is the mean body weight in adults (in kg).

- (b) HQ (hazard quotient) (Eq. 3):

$$\text{HQ} = \frac{\text{LADD}}{\text{RfD}} \quad (3)$$

where RfD is the reference dose (mg·kg⁻¹·d⁻¹).

HQ greater than or equal to 1.0 indicates the possibility of toxic effects occurring within the affected population.

3 Results

3.1 Raw Water

HCH compounds (>LOD) were found to be present in an average of 79% of the raw water samples (α HCH, 75%; β HCH, 100%; γ HCH, 67%; δ HCH, 75%). The lowest average content of the sum of HCHs in raw water was determined in May (0.08 ng/L), with the highest level in March 2019 (14.8 ng/L), with the average level for the study period being 8.6 ng/L. β HCH was the predominant HCH isomer, with α HCH being the lowest fraction. The pesticide β HCH was the only compound detected in raw water year-round.

DDT metabolites (>LOD) were found to be present in an average of 65% of the raw water samples (pp'DDE, 71%; pp'DDD, 75%; pp'DDT, 50%). The lowest average content of the sum of DDT and their metabolites was found in raw water (3.41 ng/L) in July, with the average level for the study period being 0.71 ng/L. Of these, the metabolite pp'DDD was the major compound. The average fraction of pp'DDT in the sum of DDT was 0.47, indicating that no new quantities of the compound were introduced. Endosulfan species (>LOD) were found to be present in an average of 25% of the raw water samples (endosulfan I, 13%; endosulfan II, 58%; endosulfan sulfate, 4%). The highest total content of endosulfan pesticides (endosulfan I, endosulfan II, endosulfan sulfate) was found in raw water (1.90 ng/L) in March 2018, with the average level being 0.72 ng/L, and endosulfan II showing the highest levels. The results of the one-way ANOVA significance test (Tukey's test) ($p < 0.05$) showed that the content of the sums of organochlorine pesticides in raw water was significantly higher ($p < 0.05$) from July 2018 to March 2019 relative to the other periods.

3.2 Drinking Water

HCH compounds (>LOD) were found to be present in most of the drinking water samples at, respectively, α HCH, 75%; β HCH, 100%; γ HCH, 58%; δ HCH, 67%. The highest average content of the sum of HCHs in drinking water was detected in September at 4.72 ng/L, with the mean annual level being 1.41 ng/L. Of these, the β HCH isomer was the predominant compound, while the lowest levels were observed for the α HCH isomer.

DDT metabolites (>LOD) were found to be present in an average of 72% of the drinking water samples (pp'DDE, 73%; pp'DDD, 75%; pp'DDT, 69%). The lowest average content of the sum of DDT and their metabolites was found in drinking water (0.32 ng/L) in April, with the average residue level for the study period being 0.11 ng/L. Of these, the metabolite pp'DDD was the major compound. The average fraction of pp'DDT in the sum of DDT was 0.36, indicating that no new quantities of the compound were introduced.

Endosulfan species (>LOD) were found to be present in an average of 21.5% of the drinking water samples (endosulfan I, 2%; endosulfan II, 63%; endosulfan sulfate, 0%). The highest content of the sum of endosulfan pesticides (endosulfan I, endosulfan II, endosulfan sulfate) was found in drinking water (0.71 ng/L) in April, with the average residue concentration for the study period being 0.15 ng/L. Of these, endosulfan II was the predominant compound.

Pursuant to the Dz. U. (Polish Journal of Laws), item 2294, 2017, the MRL of aldrin, dieldrin, heptachlor, and heptachlor epoxide in drinking water are all 30 ng/L. No exceedances nor the presence of heptachlor epoxide was detected during the study period. The annual average levels for aldrin, dieldrin, and heptachlor in drinking water corresponded to 1.17%, 1.69%, and 0.33% MRL, respectively. The sum of organochlorine pesticides is the combined content of the following pesticides: α HCH, HCB, β HCH, γ HCH, δ HCH, heptachlor, aldrin, heptachlor epoxide isomer B, endosulfan I, pp'DDE, dieldrin, endrin, endosulfan II, pp'DDD, endrin aldehyde, endosulfan sulfate, pp'DDT, endrin ketone, and methoxychlor (Fig. 3) (Table 1). The average content of the pesticide residues detected in drinking water during the study period was 2.73 ng/L or 0.55% MRL (MRL=500 ng/L). The levels of individual compounds were not found to exceed limits within the study period, with the highest determined concentration (12.21 ng/L) corresponding to a maximum of 2.44% MRL for the sum of pesticides (Dz. U., item 2294, 2017).

The sums of organochlorine pesticides found in drinking water were found at significantly higher ($p < 0.05$) levels from June to December 2018, relative to the other periods. Additionally, when the levels of analytes of interest were compared in raw water, drinking water, raw sewage, and treated sewage via a Tukey's test ($p < 0.05$), the results showed that pesticide residues in drinking water significantly

Fig. 3 Sum of organochlorine pesticides in annual terms in raw and drinking water, **a** statistically significant value ($p < 0.05$), **b** statistically insignificant value ($p < 0.05$)

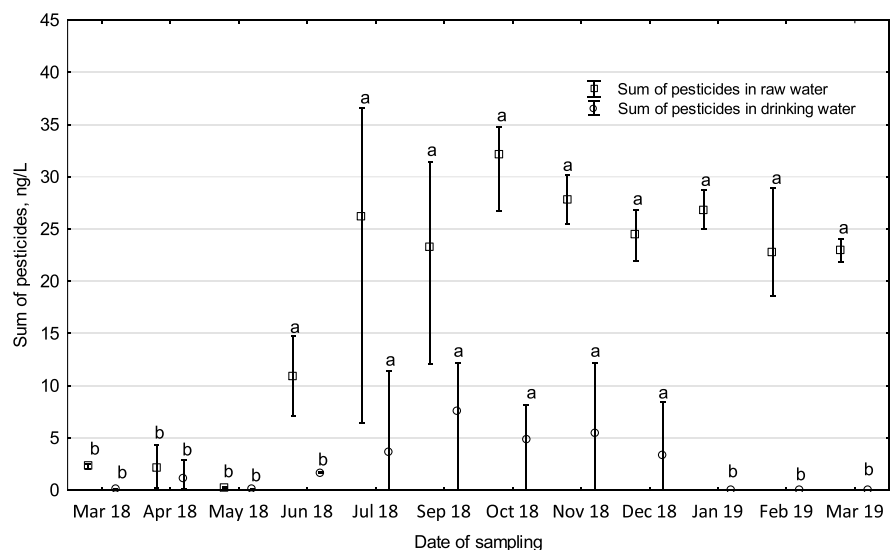


Table 1 Summary statistics of OCP concentrations (ng/L)

Pesticide		Raw water, <i>n</i> = 144	Drinking water, <i>n</i> = 144	Raw sewage, <i>n</i> = 144	Treated sewage, <i>n</i> = 144
α HCH	$\bar{x} \pm SD$	1.05 \pm 1.08	0.21 \pm 0.32	1.22 \pm 1.46	0.32 \pm 0.48
	Me	0.93	0.00	0.19	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.23–3.99)	(0.05–1.13)	(0.10–4.40)	(0.03–2.04)
	> LOD%	75%	75%	83%	79%
HCB	$\bar{x} \pm SD$	0.07 \pm 0.08	0.03 \pm 0.05	0.17 \pm 0.35	0.04 \pm 0.07
	Me	0.07	0.00	0.00	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.35 – 0.6)	(0.03–0.24)	(0.16–1.82)	(0.06–0.21)
	> LOD%	58%	58%	58%	58%
β HCH	$\bar{x} \pm SD$	2.66 \pm 1.93	0.48 \pm 0.98	1.74 \pm 2.05	0.46 \pm 0.61
	Me	3.41	0.07	0.29	0.10
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.03 – 4.92)	(0.03–4.60)	(0.29–6.31)	(0.05–1.87)
	> LOD%	100%	100%	92%	96%
γ HCH	$\bar{x} \pm SD$	1.96 \pm 2.27	0.38 \pm 0.75	1.96 \pm 2.55	0.71 \pm 1.22
	Me	0.69	0.00	0.53	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.25– 6.49)	(0.20–3.47)	(0.45–6.67)	(0.28–4.55)
	> LOD%	67%	58%	79%	71%
δ HCH	$\bar{x} \pm SD$	2.92 \pm 2.94	0.35 \pm 0.68	2.27 \pm 3.29	0.46 \pm 0.76
	Me	2.58	0.00	0.17	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.05–9.36)	(0.09–2.77)	(0.32–9.09)	(0.13–3.14)
	> LOD%	75%	67%	83%	71%
Heptachlor	$\bar{x} \pm SD$	0.44 \pm 0.53	0.10 \pm 0.18	0.60 \pm 1.09	0.24 \pm 0.69
	Me	0.34	0.00	0.13	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.14–2.64)	(0.10–0.99)	(0.04–3.88)	(0.04–3.81)
	> LOD%	75%	75%	79%	75%
Aldrin	$\bar{x} \pm SD$	4.44 \pm 4.01	0.35 \pm 0.72	1.70 \pm 2.54	0.35 \pm 0.82
	Me	4.60	0.00	0.13	0.01
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.03–13.52)	(0.02–3.39)	(0.25–9.72)	(0.04–4.90)
	> LOD%	88%	79%	75%	75%
Heptachlor epoxide isomer B	$\bar{x} \pm SD$	0.01 \pm 0.03	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.00	0.00 \pm 0.01
	Me	0.00	0.00	0.00	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.12–0.13)	(0.00–0.00)	(0.00–0.00)	(0.04–0.05)
	> LOD%	4%	0%	0%	8%
Endosulfan I	$\bar{x} \pm SD$	0.30 \pm 0.86	0.05 \pm 0.36	0.31 \pm 0.86	0.01 \pm 0.04
	Me	0.00	0.00	0.00	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(1.71–3.85)	(2.49–2.49)	(0.02–4.06)	(0.10–0.23)
	> LOD%	13%	2%	50%	21%
pp'DDE	$\bar{x} \pm SD$	0.10 \pm 0.08	0.03 \pm 0.04	0.20 \pm 0.27	0.05 \pm 0.08
	Me	0.10	0.00	0.02	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.05–0.31)	(0.04–0.15)	(0.03–0.88)	(0.02–0.34)
	> LOD%	71%	73%	75%	73%
Dieldrin	$\bar{x} \pm SD$	3.81 \pm 3.14	0.51 \pm 1.21	2.18 \pm 2.33	0.27 \pm 0.40
	Me	4.30	0.00	0.98	0.00
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.19–9.01)	(0.13–4.80)	(1.09–6.34)	(0.03–1.44)
	> LOD%	75%	75%	83%	71%

Table 1 (continued)

Pesticide		Raw water, $n = 144$	Drinking water, $n = 144$	Raw sewage, $n = 144$	Treated sewage, $n = 144$
Endrin	$\bar{x} \pm SD$	0.02 \pm 0.08	0.00 \pm 0.00	0.21 \pm 0.80	0.09 \pm 0.50
	Me	0.00	0.00	0.00	0.00
	$(x_{\min} - x_{\max})$	(0.41–0.42)	(0.00–0.00)	(0.32–3.39)	(0.08–3.32)
	> LOD%	4%	0%	23%	8%
Endosulfan II	$\bar{x} \pm SD$	0.40 \pm 0.44	0.09 \pm 0.16	1.00 \pm 1.41	0.14 \pm 0.25
	Me	0.41	0.00	0.14	0.00
	$(x_{\min} - x_{\max})$	(0.31–1.94)	(0.15–0.85)	(0.15–4.73)	(0.19–1.03)
	> LOD%	58%	63%	79%	67%
pp'DDD	$\bar{x} \pm SD$	0.47 \pm 1.30	0.02 \pm 0.04	0.60 \pm 1.53	0.07 \pm 0.17
	Me	0.06	0.00	0.06	0.00
	$(x_{\min} - x_{\max})$	(0.03–5.70)	(0.02–0.23)	(0.01–7.01)	(0.02–0.94)
	> LOD%	75%	75%	92%	83%
Endrin aldehyde	$\bar{x} \pm SD$	0.01 \pm 0.03	0.00 \pm 0.01	0.03 \pm 0.06	0.01 \pm 0.03
	Me	0.00	0.00	0.00	0.00
	$(x_{\min} - x_{\max})$	(0.16–0.18)	(0.04–0.06)	(0.08–0.22)	(0.06–0.17)
	> LOD%	4%	4%	38%	21%
Endosulfan sulfate	$\bar{x} \pm SD$	0.01 \pm 0.03	0.00 \pm 0.00	0.02 \pm 0.08	0.00 \pm 0.02
	Me	0.00	0.00	0.00	0.00
	$(x_{\min} - x_{\max})$	(0.14–0.15)	(0.00–0.00)	(0.17–0.35)	(0.09–0.12)
	> LOD%	4%	0%	17%	4%
pp'DDT	$\bar{x} \pm SD$	0.15 \pm 0.14	0.06 \pm 0.16	0.11 \pm 0.13	0.05 \pm 0.07
	Me	0.14	0.00	0.03	0.00
	$(x_{\min} - x_{\max})$	(0.07–0.59)	(0.04–1.10)	(0.05–0.45)	(0.04–0.28)
	> LOD%	75%	69%	83%	79%
Endrin ketone	$\bar{x} \pm SD$	0.21 \pm 0.23	0.05 \pm 0.10	0.30 \pm 0.46	0.08 \pm 0.11
	Me	0.18	0.00	0.00	0.00
	$(x_{\min} - x_{\max})$	(0.13–1.00)	(0.02–0.40)	(0.27–1.53)	(0.12–0.32)
	> LOD%	63%	63%	67%	63%
Methoxychlor	$\bar{x} \pm SD$	0.12 \pm 0.25	0.03 \pm 0.05	0.18 \pm 0.26	0.03 \pm 0.04
	Me	0.07	0.00	0.01	0.00
	$(x_{\min} - x_{\max})$	(0.05–1.31)	(0.03–0.16)	(0.06–0.91)	(0.04–0.14)
	> LOD%	58%	63%	75%	71%
Σ Organochlorine pesticides	$\bar{x} \pm SD$	19.13 \pm	2.73 \pm 4.01	14.82 \pm	3.37 \pm 4.62
	Me	12.41	0.12	15.25	0.47
	$(x_{\min} - x_{\max})$	23.38	(0.07–12.21)	7.82	(0.02–14.97)
	> LOD%	(0.15–36.55)	68%	(0.07–41.26)	68%

Notes: the table reports summary statistics expressed as ng/l. For each organochlorine pesticides, we report the mean (\bar{x}) \pm standard deviation (SD), median (Me), range (in bracket), and detection frequency (%)

decreased or were eliminated completely (with decreases of 46 to 100%), which demonstrates the effectiveness of the water treatment methods applied (Table 1). The health risk associated with the

ingestion of drinking water was assessed based on the calculated LADD and HQ values (Figs. 4 and 5). The results for LADD (from $2.27 \cdot 10^{-9}$ to $4.07 \cdot 10^{-7}$ mg/kg/day) point to very low levels of organochlorine

Fig. 4 The lifetime average daily dose (LADD) for the removal of organochlorine pesticide residues for adults after ingestion of raw water and drinking water, **a** statistically significant value ($p < 0.05$), **b** statistically insignificant value ($p < 0.05$)

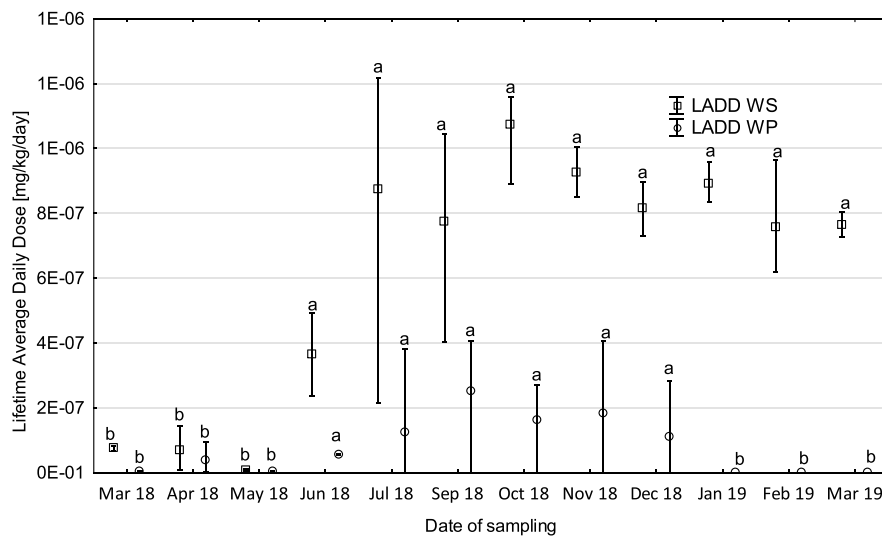
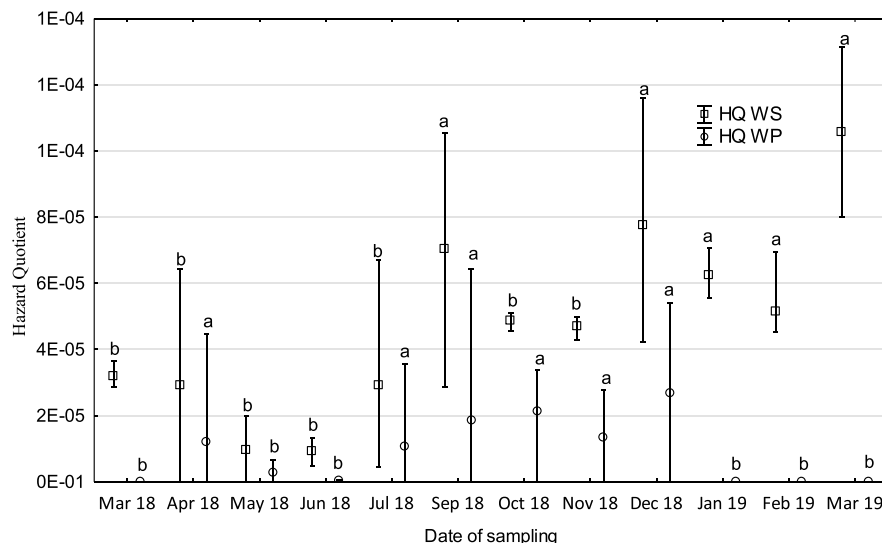


Fig. 5 Hazard quotient (HQ) for organochlorine pesticide residues after ingestion of raw water and drinking water for an adult, **a** statistically significant value ($p < 0.05$), **b** statistically insignificant value ($p < 0.05$)



pesticide intake from drinking water. The HQ levels for drinking water ranged from $3.42 \cdot 10^{-9}$ to $6.44 \cdot 10^{-5}$ and thus were well below the limit of 1. This indicates that the water is safe for consumers to drink and does not pose a health hazard.

3.3 Untreated Sewage

HCH compounds ($> \text{LOD}$) were found to be present in an average of 84.4% of the untreated sewage samples (αHCH , 83%; βHCH , 92%; γHCH , 79%; δHCH , 83%). The highest average content of the sum of HCHs in untreated sewage (17.06 ng/L) was detected

in November, with the annual average being 7.2 ng/L. DDT metabolites ($> \text{LOD}$) were found to be present in an average of 83% of the untreated sewage samples (pp'DDE, 75%; pp'DDD, 92%; pp'DDT, 83%). The lowest average content of the sum of DDT and their metabolites was found in untreated sewage in June (3.31 ng/L), with the annual average being 0.91 ng/L. Of these, the metabolite pp'DDD was the predominant compound. The average fraction of pp'DDT in the sum of DDT was 0.25, indicating that no new quantities of the compound were introduced.

Endosulfan species ($> \text{LOD}$) were found to be present in an average of 48% of the untreated sewage

samples (endosulfan I, 50%; endosulfan II, 79%; endosulfan sulfate, 17%). The highest content of the sum of endosulfan compounds was found in November (3.27 ng/L), with the average for the study period being 1.34 ng/L. As was the case in the water samples, endosulfan II showed the highest levels, proving to be the major metabolite.

The content of the sums of organochlorine pesticides in untreated sewage was significantly higher ($p < 0.05$) from May to November 2018 relative to the other periods.

3.4 Treated Sewage

HCH compounds ($> \text{LOD}$) were found to be present in an average of 79% of the treated sewage samples (αHCH , 79%; βHCH , 96%; γHCH , 71%; δHCH , 71%). The highest average content of the sum of HCHs in treated sewage (6.3 ng/L) was detected in June, with the average for the study period at 1.94 ng/L. Of these, the γHCH isomer was the predominant compound.

DDT metabolites ($> \text{LOD}$) were found to be present in an average of 78.5% of the treated sewage samples (pp'DDE, 73%; pp'DDD, 83%; pp'DDT, 79%). The lowest average content of the sum of DDT and their metabolites in untreated sewage was also found in June (0.91 ng/L), the average level being 0.16 ng/L. Of these, the metabolite pp'DDD was the major compound. The average fraction of pp'DDT in the sum of DDT was 0.21, indicating that no new quantities of the compound were introduced.

