



Uniwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny

Justyna Kapelewska

**Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych
jako potencjalne źródło zanieczyszczenia
środowiska wodnego**

Rozprawa doktorska

Promotor: dr hab. Joanna Karpińska, prof. UwB
Promotor pomocniczy: dr Urszula Kotowska

Białystok 2018

Składam serdeczne podziękowania:

*Pani Prof. dr hab. Joannie Karpińskiej oraz
Pani dr Urszuli Kotowskiej
za poświęcony mi czas,
przekazaną wiedzę,
wszechstronną i życzliwą pomoc
w realizacji niniejszej pracy.*

*Panu dr hab. Piotrowi Zielińskiemu
za nieocenioną pomoc w trakcie prowadzenia badań.*

*Pani mgr Zuzannie Kamińskiej
oraz Kierownictwu i Pracownikom
Zakładu Utylizacji Odpadów Komunalnych w Hryniewicach,
Składowiska Odpadów Komunalnych w Uhowie oraz
Zakładu Przetwarzania i Unieszkodliwiania Odpadów w Czerwonym Borze
za udostępnienie i pomoc w pobieraniu próbek,*

*Mojej Rodzinie,
w szczególności
Rodzicom,
Mężowi Sławkowi oraz
Synkowi Kubusiowi
za wsparcie i wyrozumiałość.*

WYKAZ PRAC NAUKOWYCH I OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH

Projekty badawcze:

1. Narodowe Centrum Nauki: grant Preludium, *Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych jako potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami endokrynnie czynnymi*, UMO-2013/09/N/ST10/02544; kierownik: Justyna Kapelewska, 2014-2018



2. Projekty badawcze w ramach konkursu z dotacji celowych na prowadzenie badań naukowych lub prac rozwojowych oraz zadań z nimi związanych służących rozwojowi młodych naukowców oraz uczestników studiów doktoranckich na Wydziale Biologiczno-Chemicznym Uniwersytetu w Białymstoku w roku akademickim:
 - 2013/2014 o tytule: *Monitoring zawartości wybranych związków endokrynnych w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych*,
 - 2015/2016 o tytule: *Parametry fizykochemiczne odcieków składowiskowych i wód gruntowych jako wskaźniki ich zanieczyszczenia*.

Wykaz publikacji z listy filadelfijskiej:

1. Kotowska U., **Kapelewska J.**, Sturgulewska J., *Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification–microextraction followed by GC–MS*, Environmental Science and Pollution Research, **2014**, 21, 660-673, (IF=2,651; 30 pkt. MNiSW).
2. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Wiśniewska K., *Determination of personal care products and hormones in leachate and groundwater from Polish MSW landfills by ultrasound-assisted emulsification microextraction and GC-MS*, Environmental Science and Pollution Research, **2016**, 23, 1642-1652, (IF=2,828; 30 pkt. MNiSW).
3. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Karpińska J., Kowalczyk D., Arciszewska A., Świryo A., *Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters*, Microchemical Journal, **2018**, 137, 292-301, (IF=3,034; 35 pkt. MNiSW).
4. Kotowska U., Karpinska J., **Kapelewska J.**, Kowejsza E.M., Piotrowska-Niczyporuk A., Piekutin J., Kotowski A., *Removal of phthalates and other contaminants from municipal wastewater during cultivation of Wolffia arrhiza*, Process Safety and Environmental Protection, **2018**, 120, 268-277, (IF=3,441; 30 pkt. MNiSW).

Wykaz prac o charakterze popularno-naukowym:

1. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Karpińska J., *Funkcjonowanie składowisk odpadów komunalnych – problemy i wyzwania*, *Analityka*, **2017**, 3, 58-62, (4 pkt. MNiSW).

Wykaz prac w monografiach pokonferencyjnych:

1. Kotowska U., **Kapelewska J.**, Karpińska J., *Analiza LZO emitowanych z odcieków składowiskowych techniką HS-SPME/GC-MS*, Wydawnictwo Naukowe Tygiel sp. z o.o., *Mikrobiologia oraz metody analityczne w nauce*, **2016**, ISBN: 978-83-65598-27-1, (5 pkt. MNiSW).
2. Karpińska J., Kotowska U., **Kapelewska J.**, *Pułapki ilościowego oznaczania kwasu liponowego w próbkach biologicznych*, Wydawnictwo Naukowe Tygiel sp. z o.o., *Wybrane zagadnienia z zakresu chemii, biologii i fizyki*, **2016**, ISBN: 978-83-65598-37-0, (5 pkt. MNiSW).
3. Karpińska J., Kotowska U., **Kapelewska J.**, *Nadtlenowe kwasy organiczne – alternatywne utleniacze w zaawansowanych procesach utleniania*, Wydawnictwo UMCS Lublin, *Nauka i przemysł metody spektroskopowe w praktyce nowe wyzwania i możliwości*, **2018**, ISBN: 978-83-945225-4-4, (4 pkt. MNiSW).
4. Karpińska J., Kotowska U., **Kapelewska J.**, *Nadtlenowe kwasy nieorganiczne i organiczne - nowe utleniacze w zaawansowanych procesach utleniania*, Актуальные проблемы экологии: (сб. науч. ст. по материалам XIII Междунар. науч.-практ. конф.) Гродно, **2018**, 202-205. ISBN: 978-985-7134-42-6, (4 pkt. MNiSW).
5. Kotowska U., Wawrzekiewicz M., **Kapelewska J.**, Karpińska J., *Wykorzystanie roślin wodnych w oczyszczaniu ścieków z przemysłu tekstylnego*, Актуальные проблемы экологии: (сб. науч. ст. по материалам XIII Междунар. науч.-практ. конф.) Гродно, **2018**, 209-211. ISBN: 978-985-7134-42-6, (4 pkt. MNiSW).

Wykaz konferencji:

1. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Isidorow W., Skiędziel J., *USAEME-GC/MS determination of pharmaceuticals and phenols in municipal wastewater*, 29th International Symposium on Chromatography, **2012**, Toruń.
2. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Isidorow W., Skiędziel J., *Zastosowanie USAEME-GC/MS do oznaczania farmaceutyków i fenoli w ściekach komunalnych*, 55. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, **2012**, Białystok.
3. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Wiśniewska K., *USAEME/GC-MS determination of target endocrine disrupting compounds in landfill leachate and groundwater samples*, 56. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, **2013**, Siedlce.

4. Bagan R., Karpińska J., Isidorow W., Kotowska U., **Kapelewska J.**, Szczepaniak L., *Determination of content of natural and anthropogenic bioactive compounds in natural complex matrices*, 8th International Forum Science & Technology Days Poland-East, **2014**, Supraśl.
5. Kotowska U., Pietuszevska E., **Kapelewska J.**, Karpińska J., *Opracowanie procedury mikroekstrakcji związków endokrynych z wykorzystaniem procesu zestalania pływającej kropli rozpuszczalnika*, 58. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, **2015**, Gdańsk.
6. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Kowalczyk D., *Zastosowanie USAEME/GC-MS do oznaczania zawartości wybranych związków endokrynych w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych*, IX Polska Konferencja Chemii Analitycznej, **2015**, Poznań.
7. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Karpińska J., *GC-MS w badaniach zawartości związków endokrynych czynnych w odciekach i wodach gruntowych*, I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, Metody chromatograficzne w nauce, przemyśle i medycynie, **2016**, Lublin.
8. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Sawczuk R., Karpińska J., *Determination of six phthalate esters in landfill leachates and groundwater samples by SPME/GC-MS*, 18th International Symposium on Advances in Extraction Technologies & 22nd International Symposium on Separation Sciences, **2016**, Toruń.
9. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Karpińska J., *Environmental risk associated with the presence of emerging organic contaminants (EOCs) in landfill leachate and groundwater samples*, VIII International Scientific Conference Toxic Substances in the Environment, **2017**, Kraków.
10. **Kapelewska J.**, Kotowska U., Karpińska J., *Nowopojawiające się zanieczyszczenia organiczne w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych*, VIII Krajowa Konferencja Bioindykacyjna, **2018**, Kraków.
11. Kotowska U., Świryo A., Piotrowska-Niczyporuk A., **Kapelewska J.**, Karpińska J., *Potencjał roślin z rodziny Lemnaceae w oczyszczaniu wód z ksenobiotyków o charakterze endokrynym*, Konferencja Naukowa Chemików „Łączy nas chemia”, **2018**, Białystok.
12. Karpińska J., Kotowska U., **Kapelewska J.**, *Nadtlenowe kwasy organiczne – alternatywne utleniacze w zaawansowanych procesach utleniania*, Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, **2018**, Lublin.
13. Karpińska J., Kotowska U., **Kapelewska J.**, *Techniki mikroekstrakcyjne w analizie związków endokrynych czynnych w próbkach środowiskowych*, Polska Konferencja Chemii Analitycznej, **2018**, Lublin.
14. Karpińska J., Kotowska U., **Kapelewska J.**, *Nadtlenowe kwasy nieorganiczne i organiczne – nowe utleniacze w zaawansowanych procesach utleniania*, Актуальные проблемы экологии, **2018**, Grodno.

15. Kotowska U., Wawrzekiewicz M., **Kapelewska J.**, Karpińska J., *Wykorzystanie roślin wodnych w oczyszczaniu ścieków z przemysłu tekstylnego*, Актуальные проблемы экологии, **2018**, Grodno.

Stypendia i nagrody:

1. Stypendium przyznane przez California Separation Science Society (CASSS) na pokrycie kosztów związanych z udziałem w 29th International Symposium on Chromatography, CASSS **2012**.
2. Nagroda za najlepszą prezentację ustną wygłoszoną w trakcie VIII Krajowej Konferencji Bioindykacyjnej, **2018**, Kraków.

SPIS TREŚCI

SPIS SKRÓTÓW I SYMBOLI	11
WSTĘP	15
CZEŚĆ LITERATUROWA	17
1. FUNKCJONOWANIE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH	17
1.1. Przemiany zachodzące na składowisku odpadów.....	20
1.2. Bilans wody na składowisku.....	25
1.3. Skład chemiczny odcieków składowiskowych.....	27
1.4. Migracja zanieczyszczeń ze składowiska	32
1.5. Monitoring składowisk odpadów komunalnych.....	36
1.5.1. Regulacje prawne dotyczące odcieków składowiskowych.....	37
1.5.2. Regulacje prawne dotyczące wód gruntowych	38
2. NOWOPOJAWIAJĄCE SIĘ ZANIECZYSZCZENIA	41
2.1. Charakterystyka i aspekty prawne wybranych analitów z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń	43
2.2. Źródła, drogi i receptory nowopojawiających się zanieczyszczeń w środowisku wodnym	50
2.3. Wpływ nowopojawiających się zanieczyszczeń na ludzi i zwierzęta	52
2.4. Występowanie nowopojawiających się zanieczyszczeń w odciekach składowiskowych.....	54
2.5. Występowanie nowopojawiających się zanieczyszczeń w wodach gruntowych	57
2.6. Analityczne problemy oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych.....	59
CEL PRACY	61
CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	63
3. APARATURA I ODCZYNNIKI	63
3.1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny	63
3.2. Odczynniki chemiczne.....	64
3.3. Roztwory podstawowe.....	65
3.4. Roztwory robocze	66
3.5. Pozostałe roztwory.....	66
3.6. Roztwór odcieków syntetycznych	67
4. MATERIAŁ BADAWCZY	69
5. ZASTOSOWANE PROCEDURY ANALITYCZNE.....	75
5.1. Procedury oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń	75
5.1.1. Izolacja ftalanów techniką mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME)	75

5.1.2. Izolacja analitów z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, hormonów i farmaceutyków oraz bisfenolu A techniką mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME).....	76
5.1.3. Oznaczanie związków techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS)	80
5.2. Procedury oznaczania wybranych wskaźników zanieczyszczeń	82
6. WALIDACJA ZASTOSOWANYCH PROCEDUR ANALITYCZNYCH.....	84
6.1. Walidacja procedury oznaczania ftalanów	86
6.2. Walidacja procedury oznaczania związków z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, hormonów i farmaceutyków oraz bisfenolu A....	88
7. OZNACZANIE WYBRANYCH ECs W ODCIEKACH I WODACH GRUNTOWYCH	91
7.1. Oznaczanie związków z grupy ECs w odciekach składowiskowych.....	92
7.2. Oznaczanie związków z grupy ECs w wodach gruntowych.....	100
8. WYBRANE WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZENIA ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH I WÓD GRUNTOWYCH.....	108
8.1. Wybrane wskaźniki zanieczyszczenia odcieków składowiskowych	108
8.1.1. Korelacja wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych.....	114
8.2. Wybrane wskaźniki zanieczyszczenia wód gruntowych.....	116
9. RYZYKO ŚRODOWISKOWE ZWIĄZANE Z OBECNOŚCIĄ ECs W WODACH GRUNTOWYCH	121
9.1. Poziom troficzny - ryby.....	122
9.2. Poziom troficzny - bezkręgowce.....	124
9.3. Poziom troficzny - algi i sinice.....	125
10. OCENA ODDZIAŁYWANIA SKŁADOWISKA NA WODY GRUNTOWE.....	128
10.1. Zawartość analitów z grupy ECs w wodach wpływających i wypływających ze składowiska	128
10.2. Kompleksowy wskaźnik zanieczyszczenia Nemerowa (PI)	129
10.3. Wskaźnik zanieczyszczenia wód gruntowych przez składowisko (LWPI)	132
PODSUMOWANIE I WNIOSKI	137
STRESZCZENIE	143
SUMMARY	145
BIBLIOGRAFIA.....	147
SPIS TABEL.....	163
SPIS RYSUNKÓW	166
ANEKS.....	169

SPIS SKRÓTÓW I SYMBOLI

Skrót/symbol	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
4MBC	<i>4-Methylbenzylidene camphor</i>	Kamfora 4-metylobenzylidenowa
4NP	<i>4-n-Nonylphenol</i>	4- <i>n</i> -Nonylofenol
4tOP	<i>4-t-Octylphenol</i>	4- <i>t</i> -Oktylofenol
ADI	<i>Acceptable daily intake</i>	Dopuszczalne dzienne spożycie
ANSES	<i>French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety</i>	Narodowa Agencja Bezpieczeństwa Zdrowia, Żywności, Środowiska i Pracy
AOX	<i>Adsorbable organic halogens</i>	Adsorbowalne związki halogenoorganiczne
BP	<i>Buthylparaben</i>	Butyloparaben
BPA	<i>Bisphenol A</i>	Bisfenol A
BPh	<i>Benzophenone</i>	Benzofenon
BPh2	<i>Benzophenone-2</i>	Benzofenon-2
BPh3	<i>Benzophenone-3</i>	Benzofenon-3
BZT₅	<i>Biochemical oxygen demand (BOD₅)</i>	Pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen
CAS	<i>Chemical Abstract Service number</i>	Numer identyfikacyjny substancji chemicznej nadany przez amerykańską organizację Chemical Abstract Service
CECs	<i>Contaminants of emerging concern</i>	Nowopojawiające się zanieczyszczenia
ChZT	<i>Chemical oxygen demand (COD)</i>	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen
CTZ	<i>Clotrimazole</i>	Klotrimazol
DBP	<i>Di-n-buthyl phthalate</i>	Ftalan di- <i>n</i> -butylu
DCF	<i>Diclofenac</i>	Diklofenak
DEET	<i>NN-diethyl-m-toluamide</i>	NN-Dietylo- <i>m</i> -toluamid
DEHP	<i>Bis-2-ethylhexyl phthalate</i>	Ftalan bis-2-etyloheksylu
DEP	<i>Diethyl phthalate</i>	Ftalan dietylu
DIBP	<i>Diisobuthyl phthalate</i>	Ftalan diizobutylu
DLLME	<i>Dispersive liquid-liquid microextraction</i>	Dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz
DMP	<i>Dimethyl phthalate</i>	Ftalan dimetylu
DPP	<i>Di-n-propyl phthalate</i>	Ftalan di- <i>n</i> -propylu
DSB	<i>Diethylstilbestrol</i>	Dietylostilbestrol
E1	<i>Estrone</i>	Estron
E2	<i>β-Estradiol</i>	β-Estradiol
EC₅₀	<i>Half maximal effective concentration</i>	Stężenie substancji, które powoduje powstanie zmian u połowy badanej populacji

Skrót/symbol	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i>	Europejska Agencja Chemikaliów
ECOSAR	<i>Ecological Structure Activity Relationships</i>	Skomputeryzowany program opracowany przez US EPA, który szacuje toksyczność dla organizmów wodnych
ECs	<i>Emerging contaminants</i>	Nowopojawiające się zanieczyszczenia
EDCs	<i>Endocrine disrupting compounds</i>	Związki endokrynnie czynne
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i>	Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności
EMA	<i>European Medicines Agency</i>	Europejska Agencja Leków
EOCs	<i>Emerging organic contaminants</i>	Nowopojawiające się zanieczyszczenia organiczne
EP	<i>Ethylparaben</i>	Etyloparaben
EPs	<i>Emerging pollutants</i>	Nowopojawiające się zanieczyszczenia
FRs	<i>Flame retardants</i>	Środki opóźniające palenie
GC-FID	<i>Gas chromatography with flame ionization detection</i>	Chromatografia gazowa z detekcją płomieniowo-jonizacyjną
GC×GC-ToF-MS	<i>Two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry</i>	Dwuwymiarowa chromatografia gazowa ze spektrometrią mas czasu przelotu
GC-MS	<i>Gas chromatography with mass spectrometry</i>	Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas
GUS	<i>Central Statistical Office (CSO)</i>	Główny Urząd Statystyczny
HDPE	<i>High-density polyethylene</i>	Polietylen dużej gęstości
HLPC-FD	<i>High performance liquid chromatography with fluorescence detection</i>	Wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją fluorescencyjną
HPLC-UV	<i>High performance liquid chromatography with UV detection</i>	Wysokosprawna chromatografia cieczowa z detekcją w zakresie nadfioletu
HS-SPME	<i>Head-space solid phase microextraction</i>	Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej z analizą fazy nadpowierzchniowej
HQ	<i>High quartile</i>	Górny kwartył
IDA	<i>Initial data analysis</i>	Wstępna analiza danych
Kch	<i>Safety data sheet</i>	Karta charakterystyki
K_{ow}	<i>Octanol/water coefficient</i>	Współczynnik podziału <i>n</i> -oktanol/woda
LC₅₀	<i>Lethal concentration</i>	Stężenie substancji, które wywołuje śmierć u połowy badanej populacji
LC-FLD	<i>Liquid chromatography with fluorescence detection</i>	Chromatografia cieczowa z detekcją fluorescencyjną

Skrót/symbol	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
LC-MS	<i>Liquid chromatography-mass spectrometry</i>	Chromatografia cieczowa ze spektrometrią mas
LC-MS/MS	<i>Liquid chromatography-tandem mass spectrometry</i>	Chromatografia cieczowa z tandemową spektrometrią mas
LC-UV	<i>Liquid chromatography with UV detection</i>	Chromatografia cieczowa z detekcją spektrofotometryczną w zakresie UV
LKT	<i>Volatile fatty acids (VFAs)</i>	Lotne kwasy tłuszczowe
LLE	<i>Liquid-liquid extraction</i>	Ekstrakcja ciecz-ciecz
LWPI	<i>Landfill water pollution index</i>	Wskaźnik zanieczyszczenia wód gruntowych przez składowisko
LQ	<i>Low quartile</i>	Dolny kwartył
m/z	<i>Mass/charge ratio</i>	Stosunek masy jonu (m) do jego ładunku (z)
MDL	<i>Method detection limit</i>	Granica wykrywalności metody
MEC	<i>Measured environmental concentration</i>	Stężenie analitu w próbce
MEKC	<i>Micellar electrokinetic chromatography</i>	Micelarna chromatografia elektrokinetyczna
MP	<i>Methylparaben</i>	Metyloparaben
MPs	<i>Microplastics</i>	Mikroplastiki
SQL	<i>Method quantification limit</i>	Granica oznaczalności metody
MTBE	<i>Methyl tert-butyl ether</i>	Eter metylowo- <i>tert</i> -butylowy
MW	<i>Molecular weight</i>	Masa molowa
N_{org}	<i>Organic nitrogen</i>	Azot organiczny
NCP	<i>Nemerow's comprehensive pollution</i>	Kompleksowy wskaźnik zanieczyszczenia Nemerowa
NDMA	<i>N-Nitrosodimethylamine</i>	N-Nitrozodimetyloamina
NMs	<i>Nanomaterials</i>	Nanomateriały
OP	<i>Orthophosphates</i>	Ortofosforany
ORP	<i>Oxidation reduction potential</i>	Potencjał oksydacyjno-redukcyjny
OWO	<i>Total organic carbon (TOC)</i>	Ogólny węgiel organiczny
PBDEs	<i>Polybrominated diphenyl esthers</i>	Polibromowane etery difenylowe
PCPs	<i>Personal care products</i>	Środki higieny osobistej
PDMS/DVB	<i>Polydimethylsiloxane/divinylbenzene</i>	Polidimetylosiloksan/diwinylobenzen
PEW	<i>Electrolytic conductivity (EC)</i>	Przewodnictwo elektrolityczne właściwe
PI	<i>Pollution index</i>	Wskaźnik zanieczyszczenia
pK_a	<i>Acid dissociation constant</i>	Wykładnik stałej dysocjacji kwasu
pK_b	<i>Base dissociation constant</i>	Wykładnik stałej dysocjacji zasady
PNEC	<i>Predicted no-effect concentration</i>	Stężenie przewidywane, niepowodujące skutku ekologicznego
PP	<i>Propylparaben</i>	Propyloparaben
Ps	<i>Pharmaceuticals</i>	Środki farmaceutyczne

Skrót/symbol	Termin w języku angielskim	Termin w języku polskim
RSD	<i>Relative standard deviation</i>	Względne odchylenie standardowe
RQ	<i>Risk quotient</i>	Współczynnik ryzyka
RWO	<i>Dissolved organic carbon (DOC)</i>	Rozpuszczony węgiel organiczny
SBSE	<i>Stir bar sorptive extraction</i>	Ekstrakcja z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego
SD	<i>Standard deviation</i>	Odchylenie standardowe
SDE	<i>Steam distillation extraction</i>	Destylacja z parą wodną
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>	Monitorowanie wybranych jonów
SPE	<i>Solid phase extraction</i>	Ekstrakcja do fazy stałej
SPME	<i>Solid phase microextraction</i>	Mikroekstrakcja do fazy stacjonarnej
TCEP	<i>Tris(2-chloroethyl)phosphate</i>	Tris(2-chloroetylo) fosforany
TCS	<i>Triclosan</i>	Triklosan
TDN	<i>Total dissolved nitrogen</i>	Ogólny azot rozpuszczony
TKN	<i>Total Kjeldahl Nitrogen</i>	Azot Kjeldahla
TN	<i>Total nitrogen</i>	Azot ogólny
TP	<i>Total phosphorus</i>	Fosfor ogólny
UHPLC- MS/MS	<i>Ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry</i>	Ultra wysokosprawna chromatografia cieczowa z tandemową spektrometrią mas
US EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>	Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych
USAEME	<i>Ultrasound assisted emulsification microextraction</i>	Mikroekstrakcja poprzez emulgację wspomagana ultradźwiękami
USGS	<i>The United States Geological Survey</i>	Amerykańska Agencja Naukowo- Badawcza
WQI	<i>Water quality index</i>	Wskaźnik jakości wody
ZO	<i>Total suspension (TS)</i>	Zawiesina ogólna

WSTĘP

„Woda nie jest produktem handlowym, lecz dziedzictwem, które musi być chronione, bronione i traktowane jako takie”. Twierdzenie to, zawarte w Ramowej Dyrektywie Wodnej Unii Europejskiej wskazuje, że woda jest kluczowym zasobem ekosystemu i ludzkiego życia, który determinuje życie na Ziemi. Zapewnienie odpowiedniej jakości wody stanowi duże wyzwanie nie tylko w krajach słabo rozwiniętych i rozwijających się. Coraz częściej problem braku wody o właściwej czystości dotyka kraje wysoko rozwinięte. Wynika to głównie z postępującej chemizacji wszystkich dziedzin życia codziennego oraz szeroko rozwiniętego przemysłu. Skutkiem tego jest pojawianie się różnego rodzaju nowych zanieczyszczeń, często jeszcze niezidentyfikowanych. Zatem utrzymanie dobrego stanu zasobów wodnych powinno być jednym z ważniejszych zadań aktywności gospodarczej człowieka.

Istnieje wiele źródeł mających negatywny wpływ na zasoby wody, między innymi działalność rolnicza, oczyszczalnie ścieków, przemysł, a także składowiska odpadów. Odcieki ze składowisk odpadów komunalnych, nazywane często „trudnymi ściekami”, mogą stwarzać poważne zagrożenie dla środowiska wodnego. W przypadku niewłaściwej, bądź niewystarczającej izolacji masy składowanych odpadów, może dochodzić do przenikania różnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych do środowiska wodno-glebowego. W ostatnich latach, spośród wielu zanieczyszczeń w ekosystemie wodnym, szczególną uwagę analityków skupiają nowopojawiające się zanieczyszczenia (ECs), ze względu na biologiczną aktywność tych związków i ich udowodniony, negatywny wpływ na organizmy żywe. Związki te mogą także przedostawać się do wody pitnej i stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi.

Dlatego też w niniejszej pracy doktorskiej podjęto próbę określenia wpływu odcieków składowiskowych na wody gruntowe na podstawie zawartości związków z grupy ECs oraz wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń. Przedmiotem prowadzonych badań były odcieki składowiskowe i wody gruntowe pobrane z terenu składowisk odpadów komunalnych różniących się charakterystyką i zlokalizowanych w województwie podlaskim. Były to Zakład Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych w Hryniewiczach, Składowisko Odpadów Komunalnych w Uhowie oraz Zakład Przetwarzania i Unieszkodliwiania Odpadów w Czerwonym Borze.

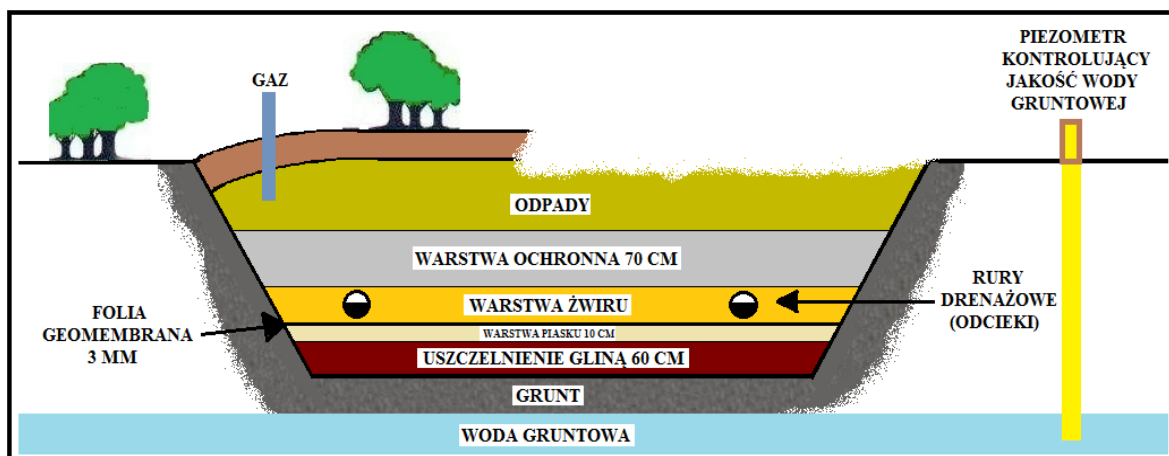
Tematyka niniejszej pracy doktorskiej wpisuje się w najnowsze trendy w chemii analitycznej. Dotyczy ona opracowania nowych, bardziej czułych, zminiaturyzowanych

procedur analitycznych służących do oznaczania więcej niż jednego składnika w skomplikowanych matrycach środowiskowych. Ponadto, w ostatnim czasie w analityce środowiskowej, coraz częściej podejmowane są próby oceny szkodliwości oznaczanych nowopojawiających się zanieczyszczeń na ekosystem. Dlatego w niniejszej rozprawie doktorskiej dodatkowo wyznaczono ryzyko środowiskowe związane z występowaniem analitów z grupy ECs w wodach gruntowych dla trzech poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice). Nowością tej pracy jest opracowanie i zwalidowanie nowej procedury analitycznej mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami w połączeniu z chromatografią gazową ze spektrometrią mas (USAEME-GC/MS) do wydzielania i oznaczania związków z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i hormonów oraz bisfenolu A, a także przeprowadzenie procesu walidacji metody mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej połączonej z chromatografią gazową ze spektrometrią mas (SPME/GC-MS) do wydzielania i oznaczania ftalanów w odciekach i wodach gruntowych. Ponadto, zgodnie z najlepszą wiedzą, nie badano do tej pory obecności i stężeń większości wybranych analitów z grupy ECs w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych pochodzących z Polski i na świecie.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. FUNKCJONOWANIE SKŁADOWISK ODPADÓW KOMUNALNYCH

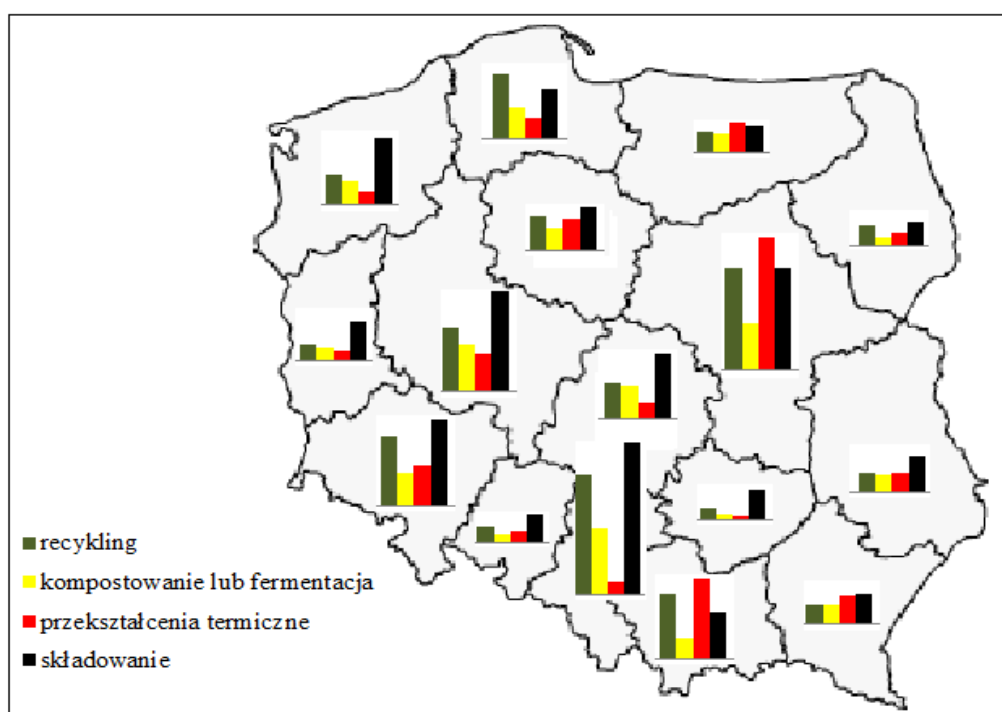
Składowiska odpadów komunalnych są to obiekty budowlane zlokalizowane i urządzone zgodnie z przepisami prawa w celu deponowania odpadów [1]. Tego typu obiekty budowlane muszą spełniać określone warunki, takie jak odpowiednia lokalizacja (która będzie uwzględniała panujące warunki hydrogeologiczne i geotechniczne) oraz określone parametry techniczne i eksploatacyjne [2]. Składowiska odpadów zaliczane są do grupy najtrudniejszych budowli inżynierskich. Wynika to z ich dużej powierzchni (od kilku do kilkuset m²), pojemności (od kilku tysięcy do kilkunastu milionów m³ odpadów), grubości warstwy deponowanych odpadów (od kilku do kilkudziesięciu m), długiego okresu eksploatacji (do kilkudziesięciu lat) i wymogu minimalnego oddziaływania na środowisko [3]. Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy schemat budowy składowiska odpadów komunalnych.



Rys. 1. Przykładowy schemat budowy składowiska odpadów komunalnych (opracowanie własne)

Według danych Głównego Urzędu Statystycznego (GUS) w Polsce w 2016 roku funkcjonowało 320 składowisk odpadów komunalnych podlegających kontroli. W województwie podlaskim znajdowało się 14 takich obiektów. W roku 2000, 2005, 2010, 2015 i 2016 ogólna liczba wytwarzanych odpadów pozostawała mniej więcej na tym samym poziomie, tj. ok. 140000 tys. ton rocznie, gdzie odpady komunalne nie

przekraczały 10% ogólnej liczby odpadów. W 2016 roku w przeliczeniu na 1 mieszkańca przypadało 303 kg odpadów komunalnych; w województwie podlaskim liczba ta wyniosła 245 kg. Pomimo wciąż podejmowanych starań, w 12 z 16 województw, nadal najczęstszym sposobem unieszkodliwiania odpadów komunalnych jest ich składowanie. Ogółem w Polsce w 2016 roku, około 28% powstałych odpadów komunalnych podlegało recyklingowi, niecałe 20% przekształceniom termicznym i nieco ponad 16% kompostowaniu. Pozostałe odpady, czyli ponad 36% unieszkodliwiano w sposób tradycyjny, ale zarazem najbardziej niekorzystnie oddziałujący na środowisko, czyli poprzez składowanie (rys. 2) [4].



Rys. 2. Gospodarowanie odpadami komunalnymi w poszczególnych województwach w Polsce w 2016 roku (GUS 2017) [4]

Taka tendencja w postępowaniu z odpadami znacząco odbiega od celów zawartych w Krajowym Planie Gospodarki Odpadami 2022 [5]. W dokumencie tym znajduje się zapis mówiący o tym, że do 2025 roku recyklingowi powinno być poddawane 60% wytworzonych odpadów komunalnych, a 5 lat później wartość ta powinna wzrosnąć do 65%. Recykling odpadów opakowaniowych do 2030 roku ma osiągnąć wartość 75%. Dodatkowo, do 2030 roku ilość odpadów komunalnych podlegających składowaniu nie

może być większa niż 10%. Pożądany sposób postępowania z odpadami przedstawiono w formie piramidy na rysunku 3.

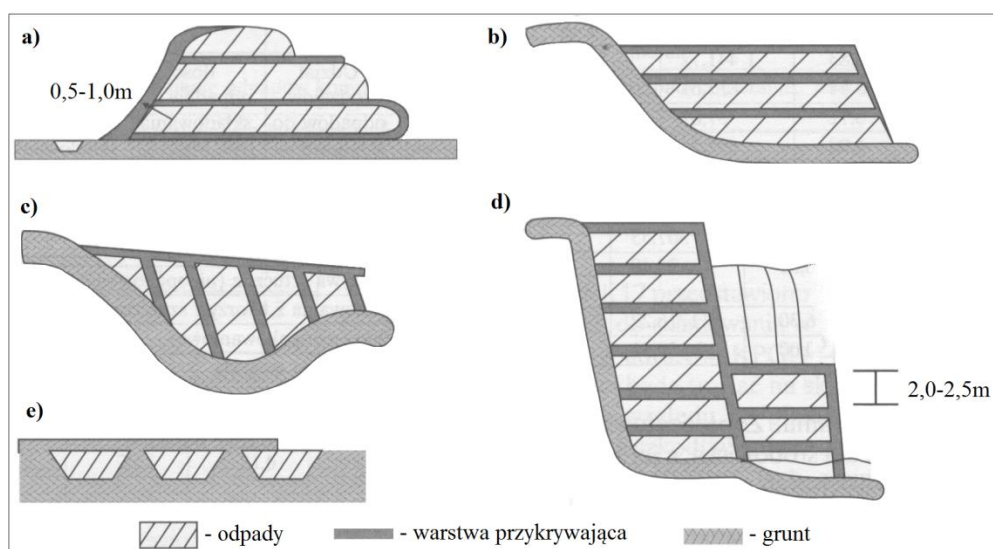


Rys. 3. Hierarchia postępowania z odpadami [6]

W Polsce odpady komunalne składowane są w obiektach niezorganizowanych, półorganizowanych i zorganizowanych. Składowiska niezorganizowane wykorzystują, bez specjalnego wcześniejszego przygotowania, naturalne zagłębienia terenu. Taka forma składowania odpadów w znaczący sposób wpływa na środowisko naturalne (zanieczyszczenie wód powierzchniowych i gruntowych czy niekontrolowana emisja gazów). Składowiska półorganizowane również wykorzystują naturalne zagłębienia terenu, jednak z zastosowaniem izolacji składowanych odpadów od podłoża. Taka forma magazynowania odpadów także nie zabezpiecza środowiska w wystarczającym stopniu, a jedynie stanowi formę przejściową do składowisk zorganizowanych, które posiadają wszystkie niezbędne pozwolenia na eksploatację, a tym samym powinny w minimalnym stopniu oddziaływać na środowisko [3].