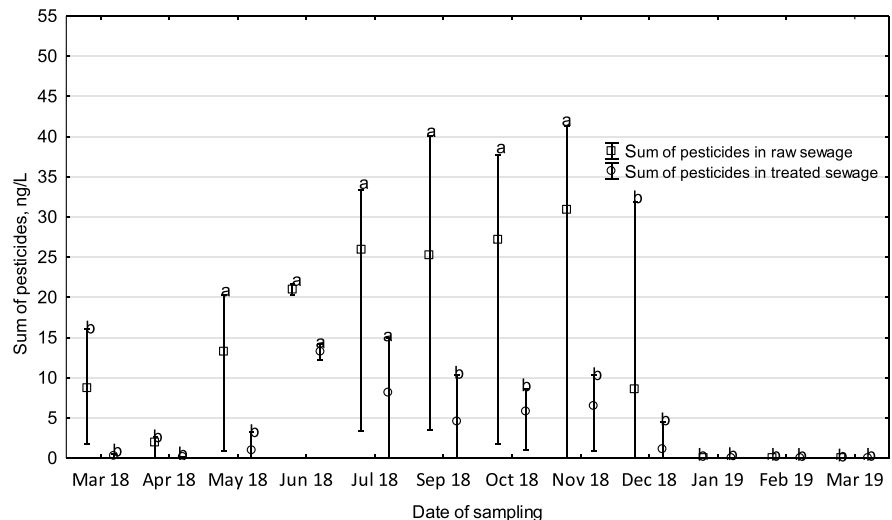
Endosulfan species ($> \text{LOD}$) were found to be present in an average of 30% of the treated sewage samples (endosulfan I, 21%; endosulfan II, 67%; endosulfan sulfate, 4%), with the average being 0.16 ng/L. The highest content of the sum of endosulfan species was found in November (0.68 ng/L), with endosulfan II being the most common species of its type.

Maximum admissible concentrations of organochlorine pesticides are set out in the Regulation (Dz. U., item 1311, 2019) on parameters of treated sewage discharge into water. The detected trace amounts of organochlorine pesticides such as HCH, aldrin, DDT, and HCB (ranging from $0.01 \cdot 10^{-6}$ to $4.9 \cdot 10^{-6}$ mg/L) were close to the 0 mg/L level defined as the maximum admissible concentration in the Regulation. The results show that the treated sewage discharged into the Odra river was not hazardous to the aquatic environment (Fig. 6).

The content of the sums of organochlorine pesticides in treated sewage was significantly higher ($p < 0.05$) in June and July 2018 relative to the other periods.

Additionally, when the levels of analytes of interest were compared between untreated and treated sewage via a Tukey's test ($p < 0.05$), the results showed that pesticide residues in treated sewage significantly decreased or were eliminated completely (with decreases of 37% to 100%), which demonstrates the effectiveness of the water treatment methods applied (Table 1).

Fig. 6 Sum of organochlorine pesticides in annual terms in raw sewage and treated sewage, **a** statistically significant value ($p < 0.05$), **b** statistically insignificant value ($p < 0.05$)



4 Discussion

Research across the world shows that causes of insecticides infiltrating water bodies may include reckless and irresponsible use of organochlorine pesticides, incorrect storage, careless disposal of containers, and application of obsolete products, which have been the main contributors to water pollution in Ethiopia and Pakistan (Essumang et al., 2009, Hashim, 2015, Mekonen et al., 2016). Among the many classes of insecticides, organochlorine pesticides are considered to be the most dangerous. This group includes aldrin, dieldrin, chlordane, DDT, DDA, DDD, endrin, heptachlor, mirex, toxaphene, and HCH. Their 95% decomposition rate can range from 1 to 30 years (Grotowska et al., 2018). Sums of HCH (5.54–13.08 ng/L) and DDT (0.17–4.47 ng/L) were found in drinking water in China, though at levels deemed safe (Wei et al., 2015, Lehmann et al., 2017).

Even many years after these compounds ceased to be produced, they clearly continue to persist in the environment and pose a real hazard across the world. Despite the limitations on the use of organochlorine pesticides (OCPs) now in place, DDT is still used in China to manufacture dicofol, resulting in these compounds being continuously released into the environment. However, Shao et al., (2016) showed that the sums of DDT in surface waters of Beijing had dropped significantly from 91.8 (2002) to 0.257 ng/L (2015–2016). The literature data indicates that HCH and DDT isomers continue to be found in drinking water sources worldwide. The highest concentrations of sums of DDT and HCH are found in Africa (Σ HCH 6–234 ng/L and Σ DDT 8–239 ng/L) and Asia (Σ HCH 76–100 ng/L and Σ DDT 116–848 ng/L) (El Bouraie et al., 2011, Kaushik et al., 2012). An assay of water sampled from Wrocław intakes by Pawełczyk (2013) found the presence of OCP residues at a level of 73.53 ng/L. Tests of tap water, conducted by the Poviat Unit of the State Sanitary Inspection in Szczecin from 2014 to 2017, showed that the levels of OCPs, which were initially at MRL values, dropped to residues at and around the LOQ (Raport RSSE Szczecin 2017). The water testing results obtained in this study — an examination that included tap water in Szczecin — showed low values of OCP residues that did not exceed the MRL.

The catchment areas of Lake Miedwie are used for agriculture. The results show that the water has been

contaminated with trace amounts of the compounds, possibly owing to the agricultural activity during the last several decades. However, there may also be other sources of pollution, such as atmospheric pollution from the energy/transport industries and the often unreported discharges of untreated domestic sewage from nearby villages. In summary, it should be emphasized that when compared with other countries, the treat water from Lake Miedwie does not contain levels of OCPs pesticide residues dangerous to Szczecin inhabitants. The levels of these compounds are well within maximum admissible concentrations, with the average level corresponding to 0.55% MRL. The drinking water supplied to the citizens of Szczecin conformed with all standards. Its chemical and microbiological purity is being continuously monitored, with such exemplary parameters as turbidity of 0.1–0.2 NTU (nephelometric turbidity unit); pH (potential of hydrogen) of 7.4–7.8; alkalinity of 3 mmol/L; chlorine dioxide at 0.3–0.4 mg; COD (chemical oxygen demand) at 2.4–3 mg/L; nitrates at 1.55–3.65 mg/L; and nitrites maximally at 0.001 mg/L. This indicates that the quality of the water is comparable to commercial bottled water products.

The analysis also showed that despite the modern methods used both in the water treatment plant and in the sewage treatment plant, 100% removal was not achieved. An analysis of the results revealed that, during the study period, the water treatment process lowered the organochlorine pesticide concentration by approximately 80% (45–100%). The sewage treatment process showed higher efficiency at around 85% (37–100%). The organochlorine compounds analyzed in the present study are currently not used in the European Union. Their considerable persistence in the environment (up to 30 years) and their ability to accumulate in tissues mean that they are still detected in the environment.

The aim of the study was to comprehensively evaluate the effectiveness of the raw water treatment process used in ZPW in Żelewo in terms of reducing OCP residues in drinking water. The facility uses conventional, proven treatment methods. As indicated by Syafrudin et al. (2021), an alternative to such solutions may be purification processes based on the in situ generation of a highly reactive hydroxyl radical that oxidizes resistant organic pollutants. In this process, organic pollutants are fully mineralized to

carbon dioxide, water, minerals, and salt. Hydroxyl radicals can be produced in various ways, e.g., using a combination of oxidants, catalysts, and ultraviolet radiation (Syafudin et al., 2021).

Preventing area-wide surface water pollution is a complex issue that has yet to be solved. It is not always possible to locate the site of discharge or to determine the type of pollutant. When substances are transported from the catchment area to water bodies due to snowmelt or rainfall, the physiography and use of the catchment and water regimes are of primary importance. When aiming to reduce area-wide pollution, consideration must be given to the nature of the catchment area, the hydrological cycle, and the reactions to changing weather conditions. Water pollution can cause economic losses and lead directly to potential food contamination (Ciećko & Panek, 2019).

5 Conclusions

1. OCP residues in the drinking water average 0.55% MRL (ranging from 0.01 to 2.44% MRL) and present no direct risk to the health of consumers and are safe to consume.
2. The levels of OCPs in treated sewage were low (from 0.02 to 14.97 ng/L) relative to applicable standards.
3. The water treatment process successfully lowered the OCP concentration by approximately 80% (from 46 to 100%).
4. The sewage treatment process successfully lowered the OCP concentration by approximately 85% (from 37 to 100%).

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Aryal, J., Gautam, B., & Sapkota, N. (2012). Drinking water quality assessment. *Journal of Nepal Health Research Council*, 10(22), 192–196.
- Ciećko, P., Panek, P. (2019). Water contamination in Poland—The status of surface and underground inland water bodies. *Monographs of the Environmental Engineering Committee. Publisher of the Polish Academy of Sciences*, 58–80.
- Cosgrove, W. J., & Loucks, D. P. (2015). Water management: Current and future challenges and research directions. *Water Resources Research*, 51, 4823–4839.
- Directive, 1998 Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:31998L0083&from=PL>
- Dz. U., item 2294 (Journal of laws), 2017. Regulation of the Minister of Health of 7 December 2017 on the quality of water intended for human consumption. <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20170002294>
- Dz. U., item 1311 (Journal of laws), 2019. Regulation Minister for Maritime Economy and Inland Navigation of July 12, 2019 on substances that are particularly harmful to the aquatic environment and the conditions to be met when entering wastewater or into the ground, as well as when discharging rainwater or snowmelt to waters or water facilities. <http://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20190001311/O/D20191311.pdf>
- El Bouraie, M., El Barbary, A., & Yehia, M. (2011). Monitoring of chlorinated hydrocarbon compounds residues in surface water and bed sediment samples from El-Rahawy drai Egypt. *International Journal of Environmental Sciences*, 1, 1931–1947.
- Essumang, D. K., Togoh, G. K., & Chokky, L. (2009). Pesticide residues in the water and fish (lagoon tilapia) samples from lagoons in Ghana. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 23, 19–27.
- EU Commission Directive. 2002/63/EC of 11 July 2002 Establishing Community Methods of Sampling for the Official Control of Pesticide Residues in and on Products of Plant and Animal Origin and Repealing Directive 79/700/EEC (2002). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0063&from=EN>. (accessed on July 18, 2020).
- Farhaoui, M., & Derraz, M. (2016). Review on optimization of drinking water treatment process. *Journal of Water Resource and Protection*, 8, 777–786.
- Feng, L., Yang, G., Zhu, L., Xu, J., Xu, X., & Chen, Y. (2016). Distribution and risk assessment of endocrine-disrupting pesticides in drinking water sources from agricultural watershed. *Water Air and Soil Pollution*, 227, 23.
- Grotowska, M., Janda, K., & Jakubczyk, K. (2018). Effect of pesticides on human health. *Pomeranian Journal of Life Sciences*, 64, 42–50.
- Hashim, M. (2015). Pesticides and drinking water. *Journal of Advanced Botany and Zoology*, 3(1), ISSN: 2348–7313, 1–5.
- Kaushik, C. P., Sharma, H. R., & Kaushik, A. (2012). Organochlorine pesticide residues in drinking water in the rural

- areas of Haryana, India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184, 103–112.
- Koniuch, A., & Małozieć, D. (2007). Rules of conduct when carrying out rescue operations with plant protection products. Part I - Plant protection products—Introduction. *Safety and Fire Technique*, 1, 217–234.
- Lana, R., Vavrova, M., Caslavsky, J., Skoumalova, M., Bilkova, A., & Sucman, E. (2008). PCBs in samples from the environment of the southern Moravia region Czech Republic. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 81, 574–577.
- Lehmann, E., Turrero, N., Kolia, M., Konaté, Y., & Alencasto, L. (2017). Dietary risk assessment of pesticides from vegetables and drinking water in gardening areas in Burkina Faso. *Science of the Total Environment*, 601–602, 1208–1216.
- Li, Y. Q., Wu, Y. L., Chen, Y. G., & Kong, Z. M. (2006). Genotoxicity evaluation and a primary risk assessment of organic pollutants in the drinking water sources of Nanjing. *Journal of Environmental Sciences*, 18, 983–988.
- Mekonen, S., Argaw, R., Simanese, A., Houbraken, M., Senaeve, D., Ambelu, A., & Spanoghe, P. (2016). Pesticide residues in drinking water and associated risk to consumers in Ethiopia. *Chemosphere*, 162, 252–260.
- Olutona, G. O., Ayano, S. A., & Obayomi-Davies, O. (2014). Organochlorine pesticide in water and bottom sediment from Aiba Reservoir (Southwestern Nigeria). *Chemistry and Ecology*, 30(6), 513–531.
- Pawelczyk, A. (2013). Assessment of health risk associated with persistent organic pollutants in water. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 497–508.
- Pawelczyk, A. (2013). Assessment of health risk associated with persistent organic pollutants in water. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185, 497–508.
- Perelló, G., Gómez-Catalán, J., Castell, V., Llobet, J. M., & Domingo, J. L. (2012). Assessment of the temporal trend of the dietary exposure to PCDD/Fs and PCBs in Catalonia, over Spain: Health risks. *Food and Chemical Toxicology*, 50, 399–408.
- Piccoli, C., Cremonese, C., Koifman, R. J., Koifman, R., & Freire, C. (2016). Pesticide exposure and thyroid function in an agricultural population in Brazil. *Environmental Research*, 151, 389–398.
- Polanco Rodríguez, A. G., Riba López, M. I., Del Valls Casillas, T. A., Araujo León, J. A., Mahjoub, O., & Prusty, A. K. (2017). Monitoring of organochlorine pesticides in blood from women with uterine cervix cancer. *Environmental Pollution Part B*, 220, 853–862.
- Syafrudin, M., Kristanti, R. A., Yuniarto, A., Hadibarata, T., Rhee, J., Al-onazi, W. A., Algarni, T. S., Almarri, A. H., & Al-Mohaimeed, A. M. (2021). Pesticides in drinking water—A review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18, 468. <https://doi.org/10.3390/ijerph18020468>
- Shao, Y., Han, S., Ouyang, J., Yang, G., Liu, W., Ma, L., Luo, M., & Xu, D. (2016). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface water around Beijing. *Environmental Science Pollution Research*, 23, 24824–24833.
- Tsindos, S. (2012). What drove us to drink 2 litres of water a day? *Australian and New Zealand Journal of Public Health*, 36(3), 205–207.
- Wee, S. Y., & Aris, A. Z. (2017). Endocrine disrupting compounds in drinking water supply system and human health risk implication. *Environment International*, 106, 207–233.
- Wei, G. L., Li, D., Zhuo, M., Liao, Y., Xie, Z., Guo, T., Li, J., Zhang, S., & Liang, Z. (2015). Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. *Environmental Pollution*, 196, 29–46.

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

Oświadczenie
o udziale procentowym autorów

Tytuł publikacji P3: Cybulski, J., Witczak, A. Pokorska-Niewiada, K. 2021. The effect of water and sewage treatment on reducing residues of selected organochlorine pesticides in Szczecin (Poland). *Water Air Soil Pollution* 232, 310. DOI:10.1007/s11270-021-05261-6

Autor (Author)	Udział procentowy (percentage contribution)	Podpis (Signature)
Jacek Cybulski	60	Cybulski
Agata Witczak	30	Agata Witczak
Kamila Pokorska-Niewiada	10	Pokorska-Niewiada

Wkład autorów: A.W. i J.C. - pomysł i planowanie eksperymentu; J.C., A.W. - przeprowadzenie eksperymentu; J.C., A.W. i K.P.-N. – przygotowanie manuskryptu.

Publikacja nr 4

Influence of water treatment and wastewater treatment on the changes in residues of important elements in drinking water.

Cybulski J., Witzak A. Pokorska-Niewiada K.

Molecules 27, 2022, 972. DOI:10.3390/molecules27030972

Article

Influence of Water Treatment and Wastewater Treatment on the Changes in Residues of Important Elements in Drinking Water

Jacek Cybulski ^{*}, Agata Witczak  and Kamila Pokorska-Niewiada 

Department of Toxicology, Dairy Technology and Food Storage, Faculty of Food Sciences and Fisheries, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Papieża Pawła VI Street 3, 71-459 Szczecin, Poland; agata.witczak@zut.edu.pl (A.W.); kamila.pokorska@zut.edu.pl (K.P.-N.)

* Correspondence: jacek.cybulski@zut.edu.pl

Abstract: Drinking water is the essential medium for food production, and is also needed for direct consumption; while it must be free of harmful substances, it also must have a composition that is beneficial to health. The aim of this study was to evaluate the influence of water and wastewater treatment on reducing the concentrations of zinc (Zn), nickel (Ni), iron (Fe), manganese (Mn), copper (Cu), lead (Pb), and arsenic (As) in the Western Pomerania Voivodeship in Poland. The research was carried out in 2017–2019. The analysis was performed with inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES). The concentrations of trace elements in drinking water were below maximum acceptable concentrations (MACs). Reductions in the most dangerous elements during water treatment fluctuated from 48.5% (As) to 97% (Pb). Wastewater treatment reduced the concentrations of analyzed elements by a range of 28.6 to 60.8%, and the most toxic elements (Pb and As) by over 50%. Trace element concentrations in treated wastewater were below MAC values, and ranged from 1.15% (Pb) to 6.23% (As) of MACs for toxic elements. The concentrations of both essential elements (Zn, Ni, Fe, Mn, Cu) and toxic elements (Pb, As) in drinking water were below the MACs. Water treatment had a significant ($p < 0.05$) effect on decreasing trace element concentrations.

Keywords: drinking water; toxic elements; trace elements; treatment of water and wastewater



Citation: Cybulski, J.; Witczak, A.; Pokorska-Niewiada, K. Influence of Water Treatment and Wastewater Treatment on the Changes in Residues of Important Elements in Drinking Water. *Molecules* **2022**, *27*, 972. <https://doi.org/10.3390/molecules27030972>

Academic Editors: Ewa Szpyrka and Magdalena Słowik-Borowiec

Received: 21 December 2021

Accepted: 30 January 2022

Published: 1 February 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Water distributed to households and food industry plants through water supply networks must meet the highest quality standards, which is why it is subjected to water treatment. The effectiveness of treatment affects the lives of consumers, which is why as technology develops at water treatment and wastewater treatment facilities, various techniques are combined with the aim of increasing treatment efficiency [1]. Drinking water can be a valuable source of many essential elements for humans, such as zinc, iron, manganese, and copper.

Trace elements are components of the Earth's crust, released into the waters naturally, but the cause of observed exceedance values is mainly the result of anthropogenic activity [2].

Drinking water, in the context of the human body's high demand for its consumption, can be an important source of harmful elements to organisms [3]. For example, arsenic causes various forms of cancer, and its accumulation in the thyroid gland causes endemic goiter. Another extremely dangerous element is lead, which damages the central and peripheral nervous systems, intestines, and kidneys; it also blocks the action of many enzymes, and prevents the formation of vitamins [4].

The increasing use of trace elements in industry can also lead to increased concentrations of them in wastewater treatment plants [1]. Unfortunately, thus far, little research has focused on trace element concentrations in wastewater and their behavior in wastewater treatment, although they may have potential value if recovered from wastewater treatment

plant sludge [2]. Therefore, it is extremely important to have quantitative information on the concentrations of trace elements in wastewater that returns to surface water after treatment and, potentially, to drinking water. In the European Union (EU) countries, the quality of water intended for human consumption is regulated by Directive 2020/2184 of 16 December 2020, and in Poland, additionally, by the Regulation of the Minister of Health of 2017 [5,6]. This directive includes, inter alia, information on the permissible content of selected elements, such as copper (2 mg L^{-1}), nickel ($20 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), iron ($200 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), manganese ($50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), lead ($5 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$), and arsenic ($10 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$).

The impulse to assess the impact of water and wastewater treatment processes on the reduction in zinc, nickel, iron, manganese, copper, lead, and arsenic concentrations was prompted by the high ability of the human body to bioaccumulate these trace elements, including potentially toxic ones. The second reason was the recommended consumption of drinking water of at least 2.0–2.5 L per day [7].

The article is part of a project that analyzes the impact of water treatment and wastewater treatment on the quality of drinking water in terms of many parameters, including the reduction in the concentrations of organic compounds, such as organochlorine pesticides [8], and inorganic compounds, including trace elements. The study was carried out in the Voivodeship of Western Pomerania in Poland. The authors draw attention to the often overlooked aspects of water and wastewater treatment efficiency in different seasons of the year. It is extremely important to fit the water and wastewater treatment accordingly to the season of the year, as different biochemical processes occur in the waters at different times of the year, and this can affect the efficiency of treatment.

2. Results

2.1. Analyzed Elements in Drinking Water and Wastewater

Table 1 presents the mean contents of the elements analyzed in raw and treated drinking water and in raw and treated wastewater.

The contents of zinc in raw and treated water fluctuated within a range of 0.008–0.069 mg L^{-1} (detected in 100% of samples) and $< \text{LOD}$ –0.021 mg L^{-1} (in 98% of samples), respectively. In raw and treated wastewater, the Zn content determined was 0.088–0.336 mg L^{-1} (100% of samples) and 0.035–0.192 mg L^{-1} (100% of samples), respectively (Table 1). The analysis of the dependence between the water parameters and the zinc quantities determined did not indicate significant correlations in drinking water, but in raw drinking water in summer and autumn was positively correlated with ammonium ion content ($r = 0.836$, $r = 0.576$, respectively) (Table 2). In autumn, a positive correlation with chemical oxygen demand (COD) ($r = 0.576$) was also observed. In wastewater, however, a significant correlation was only confirmed in treated wastewater. Therefore, in spring, positive dependencies of zinc were confirmed with biochemical oxygen demand (BOD_5) ($r = 0.720$) and negative ones with nitrogen ($r = -0.738$), in summer with COD ($r = 0.918$), and in autumn with COD ($r = -0.738$) and phosphorus content ($r = -0.721$). When comparing the zinc concentrations in different seasons of the year (Table 2), it was noted that in drinking water significant differences ($p < 0.05$) occurred between the water abstracted in summer and winter; a similar dependency was noted in raw wastewater.

Table 1. Summary statistics of trace element concentrations (mg L^{-1}).

Trace Elements		Raw Drinking Water n = 288	Drinking Water n = 288	Raw Wastewater n = 288	Treated Wastewater n = 288
Zn	$\bar{x} \pm \text{SD}$	0.026 ± 0.014	0.007 ± 0.004	0.218 ± 0.096	0.080 ± 0.030
	Me	0.023	0.008	0.207	0.074
	(x_{\min} – x_{\max})	(0.008–0.069)	(< LOD–0.021)	(0.088–0.536)	(0.035–0.192)
	> LOD%	100%	98%	100%	100%

Table 1. Cont.