Rzeźba terenu, na którym planowane jest magazynowanie odpadów, determinuje sposób położenia składowiska. Pierwszym z rodzajów jest położenie wgłębne, które charakteryzuje się wykorzystaniem naturalnych bądź powstałych w wyniku działalności człowieka zagłębień terenu (np. wyrobiska pokopalniane, wąwozy czy niecki polodowcowe). Zaletą takiej lokalizacji jest osłonne działanie skarp bocznych. Wadą zaś, skłonność do nadmiernego gromadzenia wód opadowych i ograniczony ich odpływ oraz krótsza odległość od wód gruntowych. Położenie zboczowe to kolejna forma umiejscowienia składowiska. Tego typu budowle wykorzystują odpowiednie fragmenty

zagłębien terenu, naturalnych lub powstałych w wyniku działalności ludzkiej. Lokalizacja taka jest korzystna, gdy nie istnieje ryzyko spływów powierzchniowych, bądź można je wyeliminować zabiegami inżynierskimi. Płaska lokalizacja składowiska, ze względu na dość dużą ingerencję w aspekt wizualny otaczającego terenu, nie jest szczególnie popierana przez projektantów. Forma ta, zapewnia jednak optymalną odległość składowanych odpadów od wód gruntowych oraz niweluje ryzyko zawilgocenia odpadów przez spływy powierzchniowe w przypadku przepuszczalnych gruntów. Położenie i kształt składowiska oraz warunki wodno-glebowe wpływają na formę deponowania odpadów. Do najczęstszych metod składowania odpadów należą: nasypowa, rowowa, podłużna, poprzeczna i kombinowana. Metody układania odpadów przedstawiono na rysunku 4 [3].



Rys. 4. Formy składowania odpadów: nasypowa (a), podłużna (b), poprzeczna (c), kombinowana (d) i rowowa (e) [3]

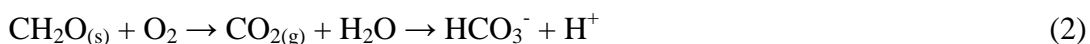
1.1. Przemiany zachodzące na składowisku odpadów

Składowisko zawierające niepoddane wstępnej obróbce odpady komunalne, przemysłowe i wodę jest biochemicznym reaktorem, na którym pod wpływem czynników atmosferycznych (opady, temperatura), mikroorganizmów (bakterie tlenowe, beztlenowe i grzyby) zachodzą przemiany biochemiczne i mikrobiologiczne [2,3]. Zebrane odpady nieorganiczne ulegają procesom typowym dla przemian substancji mineralnych (rozpuszczanie, strącanie, wymywanie, hydroliza). Odpady takie jak metale, żużel, gruz budowlany, kamienie, szkło, mimo że nie podlegają biodegradacji, to wpływają na

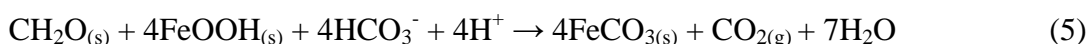
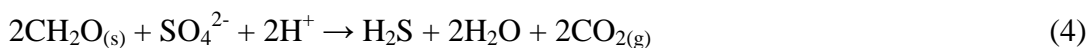
intensywność zachodzących procesów biochemicznych [3]. Metale ciężkie obecne w odpadach są toksyczne w stosunku do mikroorganizmów, przez co spowalniają ich procesy metaboliczne. Różne obszary składowiska mogą znajdować się w innych fazach procesów rozkładu, co powoduje, że składowisko jest wyjątkowo heterogenicznym środowiskiem.

Ze względu na niski stopień zagęszczenia i występowania dużych ilości tlenu atmosferycznego, odpady organiczne w pierwszej kolejności ulegają procesom tlenowym [7]. Poniżej przedstawiono charakterystykę poszczególnych faz rozkładu substancji na składowisku.

Faza I – tlenowa. Tlen zawarty w odpadach i porach ciał stałych jest zużywany w procesach hydrolizy (równania (1) i (2)), w których wielocukry, białka i tłuszcze oraz inne, w większości nierozpuszczalne związki organiczne, przekształcają się do prostszych kwasów organicznych, alkoholi i aldehydów. Powstaje także dwutlenek węgla, który dominuje w składzie biogazu.



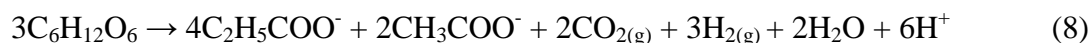
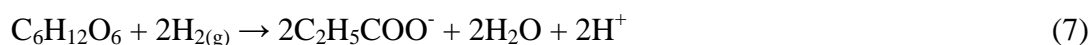
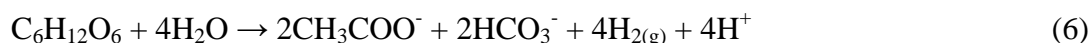
Niedługo po rozpoczęciu biodegradacji tlen cząsteczkowy w składowisku zostaje wyczerpany. Rozpoczyna się redukcja utlenionych form azotu i siarki (czasami nazywana fazą przejściową) (równania od (3) do (5)), prowadząca do spadku potencjału redox.



Wzrost temperatury odpadów oraz spadek zawartości tlenu skutkują przejściem bakterii fakultatywnych na metabolizm związany z fermentacją beztlenową, zachodzącą w 4 etapach.

Faza II - fermentacja kwaśna (acidogeneza). Podczas tego pierwszego etapu rozkładu beztlenowego, zawarte w biomacie (pozostałe) nierozpuszczalne polimery organiczne, przy udziale enzymów bakterii hydrolizujących (bakterii z grupy względnych beztlenowców), przetwarzane są w rozpuszczalne w wodzie monomery i dimery. Wielocukry, głównie celulozy i hemicelulozy (występujące w ilościach 45–60% suchej masy odpadów i stanowiące 90% potencjału metanogenego), a także skrobia, sacharoza

i pektyny, rozkładają się na cukry proste [8]. Tłuszcze i trójglicerydy przekształcają się do glicerolu, cholesterolu i wyższych kwasów tłuszczowych. Białka ulegają procesom redukcji do aminokwasów oraz deaminacji, co powoduje wzrost stężenia azotu amonowego. Różnorodne populacje bakterii acidogennych przekształcają powstałe podczas hydrolizy monomery (proste związki organiczne) do lotnych kwasów tłuszczowych (kwas mrówkowy, pirogronowy, masłowy, propionowy), alkoholi (metanol, etanol), aldehydów oraz produktów gazowych (dwutlenek węgla i wodór) [9] (równania od (6) do (8)):



Na skutek powstawania lotnych kwasów tłuszczowych następuje znaczne obniżenie pH środowiska w złożu odpadów (do wartości 5,5), co sprzyja uwalnianiu metali. Zachodzi także uwalnianie siarczanów i chlorków. Jednocześnie powstające produkty końcowe buforują odczyn składowiska i tym samym utrzymuje się on w granicach pH 6,8-7,4. W fazie tej następuje intensywny wzrost bakterii octanowych oraz gwałtowne wykorzystanie substratów i związków biogennych [10]. Obserwuje się także wzrost obciążenia odcieków składowiskowych organicznymi związkami węgla, a tym samym wzrost chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT).

Faza III - metanowa niestabilna (octanogeneza). Składowisko osiąga neutralne pH na skutek wykorzystania przez bakterie kwasów jako źródła węgla oraz uwalniania jonów metali (w wyniku reakcji kwasów z metalicznymi i nieorganicznymi odpadami). Ponadto, zmienne buforowanie jonów wapnia w niskim pH wraz z ciągłym buforowaniem sodu i potasu w neutralnym pH, umożliwia bakteriom osiągnięcie homeostazy oraz neutralizuje występowanie LKT [10]. Następuje zasadnicza faza rozkładu. Bakterie octanowe przekształcają lotne kwasy tłuszczowe do octanów, wodorowęglanów, dwutlenku węgla i wodoru (równanie (9)). Ponieważ utlenianie zredukowanych związków organicznych przez bakterie octanowe jest niekorzystne z termodynamicznego punktu widzenia, reakcje te będą zachodzić, gdy ze środowiska zostanie usunięty wodór cząsteczkowy (równanie (10)) [11,12].



Azotany i siarczany również mogą służyć jako akceptory wodoru cząsteczkowego (większe powinowactwo do wodoru niż wodorowęglany), jednak wtedy bakterie metanowe nie rozwijają się i nie obserwuje się produkcji metanu. W przypadku braku zmiataczy wodoru cząsteczkowego powstają mleczany, etanol i inne zredukowane produkty metabolizmu bakterii fermentujących, które nie są dalej utleniane. Dlatego bakterie produkujące kwasy zazwyczaj żyją w symbiozie z bakteriami metanowymi [8].

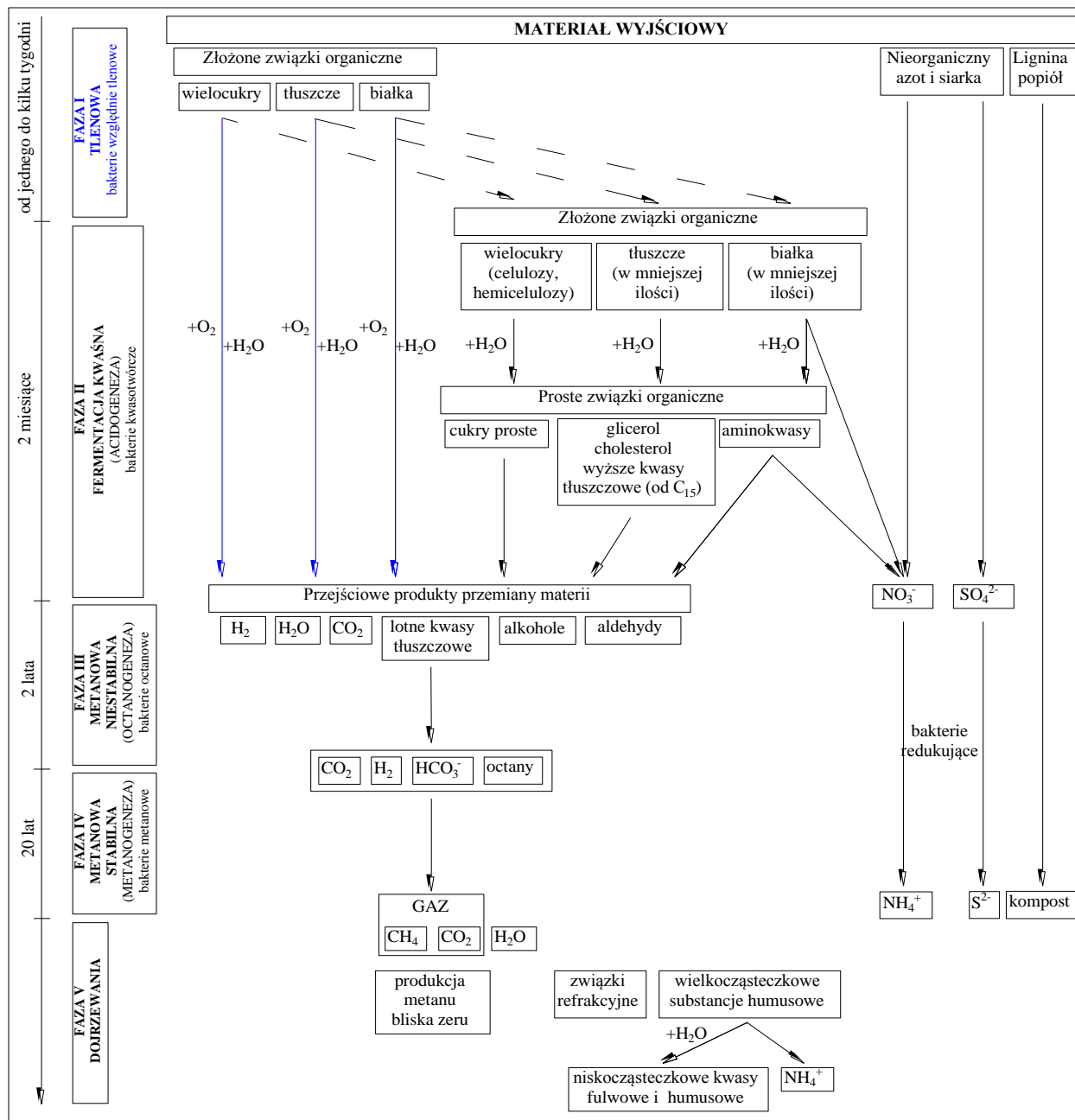
Faza IV – metanowa stabilna (metanogeneza). Równowaga osiągnięta w ekosystemie składowiska pozwala na rozpoczęcie metanogenezy. Kwas octowy na skutek fermentacji octanowej jest dysproporcjonowany do metanu, dwutlenku węgla i wody. Następuje wzrost pH. Uważa się, że metan powstaje głównie w procesie odtleniania dwutlenku węgla wodorem przez bakterie autotroficzne (równanie (11)) oraz metabolicznego rozkładu kwasu octowego przez bakterie heterotroficzne (równanie (12)) [3].



W końcowej fazie przemian w gazie składowiskowym znajduje się około 60% metanu i 40% dwutlenku węgla (proporcje te mogą ulec zmianie w zależności od warunków panujących na składowisku). Szybkość produkcji metanu osiąga maksimum, po czym powoli maleje wraz z wykorzystaniem lotnych kwasów tłuszczowych. W fazie metanogenezy szybkość produkcji biogazu zależy od szybkości hydrolizy celuloz i hemiceluloz [13]. Azotany i siarczany ulegają redukcji do amoniaku i siarczków. Zachodzą także reakcje kompleksowania i strącania jonów metali zredukowanymi jonami (np. siarczkowymi) lub w wyniku reakcji z organicznymi ligandami. Następuje powolna humifikacja związków organicznych zawartych w odpadach, a związki humusowe wiążą metale ciężkie [14].

Faza V – dojrzewania (metanogeneza zanikająca). Przypuszcza się, iż w tej fazie następuje degradacja związków organicznych, a produkcja metanu znacząco spada. Składowisko wchodzi w stan ustabilizowany, gdzie szybkość dyfuzji tlenu do składowiska jest większa niż szybkość jego zużywania przez drobnoustroje. Składowisko może z czasem stać się ekosystemem tlenowym [13]. Część badaczy zakłada, że ustabilizowane składowisko będzie inertne dla środowiska [15]. Istnieją jednak przypuszczenia, że wraz ze wzrostem potencjału redox może nastąpić uwalnianie metali ze złoża odpadów [14].

Schemat przemian substancji organicznych i nieorganicznych zachodzących w masie składowanych odpadów przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat procesów rozkładu substancji zachodzących w składowisku (opracowanie własne na podstawie [2,3,7,8,16,17])

1.2. Bilans wody na składowisku

Bilans wodny w obrębie składowiska ma na celu określenie rozkładu wód (opadowych, powierzchniowych, podziemnych i odciekowych) na jego terenie. Informacje te są niezbędne z punktu widzenia racjonalnego planowania gospodarki wodno-ściekowej, która obejmuje projektowanie systemów oczyszczania i redukcji odcieków oraz planowania ilości odcieków, jakie powinny być zwracane na składowisko. Na bilans wodny składowiska i ilość powstających odcieków wpływają takie czynniki jak: rodzaj, stopień rozdrobnienia i zagęszczenia, wiek oraz technika składowania odpadów (w tym ilość wody zawarta w odpadach i ilość wody, którą mogą „wchłonąć” odpady), wielkość opadów atmosferycznych, ukształtowanie terenu, na którym umiejscowiono składowisko, sposób uszczelnienia dna składowiska, rodzaj roślinności pokrywającej składowisko po jego rekultywacji oraz warunki glebowe [16,18].

Bilans wodny korpusu składowiska można przedstawić za pomocą równania (13):

$$N + R + D_p = T + P_1 + P_2 + A_{od} + S_p + H \quad (13)$$

gdzie: N – średnioroczny opad atmosferyczny,
 T – transpiracja,
 P₁ – parowanie ze skarp i korony składowiska,
 P₂ – parowanie z powierzchni zbiorników retencyjnych,
 S_p – spływy powierzchniowe,
 D_p – dopływy powierzchniowe,
 R – woda z rozkładu odpadów,
 A_{od} – adsorpcja wody przez odpady,
 H – odpływ odcieków siecią drenarską [3,16,18].

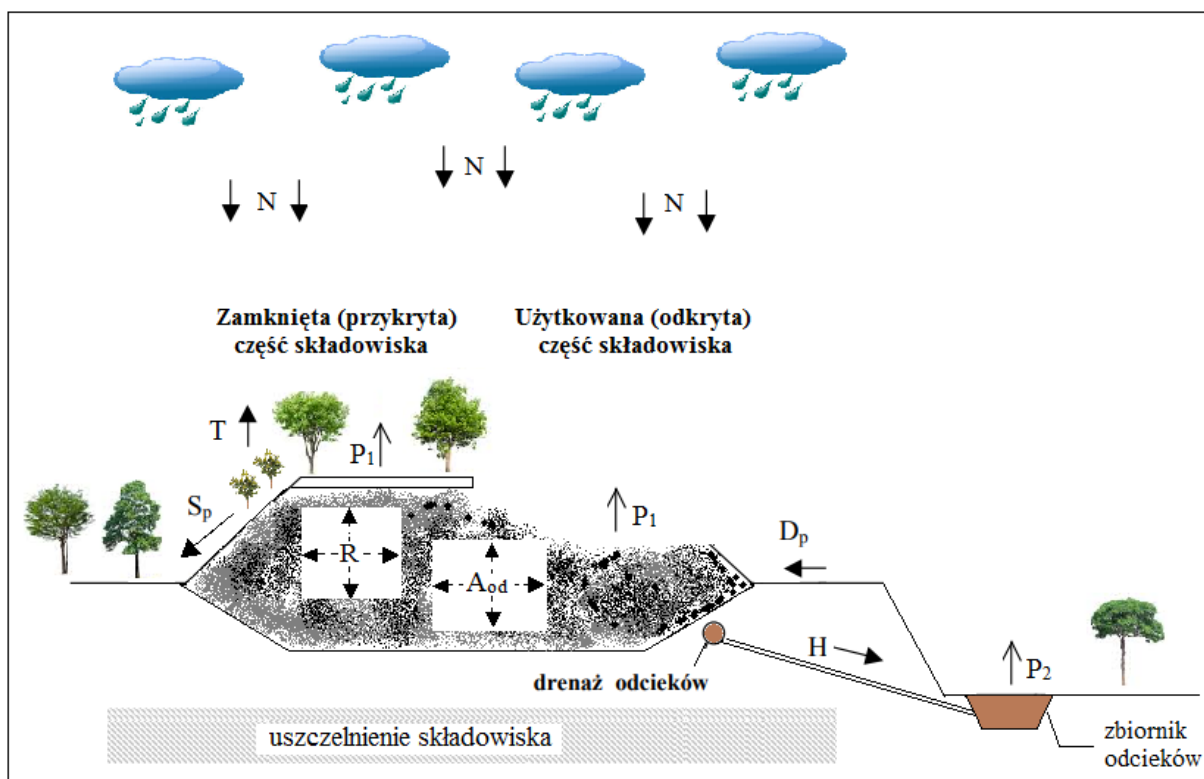
Przyjmując, iż złożo odpadów jest jednorodne, a także przykryte warstwą nieaktywną, można obliczyć ilość powstających odcieków zgodnie z równaniem (14):

$$Q = N - D_p - P_1 \quad (14)$$

gdzie: Q – ilość powstających odcieków [mm/m²],
 N – opad atmosferyczny średnioroczny z wielolecia, w przeliczeniu na jednostkę powierzchni składowiska,
 D_p – odpływ powierzchniowy z jednostki powierzchni składowiska,

P_1 – parowanie w przeliczeniu na jednostkę powierzchni składowiska [18].

Schemat obiegu wody na składowisku przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Schemat obiegu wody na składowisku (opracowanie własne na podstawie [16,20])

Przyjmuje się, że dla składowisk starszych, będących przez długi okres eksploatacji bez warstwy przykrywającej, zawierających odpady o silnym zagęszczeniu, np. przez kompaktory (gęstość nasypowa odpadów wynosi wtedy od 0,8 do 1,0 t/m³), objętość powstających odcieków stanowi od 10 do 25% opadu atmosferycznego. Składowiska zawierające odpady słabo zagęszczone, np. w wyniku pracy spycharek gąsienicowych (gęstość nasypowa odpadów wynosi wtedy 0,5-0,6 t/m³) wytwarzają znacznie wyższe ilości odcieków – ok. 40% opadu [19]. Najczęściej duże ilości odcieków pojawiają się w czasie od 1 do 2 lat od zdeponowania odpadów. Ma to związek z powstawaniem odcieków w ilości od 80 do 90% opadu w obiektach na których nie została jeszcze ułożona pierwsza warstwa odpadów miąższości minimum 1 m na dnie składowiska. Maksymalne objętości odcieków pojawiają się w okresie od listopada do kwietnia z maksimum w grudniu. Najmniej odcieków obserwuje się w okresie suchym (maj i czerwiec). Największe ilości odcieków są wytwarzane w fazie eksploatacyjnej składowiska.

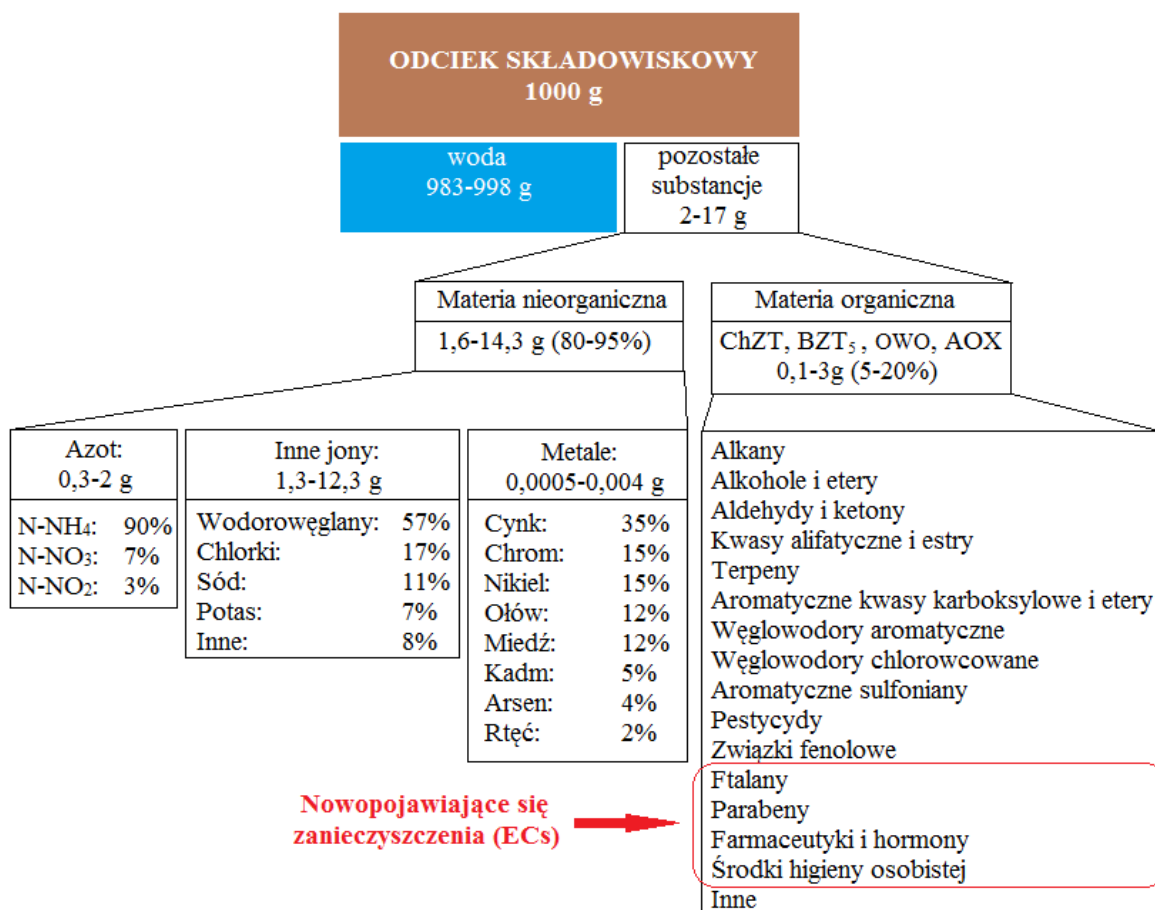
W przypadku prawidłowego zarządzania składowiskiem, objętość powstających odcieków w fazie poeksploatacyjnej powinna istotnie spadać [2,16].

1.3. Skład chemiczny odcieków składowiskowych

Odcieki składowiskowe według Dyrektywy Rady UE nr 1999/31/WE o składowiskach odpadów zostały zdefiniowane jako „każdy płyn sączący się przez składowane odpady i wydzielany z/lub zawarty w składowisku” [1]. Odcieki składowiskowe powstają na skutek bezpośredniej infiltracji wód opadowych w bryłę składowanych odpadów oraz jako hydrolizat w procesie przemian biochemicznych substancji o charakterze najczęściej organicznym, zawartych w deponowanych odpadach [21].

Jakość odcieków składowiskowych zależy od wielu czynników, takich jak skład zdeponowanych odpadów, stopień zagęszczenia i sposób ich składowania, szybkość tworzenia nowych warstw, wiek składowiska (odpadów), zastosowana technologia budowy składowiska i sposób jego eksploatacji oraz zawartość wody (pora roku, opady atmosferyczne, klimat, infiltracja wód gruntowych i spływy powierzchniowe) [3,20].

Odcieki składowiskowe charakteryzują się bardzo złożonym i zróżnicowanym składem. Występuje w nich szereg substancji nieorganicznych, organicznych oraz metali ciężkich. Stopnia skomplikowania próbki nie upraszcza nawet zawartość wody w ilości około 99%. Spośród substancji nieorganicznych największy udział ma azot (głównie amonowy, ale także azotanowy (V, III)) oraz siarczany, wodorowęglany, chlorki, sól i potas. Spośród metali wyróżnić można cynk, chrom (VI), nikiel, ołów, miedź, kadm, arsen, rtęć i żelazo. Zawartość materii organicznej obecnej w odciekach, mierzona jest za pomocą wskaźników zanieczyszczeń, takich jak chemiczne (ChZT) i biochemiczne (BZT₅) zapotrzebowanie na tlen, ogólny węgiel organiczny (OWO) oraz adsorbowalne związki halogenoorganiczne (AOX). Największy udział wśród związków organicznych ma azot organiczny (N_{org}) oraz lotne kwasy tłuszczowe (LKT). Wśród pozostałych substancji organicznych wyróżnić można m.in. alkany, alkohole, aldehydy, terpeny, węglowodory aromatyczne, węglowodory chlorowcowane, pestycydy oraz związki stanowiące grupę tzw. nowopojawiających się zanieczyszczeń [3,13,22–25]. Skład chemiczny odcieków składowiskowych przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Skład chemiczny odcieków składowiskowych (opracowanie własne na podstawie [3,13,22–25])

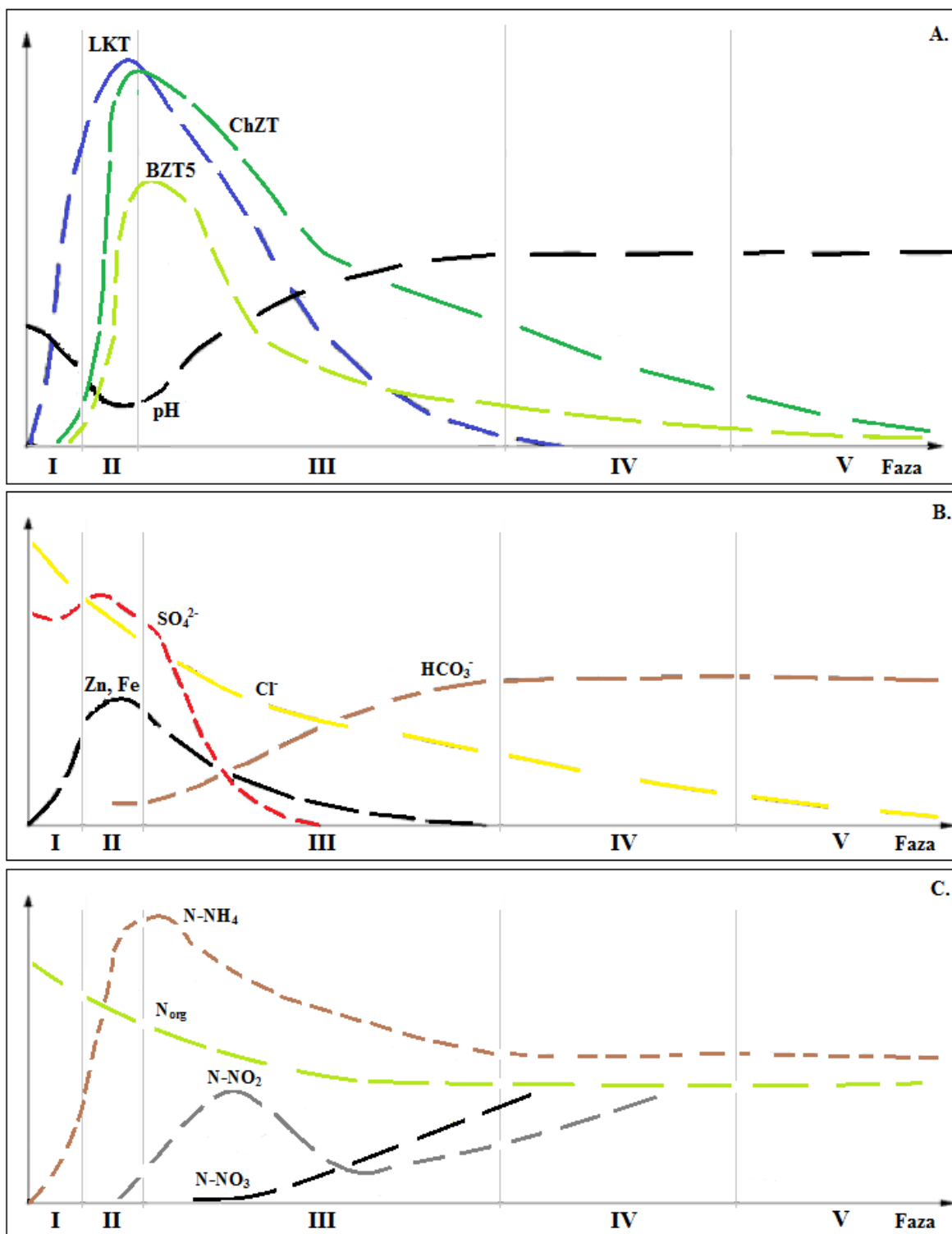
W wyniku różnej aktywności bakterii oraz zmieniających się warunków otoczenia (np. dostępności tlenu) zachodzą zmiany w składzie jakościowym odcieków w czasie. W tabeli 1 zestawiono dane literaturowe dotyczące charakterystyki fizykochemicznej odcieków składowiskowych w zależności od wieku składowiska (odpadów). Klasyfikacji składowisk dokonano w oparciu o trzy kategorie wiekowe (składowisko młode – poniżej 5 lat eksploatacji; składowisko w średnim wieku – od 5 do 10 lat eksploatacji; składowisko stare – powyżej 10 lat eksploatacji) [20,26]. Wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń w odciekach, w różnych fazach eksploatacji składowiska ulegają zatem modyfikacjom (rys. 8). W fazie kwaśnej i metanowej obserwuje się największe różnice w składzie jakościowym odcieków, dlatego te dwie fazy są najbardziej istotne z punktu widzenia ich chemizmu [27,28].

Tabela 1. Dane literaturowe dotyczące charakterystyki fizykochemicznej odcieków składowiskowych w zależności od wieku składowiska (odpadów)

Wskaźnik ^a	Wiek składowiska (odpadów)					
	Młode	Źródło	Średnie	Źródło	Stare	Źródło
Wiek	<5 lat	[20,26]	5–10 lat	[20,26]	>10 lat	[20,26]
Ogólne						
pH	4,0–7,6	[34–36]	6,9–9,0	[20,37,38]	8,1–9,5	[39–41]
PEW	12500–39400	[42,43]	2000–28600	[44–46]	2100–24000	[47,48]
ZO	950–21500	[20,49]	105–9000	[20,49–52]	13–4300	[20,49,53–55]
ORP	–307 do –277	[56]	–229 do –112	[56]	–127 do –104	[56]
Materia organiczna						
ChZT	1870–84290	[20,57–59]	560–9500	[20,60]	100–3460	[20]
BZT₅	2300–26800	[20,29–33]	128–1770	[20,61–63]	48–800	[20]
BZT₅/ChZT	0,2–0,7	[20,29–33]	0,06–0,38	[20,61,62]	0,01–0,25	[20,29–33]
RWO	1400	[64]	522	[63]	85–130	[37]
OWO	1600–13610	[64–66]	190–2046	[60,67,68]	40–1890	[69,70]
ChZT/OWO	>2,8	[29–33]	2,82	[61]	<2,0	[29–33]
LKT	280–6940	[26,71]	5–670	[26,71]	bliskie 0	[26,71]
Makroelementy nieorganiczne						
N-NH₄	500–3610	[29–33,63]	700–5500	[20,60,67,72]	86–3000	[48,73,74]
N-NO₃	0,024–26	[75]	0,032–160	[75]	0,023–300	[75,76]
N-NO₂	0,003–0,3	[75,76]	0,003–17,98	[67,72,75]	0,003–7,5	[75,76]
TKN	75–13000	[20,49]	330–1670	[20,49]	5–1680	[20,49]
TN	1753–4368	[56,64,77]	352–3000	[56,78,79]	420–2641	[56,77,80,81]
OP	17,56–80,0	[49,56,74]	2,37–17,0	[49,56]	0,19–4,75	[49,56]
TP	1,6–655	[56,76]	3,4–18,0	[56,63]	0,62–7,21	[56]
SO₄²⁻	400–3056	[43,74,76]	5–420	[38,82]	10–500	[43,76]
Cl	580–10100	[71,76]	570–4710	[63,71]	650–1150	[71,76]
Metale ciężkie						
Zn	0,53–170	[49,74,83]	0,03–38	[49,63]	0,07–0,37	[49,83]
Ni	0,2–7,8	[49,74,83]	0,01–0,02	[49,84]	0,08–5,1	[49,83]
Cr⁶⁺	0,1–8,4	[49,74,83]	0,12–0,2	[49]	0,04–0,23	[49,83]
Cu	0,08–6,0	[49,74,83]	0,02–0,78	[20,49]	0,005–0,53	[20,49,83]
Pb	0,05–3,49	[49,74,83]	0,04–1,9	[49,63]	0,01–0,14	[49]
Cd	0,02–6,5	[49,83]	0,01–0,08	[49,63]	<0,02	[49,84]
Metale przejściowe						
Mn	0,04–38,5	[20,49,74,83]	0,028–16,4	[20,49]	0,05–15,5	[20,49,83]
Fe	2,7–2300	[20,49,63,74,83]	1,28–160	[20,63]	0,11–26,0	[22,60,63,70]

^a wszystkie wartości podano w mg/L, z wyjątkiem pH, PEW [μS/cm], BZT₅/ChZT i ChZT/OWO;

W początkowym okresie eksploatacji składowiska (do 5 lat) powstające odcieki charakteryzują się bardzo wysokimi (sięgającymi kilkudziesięciu tysięcy mg/L) wartościami ChZT i BZT₅, a stosunek tych parametrów wynosi od 0,2 do 0,7. Świadczy to o wysokiej zawartości materii organicznej, która łatwo ulega biodegradacji. Wraz ze starzeniem się odpadów wartości chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania na tlen maleją. Stosunek BZT₅/ChZT w odciekach pochodzących ze składowisk ustabilizowanych (powyżej 10 lat) według różnych źródeł wynosi od 0,01 do 0,25 [20,29–33] (rys. 8A).