Trace Elements		Raw Drinking Water n = 288	Drinking Water n = 288	Raw Wastewater n = 288	Treated Wastewater n = 288
Ni	$\bar{x} \pm SD$	0.002 ± 0.001	0.001 ± 0.001	0.026 ± 0.012	0.016 ± 0.006
	Me	0.002	0.0004	0.023	0.015
	($x_{min}-x_{max}$)	(< LOD–0.004)	(< LOD–0.003)	(0.010–0.068)	(0.006–0.041)
	> LOD%	98%	52%	100%	100%
Fe	$\bar{x} \pm SD$	0.021 ± 0.012	0.005 ± 0.003	0.585 ± 0.480	0.131 ± 0.077
	Me	0.019	0.004	0.344	0.116
	($x_{min}-x_{max}$)	(0.002–0.068)	(0.001–0.010)	(0.058–1.863)	(0.028–0.377)
	> LOD%	100%	100%	100%	100%
Mn	$\bar{x} \pm SD$	0.008 ± 0.004	0.003 ± 0.002	0.057 ± 0.022	0.035 ± 0.033
	Me	0.007	0.003	0.053	0.029
	($x_{min}-x_{max}$)	(0.003–0.020)	(< LOD–0.007)	(0.021–0.135)	(0.012–0.240)
	> LOD%	100%	91%	100%	100%
Cu	$\bar{x} \pm SD$	0.004 ± 0.002	0.001 ± 0.001	0.042 ± 0.023	0.014 ± 0.007
	Me	0.004	0.001	0.039	0.011
	($x_{min}-x_{max}$)	(< LOD–0.008)	(< LOD–0.005)	(0.011–0.090)	(0.008–0.040)
	> LOD%	98%	69%	100%	100%
Pb	$\bar{x} \pm SD$	0.003 ± 0.001	0.0001 ± 0.0003	0.016 ± 0.013	0.006 ± 0.001
	Me	0.003	0	0.01	0.006
	($x_{min}-x_{max}$)	(0.0005–0.006)	(< LOD–0.001)	(< LOD–0.056)	(0.003–0.011)
	> LOD%	100%	8%	98%	100%
As	$\bar{x} \pm SD$	0.002 ± 0.001	0.001 ± 0.0005	0.014 ± 0.004	0.006 ± 0.004
	Me	0.002	0.001	0.014	0.005
	($x_{min}-x_{max}$)	(0.0001–0.004)	(< LOD–0.002)	(0.007–0.022)	(0.003–0.018)
	> LOD%	100%	77%	100%	100%

Notes: all summary statistics expressed as mg L⁻¹. Presented for each trace element are the mean $\bar{x} \pm$ standard deviation (SD), median (Me), range ($x_{min}-x_{max}$ in brackets), and detection frequency (> LOD%).

Table 2. Correlations between the composition of the water tested and selected element contents ($p < 0.05$).

Parameter	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	As	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	As
	Spring							Summer						
Drinking Water														
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	-0.377	0.165	0.100	0.087	0.381	n.d.	-0.193	0.000	-0.210	-0.110	-0.078	-0.187	0.194	0.272
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0.242	-0.246	-0.135	0.121	-0.371	n.d.	0.137	0.360	0.126	-0.284	-0.329	0.169	-0.316	0.093
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	-0.377	0.165	0.100	0.087	0.381	n.d.	-0.193	0.089	-0.037	-0.331	-0.425	-0.307	0.226	0.425
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	0.119	-0.015	0.130	0.235	-0.210	n.d.	0.136	0.294	-0.401	0.179	0.057	0.323	-0.387	0.189
ClO ₂ (mg L ⁻¹)	-0.382	0.156	0.082	0.098	0.374	n.d.	-0.191	0.072	0.108	0.749	0.542	0.180	-0.158	-0.083
Raw Drinking Water														
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	-0.436	-0.134	-0.129	0.377	-0.833	-0.418	-0.375	0.836	0.254	0.029	-0.465	0.193	-0.630	-0.307
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0.029	0.488	0.485	-0.319	0.533	0.666	0.739	-0.734	-0.274	-0.622	-0.252	-0.186	0.452	0.308
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	-0.162	-0.558	-0.459	0.300	-0.531	-0.781	-0.640	0.854	0.223	-0.063	-0.489	0.088	-0.634	-0.057
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	-0.394	-0.252	-0.286	0.407	-0.401	-0.622	-0.498	0.056	0.084	0.547	0.528	0.040	-0.279	-0.578
Treated Wastewater														
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	0.073	-0.476	-0.086	-0.012	-0.378	0.283	0.363	0.918	-0.452	-0.392	0.168	-0.427	-0.208	-0.507
BOD ₅ (mg L ⁻¹)	0.720	0.261	-0.155	0.059	0.291	-0.237	-0.033	0.510	0.011	0.331	0.541	-0.309	-0.292	-0.528
P _i total (mg L ⁻¹)	-0.046	0.492	0.081	0.014	0.394	-0.296	-0.368	0.463	-0.241	-0.109	-0.101	-0.237	-0.199	-0.547
N _i total (mg L ⁻¹)	-0.738	-0.417	0.138	-0.066	-0.419	0.334	0.143	0.133	-0.078	0.120	-0.155	-0.081	-0.186	-0.425
Raw Wastewater														
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	-0.363	-0.027	-0.192	0.072	-0.435	-0.236	-0.139	0.113	-0.080	-0.385	-0.452	-0.001	0.173	-0.406
BOD ₅ (mg L ⁻¹)	-0.319	-0.300	0.015	0.239	-0.246	-0.244	-0.070	0.050	0.068	-0.310	-0.392	0.016	0.254	-0.302
P _i total (mg L ⁻¹)	-0.331	0.174	-0.307	-0.060	-0.494	-0.188	-0.165	-0.009	0.077	-0.661	-0.650	-0.249	0.304	-0.240
N _i total (mg L ⁻¹)	-0.178	0.440	-0.395	-0.252	-0.436	-0.054	-0.155	-0.100	0.239	-0.670	-0.637	-0.313	0.394	-0.078

Table 2. Cont.

Parameter	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	As	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	As
	Spring							Summer						
	Autumn							Winter						
	Drinking Water													
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	-0.108	-0.015	-0.546	0.073	0.714	-0.213	-0.158	-0.544	0.158	-0.211	0.234	0.076	-0.135	0.058
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	-0.161	0.238	-0.528	0.197	0.611	-0.254	-0.332	-0.494	0.060	0.012	0.017	0.033	-0.484	-0.245
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.038	0.125	0.593	0.626	-0.070	-0.426	-0.368
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	-0.096	-0.457	-0.069	-0.274	-0.127	-0.161	-0.030	-0.089	-0.263	0.005	0.024	-0.195	0.056	-0.024
ClO ₂ (mg L ⁻¹)	0.352	0.157	0.328	0.205	0.115	0.302	0.310	-0.038	-0.125	-0.593	-0.626	0.070	0.426	0.368
	Raw Drinking Water													
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0.576	-0.234	0.109	-0.686	0.000	0.117	0.405	0.008	0.064	0.143	-0.057	0.599	-0.176	0.000
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	-0.375	0.189	-0.375	-0.095	-0.110	-0.226	0.015	0.103	0.454	0.218	-0.609	-0.419	-0.287	-0.346
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0.314	0.097	0.234	-0.025	0.366	0.500	0.108	0.393	0.483	0.190	0.820	-0.068	0.325	0.170
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	0.576	-0.234	0.109	-0.686	0.000	0.117	0.405	0.075	-0.403	0.145	-0.067	0.387	0.300	0.204
	Treated Wastewater													
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	-0.738	0.639	-0.515	-0.226	0.067	0.345	0.288	-0.241	0.756	0.610	0.025	-0.486	0.566	0.445
BOD ₅ (mg L ⁻¹)	0.047	-0.245	0.107	-0.621	0.293	0.290	0.053	0.072	-0.401	-0.706	0.463	-0.055	-0.686	-0.147
P _{total} (mg L ⁻¹)	-0.721	0.278	-0.485	-0.675	0.131	0.301	0.137	0.504	0.068	0.538	-0.103	0.547	0.118	0.110
N _{total} (mg L ⁻¹)	-0.046	0.744	0.080	0.078	0.469	0.708	0.479	-0.149	-0.693	-0.409	-0.421	0.277	-0.119	-0.603
	Raw Wastewater													
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	-0.328	-0.316	0.063	0.398	0.303	0.131	-0.348	0.272	-0.406	-0.056	-0.163	0.378	0.088	-0.637
BOD ₅ (mg L ⁻¹)	-0.367	-0.136	-0.094	0.417	0.203	-0.043	-0.197	0.006	-0.405	-0.579	-0.579	0.363	-0.421	-0.766
P _{total} (mg L ⁻¹)	0.084	-0.201	0.367	0.508	0.359	0.349	-0.183	0.355	-0.159	-0.027	-0.057	0.276	0.010	-0.182
N _{total} (mg L ⁻¹)	-0.103	-0.452	0.344	0.380	0.469	0.380	-0.449	0.265	0.031	-0.035	-0.004	0.165	-0.102	0.140

Notes: COD— chemical oxygen demand; BOD₅— Biochemical oxygen demand; N—total nitrogen; P—total phosphorus; NO₃⁻ nitrates (V); NO₂⁻ nitrites (III); **Bold**—statistically significant ($p < 0.05$) correlation.

The nickel content in raw and treated water fluctuated within the ranges of $< \text{LOD}$ – 0.004 mg L^{-1} (detected in 98% of the samples) and $< \text{LOD}$ – 0.003 mg L^{-1} (in 52% of the samples), respectively. The Ni contents confirmed in raw and treated wastewater were 0.010 – 0.068 mg L^{-1} (100% of samples) and 0.006 – 0.041 mg L^{-1} (100% of samples), respectively (Table 1). Throughout the two-year study period, no significant dependencies between the biochemical parameters of drinking water and raw drinking water and the quantities of nickel determined were confirmed. Only in treated wastewater in autumn and winter was the quantity of COD positively correlated with nickel content ($r = 0.639$ and $r = 0.756$, respectively). The content of total nitrogen in autumn, however, was positively correlated with nickel ($r = 0.744$), while in winter it was negatively correlated ($r = -0.693$) (Table 2). The quantity of nickel in the samples tested differed significantly ($p < 0.05$) between the seasons of the year—in drinking water, between spring and autumn; in raw drinking water, between summer and winter; and in raw wastewater, between summer and autumn (Table 3). Positive dependencies were noted in comparisons between nickel and other elements in raw drinking water between the seasons of the year—in spring with the level of arsenic ($r = 0.695$), in summer with the level of copper ($r = 0.633$), and in autumn with the level of lead ($r = 0.641$). In raw wastewater, in autumn, a negative correlation was observed between nickel and the content of copper ($r = -0.666$), while a positive correlation was noted with the content of arsenic ($r = 0.815$) (Table 4). The content of iron in raw and treated water fluctuated within ranges of 0.002 – 0.068 mg L^{-1} (detected in 100% of samples) and 0.001 – 0.010 mg L^{-1} (in 100% of the samples), respectively. In raw and treated wastewater, the contents of Fe confirmed were 0.058 – 1.863 mg L^{-1} (100% of the samples) and 0.028 – 0.377 mg L^{-1} (100% of the samples), respectively (Table 1). In spring and autumn, biochemical parameters of water and wastewater—such as COD, BOD₅, total phosphorus, and total nitrogen—did not affect iron levels (Table 2). In summer the quantity of chlorine dioxide affected ($r = 0.749$) the level of iron in drinking water. A negative correlation of iron with the content of nitrates (V) ($r = -0.622$) was observed in the raw drinking water

sampled in summer. In winter, a negative correlation was noted between BOD₅ content and iron in both treated and raw wastewater; furthermore, a positive correlation with COD was confirmed in treated wastewater in winter (Table 2). In summer, negative dependencies were observed between the contents of Fe and phosphorus and the content of total nitrogen in raw wastewater. Significant differences ($p < 0.05$) were noted in the iron content of treated wastewater between spring and autumn. In the other seasons, no changes were observed (Table 3). In raw drinking water and treated wastewater collected in spring, a significant ($p < 0.05$) positive correlation was noted between iron and arsenic, while when collected in autumn a positive correlation was observed for zinc (Table 4). Furthermore, the analysis of the wastewater samples collected in winter indicated a positive correlation with lead.

The content of manganese in the water analyzed did not exceed 0.02 mg L^{-1} , and in wastewater it did not exceed 0.240 mg L^{-1} (Table 1). In spring, the biochemical parameters of the water and wastewater did not affect the levels of this element, while in summer, only in raw wastewater was a negative correlation observed in the contents of total phosphorus ($r = -0.650$) and nitrogen ($r = -0.637$) (Table 2). In autumn, significant differences were noted depending on the biochemical parameters of the raw drinking water and treated wastewater, while in winter positive correlations were noted between Mn and the contents of nitrates (V) ($r = -0.609$) and nitrates (III) ($r = 0.820$). Furthermore, in drinking water, a negative dependency was observed with the content of chlorine dioxide ($r = -0.626$) (Table 2). When considering the dependencies between elements, only one positive correlation was noted, with the content of copper in treated wastewater collected in spring (Table 4).

The copper content in raw and treated water fluctuated within the ranges of $< \text{LOD}$ – 0.008 mg L^{-1} (detected in 98% of the samples) and $< \text{LOD}$ – 0.005 mg L^{-1} (in 69% of the samples), respectively. The content of Cu noted in raw and treated wastewater was 0.011 – 0.090 mg L^{-1} (100% of samples) and 0.008 – 0.040 mg L^{-1} (100% of samples), respectively (Table 1). Biochemical parameters slightly affected the quantity of copper in the samples analyzed. The only changes were noted in drinking water and raw drinking water (Table 2). Conversely, significantly ($p < 0.05$) higher copper content was noted in treated wastewater in autumn than in the other seasons of the year. Raw wastewater was characterized by the lowest level of this element in winter, and these differences were largely statistically significant (Table 3). Correlations between Cu and As content were noted of raw wastewater in spring and autumn—in spring it was a positive correlation ($r = 0.781$), while in autumn it was negative ($r = -0.606$) (Table 4).

The content of lead in raw and treated water fluctuated within ranges of 0.0005 – 0.006 mg L^{-1} (detected in 100% of samples) and $< \text{LOD}$ – 0.001 mg L^{-1} (in 8% of samples), respectively. The contents in raw and treated wastewater were $< \text{LOD}$ – 0.056 mg L^{-1} (98% of the samples) and 0.003 – 0.011 mg L^{-1} (100% of the samples), respectively (Table 1).

The content of arsenic in raw and treated water fluctuated within ranges of 0.0001 – 0.004 mg L^{-1} (detected in 100% of samples) and $< \text{LOD}$ – 0.002 mg L^{-1} (in 77% of samples), respectively. The As content in raw and treated wastewater was 0.007 – 0.022 mg L^{-1} (100% of the samples) and 0.003 – 0.018 mg L^{-1} (100% of the samples), respectively (Table 1). Changes in the biochemical parameters had a limited effect on lead and arsenic contents, except in raw drinking water in spring and summer and in wastewater in winter (Table 2). The content of lead in raw drinking water differed significantly between summer and autumn. A significant difference in lead concentration was also observed in raw wastewater between spring and autumn (Table 3). The lowest arsenic content was noted in raw wastewater in spring, which was statistically significant in comparison to that in summer and winter. In turn, the highest content of this element was observed in treated wastewater in summer in comparison to the other seasons of the year.

Table 3. Significant differences ($p < 0.05$) in the contents of elements in the water tested in different seasons of the year.

Trace Element	<i>p</i> -Value						Trace Element	<i>p</i> -Value					
	Spring vs. Summer	Spring vs. Autumn	Spring vs. Winter	Summer vs. Autumn	Summer vs. Winter	Autumn vs. Winter		Spring vs. Summer	Spring vs. Autumn	Spring vs. Winter	Summer vs. Autumn	Summer vs. Winter	Autumn vs. Winter
Drinking Water							Treated Wastewater						
Zn	0.236	0.87	0.833	0.659	0.040	0.384	Zn	0.998	0.413	0.397	0.52	0.503	1
Ni	0.357	0.024	0.085	0.56	0.865	0.95	Ni	0.719	0.828	0.687	0.239	1	0.218
Fe	0.779	0.915	0.948	0.921	0.935	0.927	Fe	0.658	0.223	0.972	0.017	0.888	0.096
Mn	1	0.969	0.918	0.978	0.935	0.998	Mn	0.995	0.985	0.695	0.937	0.549	0.878
Cu	0.736	0.371	0.109	0.929	0.571	0.902	Cu	0.832	0	0.902	0.001	0.999	0.001
Pb	0.477	0.887	0.887	0.887	0.887	0.854	Pb	0.76	0.928	0.577	0.982	0.99	0.906
As	1	1	0.676	1	0.744	0.725	As	0	0.837	0.898	0.001	0.001	0.999
Raw Drinking Water							Raw Wastewater						
Zn	0.871	0.851	0.972	0.407	0.632	0.982	Zn	0.021	0.857	0.207	0.002	0	0.631
Ni	0.05	0.353	0.944	0.75	0.012	0.133	Ni	0.93	0.153	0.884	0.041	0.546	0.493
Fe	0.775	0.812	0.988	1	0.922	0.943	Fe	1	0.666	0.927	0.711	0.949	0.952
Mn	0.027	0.895	0.078	0.133	0.968	0.301	Mn	0.959	0.276	0.534	0.553	0.828	0.965
Cu	0.854	1	0.969	0.887	0.598	0.952	Cu	0.078	0.288	0.726	0.905	0.006	0.033
Pb	0.938	0.131	1	0.036	0.942	0.127	Pb	0.848	0.034	0.545	0.194	0.953	0.446
As	0.867	1	0.807	0.885	0.352	0.784	As	0.032	0.225	0.002	0.797	0.733	0.225

Notes: **Bold**—significant differences ($p < 0.05$).

Table 4. Correlations among different elements in different seasons of the year.

	Spring						Summer						Autumn						Winter										
	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Ni	Fe	Mn	Cu	Pb					
Raw Wastewater																													
Ni	−0.248						−0.104						0.132												−0.111				
Fe	−0.147	−0.471					0.004	−0.028					0.571	−0.363											0.111	0.157			
Mn	0.163	−0.567	0.484				0.156	0.157	0.811				0.093	0.218	0.510										0.456	0.528	0.769		
Cu	0.072	−0.409	0.328	0.265			0.555	0.045	0.485	0.438			0.050	− 0.666	0.390	0.064								0.340	−0.406	0.231	0.050		
Pb	−0.435	0.313	0.355	0.252	0.116		−0.229	0.017	−0.307	−0.256	0.007		0.535	−0.399	0.568	−0.045	0.054							−0.196	0.047	0.666	0.389	−0.031	
As	0.056	−0.315	0.048	0.197	0.781	−0.113	−0.526	0.292	0.036	0.145	−0.186	0.487	0.385	0.815	−0.199	0.258	− 0.606	−0.106	0.043	0.330	0.494	0.489	0.083	0.414					
Treated Wastewater																													
Ni	0.343						− 0.647						−0.284												−0.064				
Fe	−0.449	0.183					−0.512	0.453					0.566	−0.032											0.003	0.347			
Mn	−0.118	−0.324	−0.283				0.156	0.263	0.449				0.264	0.108	0.509										−0.279	0.227	−0.233		
Cu	0.218	0.034	−0.424	0.645			−0.335	0.205	0.116	−0.051			0.132	0.411	0.744	0.231								0.316	−0.521	0.228	−0.332		
Pb	−0.254	−0.034	−0.094	0.311	−0.210		−0.246	0.521	−0.278	−0.305	0.383		−0.048	0.464	0.031	−0.370	0.258							0.018	0.344	0.665	−0.154	−0.130	
As	−0.156	−0.108	0.598	−0.211	−0.387	0.243	−0.292	−0.421	0.169	−0.162	0.049	−0.415	−0.170	0.073	−0.209	0.004	−0.114	0.558						−0.104	0.400	0.385	0.545	−0.184	0.404
Raw Water																													
Ni	−0.052						0.160						−0.137												0.305				
Fe	−0.167	0.648					0.315	0.101					0.274	0.032											0.593	0.112			
Mn	− 0.782	−0.121	0.248				−0.206	−0.016	0.508				−0.097	−0.069	0.374										0.313	0.210	0.070		
Cu	0.331	0.382	0.203	−0.256			0.247	0.633	0.343	0.184			0.111	−0.192	0.581	0.273									0.063	0.131	−0.004	0.231	
Pb	0.005	0.533	0.336	−0.111			−0.562	0.205	−0.169	0.124	0.141		−0.094	0.641	0.093	−0.349	−0.064							−0.025	−0.310	−0.192	0.230	−0.313	
As	−0.145	0.695	0.673	−0.002	0.566	0.774	0.015	−0.244	−0.162	0.002	−0.177	0.088	0.356	0.244	−0.154	−0.268	−0.301	0.070						0.042	−0.263	0.091	0.207	0.490	0.143
Drinking Water																													
Ni	−0.018						−0.458						0.067													−0.106			
Fe	−0.117	0.433					0.159	0.124					−0.016	0.377											0.424	−0.097			
Mn	−0.492	0.060	0.207				−0.095	0.074	0.160				0.064	0.022	−0.418										−0.198	0.371	0.458		
Cu	−0.106	0.235	0.437	0.467			0.208	0.034	0.086	0.246			−0.148	0.025	−0.278	0.175									0.234	−0.191	0.013	−0.453	
Pb	0.016	0.141	0.288	0.241	0.153		− 0.866	0.548	−0.301	0.090	−0.033		0.036	0.516	0.272	0.031	0.170							0.090	−0.213	−0.386	−0.326	0.465	
As	0.125	0.038	0.015	0.185	0.213	0.108	0.554	−0.561	0.066	−0.266	−0.457	−0.550	0.111	−0.091	0.387	−0.259	−0.331	0.214						0.145	−0.460	−0.256	−0.307	0.221	0.039

Notes: **Bold**— the strong correlations ($p < 0.05$).