Rys. 8. Zmienność wybranych wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujące odcieki składowiskowe w różnych fazach eksploatacji składowiska (I –faza tlenowa; II – faza kwaśna; III – faza metanowa niestabilna, IV – faza metanowa stabilna, V – faza dojrzewania/tlenowa końcowa): A – wskaźniki materii organicznej i odczyn, B – wskaźniki elementów nieorganicznych, C – wskaźniki zawartości poszczególnych form azotu [27,28]

Lotne kwasy tłuszczowe, zawierające od 2 do 8 atomów węgla w cząsteczce, powstają w wyniku biodegradacji materii organicznej i ich najwyższe stężenie obserwuje się w odciekach powstających z odpadów młodszych niż 5 lat. W fazie kwaśnej LKT stanowią od 80 do 95% wszystkich składników organicznych, co skutkuje znacznym obniżeniem pH odcieków (nawet do pH 4) [26]. Zawartość LKT zaczyna gwałtownie spadać w fazie metanowej niestabilnej, osiągając wartość bliską zeru w fazie metanowej stabilnej (rys. 8A).

Wartości innych wskaźników, takich jak przewodnictwo elektrolityczne właściwe (PEW), zawartość ortofosforanów (OP), fosforu ogólnego (TP) oraz chlorków, maleją w powstającym odcieku wraz z wiekiem składowanych odpadów. Ortofosforany w odcieku poniżej 5 lat występują na poziomie do kilkudziesięciu mg/L [49,56,74], zaś w odcieku ustabilizowanym ich zawartość nie przekracza kilku mg/L [49,56], co może wynikać z chemicznego procesu strącania OP z jonami wapnia i magnezu w środowisku alkalicznym. Zawartość chlorków w odcieku dojrzałym jest średnio 10-krotnie mniejsza niż w odcieku młodym [55,63,68] (rys. 8B).

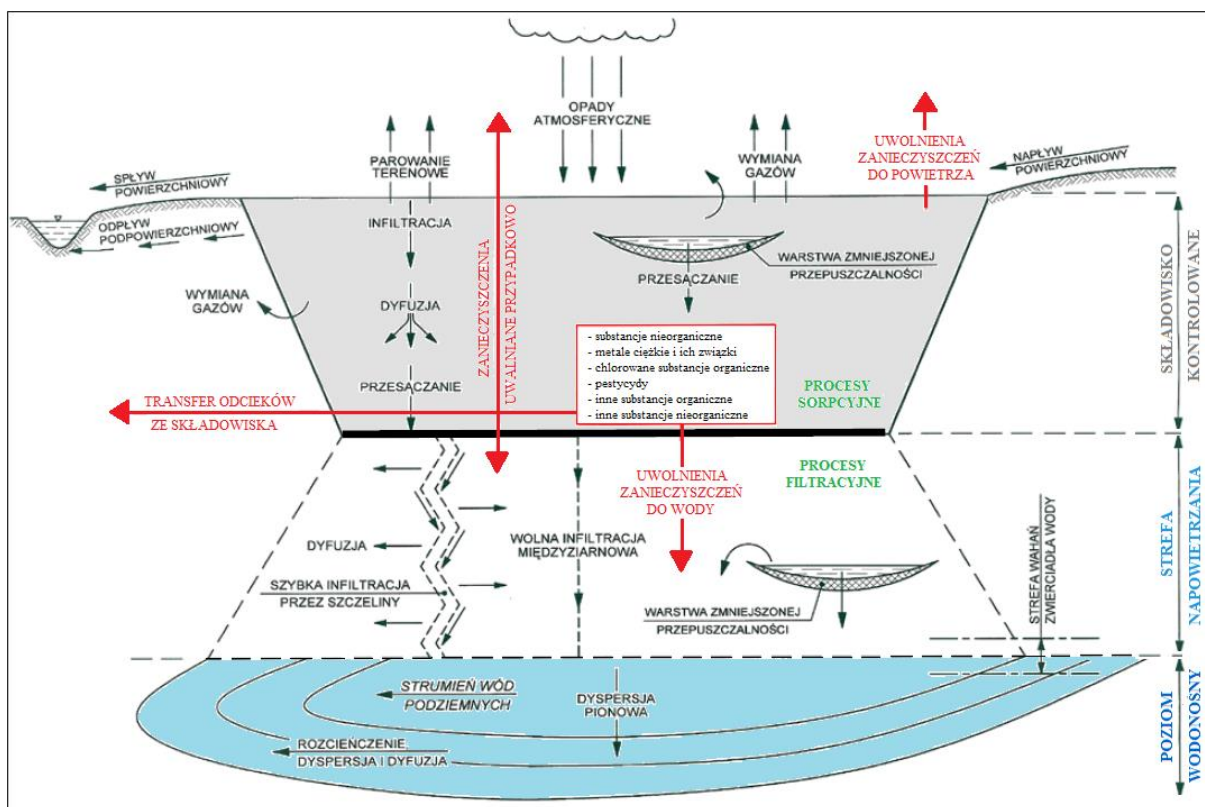
Najwyższe stężenie metali ciężkich (sięgające kilkuset mg/L) oraz siarczanów (VI) obserwuje się w odcieku młodym. Wraz ze starzeniem się odcieku, wzrasta jego pH (do lekko zasadowego), co powoduje zmniejszenie ruchliwości metali ciężkich, a także wzrost zawartości wodorowęglanów w wyniku rozkładu LKT [85]. Następuje także mikrobiologiczna redukcja SO_4^{2-} do S^{2-} . Na stężenie metali w odciekach pochodzących z ustabilizowanych składowisk wpływają głównie procesy adsorpcji i wytrącania (tworzenie siarczków, węglanów, wodorotlenków), którym sprzyja stopniowy wzrost wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego [33]. Stężenia metali ciężkich w odcieku ze składowiska dojrzałego są na poziomie kilkuset mikrogramów w litrze [20,49,83] (rys. 8B).

Azot w odciekach składowiskowych występuje w czterech formach: azot amonowy, azotanowy (III) i (V) oraz organiczny. Azot amonowy stanowi główny składnik (80–90%) azotu ogólnego [56]. Najwyższe jego stężenie obserwujemy w odcieku młodym, jednak tuż po zakończeniu fazy kwaśnej. Intensywny wzrost wartości N-NH_4 w fazie kwasogennej spowodowany jest procesami amonifikacji złożonych związków zawierających azot organiczny, co jednocześnie skutkuje spadkiem wartości N_{org} . W fazie metanowej niestabilnej zawartość azotu amonowego zaczyna stopniowo maleć i stabilizować się. W tym samym czasie zaczyna wzrastać procentowy udział azotanów (V)

i (III), nieprzekraczający jednak 10% azotu ogólnego. W odcieku dojrzałym wartość N-NH₄ osiąga wartość 86–3000 mg/L [48,73,74], pozostając na tym poziomie nawet przez 50 lat, co wynika głównie z rozkładu wielkocząsteczkowych substancji humusowych podczas procesu hydrolizy w fazie dojrzewania [84] (rys. 8C).

1.4. Migracja zanieczyszczeń ze składowiska

Wraz z obiegiem wody na składowisku, następuje także migracja zanieczyszczeń uwolnionych z zdeponowanych odpadów. Transfer zanieczyszczeń może odbywać się do różnych elementów środowiska (powietrza, gleby, wody) i może zachodzić zarówno w kierunku pionowym jak i poziomym (rys. 9).



Rys. 9. Migracja zanieczyszczeń na składowisku [2]

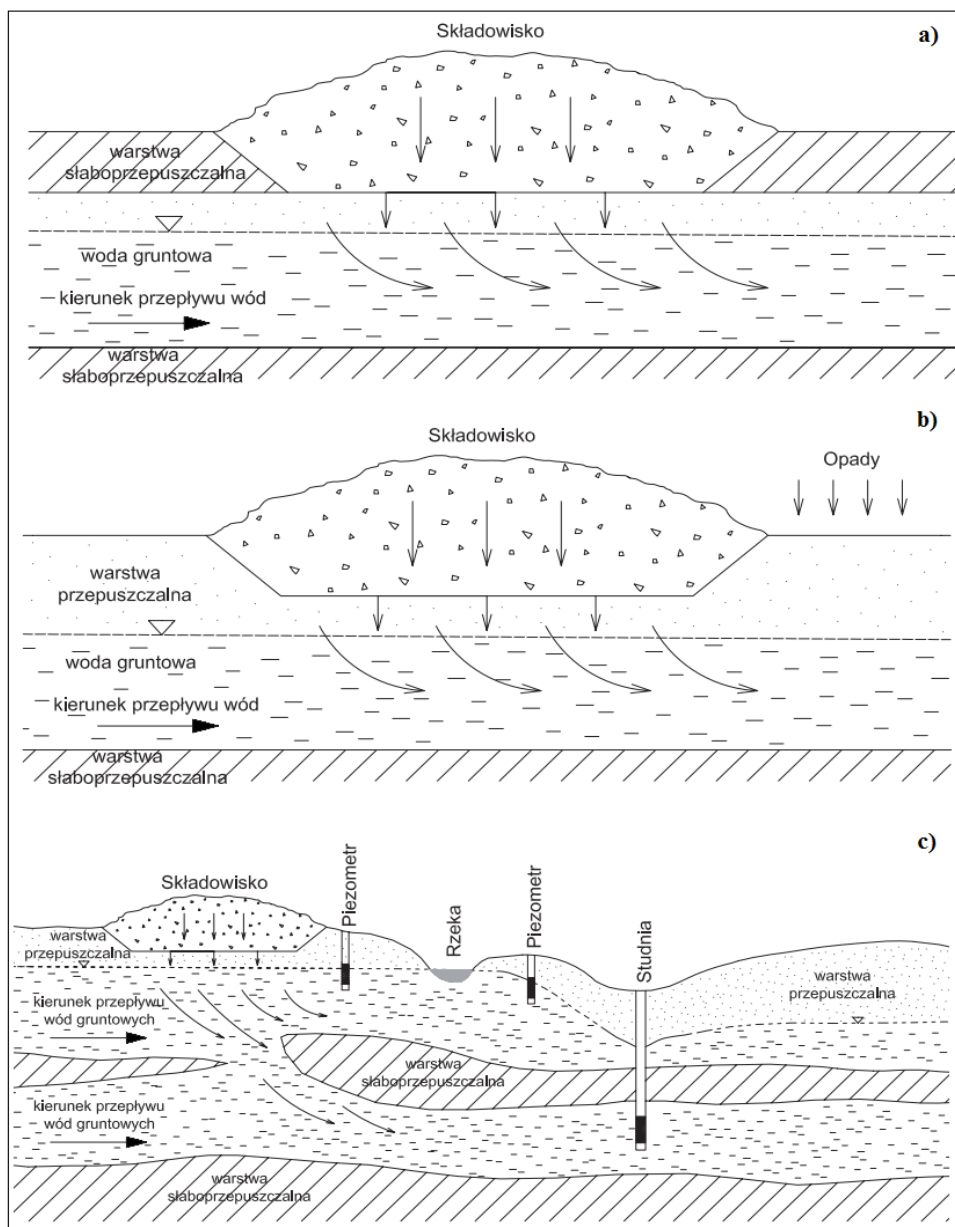
Nośnikiem zanieczyszczeń przemieszczających się w obrębie składowiska jest woda, której głównym źródłem są opady atmosferyczne i spływy powierzchniowe. Mniejsze znaczenie ma tutaj woda dostarczana wraz z odpadami oraz powstająca

w wyniku rozkładu substancji organicznych. Woda z obszaru składowiska może się wydostawać w wyniku parowania i odpływów powierzchniowych. Czasami jednak, szczególnie przy zastosowaniu niewłaściwych systemów izolujących składowane odpady, może dochodzić do migracji odcieków i ich ewentualnych uwolnień do wód gruntowych i gleby. Zjawisko te może zachodzić drogą filtracyjną na dwa sposoby: przez drenaże odcieku i przez podstawę składowiska. Ta część zanieczyszczeń, która przedostaje się przez izolację nazywa się stężeniem przechodzącym. Zanieczyszczenia te przenikają do strefy napowietrzania (gdzie zachodzą procesy filtracji, dyfuzji czy infiltracji), a następnie wnikają do warstwy wodonośnej (mają tutaj miejsce rozcieńczanie, dyspersja oraz dyfuzja) [2,4].

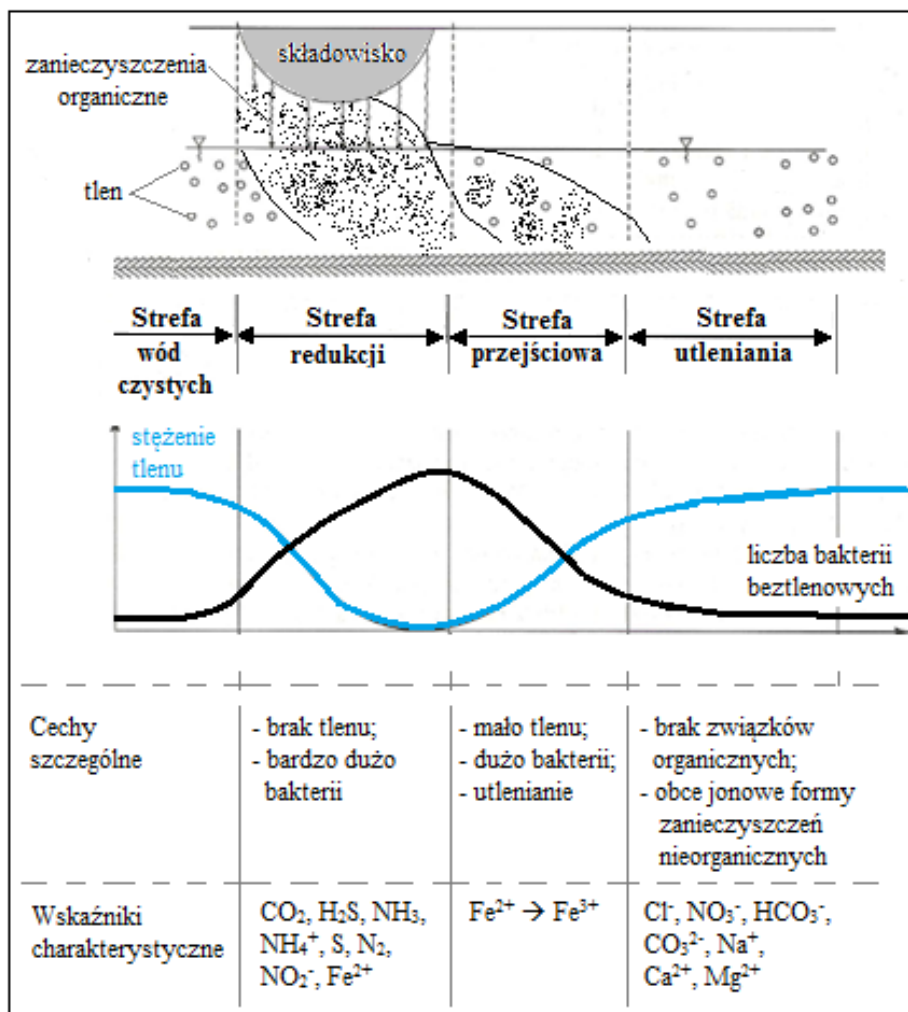
Kierunek a także zakres rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń zależy od: ilości i szybkości gromadzenia deponowanych odpadów, ilości i jakości powstających odcieków oraz od warunków hydrogeologicznych. Wśród warunków hydrogeologicznych można wyróżnić właściwości oczyszczające strefy aeracji i saturacji, spadek pierwszej warstwy wodonośnej, prędkość przepływu wód podziemnych oraz rodzaj gruntu w warstwie powyżej zwierciadła wody i w warstwie wodonośnej, np. iły i gliny ciężkie charakteryzują się niską przepuszczalnością. Na rysunku 10 przedstawiono schemat migracji zanieczyszczeń ze składowiska bez uszczelnienia, ale z naturalną warstwą izolacyjną (a), bez uszczelnienia i naturalnej warstwy izolacyjnej (b) oraz dla skomplikowanych warunków hydrogeologicznych (c). Wraz ze wzrostem odległości od składowiska zawartość zanieczyszczeń w wodzie spada, co związane jest z procesem samooczyszczania się wód. Podczas przemieszczania się zanieczyszczeń w środowisku wodno-gruntowym zachodzą procesy geochemiczne, fizyczne, biochemiczne i biofizyczne. Obszar samooczyszczania można podzielić na trzy strefy.

- Strefa redukcyjna – położona najbliżej składowiska. Charakteryzuje się ona brakiem tlenu oraz dużą ilością bakterii, które żywią się tlenem zawartym w azotanach i siarczanach. Prowadzi to do powstawania siarkowodoru, azotanów (III), amoniaku i wolnego azotu; żelazo występuje wyłącznie w formie Fe^{2+} . W obszarze tym procesy rozkładu substancji organicznych zachodzą najintensywniej.
- Strefa przejściowa – w strefie tej zaczyna wzrastać zawartość tlenu i maleć ilość bakterii. Dodatkowo następuje utlenianie Fe^{2+} do Fe^{3+} . Strefa przejściowa nie występuje regularnie.