2.2. Analyzed Elements in Drinking Water and Wastewater

The analysis of the effects of water treatment on changes in the content of selected elements (Figure 1) confirmed a significant ($p < 0.05$) decrease in trace elements (in a range of 48.5 to 97%) (Figures 2 and 3, Table 1). This is evidence of the high efficiency of the water treatment methods applied. The lowest treatment efficiency was noted with regard to As and Mn, the contents of which decreased after treatment by 48.5 and 57%, respectively. The highest treatment efficiency was confirmed for Pb (97%) (Figures 2 and 3).

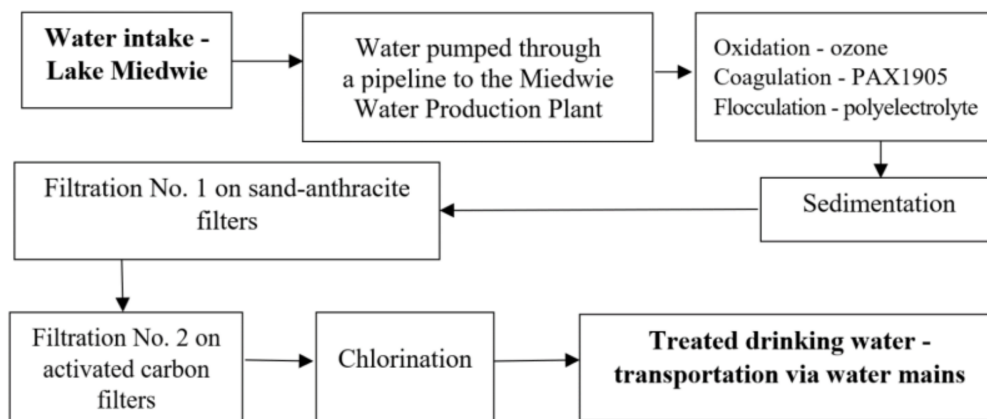


Figure 1. Diagram of the water treatment process at the Żelewo water production plant.

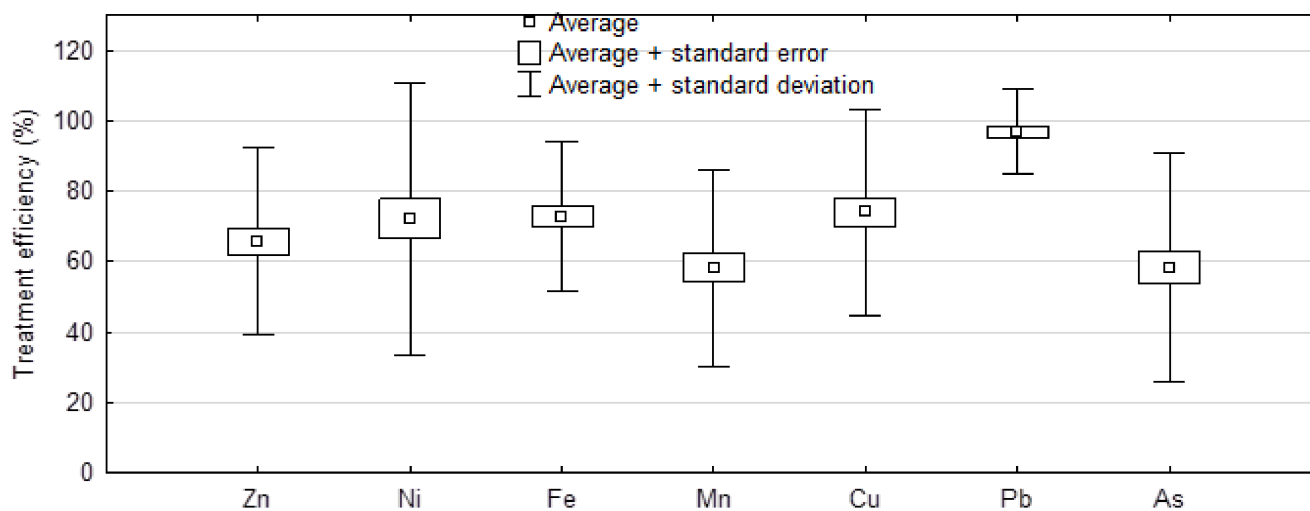


Figure 2. Mean treatment efficiency (%) of water.

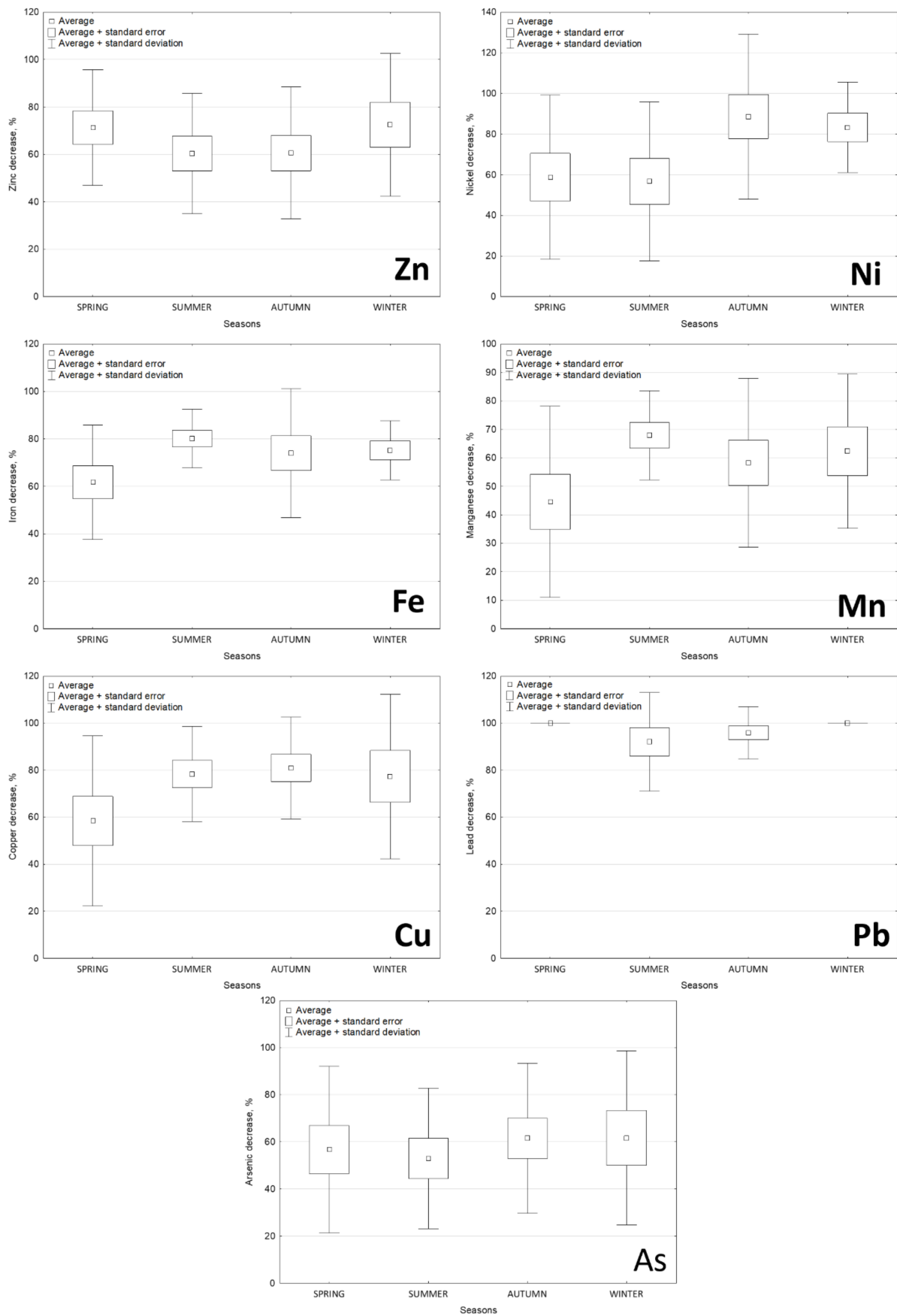


Figure 3. Treatment efficiency (%) of water in different seasons.

2.3. Estimating Health Risks Associated with Drinking Water Consumption

Estimations of the health risks associated with drinking water consumption were based on comparing ingested amounts with the provisional tolerable weekly intake (PTWI) for each of the trace elements. PTWI values for each of the elements are presented in Table 5. At a presumed mean daily water consumption of 2 L [7] and an adult body weight of 70 kg, none of the mean weekly intakes of the selected elements was exceeded. The minimum and maximum the minimum and maximum ranges of PTWI values for the elements was from 0.003% for iron to 2.66% for arsenic (Table 5).

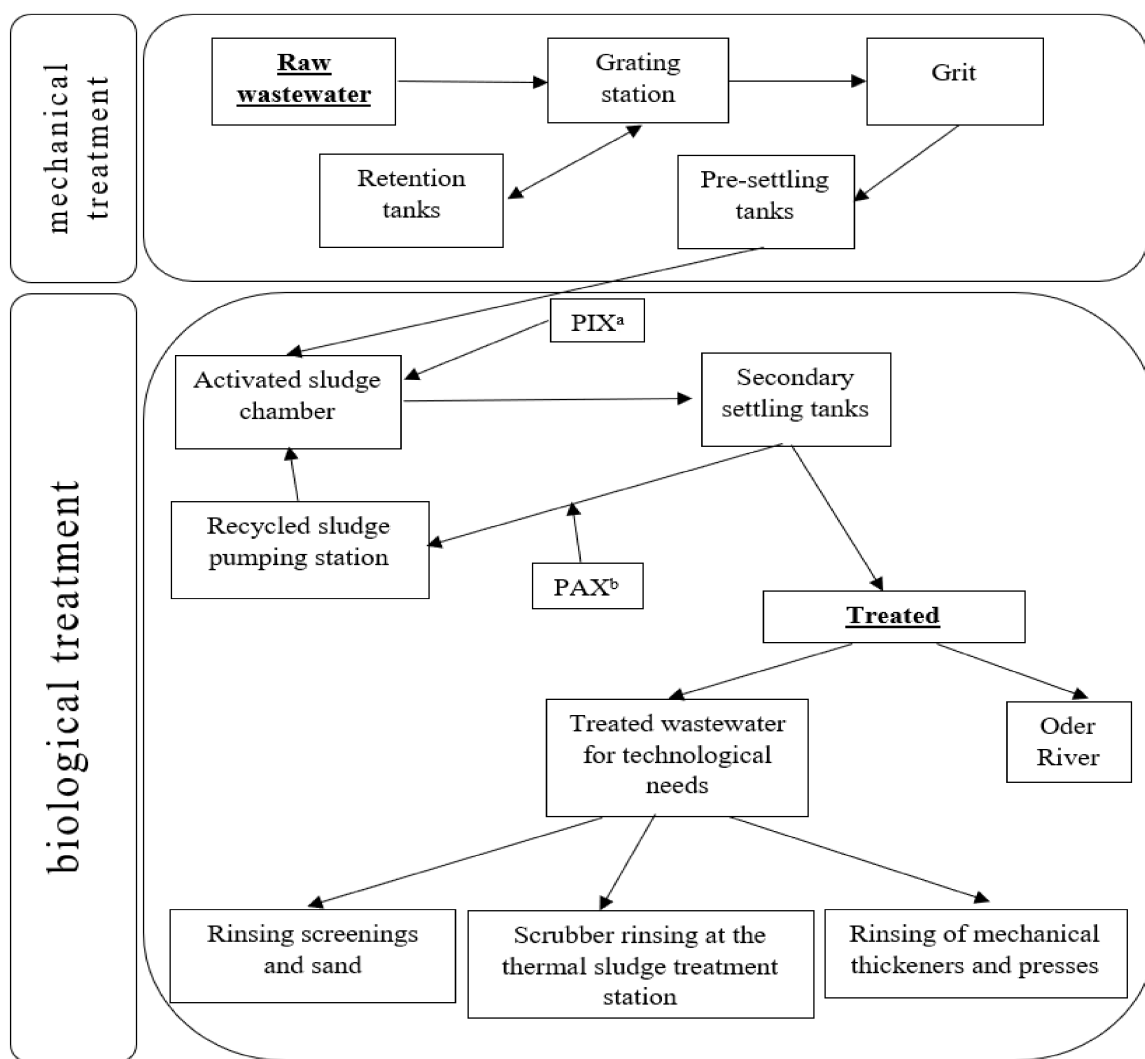
Table 5. Estimated health risks associated with drinking water consumption.

Trace Element	ADI (mg kg ⁻¹)	PTWI (µg per kg per Week)	PTWI ₁	PTWI ₂	PTWI ₃	PTWI ₄	Mean Concentration (µg L ⁻¹ of Drinking Water)	PTWI ₁ (%)	PTWI ₂ (%)	PTWI ₃ (%)	PTWI ₄ (%)
As	0.0021	15	900	1050	180	570	1	1.56	1.67	5.06	2.46
Pb	0.0036	25	1500	1750	300	950	0.1	0.09	0.10	0.30	0.15
Ni	0.005	35	2100	2450	420	1330	1	0.67	0.71	2.17	1.05
Zn	0.1	700	42,000	49,000	8400	26,600	7	0.23	0.25	0.76	0.37
Mn	0.14	980	58,800	68,600	11,760	37,240	3	0.07	0.08	0.23	0.11
Cu	0.5	3500	210,000	245,000	42,000	133,000	1	0.01	0.01	0.02	0.01
Fe	0.8	5600	336,000	392,000	67,200	212,800	5	0.02	0.02	0.07	0.03

Notes: ADI—adequate daily intake [9]; PTWI—provisional tolerable weekly intake; PTWI₁—women of 60 kg average body weight and 2 L of water consumption; PTWI₂—men of 70 kg average body weight and 2.5 L of water consumption; PTWI₃—children aged 3 years of 12 kg average body weight and 1.3 L of water consumption; PTWI₄—children aged 12 years of 38 kg average body weight and 2 L water consumption.

2.4. Effectiveness of Treating Wastewaters in Different Seasons of the Year

The quality of drinking water in urban agglomerations is affected significantly by how municipal wastewaters are drained and treated since, after treatment, they are discharged directly into surface water bodies (treated wastewater from the Szczecin agglomeration is discharged into the Oder River). The analysis of the effects of wastewater treatment (Figure 4) confirmed significant ($p < 0.05$) decreases in trace element residues (in a range of 28.6–60.8%) (Figures 4 and 5, Table 1); this is evidence that the methods applied to treat wastewater are adequately effective. Treatment was least effective for Ni and Mn, the decreases in which after treatment were 28.6 and 34.8%, respectively (Figure 6). The highest treatment effectiveness was noted for Fe (60.8%). Considering that treated waters are discharged into water bodies, they could be an additional source of trace elements for aquatic organisms and their consumers, which indirectly include consumers of drinking water. The concentrations of trace elements in all of the treated wastewater samples from the Pomorzany plant were below the maximum acceptable concentration (MAC) values, and the ranges were from 1.15% (Pb) to 6.23% (As) of the MAC values [10].



^aPIX- iron coagulant ^bPAX- aluminum coagulant

Figure 4. Diagram of mechanical and biological treatment at the Pomorzany wastewater treatment plant.

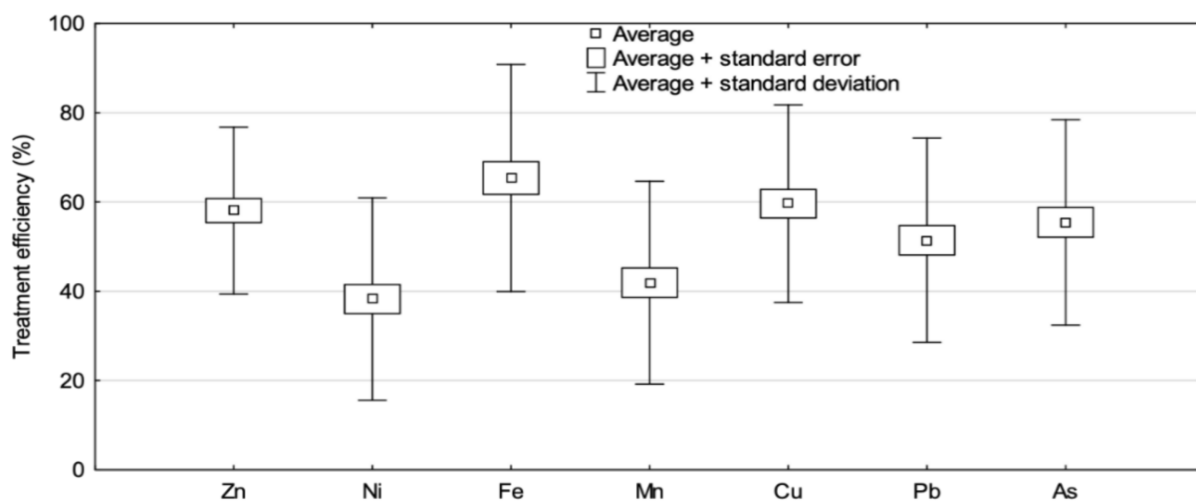


Figure 5. Mean treatment efficiency (%) of wastewater.

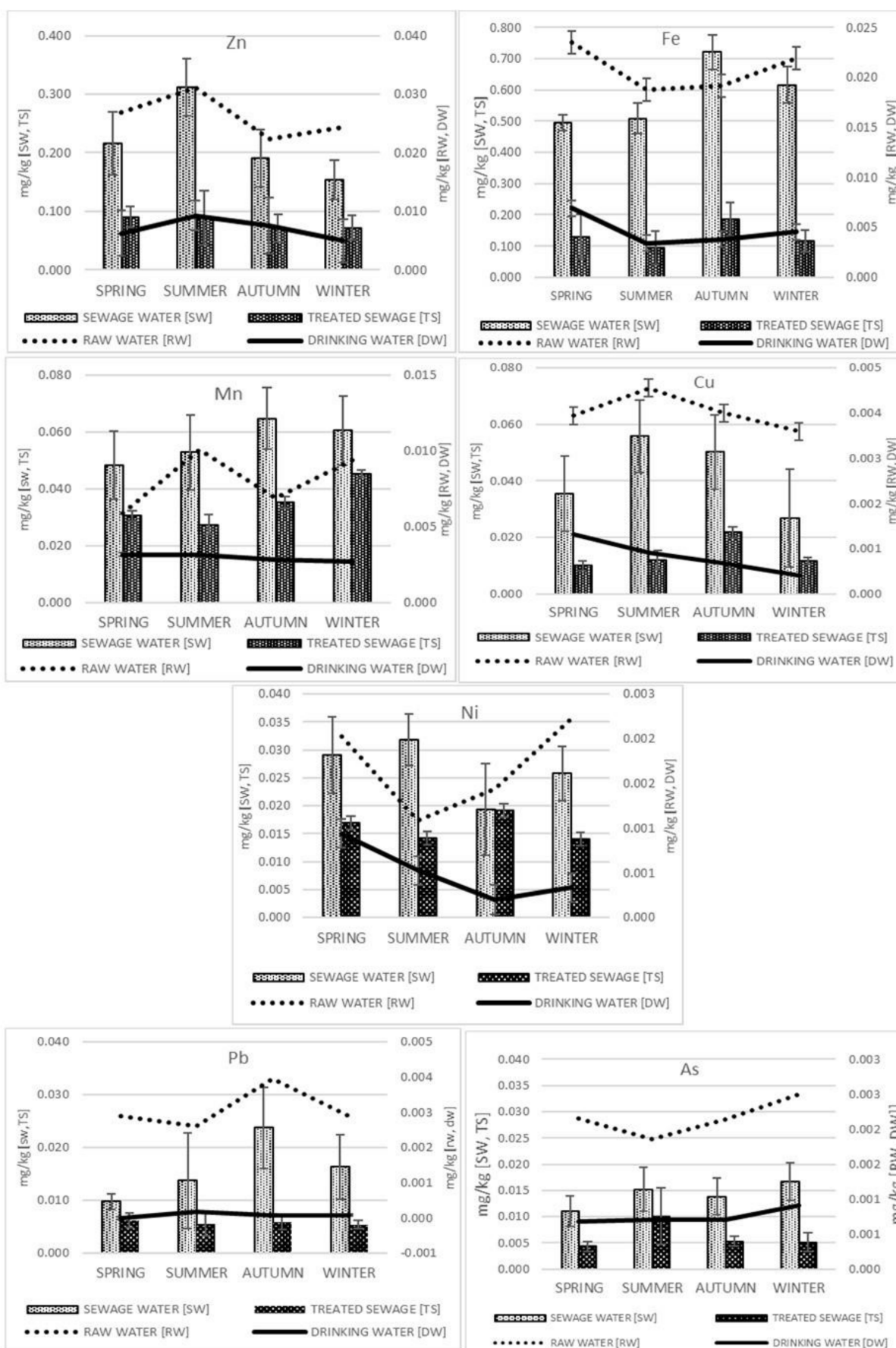


Figure 6. Treatment efficiency (%) of wastewater in different seasons.

3. Discussion

Concentrations of trace elements in water result from both natural and anthropogenic conditions. Natural conditions include physicochemical properties such as water solubility, pH, redox potential, and the capability of forming soluble complexes [11]. Anthropogenic conditions include advances in civilization and industrial development, inter alia, in the mining and tanning industries, metallurgy, the fertilizer industry, pesticide production, ore refineries, and the pulp and paper industry, all of which, by producing wastewater rich in trace elements, significantly contribute to the accumulation of these compounds in aquatic environments, and they are often difficult to remove with routine treatment methods [12]. Some trace elements are essential microelements for the human body, such as copper, manganese, iron, and zinc [13]. The nutrient reference values (NRVs) for these elements indicate the quantities in which they should be found in the diet via foods and fluids consumed (Table 6). A substantial group, however, comprises toxic elements that have the tendency to bioaccumulate [14]. Organizations such as the WHO, the United States Environmental Protection Agency (US EPA), and the EU all strive to effectively reduce the emission of trace elements into the environment by formulating strict regulations on the quality of wastewater discharged by industry. Unfortunately, values differ between the organizations, rendering it difficult to effectively mitigate the devastation of the natural environment. For example, the WHO set the maximum permissible concentrations of Cu and Pb in mining and galvanizing wastewaters at 2.0 and 0.01 mg L⁻¹, respectively [14], while the US EPA levels are 1.3 and 0.015 mg L⁻¹, respectively [15].

Table 6. Effects of water treatment on the quantities of elements ingested in reference to nutrient reference values (NRVs).

Trace Element	\bar{x} RW (mg)	\bar{x} DW (mg)	NRV DW (mg)	NRV RW (%)	NRV DW (%)	Difference in NRV (%)	Difference in NRV (%)
Zn	0.026	0.007	8 (W) 11 (M)	0.32 0.23	0.09 0.06	0.23 0.17	71.88 73.91
Ni	0.002	0.001	-	-	-	-	-
Fe	0.021	0.005	10 (M) 18 (W)	0.21 0.11	0.05 0.03	0.16 0.08	76.19 72.72
Mn	0.008	0.003	1.8 (W) 2.3 (M)	0.44 0.34	0.16 0.13	0.28 0.21	63.63 61.76
Cu	0.004	0.001	0.9 (W,M)	0.44	0.11	0.33	75.0
Pb	0.003	0.0001	-	-	-	-	-
As	0.002	0.001	-	-	-	-	-

Notes: W—women; M—men; NRV—nutrient reference value [16]; RW—raw drinking water; DW—treated drinking water.

In Poland, regulations in force that govern the MAC values for trace elements in surface waters, drinking water, and treated wastewater discharged into waters are found in the following issues of the Polish Journal of Laws: item 1747 (2019), item 2294 (2017), and item 1311 (2019), respectively [6,10,17]. No values exceeding the allowable limits were noted in any of the materials tested (Table 1). These results indicated that the average adult ingested barely 0.03 to 0.16 NRV in drinking water, while water treatment decreased the NRVs ingested by 27–36.4%. In the study presented in this paper, the water abstracted from Lake Miedwie and subjected to multistage treatment was characterized by safe quantities of all of the elements analyzed that were below the MACs [17] (Table 7). The tests on drinking water performed for the present study, similarly to those carried out in 2005–2006 in Poland on metal concentrations, indicated that these elements' concentrations were below approximately 10% of the maximum acceptable concentrations [18]. Only the iron content in the water from 16 years ago slightly exceeded the MAC, which could have stemmed from the older water and wastewater infrastructure in operation in Szczecin at the time. Many correlations between elements were noted in the present study; however, no information regarding this was found in the available literature. Only Rahman (2021)

reported similar findings in the strong positive correlation of As with Fe in water in southwestern Bangladesh [19].

Table 7. Maximum acceptable concentrations (MACs) of the trace elements tested in drinking water and wastewater.

Trace Element	MAC—Raw Drinking Water ^a	MAC—Drinking Water ^b	MAC—Treated Wastewater ^c
	Content, mg L ⁻¹		
As	0.05	0.01	0.1
Cu	0.05	2	0.5
Ni	0.05	0.02	0.5
Pb	0.05	0.005	0.5
Mn	0.05	0.05	-
Fe	0.3	0.2	10
Zn	3	-	2

^a—J. L. 2019 item 1747 [17], ^b—J. L. 2017 item 2294 [6], ^c—J. L. 2019 item 1311 [10].

The concentrations of elements (As, Pb, Ni, Mn, Fe, Cu, Zn) confirmed in raw drinking water were below the MACs (Tables 1 and 7). Compared to the studies of many other authors, the quality of water in Lake Miedwie was characterized by high quality parameters. However, despite the modern solutions applied at the water and wastewater treatment plants, unnecessary trace elements were not completely removed. Water treatment reduced the concentrations of specific trace elements within a wide range from 48.5 (As, Mn) to 97% (Pb); however, wastewater treatment was less effective, as it reduced the concentrations of trace elements by 28.6 (Ni, Mn) to 60.8% (Fe). Drinking water from Lake Miedwie did not exceed the standards in any of the study periods. A comparative analysis of drinking water from various European countries indicated that MACs (4.63%) were exceeded [12,20]. Elevated trace element contents in water and wastewater were confirmed in the period from spring to early autumn. The higher trace element contents in raw drinking water and drinking water during this period could have been linked with the higher flow of elements from sediments to the water that occurs as temperatures increase [21]. Presumably, the use of coagulants in the treatment plants significantly affected the reduction in the concentrations of trace elements. PAX-1905, a high-basicity coagulant, was used at the Żelewo water production plant. Zinc occurring in water in dissolved form is a component of enzymes, and is a catalyst in many reactions. The content of this element in water is highly variable, and depends on geological formations and pollutants from many sectors, including pigment production, battery construction, and ammunition manufacture [14]. The zinc content in potable groundwater from different parts of the world fluctuates within a range of 15–80 µg L⁻¹. It was determined that in the 2017–2019 period it was 0.007 ± 0.004 mg L⁻¹. The US EPA determined that the permissible zinc content in treated wastewater was 2 mg L⁻¹ [15], which is fourfold higher than in treated wastewater tested in the present study (0.54 mg L⁻¹).

The effectiveness of filtration through filtration beds greatly affects the content of trace elements in treated water. While trace elements are, in fact, retained in beds, they are not permanently bound to them. Filtration bed contamination is one of the reasons that there are trace elements in drinking water [21]. Nickel occurs in water primarily as [Ni(H₂O)₆]²⁺ ions, and is part of the active sites of many enzymes [22]. Because of the potentially high toxicity of this element, its recommended dietary allowance (RDA) has not been determined. Nevertheless, many studies confirm that the estimated daily consumption of nickel in food and water globally is 80–130 µg per day [23]. Water collected from the surface waters of Woji Creek, Rivers State, Nigeria in 2019 was confirmed to have a mean Ni concentration of 0.3545 ± 0.1652 mg L⁻¹ [24]; this value was significantly higher than those obtained in the present study.

Manganese and iron are among the most common trace elements in aquatic environments. A large percentage of the population of the Baltic states is at risk of potential exposure to elevated levels of manganese and iron in drinking water, since approximately 30% of groundwater samples collected exceeded the standards for these elements set forth in the European Union Council Directive 2020/2184 on the quality of water intended for human consumption [5]. Although these are essential nutrients, when they occur in high concentrations in drinking water they are linked with various health problems. Iron that occurs in water as Fe^{+2} and Fe^{+3} ions is responsible for tissue respiration [14].

As is the case with other elements, the acceptable iron concentration in drinking water varies in many guidelines. For example, Turkish drinking water standards [25] permit $200 \mu\text{g L}^{-1}$ of iron, while the US EPA (2006) limit is $300 \mu\text{g L}^{-1}$ [15]. The limit for manganese is $50 \mu\text{g L}^{-1}$, which is the same as that in the TDWS (2005) and the US EPA guidelines (2006) [15,25]. Manganese plays defensive roles in cells, provides protection against reactive oxygen species, and also regulates the urea cycle and proper dopamine production [14]. Tap water sampled from Eskisehir Province in the Central Anatolian Region of Turkey in 2013 had an iron level of $110 \mu\text{g L}^{-1}$ and a manganese level of $104 \mu\text{g L}^{-1}$ [26]. These levels were extremely high in comparison to the drinking water analyzed in the present study, in which iron and manganese did not exceed $10 \mu\text{g L}^{-1}$ and $7 \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Copper occurs in water as Cu^{+} ions, and it participates, *inter alia*, in the formation of crosslinks in collagen, elastin, and melanin, as well as in maintaining keratin structure. The toxicity of copper in the aquatic environment depends primarily on the alkalinity of the water, and also on its hardness. Copper is less toxic in more alkaline, harder water, as it is less available due to the formation of copper carbonate complexes; this is why the toxicity of copper increases with decreasing water alkalinity and hardness, pH, dissolved oxygen concentration, chelating agents, humic acid content, and suspended matter content [27].

The occurrence of lead in drinking water is undesirable, as it provides no known health benefits, while the negative effects from it are many—the most important of which is lead poisoning. Lead can affect nearly all of the organs and systems in the human body, and it can cause serious damage to the brain, kidneys, nervous system, and reproductive system [24]. Due to its low alkalinity and buffering capacity, soft water is more dangerous because of the greater mobility of lead in the form of soluble salts [12], while water that is hard and highly alkaline (and also with higher pH values) contains sparing or practically insoluble lead salts, such as lead phosphate, lead sulfate, lead hydroxide, lead carbonate, and basic lead carbonate (white lead). The permissible lead content in drinking water in Poland is 0.001 mg L^{-1} , and is in line with WHO recommendations. In the present study, Pb was detected in only 8% of drinking water samples, and it did not exceed 0.001 mg L^{-1} . In raw wastewater, however, the levels detected did not exceed 0.056 mg L^{-1} . Surface waters in Woji Creek, Rivers State, Nigeria in 2019 had confirmed mean Pb concentrations of Pb of $1.316 \pm 0.620 \text{ mg L}^{-1}$ [24], and these values substantially exceeded those of the present study. Etxabe et al. (2010) and Haider et al. (2002) [28,29] observed in Spain and Austria, respectively, that lead concentrations in drinking water were higher than those in water sampled at treatment plants; these authors concluded that the poor condition of the water supply network could have resulted in lead leaching from the pipes into the water.

High arsenic concentrations in natural water all over the world are a significant problem, and pose risks because of the toxic properties of this element. Removing arsenic can be done through oxidation, precipitation, coagulation, membrane filtration, and adsorption [30]. The arsenic limit in drinking water set by the WHO is $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Kelepertsis et al. (2006) reported higher arsenic concentrations ($125 \mu\text{g L}^{-1}$) in drinking water in eastern Thessaly in Greece [31], while Jovanovic et al. (2011) confirmed that 63% of all water samples exceeded Serbian and European standards for arsenic content in drinking water [32]. Cavar et al. (2005) reported that the mean arsenic concentrations in drinking water from three towns in eastern Croatia were 38, 172, and $619 \mu\text{g L}^{-1}$, which posed serious health risks to approximately 3% of the Croatian population [33]. Research by Tamasi and Cini (2004) indicated that arsenic concentrations in drinking water from southern Tuscany in

Italy were higher than those in treatment plants [34]; these authors concluded that the poor condition of the water supply network could have caused arsenic to leach from the pipes into the water.

Although it has been many years since legal regulations throughout the world were tightened, including in the European Union, trace elements occur in the environment, and can still pose real risks. The present study confirmed the necessity of continuing research on the effectiveness of various water treatment methods and filtration beds, and also of considering drinking water along with the food humans consume when estimating intake sources of trace elements.

4. Materials and Methods

4.1. Study Material

The materials tested in the study were raw drinking water, drinking water, raw wastewater, and treated wastewater. The raw drinking water was sampled from Lake Miedwie, which is a drinking water source and the largest freshwater reservoir in the Zachodniopomorskie (Western Pomerania) Voivodeship in Poland. The lake has an area of 35 km², and is the fifth largest in Poland and the second largest in the voivodeship. The water is abstracted at two intake points in the lake at depths of 16–18 m (6 m above the lake bottom) that are located in the deep profundal zone. The intakes are fitted with 40 mm mesh gratings. Raw drinking water is treated in the Żelewo water production plant located approximately 2.5 km from Lake Miedwie (Figure 7). The wastewater tested was from the Pomorzany wastewater treatment plant, from which raw wastewater was sampled at the grating station, while treated wastewater was collected at the outflow canal. The study began in March 2017, and ran until March 2019. The parameters analyzed are presented in Table 8.

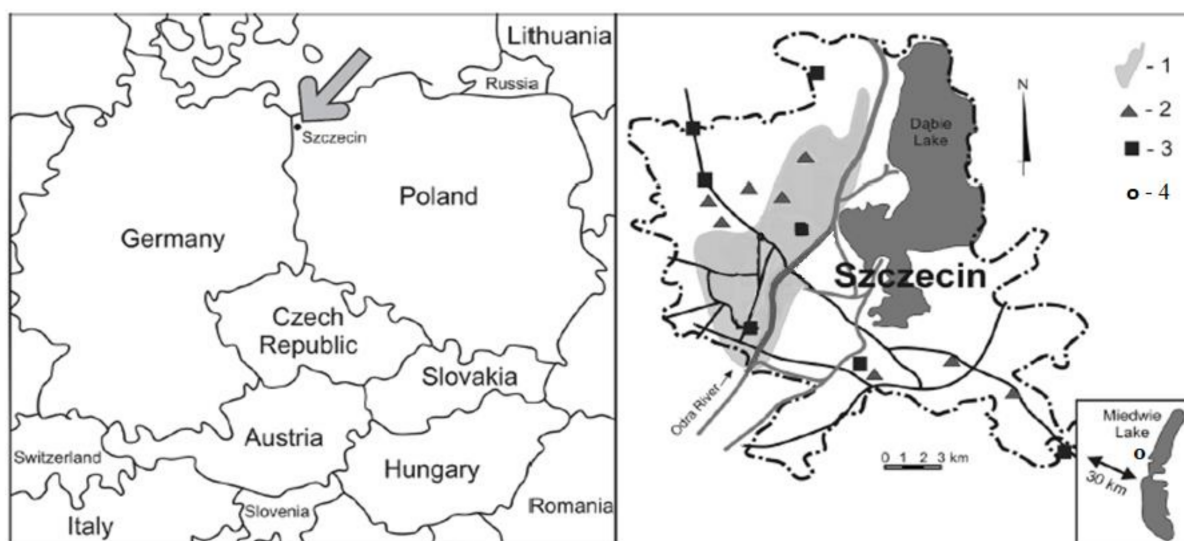


Figure 7. Location of the study area, 1: area supplied with water from Lake Miedwie—left-bank part of Szczecin (north, west, and downtown districts); 2: pumping stations; 3: water production plant; 4: water sampling sites at the Żelewo water production plant [36].

Sampling was performed four times a month. Each time, 5 L each of raw drinking water, drinking water, raw wastewater, and treated wastewater were collected to be tested for levels of trace elements (Zn, Ni, Fe, Mn, Cu, Pb, and As), and a total of 288 samples of all types of water and wastewater were processed. Immediately after collection, water and wastewater samples were preserved with nitric acid (Merck, GmbH, Darmstadt, Germany).

Table 8. Parameters of the water tested [35].

Parameter	Spring		Summer		Autumn		Winter	
	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD	\bar{x}	SD
Drinking Water								
pH	6.80	0.20	7.50	0.06	7.55	0.10	7.77	0.05
Alkalinity (mmol L ⁻¹)	3.052	0.442	3.383	0.072	3.100	0.135	3.017	0.039
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0.388	0.814	0.027	0.010	0.027	0.010	0.023	0.008
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	2.963	0.405	3.487	0.172	2.360	0.744	1.898	0.051
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0.359	0.837	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001	0.000
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	2.73	0.29	2.63	0.10	2.67	0.13	2.48	0.09
Raw Drinking Water								
pH	8.22	0.04	7.75	0.13	7.78	0.19	8.13	0.08
NH ₄ ⁺ (mg L ⁻¹)	0.097	0.014	0.093	0.023	0.093	0.010	0.090	0.010
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	2.570	0.216	3.027	0.277	2.145	0.930	1.692	0.070
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0.010	0.004	0.018	0.021	0.009	0.002	0.005	0.002
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	6.98	0.13	6.82	0.14	6.67	0.05	6.57	0.10
Treated Wastewater								
pH	7.70	0.06	7.76	0.10	7.69	0.14	7.66	0.10
Alkalinity (mmol L ⁻¹)	4.967	2.403	2.467	1.822	4.683	2.805	4.905	1.716
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	0.762	0.137	0.587	0.200	0.659	0.066	0.599	0.087
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	7.53	0.36	6.74	1.32	8.20	1.08	8.67	0.99
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	34.50	1.17	27.56	3.15	27.14	1.58	26.28	1.88
BOD ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	3.58	0.60	2.95	0.75	4.95	1.56	8.01	2.51
Raw Wastewater								
pH	7.92	0.04	7.82	0.21	7.81	0.12	8.00	0.11
Alkalinity (mmol L ⁻¹)	310.89	17.34	294.78	107.07	397.22	34.40	409.67	64.98
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	10.11	0.97	8.46	2.55	9.49	1.02	8.89	0.85
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	82.09	0.61	73.53	21.04	85.13	9.79	76.23	9.46
COD (mg O ₂ L ⁻¹)	885.6	60.48	778.1	185.02	909.4	106.71	924.1	94.77
BOD ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	437.50	64.40	385.14	132.04	425.14	96.22	378.61	95.06

Notes: \bar{x} —mean; SD—standard deviation; pH—pH value; COD—chemical oxygen demand; BOD—biochemical oxygen demand; NO₃⁻—nitrates (V); NO₂⁻—nitrites (III); n.d.—not detected.

4.1.1. Drinking Water Treatment

Water treatment starts with the water being pumped from the lake intake point to the Żelewo water production plant through a pipeline fitted with a rotary 2 mm mesh capable of retaining particles larger than 3 mm. The water treatment process includes ozone oxidation, coagulation with PAX XL 1905 coagulant (Kemipol, Poland; with the following properties: pH— 3.6 ± 0.4 ; alkalinity— $85 \pm 5\%$, density— 1150 kg m^{-3} , aluminum content— $6.0 \pm 0.5\%$; chlorides— $5.0 \pm 1.0\%$), flocculation using polyelectrolytes, and then sedimentation and filtration on a sand bed followed by an activated carbon bed (Figure 1). Finally, the water is disinfected with chlorine gas and chlorine dioxide. The treated drinking water is transported to the city of Szczecin (population of 400,000) through two 30 km mains, which supply water to 85% of the city's inhabitants (Figure 7).

4.1.2. Treating Wastewater

The modern Pomorzany wastewater treatment plant in Szczecin has been operational for 10 years. This plant treats wastewater from approximately 50% of the urban area. The treatment stages are presented in Figure 4. The wastewater treatment process utilizes two types of coagulants: PIX 113 (Kemipol, Poland; with the following properties: total iron $11.8 \pm 0.4\%$; density in kg m^{-3} (20 °C) 1500–1570; pH of less than 1) and PAX 16 (Kemipol, Poland; with the following properties: Al₂O₃ content— $15.5 \pm 0.4\%$; chlorides (Cl⁻)— $19.0 \pm 2.0\%$; alkalinity— $37.0 \pm 5.0\%$; density in kg m^{-3} (20 °C) 1330 ± 20 ; pH 1.0 ± 0.2).

4.2. Methods

Immediately after collection, water samples were acidified with concentrated HNO₃ to a solution with pH < 2, with the aim of avoiding contamination and trace element precipitation. Additionally, immediately before starting the analysis, all of the samples were filtered through 0.45 µm glass fiber filter paper (Whatman, Darmstadt, Germany).

4.2.1. Digestion and ICP-AES Analysis

Water for determination of the general forms of the elements selected was digested according to the PN-EN ISO 15587-2 procedure: 2005 [37]. For this, 200 mL of water was concentrated in quartz beakers on a heating plate, 3 mL of concentrated HNO₃ (Merck, Germany) was added, and the solution was evaporated to dryness. For wastewater digestion, larger amounts of HNO₃ (from 5 to 20 mL) were added until a light color was achieved. The resulting pellet was dissolved in 2 mL of 15% HNO₃ and transferred quantitatively with deionized water (Barnstead Easypure UV), to a final volume of 8 mL. The nominal values of the concentrations of the trace elements analyzed were determined via inductively coupled plasma atomic emission spectrophotometry (ICP-AES; Jobin Yvon JY-24) fitted with a Meinhard TR 50-C1 nebulizer. The operational parameters of the device were as follows: generator output power 1000 W; frequency 40.68 MHz; argon as the plasma, auxiliary, and nebulizer gas at flow rates of 12.0, 1.0, and 1.1 mL min⁻¹ respectively. The carrier gas flow rate was optimized to obtain maximum signal-to-background ratios. The following wavelengths were used: Zn—213.856 nm; Ni—231.604 nm; Fe—238.204 nm; Mn—257.610 nm; Cu—327.396 nm; Pb—220.353 nm; As—228.812 nm. All samples were analyzed in three analytical replications. The accuracy and precision of the method applied was determined with the certified reference material Soft Drinking Water - Metals LGC6027 (LGC Limited, Teddington, UK). The recovery of the elements tested was Zn (97.4%), Ni (98.8%), Fe (97.2%), Mn (99.0%), Cu (96.4%), Pb (98.6%), and As (97.7%). The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values were calculated based on the standard deviations (SDs) from 10 blank sample measurements. The LOD and LOQ values were as follows (µg L⁻¹): Zn (1.15, 3.5); Ni (0.8, 2.5); Fe (0.9, 2.8); Mn (0.15, 0.45); Cu (1.1, 3.5); Pb (0.15, 0.50); As (0.6, 2.0).