- Strefa utleniania – w obszarze tym na skutek szybkiego procesu mineralizacji tlenowej substancji organicznych wymytych ze składowiska powstają proste związki nieorganiczne, zazwyczaj dobrze rozpuszczalne w wodzie. Proces ten nie usuwa zanieczyszczeń, a jedynie zmienia ich formę. Końcową granicę strefy utleniającej stanowi obszar, na którym stężenie zanieczyszczeń nie przekracza granicznych wartości higienicznych (rys. 11) [2,3,86].



Rys. 10. Schemat migracji zanieczyszczeń ze składowiska bez uszczelnienia, ale z naturalną warstwą izolacyjną nad pierwszym poziomem wód gruntowych (a), bez uszczelnienia i naturalnej warstwy izolacyjnej nad pierwszym poziomem wód gruntowych (b) oraz dla skomplikowanych warunków hydrogeologicznych – nieciągła warstwa izolacyjna nad użytkowanym poziomem wodonośnym (c) [86]



Rys. 11. Migracja zanieczyszczeń w wodach gruntowych (proces samooczyszczania) [3]

Zakłada się, że przy prędkości przepływu wody podziemnej mniejszej niż 1 m na dobę, po pokonaniu przez nią dystansu 100 m poniżej składowiska, taka woda swoim składem przypomina wodę pierwotną. Jednak taka woda może mieć większą zawartość azotanów (V) i wyższe zasolenie niż woda pierwotna. Zasięg rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń jest niezwykle trudny do przewidzenia. Zależć on będzie od form w jakich występują zanieczyszczenia (składniki w postaci jonowej docierają dalej, zawiesiny i zanieczyszczenia mikrobiologiczne na niewielkie odległości), a także od rodzaju gleby (szybciej w utworach kresowych i szczelinowych, wolniej w porowatych). Wraz z upływem czasu, rozległość strefy samooczyszczania po zakończeniu eksploatacji składowiska maleje w wyniku zmniejszającego się dopływu zanieczyszczeń do wód gruntowych [2,4].

1.5. Monitoring składowisk odpadów komunalnych

Monitoring środowiska w rejonie składowiska odpadów komunalnych obejmuje kilka elementów. Wyróżnić tu można odcieki i gaz składowiskowy, wody gruntowe i powierzchniowe, wielkość opadu atmosferycznego, strukturę i masę gromadzonych odpadów, osiadanie powierzchni składowiska oraz hałas.

Kluczowym aktem prawnym w Polsce w kwestii monitoringu składowisk odpadów jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2 maja 2013 roku w sprawie składowisk odpadów (Dz. U. 2013 poz. 523) [87]. Dokument ten określa zakres, czas, częstotliwość oraz sposób i warunki prowadzenia monitoringu tego typu obiektów budowlanych. Monitoring składowisk odpadów obejmuje trzy fazy: przedeksploatacyjną (ocenia stan początkowy), eksploatacyjną (obejmuje okres od dnia uzyskania pozwolenia na eksploatację składowiska do chwili uzyskania zgody na jego zamknięcie) oraz poeksploatacyjną (trwa przez 30 lat od chwili uzyskania decyzji o jego zamknięciu). Wybrane elementy podlegające kontroli oraz ich minimalne częstotliwości badań w poszczególnych fazach eksploatacji składowiska odpadów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Wybrane elementy podlegające kontroli oraz ich minimalne częstotliwości badań w poszczególnych fazach eksploatacji składowiska odpadów [1,87]

Lp.	Przedmiot kontroli	Minimalna częstotliwość badań		
		Faza przedeksploatacyjna	Faza eksploatacyjna	Faza poeksploatacyjna
1.	Wody powierzchniowe			
	Wielkość przepływu	jednorazowo	kwartalnie	co 6 miesięcy
	Objętość	brak	miesięcznie	co 6 miesięcy
	Skład	jednorazowo	kwartalnie	co 6 miesięcy
2.	Wody odciekowe			
	Objętość	brak	miesięcznie	co 6 miesięcy
	Skład	brak	kwartalnie	co 6 miesięcy
3.	Wody gruntowe			
	Poziom	jednorazowo	kwartalnie	co 6 miesięcy
	Skład	jednorazowo	kwartalnie	co 6 miesięcy
4.	Gaz składowiskowy			
	Emisja	brak	miesięcznie	co 6 miesięcy
	Skład	brak	miesięcznie	co 6 miesięcy
	Sprawność systemu odprowadzania	brak	brak	rocznie
5.	Składowisko			
	Osiadanie	brak	rocznie	rocznie
	Struktura i skład	brak	rocznie	brak

1.5.1. Regulacje prawne dotyczące odcieków składowiskowych

Podmiot zarządzający składowiskiem, od momentu rozpoczęcia jego działalności, jest zobowiązany przez Ustawodawcę do wyznaczenia miejsc poboru prób oraz ustalenia parametrów wskaźnikowych do dalszych badań monitoringowych, osobno dla wód odciekowych i gruntowych, zgodnie z przewidzianym rodzajem składowanych odpadów. Aktualnie większość składowisk odpadów posiada mniej bądź bardziej rozbudowaną sieć lokalnego monitoringu. Powstające wody odciekowe zbierane są w otwartych basenach odciekowych bądź w studniach. Monitoring odcieków składowiskowych dla składowisk odpadów innych niż niebezpieczne prowadzony jest na podstawie następujących wskaźników:

- odczyn (pH),
- przewodność elektrolityczna właściwa (PEW),
- ogólny węgiel organiczny (OWO),
- suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)piren,
- zawartość poszczególnych metali ciężkich: miedź, cynk, ołów, kadm, chrom (VI) i rtęć [87].

Sposób postępowania z powstającymi odciekami będzie wpływał na to, jakim regulacjom prawnym będą one podlegać. W przypadku kierowania wód odciekowych do urządzeń kanalizacyjnych, będą one podlegać Rozporządzeniu Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 roku w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych (Dz.U. 2006 nr 136 poz. 964) [88]. Najczęściej jednak odcieki są zawracane i rozdeszczowane na składowisku, a w przypadku nadmiaru wywożone wozami asenizacyjnymi do oczyszczalni ścieków i tam poddawane tradycyjnym procesom oczyszczania wraz z surowymi ściekami komunalnymi. Po procesie oczyszczania wody odciekowe muszą spełniać wymagania zawarte w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 roku w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. 2014, poz. 1800) [89]. Najwyższe dopuszczalne wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń jakimi muszą

charakteryzować się odcieki składowiskowe wprowadzane do środowiska po procesie oczyszczania w oczyszczalni ścieków przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości graniczne wybranych wskaźników zanieczyszczeń jakimi muszą charakteryzować się odcieki składowiskowe wprowadzone do środowiska po procesie oczyszczania w komunalnej oczyszczalni ścieków [89]

Lp.	Wskaźnik	Wartość graniczna ^a	
1.	Ogólne	Odczyn (pH)	6,5-9
		Temperatura	35 °C
		Zawiesiny ogólne	35
		Zawiesiny łatwo opadające	0,5
		Azot ogólny	30
		Fosfor ogólny	3
		Żelazo ogólne	10
		Chrom ogólny	0,5
2.	Nieorganiczne kationy	Azot amonowy	10
		Sód	800
		Potas	80
		Żelazo	10
		Glin	3
3.	Nieorganiczne aniony	Azot azotanowy (V)	30
		Azot azotanowy (III)	1
		Chlorki	1000
		Cyjanki	0,1
		Siarczany (VI)	500
		Siarczany (IV)	1
4.	Organiczne	Chemiczne zapotrzebowanie na tlen	125
		Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen	25
		Ogólny węgiel organiczny	30
5.	Substancje śladowe	Miedź	0,5
		Ołów	0,5
		Nikiel	0,5
		Cynk	2
		Bor	1
		Chrom (VI)	0,1

^a wszystkie wartości podano w mg/L, z wyjątkiem pH i temperatury

1.5.2. Regulacje prawne dotyczące wód gruntowych

Wody gruntowe to wody znajdujące się w strefie saturacji, nad którą znajduje się strefa aeracji oddzielająca je od powierzchni terenu. Wody te zasilane są przez opady atmosferyczne, które przenikają poprzez warstwy przepuszczalne dla wód, a następnie ulegają zatrzymaniu przez warstwy nieprzepuszczalne. Parlament Unii Europejskiej i Rada Unii Europejskiej zaznaczają, iż „wody podziemne są wartościowym zasobem naturalnym, który powinien być chroniony przed pogorszeniem stanu i zanieczyszczeniem

chemicznym. Dodatkowo stanowią one najbardziej wrażliwe i największe zasoby słodkiej wody w Unii Europejskiej oraz główne źródło zaopatrzenia w wodę pitną” [90].

Tabela 4. Wartości graniczne wybranych wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych w poszczególnych klasach czystości [91]

Lp.	Wskaźnik	Wartości graniczne w klasach ^a				
		I	II	III	IV	V
1. Ogólne	Odczyn			6,5-9,5	<6,5 lub >9,5	
	Temperatura	<10	12	16	25	>25
	Przewodnictwo elektrolityczne właściwe	700	2500 ^b	2500 ^b	3000	>3000
	Żelazo ogólne	0,2	1	5	10	>10
	Chrom ogólny	0,01	0,05 ^b	0,05 ^b	0,1	>0,1
2. Nieorganiczne kationy	Azot amonowy	0,5	1,0	1,5	3	>3
	Sód	60	200 ^b	200 ^b	300	>300
	Potas	10	10	15	20	>20
	Żelazo	0,2	1	5	10	>10
	Glin	0,1	0,2 ^b	0,2 ^b	1	>1
3. Nieorganiczne aniony	Azot azotanowy (V)	10	25	50	100	>100
	Azot azotanowy (III)	0,03	0,15	0,5	1	>1
	Fosforany	0,5	0,5	1	5	>5
	Chlorki	60	150	250	500	>500
	Cyjanki	0,01	0,05 ^b	0,05 ^b	0,1	>0,1
	Siarczany (VI)	60	250 ^b	250 ^b	500	>500
4. Organiczne	Ogólny węgiel organiczny	5	10 ^b	10 ^b	20	>20
5. Substancje śladowe	Miedź	0,01	0,05	0,2	0,5	>0,5
	Ołów	0,01	0,025	0,1	0,1	>0,1
	Nikiel	0,005	0,01	0,02	0,1	>0,1
	Cynk	0,05	0,5	1	2	>2
	Bor	0,5	1 ^b	1 ^b	2	>2

^a wszystkie wartości podano w mg/L, z wyjątkiem pH, temperatury i przewodnictwa elektrolitycznego właściwego; ^b brak dostatecznych podstaw do różnicowania wartości granicznych. Do oceny przyjmuje się klasę o najwyższej jakości spośród klas posiadających tę samą wartość graniczną

Jakość wód gruntowych na składowiskach odpadów kontrolowana jest w specjalnych punktach monitoringowych, tzw. piezometrach. Składowisko posiada zazwyczaj co najmniej 3 bądź więcej takich punktów, gdzie jeden usytuowany jest na wpływie wód gruntowych na składowisko, zaś pozostałe na wypływie. Polskie ustawodawstwo wymaga prowadzenia monitoringu tych samych wskaźników zanieczyszczeń w wodach gruntowych przepływających pod składowiskiem odpadów, jak w odciekach (punkt 1.5.1) [87]. Jednak dodatkową wartością jaką podmiot zarządzający składowiskiem może wnieść w monitoring wód gruntowych jest przeprowadzenie badań dodatkowych parametrów, na podstawie których analizowane wody można zaklasyfikować

do jednej z pięciu klas czystości (tabela 4). W takim przypadku jakość wód gruntowych oceniona będzie na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015 roku w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych (Dz. U. 2016 poz. 85) [91]. Klasy jakości wód podziemnych od I do III oznaczają dobry stan chemiczny, natomiast klasy jakości wód od IV do V wskazują na słaby stan chemiczny. Dodatkowo, Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej ustanowiły normy dotyczące dopuszczalnych stężeń azotanów (V) (50 mg/L) oraz sumy pestycydów (0,1 mg/L) w wodach podziemnych (2006/118/WE) [90].

2. NOWOPOJAWIAJĄCE SIĘ ZANIECZYSZCZENIA

Od kilkunastu lat coraz częściej pojawiają się informacje o istnieniu nowych, innych, nietypowych zanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym. Z uwagi na to, iż problemem tym szerzej zainteresowano się dopiero od niedawna, brak jest jednego określenia dla tych zanieczyszczeń. W literaturze światowej używa się następujących terminów: „*emerging contaminants*” (ECs), „*emerging pollutants*” (EPs), „*contaminants of emerging concern*” (CEC) oraz „*emerging organic contaminants*” (EOCs) w odniesieniu do zanieczyszczeń organicznych.

Według Amerykańskiej Agencji Naukowo-Badawczej (USGS) nowopojawiające się zanieczyszczenia to syntetyczne lub naturalnie występujące substancje chemiczne, które nie są powszechnie monitorowane w środowisku, ale mogą się do niego przedostawać i bezpośrednio powodować lub być podejrzewane o negatywne skutki dla środowiska naturalnego i/lub zdrowia ludzkiego. Związki te mogą istnieć w środowisku od szeregu lat, lecz ich obecność została odkryta niedawno w wyniku opracowania procedur ich wydzielenia i zateżania, jak też wykorzystania nowoczesnych, czułych metod detekcji. Ponadto synteza nowych związków chemicznych lub zmiany w użytkowaniu i usuwaniu istniejących chemikaliów mogą przyczynić się do tworzenia zupełnie nowych źródeł ECs [92]. Do grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń obecnie zalicza się zarówno substancje pochodzenia naturalnego (np. toksyny, hormony) jak i syntetycznego (np. farmaceutyki, środki higieny osobistej, plastyfikatory, środki opóźniające palenie, narkotyki czy nanomateriały) [93]. Lista ta nie jest jednak zamknięta i ciągle ulega rozszerzaniu. W 2018 roku kwasy halometanosulfonowe zostały dodane jako kolejna grupa związków wchodzących w skład nowopojawiających się zanieczyszczeń [94]. Klasyfikację ECs przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Klasyfikacja nowopojawiających się zanieczyszczeń [92,94–98]

Grupa związków	Przykłady
1. Środki farmaceutyczne (Ps) i ich metabolity	
Antybiotyki	– trimetoprim, erytromycyna, linkomycyna, sulfametaksazol, tetracyklina.
Leki przeciwbólowe i przeciwzapalne	– kodeina, ibuprofen, diklofenak, naproksen, ketoprofen, kwas acetylosalicylowy, fenoprofen, paracetamol.
Leki psychotropowe	– diazepam, karbamazepina.
Leki hipotensyjne (betablokery)	– metoprolol, propranolol, tymolol.
Leki przeciwnowotworowe	– cyklofosfamid, ifosfamid.

Tabela 5. cd.

Grupa związków	Przykłady
Leki sympatykomimetyczne	– albuterol.
Leki hipolipemiczne	– bezafibraty, kwas klofibrynowy, kwas fenofibrynowy.
Środki kontrastowe stosowane w prześwietleniach RTG	– jopromid, jopamidol, diatrizan.
Środki narkotyczne	– kokaina, heroina, morfina, metadon, amfetamina, ketamina, metamfetamina, ekstazy.
2. Hormony	
Steroidy i hormony	– dihydrotestosteron, progesteron, estradiol, estron, cholesterol, koprostanol, estriol, dietylstilbestrol, etinyloestradiol.
Fitoestrogeny	– genistena.
3. Produkty higieny osobistej (PCPs)	
Konserwanty	– metylo-, etylo-, propylo-, butyloparaben.
Środki ochrony przeciwsłonecznej	– benzofenon, benzofenon-2, benzofenon-3, benzofenon-4, kamfora 4-metylobenzylidenowa.
Środki odstraszające (repelenty)	– N,N-dietylo- <i>m</i> -toluamid.
Syntetyczne związki zapachowe	– piżmo nitrowe, policykliczne i makrocykliczne.
4. Środki antyseptyczne i biocydy	– triklosan, chlorofen.
5. Plastyfikatory	– ftalany (dimetylu, dietylu, dibutyłu, bis-2-etyloheksylu, diizononylu), bisfenol A.
6. Związki powierzchniowo czynne i ich metabolity	– alkilofenolowe etoksylany, alkilofenole (nonylofenole i oktylofenole), alkilofenolowe karboksylany.
7. Środki opóźniające palenie (FRs)	– polibromowane etery difenylowe (PBDEs), tris(2-chloroetylo) fosforany (TCEP).
8. Środki i dodatki przemysłowe	– związki kompleksujące (EDTA), aromatyczne sulfoniany, chlorowodorek tris(2-karboksyetylo) fosfiny.
9. Dodatki do paliw	– etery dialkilowe, eter metylo- <i>tert</i> -butylowy (MTBE).
10. Produkty uboczne procesów dezynfekcji	– bromiany, bromokwasy, bromoacetonitryle, bromoaldehydy, N-nitrozodimetyloamina (NDMA), jodotrihalometany.
11. Nanomateriały (NMs)	– ditlenek tytanu, tlenek glinu, tlenek cynku, nanosrebro, nanozłoto, węglowe fullereny, nanorurki.
12. Toksyne sinicowe	– mikrocytyny.
13. Dodatki spożywcze	
Substancje intensywnie słodzące	– sukraloza, acesulfan-K, cyklaminian sodu, sacharyna.
Substancje utrzymujące wilgoć	– triacetyna.
14. Mikroplastiki (MPs)	
15. Ciecze jonowe	– bromek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy.
16. Kwasy halometanosulfonowe^a	– kwas fluoro-, chloro-, bromo-, jodometanosulfonowy.

^a dodany do listy ECs w 2018 roku [94]

2.1. Charakterystyka i aspekty prawne wybranych analitów z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń

Spośród ogromnej liczby związków chemicznych wchodzących w skład nowopojawiających się zanieczyszczeń, szczególną uwagę skupiają te zanieczyszczenia, których występowanie w poszczególnych elementach środowiska jest stosunkowo słabo poznane, a części z nich udowodniono lub są podejrzewane o szkodliwy wpływ na zdrowie ludzi i zwierząt. W niniejszej pracy doktorskiej podjęto badania dotyczące występowania kilkunastu związków chemicznych wchodzących w skład ECs w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych. Badania dotyczyły analitów z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i hormonów oraz plastyfikatorów. W tabeli 6 przedstawiono właściwości fizykochemiczne badanych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń.