4.2.2. Estimating Consumer Exposure Risk

The risk to consumers from ingesting drinking water was estimated taking into consideration age, sex, and recommended daily water consumption [7], by determining these relationships with Equation (1), as follows:

$$PTWI = ADI \cdot 7 \text{ [}\mu\text{g per kg b.w. per week]} \quad (1)$$

The parameters considered were age group, mean body weight, and daily water consumption (in liters, L) recommendations of the EFSA (2010) [7]: women (60 kg, 2 L), men (70 kg, 2.5 L), children aged 3 years (12 kg, 1.3 L), and older children (38 kg, 2 L).

4.2.3. Statistical Analysis

Statistica 13.3 was used for statistical analysis. The results are presented as medians and arithmetic means, with uncertainty demoted in standard deviations and minimum and maximum concentrations. The mean values of each parameter measured were analyzed statistically using one-way analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey's test (HSD post Hoc, $p < 0.05$ for determining significant differences). Correlations ($p < 0.05$) were determined among the analyzed elements and the seasons of the year in which water and wastewater were sampled. Moreover, the relationships were analyzed between the content of elements and the biochemical parameters of water and wastewater (according to the information of the Szczecin Water and Sewerage Department of 2018 and 2019), and between the different seasons of the year [35,38].

5. Conclusions

Trace elements in water occur as a result of natural leaching from rocks, groundwater, arable land, and industrial activities. Taking into account the amount of water consumed, particular attention is paid to the presence of toxic elements that may pose a real threat to consumers.

The research carried out in this study is important because Lake Miedwie is a reservoir of more than 90% of drinking water for the city of Szczecin, and the Pomorzany wastewater treatment plant serves most of the city's area.

Studies have shown that the currently used methods of water treatment and wastewater treatment do not ensure complete removal of toxic elements, but only from 28 to 97%, depending on the type of element.

This study confirms the necessity of continuing research on the effectiveness of various water treatment methods and filtration beds, and also of considering drinking water along with the food humans consume when estimating intake sources of trace elements.

Author Contributions: A.W. and J.C.—idea and planning of the experiment; J.C., A.W., and K.P.-N.—conducted the experiment; J.C., A.W., and K.P.-N.—prepared the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data sharing is not applicable to this article, as no datasets were generated or analyzed during the current study that are not discussed and presented in the article.

Acknowledgments: The authors are very grateful to the Dean of Faculty of Food Sciences and Fisheries, prof. K. Formicki for financial support.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: Not applicable.

References

1. Crini, G.; Lichtfouse, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* **2019**, *17*, 145–155. [CrossRef]
2. Barakat, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* **2011**, *4*, 361–377. [CrossRef]
3. Vriens, B.; Voegelin, A.; Hug, D.J.; Kaegi, R.; Winkel, L.H.E.; Buser, M.A.; Berg, M. Quantification of element fluxes in wastewaters: A nationwide survey in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51*, 10943–10953. [CrossRef] [PubMed]
4. Stoliarenko, V.; Chernova, M.; Yakovchuk, O. Monitoring of trace element content in tap water from Karachuny Reservoir, Kryvyi Rih city. *E3S Web Conf.* **2020**, *166*, 01005. [CrossRef]
5. Directive (EU) 2020/2184 of the European Parliament and of the Council of 16 December 2020 on the Quality of Water Intended for Human Consumption. 2020. Available online: <http://data.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj> (accessed on 25 September 2021).
6. Journal of Laws, Item. 2294. Regulation of the Minister of Health of 7 December 2017 on the Quality of Water Intended for Human Consumption. 2017. Available online: <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20170002294> (accessed on 19 September 2021). (In Polish)
7. European Food Safety Authority (EFSA). Scientific opinion on dietary reference values for water. *EFSA J.* **2017**, 18–38.
8. Cybulski, J.; Witczak, A.; Pokorska-Niewiada, K. The effect of water and sewage treatment on reducing residues of selected organochlorine pesticides in Szczecin (Poland). *Water Air Soil Pollut.* **2021**, *232*, 310. [CrossRef]
9. Yang, F.; Zhao, L.; Yan, X.; Wang, Y. Bioaccumulation of trace elements in *Ruditapes philippinarum* from China: Public health risk assessment implications. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2013**, *10*, 1392–1405. [CrossRef]
10. Journal of Laws, Item. 1311. Regulation of the Minister of Maritime Economy and Inland Navigation of 12 July 2019 on Substances Particularly Harmful to the Aquatic Environment and the Conditions to be Met When Discharging Sewage into Waters or Ground, as Well as When Discharging Rainwater or Meltwater into Waters or into Aquatic Devices. 2019. Available online: <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20190001311> (accessed on 28 January 2021). (In Polish)
11. McComb, J.; Alexander, T.C.; Han, F.X.; Tchounwou, P.B. Understanding biogeochemical cycling of trace elements and heavy metals in estuarine ecosystems. *Int. J. Environ. Bioremediat. Biodegrad.* **2014**, *5*, 1000e148. [CrossRef]
12. Janyasuthiwong, S.; Phiri, S.M.; Kijjanapanich, P.; Rene, E.R.; Esposito, G.; Lens, P.N.L. Copper, lead and zinc removal from metal contaminated wastewater by adsorption onto agricultural wastes. *Environ. Technol.* **2015**, *36*, 3071–3083. [CrossRef]

13. Szczuko, M.; Splinter, J.; Zapalowska-Chwyć, M.; Ziętek, M.; Maciejewska, D. Fluorine may intensify the mechanisms of polycystic ovary syndrome (PCOS) development via increased insulin resistance and disturbed thyroid-stimulating hormone (TSH) synthesis even at reference levels. *Med. Hypotheses* **2019**, *128*, 58–63. [CrossRef]
14. Al-Fartusie, F.S.; Mohssan, S.N. Essential trace elements and their vital roles in human body. *Indian J. Adv. Chem. Sci.* **2017**, *5*, 127–136. [CrossRef]
15. United States Environmental Protection Agency (USEPA). Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. 2006. Available online: https://agri.idaho.gov/main/wp-content/uploads/2018/03/epa_drinking_water_standard-2006.pdf (accessed on 1 December 2021).
16. Jarosz, M.; Rychlik, E.; Stoś, K.; Charzewska, J. *Nutrition Standards for the Polish Population and Their Application*; National Institute of Public Health—National Institute of Hygiene: Warsaw, Poland, 2020; ISBN 978-83-65870-28-5. (In Polish)
17. Journal of Laws, Item. 1747. Regulation of the Minister of Maritime Economy and Inland Navigation of 29 August 2019 on the Requirements for Surface Waters Used to Supply the Population with Water Intended for Human Consumption. 2019. Available online: <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20190001747> (accessed on 17 October 2021). (In Polish)
18. Herasymowicz-Bąk, M.M.; Brzeski, K. Contamination of drinking water with metals in the city of Szczecin. *Probl. Hig. Epidemiol.* **2009**, *90*, 146–150.
19. Rahman, M.A.; Kumar, S.; Lamb, D.; Rahman, M.M. Health risk assessment of arsenic, manganese, and iron from drinking water for high school children. *Water Air Soil Pollut.* **2021**, *232*, 269. [CrossRef]
20. Birke, M.; Rauch, U.; Harazim, B.; Lorenz, H.; Glatte, W. Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards. *J. Geochem. Explor.* **2010**, *107*, 245–271. [CrossRef]
21. Richir, J.; Gobert, S. Trace elements in marine environments: Occurrence, threats and monitoring with special focus on the Coastal Mediterranean. *J. Environ. Anal. Toxicol.* **2016**, *6*, 1–19. [CrossRef]
22. Poonkothai, M.; Vijayavathi, S. Nickel as an essential element and a toxicant. *Int. J. Eng. Sci. Technol.* **2012**, *1*, 285–288.
23. Plum, L.M.; Rink, L.; Haase, H. The essential toxin: Impact of zinc on human health. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2010**, *7*, 1342–1365. [CrossRef]
24. Ibezim-Ezeani, M.U.; Ihunwo, O.C. Assessment of Pb, Cd, Cr and Ni in water and water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) plant from Woji Creek, Rivers State, Nigeria. *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* **2020**, *24*, 719–727. [CrossRef]
25. Turkish Water Standard (TDWS). Water Intended for Human Consumption. 2005. Available online: <http://rega.basbakanlik.gov.tr/eskiler/2005/02/20050217-3.htm> (accessed on 12 November 2021).
26. Yuce, G.; Alptekin, C. In situ and laboratory treatment tests for lowering of excess manganese and iron in drinking water sourced from river–groundwater interaction. *Environ. Earth Sci.* **2013**, *70*, 2827–2837. [CrossRef]
27. Rio, S.; Martin, P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto low-cost biosorbent. *Environ. Technol.* **2012**, *33*, 2211–2215. [CrossRef]
28. Etxabe, I.Z.; Cotin, K.C.; Olalde, C.O.; Alonso, J.V. Release of lead and other metals from piping into drinking water in the Basque Country (Spain). *Gac. Sanit.* **2010**, *24*, 460–465. [CrossRef]
29. Haider, T.; Haider, M.; Wruss, W.; Sommer, R.; Kundi, M. Lead in drinking water of Vienna in comparison to other European countries and accordance with recent guidelines. *Int. J. Hyg. Environ. Health* **2002**, *205*, 399–403. [CrossRef] [PubMed]
30. Mohan, D.; Pittman, C.U., Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *142*, 1–53. [CrossRef] [PubMed]
31. Kelepertsis, A.; Alexakis, D.; Skordas, K. Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of Eastern Thessaly in Greece and its possible effects on human health. *Environ. Geol.* **2006**, *50*, 76–84. [CrossRef]
32. Jovanovic, D.; Jakovijevic, B.; Ragic-Milutinovic, Z.; Paunovic, K.; Pekovic, G.; Knezevic, T. Arsenic occurrence in drinking water supply systems in ten municipalities in Vojvodina Region, Serbia. *Environ. Res.* **2011**, *111*, 315–318. [CrossRef]
33. Cavar, S.; Klapac, T.; Grubescic, R.J.; Valek, M. High exposure to arsenic from drinking water at several localities in eastern Croatia. *Sci. Total Environ.* **2005**, *339*, 277–282. [CrossRef]
34. Tamasi, G.; Cini, R. Heavy metals in drinking water from Mount Amiata (Tuscany, Italy). Possible risks from arsenic for public health in the province of Siena. *Sci. Total Environ.* **2004**, *327*, 41–51. [CrossRef]
35. Szczecin Water and Sewerage Department. Parameters of the water tested. Unpublished work. ZWiK: Szczecin, Poland, 2019.
36. Górski, J.; Siepak, M. Assessment of metal concentrations in tap-water—From source to the tap: A case study from Szczecin, Poland. *Geologos* **2014**, *20*, 25–33. [CrossRef]
37. Polish Norm (PN-EN ISO 15587-2:2005). Water Quality—Digestion for the Determination of Selected Elements in Water—Part 2: Nitric acid Digestion. 2005. (Polska Norma (PN-EN ISO 15587-2:2005), Jakość Wody—Mineralizacja w Celu Oznaczania Wybranych Pierwiastków w Wodzie—Część 2: Mineralizacja Kwasem Azotowym ISO 15587-2:2005). (Polish Article). Available online: <https://sklep.pkn.pl/pn-en-iso-15587-2-2005p.html> (accessed on 12 November 2021).
38. Szczecin Water and Sewerage Department. Parameters of the water tested. Unpublished work. ZWiK: Szczecin, Poland, 2018.

**Oświadczenie
o udziale procentowym autorów**

Tytuł publikacji P4: Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K. 2022. Influence of water treatment and wastewater treatment on the changes in residues of important elements in drinking water. *Molecules* 27, 972. DOI:10.3390/molecules27030972

Autor (Author)	Udział procentowy (percentage contribution)	Podpis (Signature)
Jacek Cybulski	60	Cybulski
Agata Witczak	10	Agata Witczak
Kamila Pokorska-Niewiada	30	Pokorska-Niewiada

Wkład autorów: A.W. i J.C. - pomysł i planowanie eksperymentu; J.C., i K.P.-N. - przeprowadzenie eksperymentu; J.C., K.P.-N., A.W. - przygotowanie manuskryptu.

Publikacja nr 5

Residues of endocrine-disrupting PCBs in drinking water - influence of water and wastewater treatment in Szczecin (Poland).

Cybulski J., Witczak A. Pokorska-Niewiada K.

Urban Water Journal, 2022, 1-9. DOI:10.1080/1573062X.2022.2059381






Residues of endocrine-disrupting PCBs in drinking water - influence of water and wastewater treatment in Szczecin (Poland)

Jacek Cybulski, Agata Witczak & Kamila Pokorska-Niewiada

To cite this article: Jacek Cybulski, Agata Witczak & Kamila Pokorska-Niewiada (2022): Residues of endocrine-disrupting PCBs in drinking water - influence of water and wastewater treatment in Szczecin (Poland), Urban Water Journal, DOI: [10.1080/1573062X.2022.2059381](https://doi.org/10.1080/1573062X.2022.2059381)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/1573062X.2022.2059381>

 View supplementary material 

 Published online: 03 Apr 2022.

 Submit your article to this journal 

 View related articles 

 View Crossmark data 

RESEARCH ARTICLE



Residues of endocrine-disrupting PCBs in drinking water - influence of water and wastewater treatment in Szczecin (Poland)

Jacek Cybulski , Agata Witczak  and Kamila Pokorska-Niewiada 

Department of Toxicology, Dairy Technology, and Food Storage, Faculty of Food Sciences and Fisheries, West Pomeranian University of Technology in Szczecin, Szczecin, Poland

ABSTRACT

Drinking water is subjected to several stages of treatment, but it can still retain residues of endocrine-disrupting compounds. These include polychlorinated biphenyls (PCBs). The aim of this study was to assess the efficiency of water and wastewater treatment processes on reducing residues of endocrine-disrupting PCB congeners in drinking water and treated wastewater. The analyses were performed with liquid–liquid extraction and gas chromatography coupled with mass spectrometry. PCB congener residues were found in 18% of the drinking water samples. The water treatment process reduced the content of these compounds within a wide range of 4% to 100%. Estimates of consumer exposure to these compounds from drinking water consumption accounted for as much as 30% of the tolerable weekly intake (TWI). The wastewater treatment process reduced the concentration of PCB congeners by 38–98%, with trace contents in the treated wastewater (from $0.02 \cdot 10^{-6}$ to $6.21 \cdot 10^{-6}$ mg/l).

ARTICLE HISTORY

Received 28 May 2021
Accepted 24 March 2022

KEYWORDS

Consumer exposure;
endocrine-disrupting PCBs;
drinking water; water and
wastewater treatment

1. Introduction

Drinking water is primarily used for consumption, and it is also used in the production of foodstuffs and beverages in the food processing industry. In European Union countries, the quality parameters of drinking water for human consumption are set forth in Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 and in Poland also by the Regulation of the Minister of Health of 2017 (Council Directive 1998; Commission Directive 2015; Journal of Laws, item 2294 2017).

Before reaching consumers, water is subjected to several stages of treatment, but despite meeting the requirements of regulations, its quality can often arouse cause for concern. Contaminants that are difficult to remove through traditional treatment processes are often detected (Farhaoui and Derraz 2016). Such contaminants include polychlorinated biphenyls (PCBs), for some of which there is no maximum residue limit (MRL). In Europe, the use of PCBs was banned in 1987. These compounds are highly lipophilic, penetrate trophic cycles quickly, and biomagnify, particularly in aquatic ecosystems. They are also present in water despite being hydrophobic, which could stem from their ability of being absorbed into suspended solid particles in water. Their solubility in water is low and decreases with the number of chlorine atoms – in the range from 1 to 5 mg/l for monochlorobiphenyls to 0.015 mg/l for decachlorobiphenyl – Giesy and Kannan (1998).

The long-term production of PCBs, and their diverse applications led to the contamination of waters and the organisms inhabiting them. The long-term production of PCBs, and their diverse applications led to the contamination of waters and the organisms inhabiting them. The endocrine-disrupting effects of dioxin-like PCBs (dl-PCBs) in humans are manifested in

disruptions in the homeostasis of the hormone system and in disrupted thyroid function leading to hyperplasia or hypertrophy (Diamanti-Kandarakis et al. 2009). These compounds also affect the functioning of sex hormones leading to infertility. Congeners of non-dioxin-like PCB (ndl-PCB) exhibit neurotoxic effects, *inter alia*, by inhibiting tyrosine hydroxylase, an enzyme necessary for the synthesis of dopamine, a neurotransmitter, or by disturbing calcium homeostasis in the nervous system (Faroon and Ruiz 2016; Witczak et al. 2018). In recent years, IARC/WHO (2016) changed the classification of 12 dl-PCB from the group of substances that are possibly carcinogenic to humans (2A) to the group of substances that are carcinogenic to humans (1) (IARC/WHO 2016). The tolerable weekly intake (TWI) was also significantly reduced from 14 to 2 pg-TEQ/kg b. w./week (toxic equivalent – TEQ) (European Food Safety Authority (EFSA) 2018).

The number of reports on the negative impact of endocrine-disrupting compounds on the human body is constantly growing. Simultaneously, these compounds are detected in drinking water (Faroon and Ruiz 2016).

One examples of a study conducted in Poland is that by Pawełczyk (2013). The average total PCB concentration in water collected from intakes in Wrocław was 452 ng/l (Pawełczyk 2013). Lower concentrations ranging from 5.2 to 190.8 ng/l were confirmed in the southern Moravia region of the Czech Republic (Lana et al. 2008). Values reported from southern Turkey of 505–2377 ng/l (Aydin et al. 2004) were much higher than those detected in other European countries. On the other hand, in Asia, and particularly in China, a wide range was reported of total PCB concentrations in the waters of the Pearl and Min rivers (91–2473 ng/l). Much lower levels were

noted in the Yangtze River (0.21–44.4 ng/l) (He et al. 2011) and in Kunming in southern China (13–72 ng/l) (Wan et al. 2011). However, in the Yamuna River of India higher concentrations of these compounds were noted (average 99 ± 38 ng/l) (Kumar et al. 2012). In Africa, high levels of PCB contamination were observed in Egypt, where the Nile River is the primary source of drinking water (Megahed et al. 2015). Ezemonye (2005) and Okeniyia et al. (2009) also reported high concentrations of total PCBs (30–2930 ng/l) in river waters in Nigeria and Ethiopia. Situations such as these frequently stem from a lack of restrictive legal regulations.

Considering the importance and amount of the recommended daily water consumption, an assessment was conducted of the impact water and wastewater treatment processes have on the reduction of PCB residues (non-*ortho* PCB – 77, 81, 126, 169; mono-*ortho* PCB – 105, 114, 118, 156, 157, 123, 167, 189; ndl-PCB – 28, 52, 101, 138, 153, 180). In addition to studying drinking water, it was also important to conduct a comprehensive examination of wastewater.

PCBs present in water easily adsorb on suspensions and bottom sediments. Seasonal changes in water temperature may also affect the mobility of bottom sediment particles and thus contribute to increasing PCB release. Although the presence of PCBs in surface waters may result from their ability to spread over long distances by atmospheric transport, which causes their uncontrolled circulation in ecosystems, due to the physico-chemical properties of these compounds. But the significant source of PCBs in surface waters can also be wastewater, which is recycled to these waters after treatment (Faroon and Ruiz 2016).

Studying the impact of reducing endocrine PCBs in wastewater is important because treated wastewater can be reused and released to the environment and consequently into drinking water.

2. Materials and methods

2.1. Study material

The solutions used for the study consisted of: raw water, drinking water, raw wastewater and treated wastewater. The study started in March 2018 and ran until March 2019. The sampling was performed four times a month. The composite sampling

mode were used. The samples were secured by adding a solvent immediately after the sampling (50 ml of hexane – Merck, purity $\geq 99.8\%$).

2.1.1. Raw water and drinking water

Raw water, which is the source of drinking water, was collected from Lake Miedwie, which has a surface area of 35 km². Water sampling was performed with two intakes fitted with grates with 40 mm openings deployed in the lake profundal zone at depths of 16–18 m (6 m above the lake bottom). The raw water was treated at the Miedwie Water Production Plant in Żelewo, which is 2.5 km from Lake Miedwie. Drinking water (treated) samples were taken directly from the Water Production Plant in Żelewo, after the treatment process, before it was transported to the urban agglomeration (Figure 1).

2.1.2. Water treatment process

The water treatment process is presented in Figure 2. The water treatment process includes: ozone oxidation, coagulation with PAX 1905 coagulant, flocculation with the use of polyelectrolytes, and then sedimentation and filtration on a sand bed and then an activated carbon bed.

The final water disinfection is conducted with chlorine gas and chlorine dioxide. The capacity of the water treatment plant is over 50,000 m³ per day. Drinking water is transported through two water mains (30 km in length) to the city of Szczecin with a population of 400,000 and supplies 85% of the city's inhabitants.

2.1.3. Raw and treated wastewater

The 'Pomorzany' modern water treatment plant in Szczecin has been in operation for 10 years. The plant treats water drawn from the left-bank part of Szczecin (North, West, and Downtown districts), representing approximately 50% of the city area. The plant catchment encompasses the old part of the city (downtown), which mostly has a combined sewage system, and the western and northern suburbs, which are mainly served by a sanitary system. Sewage is transported into the treatment plant using four delivery systems, from five pumping stations – Grabów, Dolny Brzeg, Górny Brzeg, Białowieska, and Szczawiowa – as

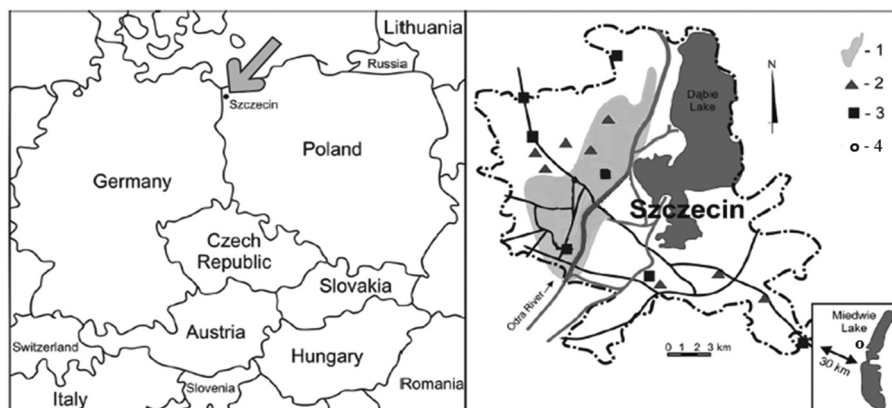


Figure 1. Location of the study area, 1 – area fed with water from Lake Miedwie – left-bank part of Szczecin (north, west and downtown districts); 2 – pumping stations; 3 – water production plant; 4 – place water sampling Water Production Plant in Żelewo (Górski and Siepak 2014).