Środki higieny osobistej stanowią ogromną grupę różnorodnych związków chemicznych wchodzących w skład preparatów kosmetycznych i toaletowych. Wyróżnić tutaj można konserwanty stosowane w kosmetykach i farmaceutykach (metyloparaben, etyloparaben, propyloparaben i butyloparaben), substancje używane w produktach chroniących przed szkodliwym działaniem promieniowania UV (benzofenon i jego pochodne oraz kamfora 4-metylobenzylidenowa), repelenty (N,N-dietylo-*m*-toluamid) czy środki antyseptyczne (triklosan). Parabeny są to estry kwasu *p*-hydroksobenzoesowego. W produktach kosmetycznych mogą być używane pojedynczo, wtedy dopuszczalne stężenie w takim preparacie wynosi 0,4%, bądź w kombinacji, wtedy ich całkowita zawartość nie może przekraczać 0,8% [99]. Ich zaletą jest wysoka stabilność w szerokim zakresie pH i temperatury, wadą zaś są ich właściwości uczulające [100,101]. Kamfora 4-metylobenzylidenowa oraz benzofenon i jego pochodne stosowane są nie tylko w preparatach chroniących przed szkodliwym działaniem promieniowania UV, ale także jako dodatki do innych produktów kosmetycznych, np. kremów. W tzw. filtrach UV, dopuszczalne stężenie benzofenonu-3 wynosi poniżej 10%, zaś kamfory 4-metylobenzylidenowej poniżej 4%. W przypadku kremów, zawartość filtrów UV nie może przekraczać 0,5% [102,103]. DEET to związek chemiczny stosowany na skórę lub ubrania w celu odstraszenia owadów. Zazwyczaj jego zawartość w preparatach odstraszających nie przekracza 40%, jednak już powyżej 30% może być źle tolerowany przez skórę [104]. W 2010 roku Komisjka Europejska (98/8/WE) zaleciła, aby nie stosować preparatów zawierających DEET u dzieci w wieku poniżej dwóch lat oraz

ograniczać stosowanie w przypadku dzieci w wieku od dwóch do dwunastu lat [105]. Triklosan należy do substancji odkażających rany i narzędzia chirurgiczne. Stosowany jest także jako substancja konserwująca w produktach kosmetycznych. W 2014 roku Komisja Europejska (358/2014/UE) określiła dopuszczalne stężenie triklosanu w produktach gotowych do użycia (pasty do zębów, mydła do rąk, dezodoranty) w wysokości 0,3%, zaś w płynach do płukania ust 0,2% [99].

Badane związki fenolowe (4-*t*-oktylofenol i 4-*n*-nonylofenol) są powszechnie wykorzystywane jako związki powierzchniowo czynne. 4-*t*-oktylofenol znalazł swoje zastosowanie w przemyśle jako surowiec w produkcji żywic fenolowo-formaldehydowych, a także przy produkcji detergentów niejonowych i pestycydów [106]. 4-*n*-nonylofenol występuje głównie jako metabolit mikrobiologicznego rozkładu polioksyetylenowanych nonylofenoli. Badane fenole są dobrze rozpuszczalne w metanolu i etanolu, zaś nierozpuszczalne w wodzie. Charakteryzują się wysoką opornością na procesy degradacji, wykazując jednocześnie skłonność do bioakumulacji. W 2008 roku 4-*t*-oktylofenol i 4-*n*-nonylofenol zostały wpisane na listę substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej zawartej w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (2008/105/WE). Dodatkowo 4-*n*-nonylofenol został zidentyfikowany jako priorytetowa substancja niebezpieczna [107].

Farmaceutyki i hormony stały się niezwykle ważnym zanieczyszczeniem środowiska. Szeroka dostępność leków bez recepty oraz powszechne stosowanie leków w weterynarii (także jako promotorów wzrostu) przyczyniło się do stale wzrastających ilości różnego typu farmaceutyków w różnych elementach środowiska. Szacuje się, iż istnieje około 3 tysięcy różnych substancji wchodzących w skład produktów farmaceutycznych [108]. Wyróżnić tutaj można m.in. preparaty przeciwbólowe i przeciwgorączkowe (ibuprofen, diklofenak), przeciwgrzybiczne (klotrimazol) czy hormony naturalne (estron, β -estradiol) jak i sztuczne (dietylostilbestrol). Obecność hormonów jest wynikiem m.in. powszechnego stosowania tabletek antykoncepcyjnych oraz rozpowszechniania się zastępczej terapii hormonalnej. Jest to problem szczególnie dużych aglomeracji miejskich. Farmaceutyki i hormony występują w próbkach wodnych w postaci niezmienionej oraz w formie koniugatów (najczęściej w połączeniu z kwasem glukuronowym), które w środowisku naturalnym mogą ulec rozpadowi do form wyjściowych.

Tabela 6. Właściwości fizykochemiczne badanych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń [109–112]

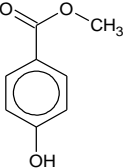
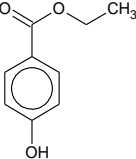
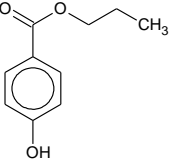
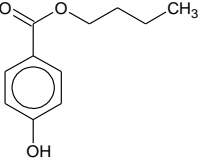
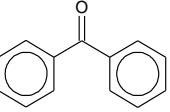
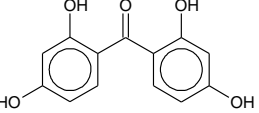
Anality, skrót	Nazwa chemiczna	Wzór strukturalny	nr CAS	MW [g/mol]	pK _a	logK _{ow}
ŚRODKI HIGIENY OSOBISTEJ						
Metyloparaben, MP	4-hydroksybenzoesan metylu		99-76-3	152,2	8,5	2,0
Etyloparaben, EP	4-hydroksybenzoesan etylu		120-47-8	166,2	8,3	2,5
Propyloparaben, PP	4-hydroksybenzoesan propylu		94-13-3	180,2	8,5	3,0
Butyloparaben, BP	4-hydroksybenzoesan butylu		94-26-8	194,2	8,5	3,6
Benzofenon, BPh	difenyloketon		119-61-9	182,2	-7,5 ^a	3,2
Benzofenon-2, BPh2	2,2',4,4'-tetrahydroksybenzofenon		131-55-5	246,2	–	2,8

Tabela 6. cd.

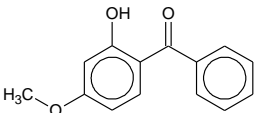
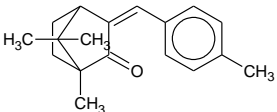
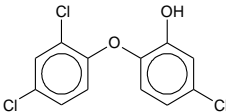
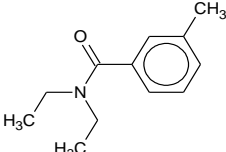
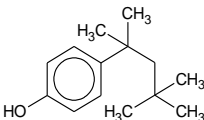
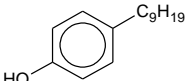
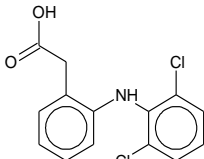
Analit, skrót	Nazwa chemiczna	Wzór strukturalny	nr CAS	MW [g/mol]	pK _a	logK _{ow}
Benzofenon-3, BPh3	2-hydroksy- 4-metoksybenzofenon		131-57-7	228,2	8,1	3,8
Kamfora 4-metylobenzylidenowa, 4MBC	-		36861-47-9	254,4	-5,2 ^a	4,5
Triklosan, TCS	eter 2'-hydroksy-2,4,4'- trichlorodifenyłu		3380-34-5	289,6	7,8	4,5
N,N-dietylo-<i>m</i>-toluamid, DEET	-		134-62-3	191,3	-	2,0
ZWIĄZKI POWIERZCHNIOWO CZYNNE						
4-<i>t</i>-Oktylofenol, 4<i>t</i>OP	-		140-66-9	206,3	10,2	5,3
4-<i>n</i>-Nonylofenol, 4NP	-		104-40-5	220,4	10,7	5,8
FARMACEUTYKI I HORMONY						
Diklofenak, DCF	Kwas 2-[2-(2,6- dichloroanilino) fenylo] octowy		15307-86-5	296,2	4,2	4,5

Tabela 6. cd.

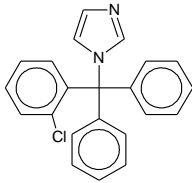
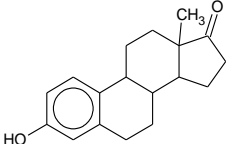
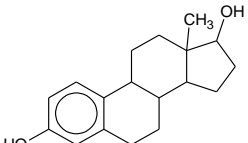
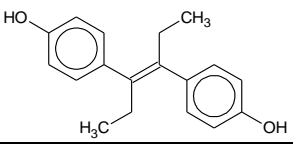
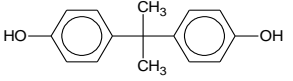
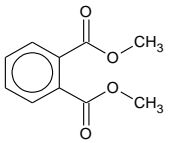
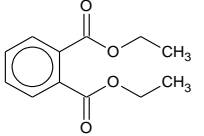
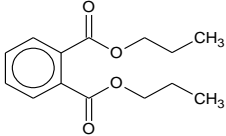
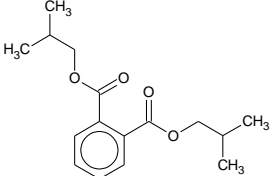
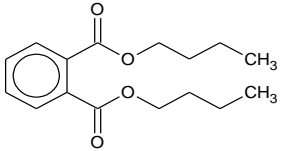
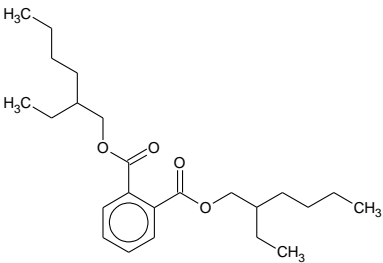
Analit, skrót	Nazwa chemiczna	Wzór strukturalny	nr CAS	MW [g/mol]	pK _a	logK _{ow}
Klotrimazol, CTZ	1-[(2-chlorofenilo)- difenylometrylo] imidazol		23593-75-1	344,8	6,6 ^a	6,3
Estron, E1	-		53-16-7	270,4	10,3	3,4
β-Estradiol, E2	-		50-28-2	373,4	10,4	3,9
Dietylostilbestrol, DSB	4-[(E)-4-(4-hydroksyfenilo)- heks-3-en-3-ylo] fenol		56-53-1	268,4	9,1	5,1
PLASTYFIKATORY						
Bisfenol A, BPA	2,2-bis(<i>p</i> -hydroksy-fenilo) propan		80-05-7	228,3	9,6	3,3
Ftalan dimetylu, DMP	<i>p</i> -hydroksybenzoesan dimetylu		131-11-3	194,2	-	1,6

Tabela 6. cd.

Analit, skrót	Nazwa chemiczna	Wzór strukturalny	nr CAS	MW [g/mol]	pK _a	logK _{ow}
Ftalan dietylu, DEP	p-hydroksybenzoesan dietylu		84-66-2	222,2	–	2,5
Ftalan di-<i>n</i>-propylu, DPP	p-hydroksybenzoesan di- <i>n</i> -propylu		131-16-8	250,3	–	3,3
Ftalan diizobutyłu, DIBP	p-hydroksybenzoesan diizobutyłu		84-69-5	278,3	–	4,1
Ftalan di-<i>n</i>-butylu, DBP	p-hydroksybenzoesan di- <i>n</i> -butylu		84-74-2	278,3	–	4,5
Ftalan bis-2- etyloheksylu, DEHP	p-hydroksybenzoesan bis-2-etyloheksylu		117-81-7	390,6	–	3,5

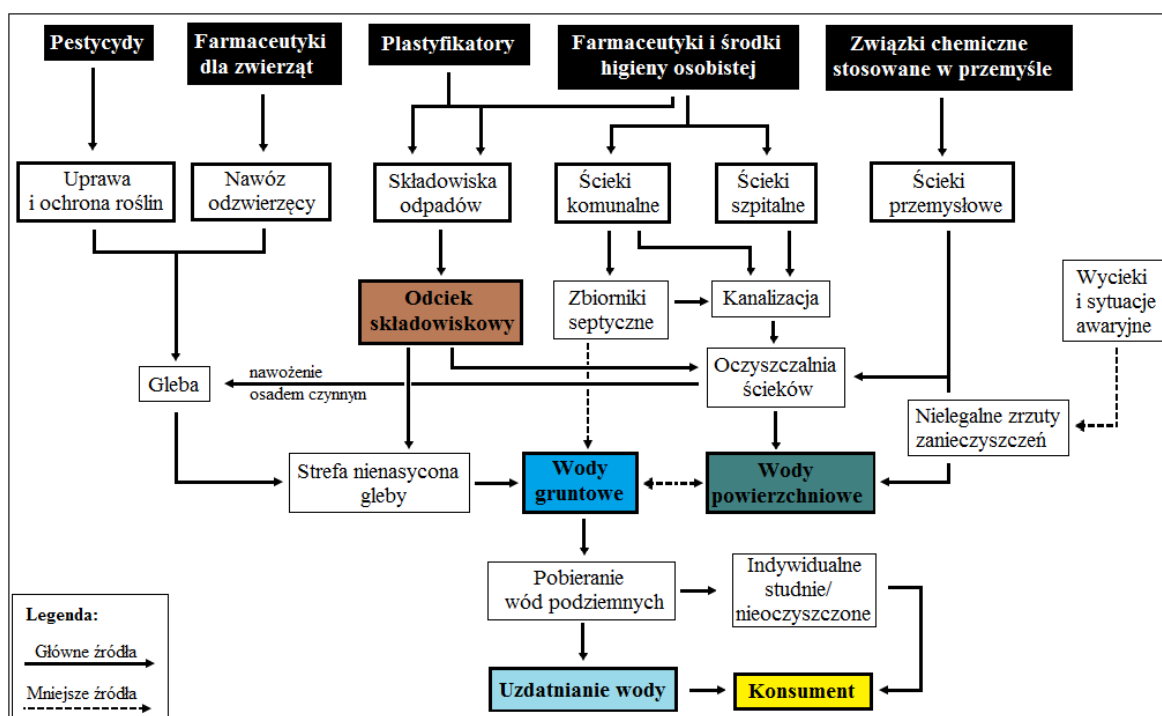
^a pK_b

Plastyfikatory to substancje chemiczne, które dzięki swoim właściwościom znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu już w latach 30. XX wieku. Są wykorzystywane głównie w produkcji tworzyw sztucznych, ale także w przemyśle kosmetycznym. Ftalany to diestry kwasu *o*-ftalowego z alkoholami alifatycznymi bądź aromatycznymi. Stosowane są przy produkcji polimerów, takich jak polichlorek winylu i alkohol poliwinylowy. Wzmacniają barwę i połysk otrzymanych tworzyw sztucznych. Ftalan bis(2-etyloheksylu) znalazł się na liście substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej zawartej w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady (2008/105/WE) z dnia 16 grudnia 2008 roku [107]. Bisfenol A to związek organiczny z grupy fenoli, stosowany przy produkcji poliwęglanów i żywic epoksydowych o szerokim spektrum zastosowań [113]. W 2008 roku został on wpisany przez Parlament Europejski (2008/105/WE) na listę substancji podlegających przeglądowi w celu ewentualnego uznania go za substancję priorytetową lub niebezpieczną substancję priorytetową [107]. Trzy lata później Komisja Europejska na podstawie szeregu przeprowadzonych badań zakazała stosowania bisfenolu A w butelkach z poliwęglanu przeznaczonych do karmienia niemowląt [114]. Jednak w prawie europejskim nadal dozwolone jest stosowanie tej substancji w opakowaniach mających styczność z żywnością [115]. Jedynie we Francji na wniosek Narodowej Agencji Bezpieczeństwa Zdrowia, Żywności, Środowiska i Pracy (ANSES) od 2015 roku istnieje zakaz stosowania bisfenolu A do produkcji opakowań. W styczniu tego samego roku Europejski Urząd do spraw Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) zmniejszył dopuszczalne dzienne spożycie (ADI) BPA z 50 na 4 µg/kg masy ciała. Norma ta ma jednak formę tymczasową, do momentu opublikowania długoterminowych badań na szczurach prowadzonych przez Narodowy Program Toksykologii w USA [116,117]. W Polsce w 2015 roku Minister Gospodarki wydał Rozporządzenie (Dz. U. 2015 poz. 198), w którym ustalono graniczną wartość migracji bisfenolu A (<0,1 mg/L) z zabawek przeznaczonych dla dzieci w wieku poniżej 3 lat lub z zabawek przeznaczonych do wkładania do ust [118]. Ponadto w czerwcu 2017 roku na wniosek ANSES, Europejska Agencja Chemikaliów (ECHA) zaliczyła bisfenol A do substancji mogących budzić bardzo duże obawy.

Ftalan bis(2-etyloheksylu), ftalan di-*n*-butylu, bisfenol A oraz 4-*t*-oktylofenol zostały umieszczone przez Unię Europejską na liście 66 substancji, którym udowodniono działanie zaburzające gospodarkę hormonalną.

2.2. Źródła, drogi i receptory nowopojawiających się zanieczyszczeń w środowisku wodnym

Obecnie uznaje się, że niezależnie od statusu ekonomicznego państwa, zanieczyszczenia stanowią poważny powód do obaw. Związki chemiczne wchodzące w skład nowopojawiających się zanieczyszczeń znajdują się w wielu produktach używanych przez człowieka każdego dnia, a tym samym wprowadzane są do środowiska w sposób ciągły. Wiele z tych substancji, ze względu na swoje właściwości chemiczne, jest odporna na procesy biodegradacji zachodzące w środowisku naturalnym. To wszystko może powodować utrzymywanie się i kumulację tych zanieczyszczeń w ekosystemie, powodując potencjalnie niekorzystne skutki. Zatem kompleksowe zrozumienie źródeł i dróg przenikania ECs jest niezbędne do pełnego zrozumienia i oceny zagrożeń dla zdrowia ludzi i ekosystemu [92,119–121].