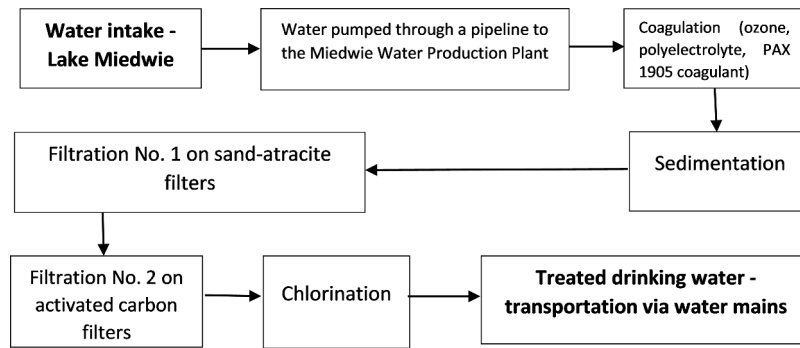


Figure 2. Diagram of the water treatment process at the Miedwie Water Production Plant in Żelewo.

well as from a waste storage point for transferred sewage, located at the edge of the plant premises. The sewage flows on through the treatment plant to the outlet leading to the Odra River, transported via gravity. The catchment area is mainly filled with domestic sewage, with a smaller share of industrial sewage. The combined nature of the

sewage system within the catchment means that the daily volume of sewage flowing to the plant increases threefold during rainfall and snowmelt compared with the dry season. The raw sewage was sampled at the grating station, whereas the treated sewage – at the outlet. The treatment process in the ‘Pomorzany’ Sewage Treatment Plant

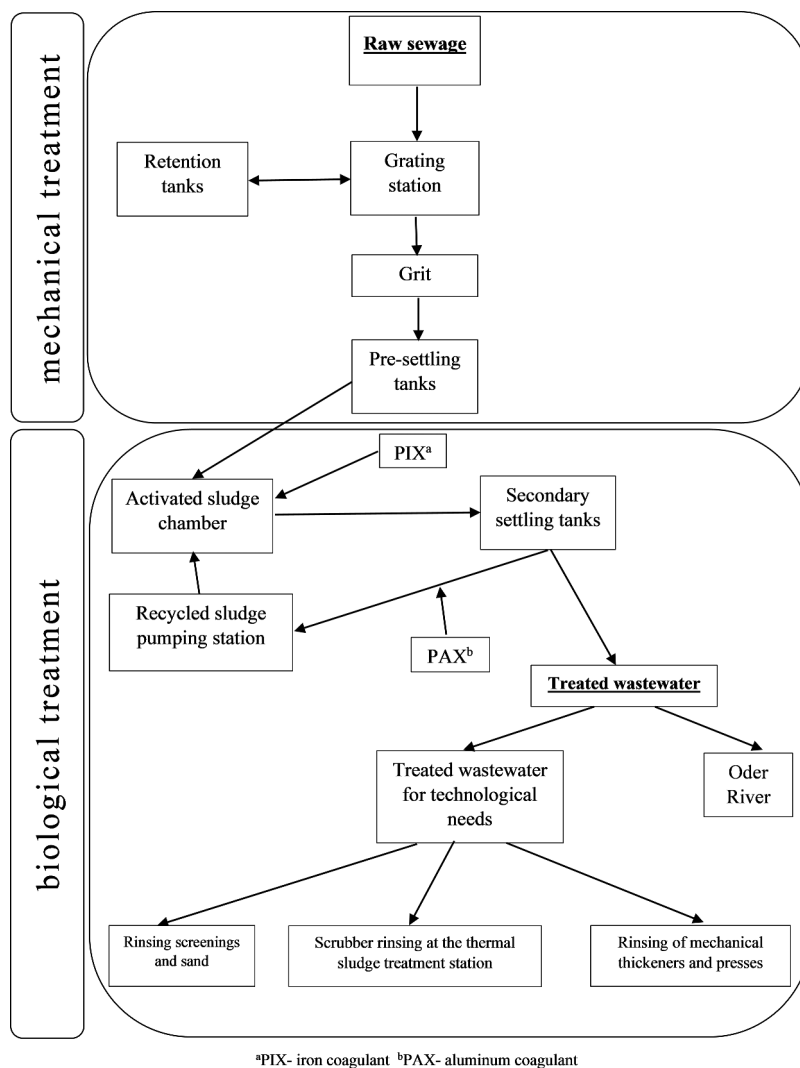


Figure 3. Diagram of mechanical and biological treatment at the Pomorzany Wastewater Treatment Plant.

involves both mechanical and biological treatments (Figure 3). Basic parameters of the treatment plant operation: average daily flow 66,000 m³, average hourly flow 2750 m³, maximum daily flow 158,400 m³.

2.2. Methods

2.2.1. Chemical reagents

We used in the analysis: *n*-hexane, acetone, dichloromethane, and sulfuric acid by Merck (KGaA, Germany), and anhydrous sodium sulfate by Chempur (Poland). *n*-Hexane and acetone were of HPLC grade. Sulfuric acid (95–97%) and anhydrous sodium sulfate were of *pro analysi* grade. Florisil (60–100 mesh) was obtained from Sigma-Aldrich.

2.2.2. Extraction and GC-MS analyses

Before starting the analysis, all samples were filtered through 0.45 µm glass fiber filter paper (Whatman).

Each time, three samples of 5 liters raw water, drinking water, raw wastewater treated wastewater were taken to be tested for PCBs congeners levels (144 of samples yearly, any type of water and wastewater). Due to the expected low PCB content, the volume of a single sample was 5 liters.

Extraction was conducted in separating funnels using a hexane/acetone mixture (v/v 3:1) immediately on the day the samples were collected.

The sample with the addition of 50 ml of the extractant was shaken in a shaker (vibration frequency 130 vibrations per minute) for 30 minutes. This operation was repeated 3 times, using a total of 150 ml of the solvent mixture. Extraction time was 90 min for each sample in total. The obtained sample extracts were collected in a 250 ml conical flask.

The extract was dried with anhydrous Na₂SO₄ (Merck) and concentrated to 2 ml in a rotary vacuum evaporator (BUCHI Rotavapor R-300) in a 50°C water bath. Next, the extract was purified in fuming sulfuric acid (6 ml 7% SO₃ in concentrated H₂SO₄). The wastewater samples were also cleaned through a sorbent bed (silica gel/Na₂SO₄). Samples were rinsed with deionized water (Barnstead Easy pure UV) and dried in an 8-ml glass LiChrolutR column and concentrated to 0.5 ml under a nitrogen stream. Samples were analyzed qualitatively and quantitatively with the GC-MS method (HP 6890/5973) under the following conditions: column furnace program – 80°C (0.5 min) → increase 9°C/min → 220°C (5 min) → increase 5°C/min → 290°C (9 min); analysis time per sample – 49.06 min; carrier gas – helium; column flow rate – 0.8 ml/min; MSD detector (HP 5973); column – HP-5 MS (60.0 m; ID 250 µm; film thickness 0.25 µm). Each sample was analyzed in triplicate.

2.2.3. Qualitative analysis

PCBs were identified with standard solutions 6 PCB-Seven Key Isomers LGC Ltd. NE 5575, 12 PCB – CERTAN® NE 5570 LGC Ltd., 12 PCB – CERTAN® NE 5570 LGC Ltd. Identification of the compounds based on the retention times of analysed compounds. This process was confirmed by the separation of fortified samples in scan mode, allowing them to be identified based on their individual full mass spectra after preparation of the sample.

2.2.4. Quantitative analysis

To quantitative analysis the internal standard and isotope compounds before samples filtration were added.

An internal standard (IS) was used that included decachlorobiphenyl (100 ml, 80 ng/ml; Pesticides Surrogate Spike Mix solution (4–8460, Supelco, USA) to control the recovery of compounds in samples. IS was added to all samples. Recovery ranged from 84.10% to 98.32% with CV (coefficient of variation) <10%.

The recovery values of PCB congeners were estimated based on isotope solution analysis (¹³C12-labeled PCB Mixture-A, CIL – Cambridge Isotope Laboratories, Inc. EC-4938) containing 3,3',4,4'-TetraCB; 3,4,4',5'-TetraCB; 2',3,4,4',5-PentaCB; 3,3',4,4',5-PentaCB; 3,3',4,4',5,5'-HexaCB, 2,2',3,4,4',5,5'-HeptaCB (50 ml, 120 ng/ml). The mean recovery values of radiolabeled compounds ranged from 78.5 (PCB 81) to 102.1% (PCB 180) with CV <8%). The recovery of compounds for which isotope-labeled equivalents were not available was estimated by analyzing samples fortified with the compounds analyzed. The recovery values of non-*ortho* and mono-*ortho* PCBs were as follows: PCB 77–77.79%, PCB 126–79.59%, PCB 169–87.40%, PCB 114–78.0%; PCB 156–79.0%, PCB 157–82.90%, PCB 81–94.15%, while for ndl PCBs they fluctuated from 77.19% to 88.15% with CV <10%.

The limit of detection (LOD) for each compound was determined as the concentration in the extract, which produced an instrumental response at two different ions to be monitored with a signal to noise ratio of 3:1 for the less sensitive signal (Commission Directive 2002/63/EC). A blank method was included for every 10 samples. The LOD for each PCB congeners was 0.01 ng/ml on average.

Quantitative analysis was performed with the following standard solutions: (1) 6 PCB-Seven Key Isomers LGC Ltd. NE 5575 (PCB IUPAC: 28, 52, 101, 118, 138, 153); (2) 12 PCB – CERTAN® NE 5570 LGC Ltd. (IUPAC No PCB 77, 81, 123, 105, 114, 126, 156, 157, 180, 169, 167, 189).

2.2.5. TEQ

The content of non-*ortho* and mono-*ortho* PCBs is presented as toxic equivalents – TEQ (equation 1) (Van den Berg et al. 2006):

$$\text{TEQ} = \sum ([C_{\text{PCB}_i}] \cdot \text{TEF}_i)_n \quad (1)$$

where C_{PCBi} – PCB congener, TEF_i – toxic equivalency factors

2.2.6. Consumer exposure risk assessment

The consumer exposure risk assessment of drinking water consumption was determined taking into account body weight and estimated daily water consumption (Tsindos 2012).

2.2.6. Statistical analysis

Statistica 13.3 was used for the statistical analysis. The analysis was performed using the Kolmogorov–Smirnov test (non-parametric, homogeneity of variance analysis). Correlations (p < 0.05) of the compounds analyzed were determined depending on sampling period. The results are presented as arithmetic means with uncertainty as standard deviations and minimum and maximum concentrations for different months (sampling periods). One-way ANOVA (Tukey's test; p < 0.05) was used to analyze the significance of differences.

Table 1. Content of PCBs with summary statistics (ng/l).

Polychlorinated biphenyls		Raw water, n = 144	Drinking water, n = 144	Raw wastewater, n = 144	Treated wastewater, n = 144	
dl-PCB_{non-ortho}	PCB 81	$\bar{x} \pm SD$	0.11 ± 0.17	0.07 ± 0.12	0.35 ± 0.33	0.11 ± 0.12
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.66)	(<LOD -0.34)	(<LOD -1.62)	(<LOD -0.46)
		>LOD%	33%	29%	92%	58%
	PCB 77	$\bar{x} \pm SD$	0.02 ± 0.08	0.01 ± 0.05	0.20 ± 0.37	0.03 ± 0.09
		(x_{min} - x_{max})	(0.21-0.32)	(0.10-0.24)	(0.01-1.84)	(0.02-0.33)
		>LOD%	8%	8%	50%	17%
	PCB 126	$\bar{x} \pm SD$	0.06 ± 0.11	0.02 ± 0.04	0.08 ± 0.12	0.01 ± 0.02
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.35)	(<LOD -0.21)	(<LOD -0.43)	(<LOD -0.09)
		>LOD%	25%	17%	33%	21%
	PCB 169	$\bar{x} \pm SD$	0.12 ± 0.18	0.05 ± 0.10	0.24 ± 0.25	0.09 ± 0.11
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.79)	(<LOD -0.38)	(<LOD -0.82)	(<LOD -0.34)
		>LOD%	38%	29%	63%	50%
dl-PCB_{mono-ortho}	PCB 105	$\bar{x} \pm SD$	0.03 ± 0.06	0.02 ± 0.05	0.15 ± 0.36	0.04 ± 0.10
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.20)	(<LOD -0.17)	(<LOD -1.75)	(<LOD -0.47)
		>LOD%	17%	13%	29%	17%
	PCB 114	$\bar{x} \pm SD$	0.10 ± 0.20	0.06 ± 0.12	0.13 ± 0.34	0.06 ± 0.16
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.82)	(<LOD -0.44)	(<LOD -1.70)	(<LOD -1.01)
		>LOD%	25%	25%	33%	25%
	PCB 118	$\bar{x} \pm SD$	0.02 ± 0.07	0.01 ± 0.05	0.11 ± 0.27	0.02 ± 0.06
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.32)	(<LOD -0.17)	(<LOD -1.26)	(<LOD -0.33)
		>LOD%	8%	8%	33%	21%
	PCB 156	$\bar{x} \pm SD$	0.02 ± 0.07	0.02 ± 0.06	0.11 ± 0.26	0.02 ± 0.05
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.32)	(<LOD -0.28)	(<LOD -1.34)	(<LOD -0.20)
		>LOD%	8%	8%	25%	17%
PCB 157	$\bar{x} \pm SD$	0.03 ± 0.10	0.02 ± 0.07	0.07 ± 0.26	0.02 ± 0.05	
	(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.39)	(<LOD -0.32)	(<LOD -1.37)	(<LOD -0.18)	
	>LOD%	8%	8%	13%	13%	
PCB 123	$\bar{x} \pm SD$	0.02 ± 0.06	0.01 ± 0.04	0.13 ± 0.36	0.03 ± 0.08	
	(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.29)	(<LOD -0.19)	(<LOD -1.71)	(<LOD -0.31)	
	>LOD%	8%	8%	21%	17%	
PCB 167	$\bar{x} \pm SD$	0.01 ± 0.04	0.01 ± 0.03	0.11 ± 0.28	0.03 ± 0.07	
	(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.16)	(<LOD -0.13)	(<LOD -1.38)	(<LOD -0.29)	
	>LOD%	8%	8%	25%	17%	
PCB 189	$\bar{x} \pm SD$	0.02 ± 0.08	0.01 ± 0.05	0.11 ± 0.38	0.02 ± 0.05	
	(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.35)	(<LOD -0.20)	(<LOD -1.91)	(<LOD -0.22)	
	>LOD%	8%	8%	25%	13%	
ndl-PCB	PCB 28	$\bar{x} \pm SD$	0.22 ± 0.12	0.12 ± 0.10	1.63 ± 2.28	0.47 ± 0.72
		(x_{min} - x_{max})	(0.04-0.48)	(<LOD -0.40)	(0.20-11.10)	(0.02-3.25)
		>LOD%	100%	88%	100%	100%
	PCB 52	$\bar{x} \pm SD$	0.12 ± 0.13	0.04 ± 0.07	0.56 ± 0.73	0.16 ± 0.22
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.44)	(<LOD -0.29)	(0.07-3.62)	(<LOD -0.86)
		>LOD%	63%	42%	100%	71%
	PCB 101	$\bar{x} \pm SD$	0.02 ± 0.04	0.01 ± 0.04	0.31 ± 0.52	0.04 ± 0.07
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.16)	(<LOD -0.15)	(<LOD -2.50)	(<LOD -0.31)
		>LOD%	13%	13%	71%	42%
	PCB 153	$\bar{x} \pm SD$	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.03	0.16 ± 0.56	0.03 ± 0.07
		(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.13)	(<LOD -0.13)	(<LOD -2.87)	(<LOD -0.36)
		>LOD%	8%	8%	33%	21%
PCB 138	$\bar{x} \pm SD$	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.02	0.16 ± 0.56	0.02 ± 0.07	
	(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.13)	(<LOD -0.09)	(<LOD -2.89)	(<LOD -0.38)	
	>LOD%	8%	8%	33%	17%	
PCB 180	$\bar{x} \pm SD$	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.11 ± 0.52	0.02 ± 0.09	
	(x_{min} - x_{max})	(<LOD -0.00)	(<LOD -0.00)	(<LOD -2.69)	(<LOD -0.48)	
	>LOD%	0%	0%	8%	8%	
Σ PCBs	$\bar{x} \pm SD$	0.98 ± 1.16	0.55 ± 0.88	4.88 ± 6.47	1.30 ± 1.49	
	Me	0.60	0.31	2.55	0.65	
	(x_{min} - x_{max})	(0.06-4.81)	(<LOD -3.81)	(0.45-32.13)	(0.02-6.21)	
	>LOD%	100%	92%	100%	100%	

Notes: For each polychlorinated biphenyls, we report the mean (\bar{x}) ± standard deviation (SD), range (x_{min} - x_{max} in brackets) and detection frequency (>LOD%)

3. Results

3.1. PCBs in water

3.1.1. Raw water

ΣPCB was the total of the concentrations of all PCB congeners (dl-PCBs and ndl-PCBs). The value of this was the highest (4.81 ng/l) in July 2018 (Table 1). The range of ndl-PCB congeners fluctuated from 0% of the samples (<LOD – below limit of detection) for PCB 180 to 100% for PCB 28. The lowest total

concentration of ndl-PCBs (0.06 ng/l) was noted in December, while the highest (1.13 ng/l) was in July (Table 1). Among non-ortho congeners, PCB 81 and PCB 169 were detected in more than 30% of the samples. The highest total concentration of non-ortho PCB congeners (1.54 ng/l) was noted in April. Among the mono-ortho congeners, PCB 114 was noted in 25% of the samples. The highest total concentration of mono-ortho PCB congeners (1.89 ng/l) was noted in July (Table 1). Based on Tukey's one-dimensional significance test, it was confirmed

that significantly higher ($p < 0.05$) Σ PCB concentrations were observed from April to July 2018 in comparison to others months.

3.1.2. Drinking water

The presence of ndl-PCB congeners fluctuated from <LOD (PCB 180) to 88% (PCB 28) of the samples, while the lowest total concentrations of ndl-PCB (0.05 ng/l) were confirmed in May and the highest (0.95 ng/l) in July (Table 1). Among non-ortho congeners, PCB 81 and PCB 169 were detected in 29% of the samples, and PCB 77 and PCB 126 were detected in 8% and 17% of the samples, respectively. The highest total concentration of non-ortho PCB congeners (0.98 ng/l) was noted in July. Among the mono-ortho PCBs, PCB 114 was detected in the highest number of samples (25%). The highest total concentration of mono-ortho PCB congeners (1.51 ng/l) was also noted in July (Table 1).

3.1.3. Efficiency of water treatment

The analysis of the efficiency of water treatment (Figure 2) confirmed a significant ($p < 0.05$) decrease in PCB residues (within a range of 4% to 100%) or the total reduction of some congeners (Figure 4). This is evidence of the varied efficiency of the water treatment solutions applied. Treatment was the least efficient with regard to PCB 28, PCB 52 and PCB 101.

We found weak negative correlations ($p < 0.05$) between the pH of raw water and the content of most congeners ($r = -0.43 - 0.29$), as well as weak positive correlations between the content of nitrate ion (V) and the concentration of individual PCB compounds ($r = 0.20-0.32$). Similar relationships were found for drinking water, i.e. weak positive correlations ($p < 0.05$) between the alkalinity of drinking water and the content of most congeners ($r = 0.14-0.38$), and weak positive correlations between the content of nitrate ion (V) and the concentration of PCB congeners ($r = 0.27-0.45$).

Because of the lack of references to MRL values in drinking water, it is difficult to make comparisons in this regard.

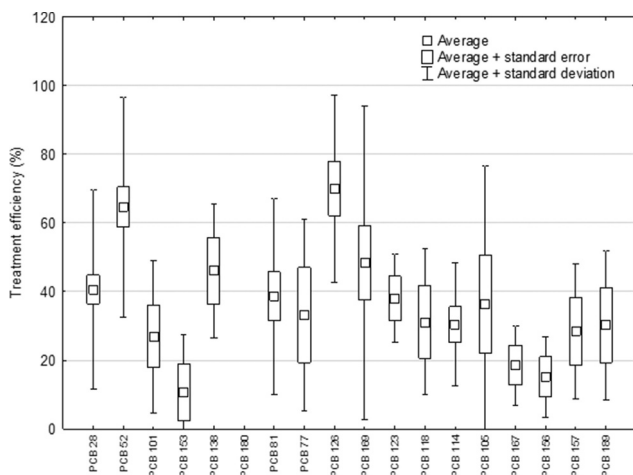


Figure 4. Water treatment efficiency (%).

The health risk of drinking water consumption was assessed based on calculations of the TEQ index. The mean annual toxicity equivalent was 3 pg – TEQ/l, which fluctuated from $0.6 \cdot 10^{-3}$ to 30 pg-TEQ/l. This indicated that the daily intake of PCBs with drinking water was low (Figure 5). Currently, the TWI is 2 pg-TEQ/kg b.w./week (European Food Safety Authority (EFSA) 2018). Assuming that water consumption was an average of 2 l daily (Tsindos 2012) and adult body weight was 70 kg, the mean weekly intake was 0.6 pg-TEQ/kg b.w./week (from 0.001 to 6 pg-TEQ/kg b.w./week), which was, on average, 30% of the TWI. When taking into consideration the maximum value of 6 pg-TEQ/kg b.w./week, the TWI reached as much as 300%. In children aged three to 15 with body weights from 12 to 55 kg and assuming water consumption of 1.3 to 2.4 l the estimated weekly intake for a body weight of 12 kg was 2.27 pg-TEQ/kg b. w. (113.7% TWI, range – 0.04–227.5% TWI), and for 55 kg – 0.91 pg-TEQ/kg b.w. (45.8% TWI, range – 0.0003–91.6% TWI).

3.2. PCBs in wastewater

The quality of drinking water in the Szczecin urban agglomeration is also affected by how communal wastewater is disposed of and treated since it is discharged directly into surface water basins following treatment then being a source of drinking water.

3.2.1. Raw wastewater

The percentage of samples in which ndl-PCB (>LOD) was detected ranged from 8% to 100%. The lowest total concentration of ndl-PCB (0.42 ng/l) was confirmed in October and the highest (14.05 ng/l) in November (Table 1). The dominant ndl-PCB was PCB 28 (from 0.2 to 11.1 ng/l). Among the non-ortho PCBs, PCB 81 was detected in the highest percentage of samples (92%), while the highest total concentration of non-ortho PCBs (3.62 ng/l) was noted in November. With regard to mono-ortho PCBs, PCB 114 and PCB 118 were detected in the highest percentage of samples (33%). Both the highest total

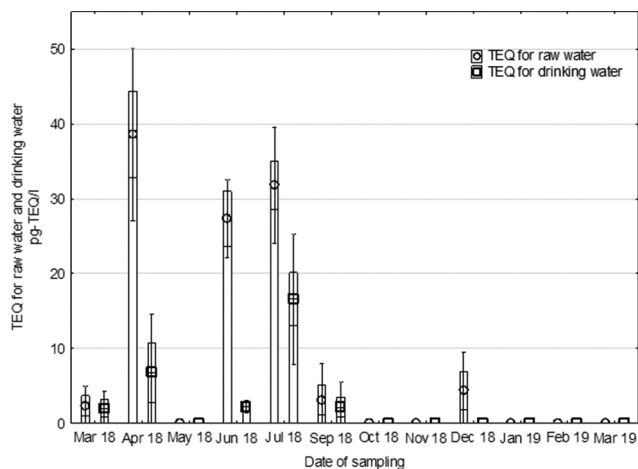


Figure 5. Average TEQ for raw water and drinking water.

concentration of mono-*ortho* PCB congeners (12.33 ng/l) and the highest total concentration of Σ PCB (32.13 ng/l) were confirmed in November (Table 1).

3.2.2. Treated wastewater

Various ndl-PCBs (>LOD) were detected in 8% to 100% of the treated wastewater samples. PCB 28 (from 0.02 to 3.25 ng/l) was detected in the highest concentrations in all of the samples. The lowest total concentration of ndl-PCB (0.02 ng/l) was confirmed in November and the highest (4.06 ng/l) in February (Table 1). Among the non-*ortho* congeners, the highest percentage of samples (58%) contained PCB 81. The highest total concentration of non-*ortho* PCB congeners (0.82 ng/l) was noted in July, while among the mono-*ortho* congeners, PCB 114 was detected in the highest percentage of samples (25%). The highest total concentration of mono-*ortho* PCB congeners (1.33 ng/l) was confirmed in November, and a significantly higher concentration of Σ PCB (6.21 ng/l) was noted in this period in comparison to the other periods analyzed (Table 1).

3.2.3. Wastewater treatment efficiency

The analysis of wastewater treatment (Figure 3) revealed a significant ($p < 0.05$) decrease in PCB residues (from 38% to 98%) and the complete reduction of some congeners (e.g. PCB 52, 101, 81, 123, 118, 114, 169, 189, 156, 167) (Figure 6). This is evidence of the fairly high efficiency of the solutions applied for treating wastewater. The treatment process was least efficient with regard to PCB 157, which was reduced by 51%. The weak positive correlations ($p < 0.05$) between the pH of the untreated wastewater and the content of the sum of the congeners analyzed ($r = 0.32$), as well as very weak positive correlations between the total nitrogen content and the concentration of some PCB compounds ($r = 0.10$ – 0.26) were found.

Since treated wastewater was discharged into surface water bodies, it could be an additional source of these compounds for aquatic organisms, their predators, and for those who consume drinking water.

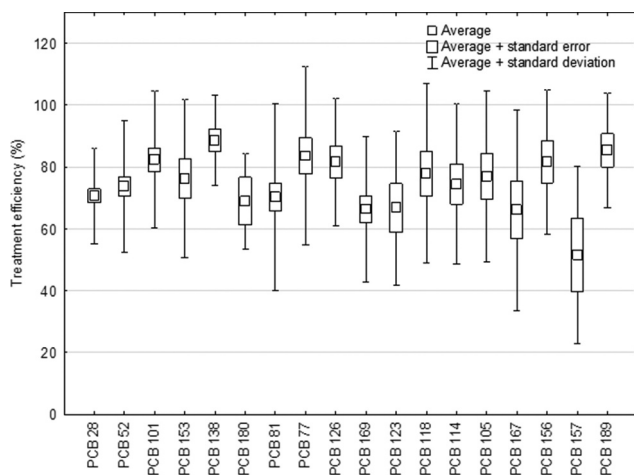


Figure 6. Wastewater treatment efficiency (%).

4. Discussion

The presence in the environment of persistent organic pollutants (POPs) remains a concern. Significant regulations of POPs were initiated in the Stockholm Convention of 2001 (Journal of Laws, item 76 (nr 14) 2009), which addresses, *inter alia*, organochlorine compounds that are highly persistent, bioaccumulative, and toxic.

Lake Miedwie is characterized by a fairly high content of organic matter, which affects the amount of nitrates that are formed during the mineralization of organic matter. The catchment area of Lake Miedwie consists mainly of agricultural areas where nitrogen fertilizers are also applied. Therefore, nitrates can also get to Lake Miedwie as a result of soil leachate and surface runoff of rainwater. To this day, at the bottom of Lake Miedwie there are also remnants of military items from the Second World War. In addition, the military airport operating for many years in close proximity to the lake and agricultural crops in the catchment area could also contribute to the pollution of the waters of Lake Miedwie (Kuczyńska et al. 2021).

PCBs present in water easily adsorb on suspensions and bottom sediments. In the spring-summer period (April–July), as the air temperature rises, the water temperature increases, increasing the energy and mobility of particles, thus accelerating the release of PCBs from bottom sediments (Larsson and Södergren 1987). The monitoring data of ZWiK in Szczecin also indicate an increased runoff to the lake starting from the spring period. This is also confirmed by the research by Burszta-Adamiak and Licznar (2018), who observed the highest amount of rainfall in Poland in the period from April to September.

PCB removal from water occurs together with organic matter, which may explain the weak positive correlation between the nitrate content and the concentration of PCB congeners in the water ($r = 0.35$) and alkalinity ($r = 0.31$). This process is accelerated by the application of a coagulant (Matilainen, Vepsäläinen, and Sillanpää 2010; Sillanpää et al. 2018). The effectiveness of the process depends on the physico-chemical composition of the water, the type and dose of the coagulant, and the pH value. The collection of material for research and the physicochemical tests of water and sewage were carried out in industrial (real) conditions. Measurements of pH and the content of nitrates in water in this study were carried out as standard by the Water Production Plant in Żelewo. On the basis of the performed tests, low concentrations of PCBs were found in water and sewage, in some cases <LOD. The reduction efficiency of these compounds therefore relates to these low concentrations. However, the effect of the reduction for high concentrations on a laboratory scale has not been investigated.

Compared to other studies (Pawelczyk 2013; Lana et al. 2008; Aydin et al. 2004; He et al. 2011; Wan et al. 2011; Kumar et al. 2012; Megahed et al. 2015), the water of Lake Miedwie was characterized by high-quality parameters. It was demonstrated, however, that despite the modern solutions applied in the raw water and wastewater treatment plants, not all PCB congener residues were completely removed from the waters. Raw water treatment reduced the concentrations of various PCB congeners within a wide range from 4% (PCBs 153, 167, 209) to 100% (PCBs 52, 126, 169, 105) at a median of 43%. The wastewater

treatment process was more efficient than raw water treatment in reducing PCB residues at a range of 38 (PCB 169, 123, 167, 157) to 98% (PCB 101, 138, 77, 126, 156, 189) with a median of 76%. Significantly ($p < 0.05$) higher concentrations of Σ PCB were observed in July (3.81 ng/l) in comparison to other sampling periods (Table 1). Higher Σ PCB concentrations in raw and drinking water noted in the period from April to July could have been linked with higher PCB release from sediments to the water, which occurs as temperatures rise (Larsson and Södergren 1987). We suspect that the application of coagulants at the treatment plant could have significantly reduced PCBs concentrations. The high-basicity coagulant PAX-1905 is used at the Miedwie Water Production Plant in Żelewo. As Dąbrowska and Rosińska (2013) observed the highest degree of the reduction of toxic PCB congeners, i.e. PCB 77 (54%) and PCB 126 (72%), is noted after the application of aluminium sulphate. On the other hand, the use of PAX 18 coagulant allowed to reduce the concentration of indicator PCB congeners, from 43% (PCB 28) to 73% (PCB 138) (Rosińska and Dąbrowska 2016).

In Poland, the regulation of the Minister of Marine Economy and Inland Navigation is in force (Journal of Laws, item 1311 2019; European Parliament and Council Directive 2010), and it does not permit treated wastewater with PCB residues to be released into surface waters (MRL = 0 mg/l). The concentrations of total PCBs detected in the current study (from $0.02 \cdot 10^{-6}$ to $6.21 \cdot 10^{-6}$ mg/l) were very low, but according to Directive (2010/75) did exceed the MRL value (0 mg/l). PCB residues in wastewater exist in dissolved form or are suspended in solid particles. Classic methods of wastewater treatment (biological and chemical processes) are not able to completely remove hydrophobic compounds such as PCBs, which results in the presence of these compounds in treated wastewater which leave the treatment plants (Abu-Shmeis et al. 2020; Urbaniak and Wyrwicka 2017). PCBs are still found in the environment, and they pose real threats (Vukašinić et al. 2017).

5. Conclusions

Residues of PCB congeners ($>$ LOD) were noted in 18% of the drinking water samples analyzed. The efficiency of the water treatment process at reducing PCB congener residues varied from 4% (PCB 153, 167, 209) to 100% (PCB 52, 126, 169, 105). Estimations of consumer exposure from consuming drinking water indicated that weekly intake was, on average, 30% of TWI (range from 0.001 to 6 pg-TEQ/kg b.w./week, average 0.6 pg-TEQ/kg b.w./week). However, when considering the maximum value of 6 pg-TEQ/kg b.w./week, the TWI could be as high as 300%. Wastewater treatment efficiently lowered the concentration of PCBs on average by 76% within a range of 38% (PCB 169, 123, 167, 157) to 98% (PCB 101, 138, 77, 126, 156, 189). Despite their very low concentrations, the trace amounts of PCBs noted in treated wastewater (from 0.02×10^{-6} to 6.21×10^{-6} mg/l) exceeded the MRL.

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

ORCID

Jacek Cybulski  <http://orcid.org/0000-0001-8465-7509>

Agata Witzcak  <http://orcid.org/0000-0002-7705-2138>

Kamila Pokorska-Niewiada  <http://orcid.org/0000-0002-4835-8517>

References

- Abu-Shmeis, R. M., I. N. Tarawneh, Y. H. Al-qudah, R. N. Dabaibeh, and M. N. Tarawneh. 2020. "Evaluation of the Removal Efficiency of PCBs from Five Wastewater Treatment Plants in Jordan." *Water Air Soil Pollution* 231 (3): 114. doi:10.1007/s11270-020-04482-5.
- Aydin, M. E., S. Sari, S. Özcan, H. Wichmann, and M. Bahadir. 2004. "Polychlorinated Biphenyls in Waste Water of Konya-Turkey." *Fresenius Environmental Bulletin* 13: 1090–1093.
- Burszta-Adamiak, E., and P. Licznar. 2018. "An Analysis of the Time Structure of Maximum Precipitation of the Polish Atlas of Rainfall Intensity (Panda)." *Instal* 3 49–53. (Polish article)
- Commission Directive. 2015. "Commission Directive 2015/1787 of 6 October 2015 Amending Annexes II and III to Council Directive 98/83/EC on the Quality of Water Intended for Human Consumption." <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2015/1787/oj>
- Dąbrowska, L., and A. Rosińska. 2013. "Removal of PCBs and Heavy Metal Ions from Surface Water by Coagulation." *Roczniki Ochrony Środowiska (Annual Set The Environment Protection)* 15 1228–1241. 1506-218X (Polish article)
- Diamanti-Kandarakis, E., J. P. Bourguignon, L. C. Giudice, R. Hauser, G. S. Prins, A. M. Soto, R. T. Zoeller, and A. C. Gore. 2009. "Endocrine-disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement." *Endocrine Reviews* 30 (4): 293–342. doi:10.1210/er.2009-0002.
- Directive, Council. 1998. "Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the Quality of Water Intended for Human Consumption." <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX%3A31998L0083>
- European Food Safety Authority (EFSA). 2018. "Risk for Animal and Human Health Related to the Presence of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Feed and Food." *EFSA Journal* 16 (11): 5333. doi:10.2903/j.efsa.2018.5333.
- European Parliament and Council Directive. 2010. "2010/75/EU of the European Parliament and of the Council Of." 24 November 2010 on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/?uri=CELEX:32010L0075>
- Ezemonye, L. I. N. 2005. "Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Levels and Distribution in Ethiopie and Benin Rivers of the Niger Delta Nigeria: Surface Water and Sediments." *International Journal Environmental Studies* 62 (5): 491–504. doi:10.1080/00207230500118926.
- Farhaoui, M., and M. Derraz. 2016. "Review on Optimization of Drinking Water Treatment Process." *Journal of Water Resource and Protection* 8 (8): 777–786. doi:10.4236/jwarp.2016.88063.
- Faroon, O., and P. Ruiz. 2016. "Polychlorinated Biphenyls: New Evidence from the Last Decade." *Toxicology and Industrial Health* 32 (11): 1825–1847. doi:10.1177/0748233715587849.
- Giesy, J. P., and K. Kannan. 1998. "Dioxin-like and Non-dioxin-like Toxic Effects of Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Implications for Risk Assessment." *Critical Reviews in Toxicology* 28 (6): 511–569. doi:10.1080/10408449891344263.
- Górski, J., and M. Siepak. 2014. "Assessment of Metal Concentrations in Tap-water – From Source to the Tap: A Case Study from Szczecin, Poland." *Geologos* 20 (1): 25–33. doi:10.2478/logos-2014-0004.
- He, H., G. J. Hu, C. Sun, S. Chen, M. Yang, J. Li, Y. Zhao, and H. Wang. 2011. "Trace Analysis of Persistent Toxic Substances in the Main Stream of Jiangsu Section of the Yangtze River China." *Environmental Science and Pollution Research* 18 (4): 638–648. doi:10.1007/s11356-010-0414-z.

- IARC/WHO. 2016. *Polychlorinated Biphenyls and Polybrominated Biphenyls. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans*. Lyon, France: International Agency for Research on Cancer, 107. <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Polychlorinated-Biphenyls-And-Polybrominated-Biphenyls-2015>
- Journal of Laws, item 1311. 2019. "Regulation of the Minister of Maritime Economy and Inland Navigation of 12 July 2019 on Substances Particularly Harmful to the Aquatic Environment and the Conditions to Be Met When Discharging Sewage into Waters or Ground as well as when discharging rainwater or meltwater into waters or into devices." 1–48. <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/download.xsp/WDU20190001311/O/D20191311.pdf> (Polish article)
- Journal of Laws, item 2294. 2017. "Regulation of the Minister of Health of 7 December 2017 on the Quality of Water Intended for Human Consumption." 1–43. <http://prawo.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20170002294> (Polish article)
- Journal of Laws, item 76 (nr 14). 2009. "Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Drawn up in Stockholm on May 22, 2001 (Polish Article)."
- Kuczyńska, A., G. Jarnuszewski, M. Nowakowska, S. K. Wexler, Z. Wiśniowski, P. Burczyk, T. Durkowski, and M. Woźnicka. 2021. "Identifying Causes of Poor Water Quality in a Polish Agricultural Catchment for Designing Effective and Targeted Mitigation Measures". *Science of the Total Environment* 765 (144125): 1–11. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.144125.
- Kumar, B., S. Singh, M. Mishra, S. Kumar, and C. Sharma. 2012. "Assessment of Polychlorinated Biphenyls and Organochlorine Pesticides in Water Samples from the Yamuna River." *Journal of Xenobiotics* 2 (1): e6. doi:10.4081/xeno.2012.e6.
- Lana, R., M. Vavrova, J. Caslavsky, M. Skoumalova, A. Bilkova, and E. Sucman. 2008. "PCBs in Samples from the Environment of the Southern Moravia Region, Czech Republic." *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 81 (6): 574–577. doi:10.1007/s00128-007-9189-4.
- Larsson, P., and A. Södergren. 1987. "Transport of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Freshwater Mesocosms from Sediment to Water and Air." *Water Air Soil Pollution* 36 (1–2): 33–46. doi:10.1007/BF00450618.
- Matilainen, A., M. Vepsäläinen, and M. Sillanpää. 2010. "Natural Organic Matter Removal by Coagulation during Drinking Water Treatment: A Review." *Advances in Colloid and Interface Science* 159 (2): 189–197. doi:10.1016/j.cis.2010.06.007.
- Megahed, A. M., H. Dahshan, M. Abd-El-Kader, A. M. Mohamed Abd-Elal, M. H. Elbana, E. Nabawy, and H. A. Mahmoud. 2015. "Polychlorinated Biphenyls Water Pollution along the River Nile, Egypt." *The Scientific World Journal* 2015: 1–7. doi:10.1155/2015/389213.
- Okeniyi, S. O., P. A. Egwaikhideb, E. E. Akporhonorc, and I. E. Obazed. 2009. "Distribution of Organochlorine and Polychlorinated Pesticide Residue in Water Bodies of Some Rivers in Northern Nigeria." *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry* 8 (11): 1269–1274.
- Pawelczyk, A. 2013. "Assessment of Health Risk Associated with Persistent Organic Pollutants in Water." *Environmental Monitoring and Assessment* 185 (1): 497–508. doi:10.1007/s10661-012-2570-8.
- Rosińska, A., and L. Dąbrowska. 2016. "Enhancement of Coagulation Process with Powdered Activated Carbon in PCB and Heavy Metal Ions Removal from Drinking Water." *Desalination and Water Treatment* 57 (54): 2634–26336. doi:10.1080/19443994.2016.1189851.
- Sillanpää, M., M. Ch. Ncibi, A. Matilainen, and M. Vepsäläinen. 2018. "Removal of Natural Organic Matter in Drinking Water Treatment by Coagulation: A Comprehensive Review." *Chemosphere* 190: 54–71. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.09.113.
- Tsindos, S. 2012. "What Drove Us to Drink 2 Litres of Water a Day?" *Australian and New Zealand Journal of Public Health* 36 (3): 205–207. doi:10.1111/j.1753-6405.2012.00866.x.
- Urbaniak, M., and A. Wyrwicka. 2017. "PCDDs/PCDFs and PCBs in Wastewater and Sewage Sludge, Physico-chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery." *Robina Farooq and Zaki Ahmad, IntechOpen*. doi:10.5772/66204.
- Van den Berg, M., L. S. Birnbaum, M. Denison, M. de Vito, W. Farland, M. Feeley, and H. Fiedler. 2006. "The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-like Compounds." *Toxicological Sciences* 93 (2): 223–241. doi:10.1093/toxsci/kf055.
- Vukašinović, M., M. Lutovac, V. Zdravkovic, and N. Zdravkovic. 2017. "The Effects of Polychlorinated Biphenyls on Human Health and the Environment." *Global Journal of Pathology and Microbiology* 5: 8–14. doi:10.20941/2310-8703.2017.05.2.
- Wan, X., X. Pan, B. Wang, S. Zhao, P. Hu, F. Li, B. Boulanger, et al. 2011. "Distributions, Historical Trends, and Source Investigation of Polychlorinated Biphenyls in Dianchi Lake, China." *Chemosphere* 85 (3): 361–367. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.098.
- Witczak, A., J. Cybulski, A. Mituniewicz-Matek, and I. Dmytrów. 2018. "Changes in Content of PCB in Milk Derived from Milk Vending Machines during a 3-year Period – Attempt to Assess Consumer Exposure." *Żywność Nauka Technologia Jakość* 116: 151–162. doi:10.15193/ZNTJ/2018/116/253. (Polish article)

**Oświadczenie
o udziale procentowym autorów**

Tytuł publikacji P5: Cybulski J., Witczak A., Pokorska-Niewiada K. 2022. Residues of endocrine-disrupting PCBs in drinking water - influence of water and wastewater treatment in Szczecin (Poland). *Urban Water Journal* 1-9. DOI: 10.1080/1573062X.2022.2059381

Autor (Author)	Udział procentowy (percentage contribution)	Podpis (Signature)
Jacek Cybulski	60	Cybulski
Agata Witczak	30	Agata Witczak
Kamila Pokorska-Niewiada	10	Pokorska-Niewiada

Wkład autorów: A.W. i J.C. - pomysł i planowanie eksperymentu; J.C., A.W. - przeprowadzenie eksperymentu; J.C., A.W. i K.P.-N. - przygotowanie manuskryptu.