Rys. 12. Źródła i drogi migracji nowopojawiających się zanieczyszczeń w środowisku [119,122,123]

Transport zanieczyszczeń w środowisku wodnym można opisać za pomocą modelu źródło-droga-receptor (rys. 12). Główne źródła zanieczyszczenia środowiska związkami z grupy ECs można podzielić na punktowe i rozproszone. Źródła punktowe stanowią

miejsca zdefiniowane, z których zanieczyszczenia przenikają do systemów wodnych w sposób znany. Przykładami takich źródeł zanieczyszczeń są ścieki przemysłowe (zakłady produkcyjne, zakłady przetwórstwa żywności), ścieki szpitalne, miejskie oczyszczalnie ścieków, górnictwo czy składowiska odpadów komunalnych. Źródła rozproszone to takie, które nie są zlokalizowane w punkcie centralnym, pochodzą ze słabo zdefiniowanych miejsc i występują na większą skalę geograficzną. Ponadto niosą ze sobą mniejszy ładunek zanieczyszczeń w porównaniu do źródeł punktowych, charakteryzują się wyższym potencjałem tłumienia w glebie oraz są trudne w zakresie monitorowania, regulowania i oceny ich wpływu na zasoby wód gruntowych. Wyróżnić tu można działalność rolniczą (spływy rolnicze), wody deszczowe, spływy miejskie oraz depozycję atmosferyczną (mokre i suche osadzanie się trwałych zanieczyszczeń organicznych) [119,123].

Jednym z głównych źródeł przenikania nowopojawiających się zanieczyszczeń do środowiska są oczyszczalnie ścieków, do których trafiać mogą zarówno ścieki komunalne, szpitalne, przemysłowe, a także odcieki składowiskowe. Standardowe oczyszczalnie ścieków zazwyczaj radzą sobie z usuwaniem substancji organicznych i patogenów, nie są jednak przystosowane do usuwania wszystkich związków z grupy ECs. W niektórych przypadkach dobrze zaprojektowane obiekty, głównie te wykorzystujące niekonwencjonalne technologie oczyszczania, mogą zmniejszać stężenia ECs w ściekach oczyszczonych. Jednak tradycyjne oczyszczalnie ścieków są zazwyczaj mało skuteczne w usuwaniu niektórych nowopojawiających się zanieczyszczeń [25,124]. W ten sposób oczyszczone ścieki komunalne wraz ze związkami z grupy ECs trafiają do wód powierzchniowych, a stamtąd mogą przenikać do wód gruntowych. Bywa również, że szlam ściekowy wykorzystywany jest jako nawóz w gospodarstwach rolnych bądź do rekultywacji terenów. Innym bardzo ważnym źródłem zanieczyszczenia wód gruntowych przez ECs (głównie farmaceutykami i ich metabolitami) są zbiorniki septyczne. Szczególne zagrożenie stwarzają te obiekty budowlane, w których nie zastosowano wystarczającego uszczelnienia ich dna oraz gdy wody gruntowe są płytko, a warstwy wodonośne mają wysoką transmisyjność. Ze względu na ogromną liczbę tych obiektów, bardzo trudno jest je skutecznie monitorować [123].

Stosowanie antybiotyków weterynaryjnych oraz promotorów wzrostu w żywieniu zwierząt stanowi coraz poważniejsze źródło zanieczyszczenia środowiska. Problem ten jest szczególnie widoczny w tych częściach świata, gdzie intensywna hodowla zwierząt jest

coraz powszechniejsza. Znaczna część podawanego antybiotyku jest usuwana z organizmu i magazynowa w wydalinach zwierzęcych, stamtąd trafia na pola uprawna jako nawóz, a następnie przez glebę może przenikać do wód gruntowych bądź wraz ze spływami powierzchniowymi trafiać do wód powierzchniowych.

Wykazano również, że składowiska odpadów są ważnymi źródłami zanieczyszczenia wód gruntowych związkami z grupy ECs. Problem ten częściowo spowodowany jest złymi praktykami jakie miały miejsce w przeszłości (w zakresie składowania odpadów, budowy składowisk, gospodarki odpadami oraz niewłaściwym doбором lokalizacji składowiska). Powstające odcieki składowiskowe niosą ze sobą silny ładunek zanieczyszczeń (także w związku z grupy ECs). W przypadku niewystraszającego systemu izolacji pomiędzy masą składowanych odpadów a środowiskiem wodno-gruntowym może dochodzić do przenikania tych związków chemicznych do wód gruntowych [125]. Lapworth i in. [123] w 2012 roku opublikowali pracę przeglądową opartą na 69 dostępnych badaniach dotyczących występowania ECs w wodach gruntowych z czterech różnych rodzajów lokalizacji (w pobliżu działalności rolniczej, składowisk, zbiorników septycznych, ścieków). Badacze zaobserwowali, iż największy ładunek zanieczyszczeń związkami z grupy ECs (wyrażony przez wartość mediany stężeń) odnotowano dla składowisk odpadów komunalnych, podczas gdy stężenia dla pozostałych źródeł były niższe.

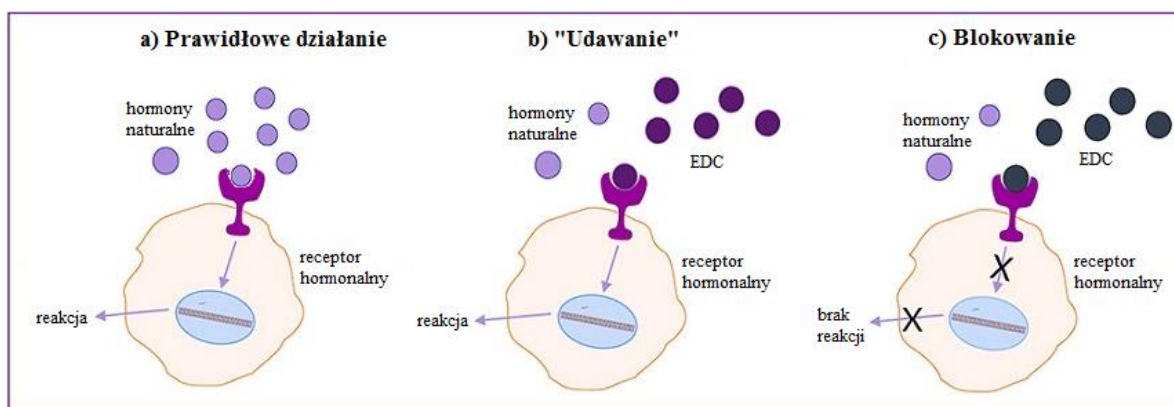
Ponieważ wciąż istnieje niewiele informacji dotyczących nowopojawiających się zanieczyszczeń w środowisku, w wielu przypadkach ich droga od źródła do receptora jest bardzo niejasna. Droga migracji zanieczyszczeń przez ekosystem zależy od wielu czynników. Jednym z nich są jego właściwości, takie jak rozpuszczalność w wodzie, współczynnik podziału oktanol/woda czy fotolabilność [119].

2.3. Wpływ nowopojawiających się zanieczyszczeń na ludzi i zwierzęta

Zagrożenie wynikające z kontaktu organizmów żywych (poprzez spożywanie zanieczyszczonych pokarmów i wody oraz wdychanie zanieczyszczonego powietrza) z substancjami chemicznymi z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń, polega na tym, iż zdecydowana większość tych związków przyczynia się do zaburzenia równowagi hormonalnej organizmów żywych i tym samym zalicza się je do tzw. związków endokrynnie czynnych (EDCs). Według Agencji Ochrony Środowiska Stanów

Zjednoczonych (U.S. EPA), EDCs to „czynnik pozaustrojowy, który wpływa na syntezę, wydzielanie, transport, metabolizm oraz eliminację naturalnych hormonów występujących w organizmie, które są odpowiedzialne za utrzymanie homeostazy, reprodukcję i procesy rozwojowe” [126]. EDCs mogą powodować: malformacje rozwojowe, zakłócenia reprodukcji, zwiększone ryzyko zachorowań na nowotwory, zaburzenia czynności układu odpornościowego i nerwowego, otyłość oraz zmiany behawioralne [126,127].

Mechanizm działania związków endokrynnie czynnych jest niejednorodny. Niektóre substancje chemiczne wykazując podobieństwo do naturalnych hormonów, blokują ich dostęp do receptora komórki, co prowadzi do nadmiernej reakcji na bodziec (często w nieodpowiednim czasie), bezpośrednio stymuluje lub hamuje układ hormonalny, powodując tym samym nadprodukcję lub niedobór hormonów. Jednak takie podejście okazuje się nie do końca właściwe w sytuacji, gdy mamy do czynienia z metabolitami EDCs. Substancje te charakteryzują się odmiennymi właściwościami i wykazują powinowactwo do receptorów membranowych oraz neurotransmitterów. Na rysunku 13a przedstawiono mechanizm prawidłowego działania układu hormon-receptor. Rysunek 13b obrazuje mechanizm tzw. udawania, czyli połączenia związku EDC z receptorem, które prowadzi do nadmiernej aktywności komórki oraz mechanizm blokowania (rys. 13c), spowodowany połączeniem związku endokrynnie czynnego z receptorem, w konsekwencji skutkujący brakiem odpowiedzi ze strony komórki.



Rys. 13. Model działania hormonów naturalnych (a) i związku endokrynnie czynnego (b, c) na receptory komórkowe [128]

Podstawowym problemem wynikającym z obecności związków endokrynnie czynnych w różnych elementach środowiska jest ich trwałość (słabo ulegają procesom

biodegradacji). Skutkuje to stopniowym wprowadzaniem ich do organizmów żywych, kumulowaniem się w nich i daniem negatywnych objawów nawet po kilkudziesięciu latach od ekspozycji. Badania przeprowadzone na zwierzętach doświadczalnych pokazały, iż EDCs przyczyniają się do zmian w układzie rozrodczym samic oraz zwiększają ryzyko wystąpienia u nich endometriozy. Natomiast u samców powodują spadek płodności, obniżenie ilości oraz jakości spermy. Szczególnie narażone na szkodliwe działania EDCs są organizmy wodne żyjące w środowisku o dużym ładunku zanieczyszczeń, skumulowanym najczęściej w osadach dennych. Problem ten silnie dotyka bezkręgowce niższe. U organizmów tych płeć nie jest uwarunkowana genetycznie, determinują ją warunki środowiskowe, które mogą prowadzić do zmian pierwszo- i drugorzędowych cech płciowych. Wpływ związków endokrynnie czynnych obserwuje się także u ryb, gdzie obecność hormonów prowadzi do feminizacji osobników męskich, zaś bisfenol A negatywnie wpływa na ich metabolizm. U ssaków morskich EDCs powodują zmiany w układzie immunologicznym. W przypadku ludzi, istnieją przesłanki iż związki endokrynnie czynne przyczyniają się do spadku ilości spermy czy zaburzają pracę układu rozrodczego [96,97,129,130]. Badania epidemiologiczne wykazały, że ekspozycja organizmu na bifenol A ma związek z występowaniem cukrzycy, problemami z układem sercowo-naczyniowym i nerwowym, a nawet z otyłością [131,132].

2.4. Występowanie nowopojawiających się zanieczyszczeń w odciekach składowiskowych

Znajomość składu chemicznego odcieków składowiskowych jest bardzo ważna nie tylko ze względu na ich oczyszczanie, ale także z uwagi na ich potencjalny wpływ na środowisko. Szczególnie ważnym zagadnieniem jest obecność w odciekach mikrozanieczyszczeń chemicznych, takich jak nowopojawiające się zanieczyszczenia, które nie podlegają żadnym regulacjom prawnym, a wprowadzane są do środowiska w sposób ciągły.

Informacje dotyczące oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń (wybranych do badań w niniejszej pracy) w odciekach składowiskowych zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Dane literaturowe dotyczące oznaczania związków z grupy ECs (wybranych do badań w niniejszej pracy) w odciekach składowiskowych

Analityt	Miejsce i czas przeprowadzonych badań	Metoda analityczna	Zakres stężeń (µg/L)	Źródło
ŚRODKI HIGIENY OSOBISTEJ				
MP	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	0,2–7,928	[133]
EP	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	<0,004	[133]
PP	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	0,008–1,818	[133]
BP	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	<0,004–0,468	[133]
BPh	Tajwan (2016 ^a), USA (2009, 2011, 2012)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS, SPE/LC-MS/MS	0,152–1070	[134–137]
BPh3	Norwegia (2013)	SPE/GC-MS	<0,01–0,646	[102]
DEET	Singapur (2015, 2016), Tajlandia (2016 ^a), USA (2009, 2011, 2012), Włochy (2011 ^a)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS, SPE/UHPLC-MS/MS, SPE/LC-MS	0,031–52800	[30,32,33, 35–38]
TCS	Chiny (2012-2013), Singapur (2015, 2016), USA (2009, 2011)	SPE/GC-MS/MS, SPE/LC-MS/MS, SPE/UHPLC-MS/MS	<0,024–64	[93,118,122, 126,127]
ZWIĄZKI POWIERZCHNIOWO CZYNNE				
4tOP	Chiny (2014 ^a), Francja (2015 ^a), Hiszpania (2007-2009), Japonia (2000, 2001, 2005), Szwecja (2003), USA (2008, 2009, 2011, 2012)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS, SPME/GC-MS, SDE/GC×GC-ToF-MS, LLE/UHPLC-MS/MS, SPE/LC-MS/MS	<0,005–486	[22,26,28,29, 36–43]
4NP	Chiny (2014 ^a), Francja (2015 ^a), Japonia (2000-2001, 2003 ^a , 2005), Szwecja (2003), USA (2009, 2011, 2012)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS, SPME/GC-MS, SPE/LC-MS/MS	<0,009–320	[22,28,29, 36–41,44]
FARMACEUTYKI I HORMONY				
E1	Chiny (2014 ^a , 2015 ^a), Japonia (2003 ^a), USA (2011, 2012)	SPE/GC-MS, SPE/LC-FLD	0,0008–0,046	[121,122, 29,131, 137]
E2	Chiny (2014 ^a , 2015 ^a), Japonia (2003 ^a), USA (2011)	SPE/GC-MS, SPE/LC-FLD	0,0008–0,001	[137,144, 146,152]
CTZ	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	<0,006	[133]
DCF	Chiny (2014, 2015), Hiszpania (2011), Singapur (2015, 2016), Tajlandia (2016 ^a), Tajwan (2016 ^a)	SPE/GC-MS, SPE/LC-MS/MS, SPE/UHPLC-MS/MS, SPE/LC-MS/MS	<0,026–125	[135,141, 153–155]

Tabela 7. cd.

Analityt	Miejsce i czas przeprowadzonych badań	Metoda analityczna	Zakres stężeń (µg/L)	Źródło
PLASTYFIKATORY				
BPA	Chiny (2012-2013), Francja (2015 ^a), Iran (2014 ^a), Japonia (2000-2001, 2003 ^a , 2005), Polska (2011-2016), Singapur (2015, 2016), Szwecja (2003), Tajlandia (2014 ^a , 2016 ^a), USA (2009, 2011, 2012), Włochy (2011 ^a)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS, SPME/GC-MS, SPE/LC-MS/MS, SPE/UHPLC-MS/MS, DLLME/LC-UV	<0,005–33458	[22,23,25,28, 29,31,32,34, 36–41,44,46, 49,50]
DMP	Chiny (2007, 2014), Polska (2011-2016), Szwecja (2003)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS, SPE/MEKC	<0,1–1520	[116,117,130, 143–145]
DEP	Chiny (2007, 2014), Japonia (2000-2001), Polska (2011-2016), Szwecja (2003), Tajlandia (2014 ^a), USA (1993 ^a , 2011)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS, SPE/MEKC	<0,1–730	[23,24,29, 36–38,46, 51–55]
DPP	Japonia (2003 ^a), Polska (2015-2016)	SPE/GC-MS	<5,0	[146,161]
DIBP	Brazylia (2004 ^a), Chiny (2007), Szwecja (2008 ^a), Polska (2015-2016)	SPE/GC-MS	<1,0–65100	[38,161, 162,164]
DBP	Brazylia (2004 ^a), Chiny (2007, 2014), Japonia (2000-2001), Polska (2011-2016), Szwecja (2003, 2008 ^a), Tajlandia (2014 ^a , 2016 ^a)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS	<0,1–17900	[23,24,32, 36–38,46, 52–54,56]
DEHP	Chiny (2007, 2014), Japonia (2000-2001), Polska (2011-2016), Szwecja (2003, 2008 ^a), Tajlandia (2014 ^a , 2016 ^a), USA (1993 ^a , 2011)	LLE/GC-MS, SPE/GC-MS, SPE/MEKC	<1,0–1290	[23,24,29,32, 36–38,46, 51–55]

^a brak informacji o roku przeprowadzonych badań, podano rok publikacji

Występowanie analitów z grupy ECs w próbkach odcieków badano w wielu krajach na świecie (najczęściej w Chinach i USA). W odciekach powstających na składowiskach w Polsce do tej pory oznaczono jedynie BPA i ftalany (DMP, DEP, DPP,

DIBP, DBP, DEHP). Fudala-Książek i in. w swojej pracy przedstawili badania dotyczące odcieków pobieranych ze składowisk znajdujących się w województwie pomorskim [157], zaś Wowkonowicz i Kijeńska analizowali odcieki pochodzące z województwa mazowieckiego [161]. Brakuje jednak informacji na temat występowania analitów z grupy środków higieny osobistej (MP, EP, PP, BP, BPh, BPh2, BPh3, 4MBC, DEET, TCS), związków powierzchniowo czynnych (4tOP, 4NP) oraz farmaceutyków i hormonów (E1, E2, DSB, CTZ, DCF) w wodach odciekowych powstających na polskich składowiskach.

Z przeglądu literatury światowej wynika, iż spośród związków z grupy ECs, w odciekach składowiskowych nie badano dotychczas obecności BPh2, 4MBC i DSB. Najwięcej doniesień literaturowych dotyczących analizowanych substancji dostępnych jest na temat związków powierzchniowo czynnych (4tOP i 4NP) oraz plastyfikatorów (BPA, DMP, DEP, DIBP, DBP i DEHP). Najmniej informacji odnośnie występowania ECs w odciekach znaleźć można dla parabenów (MP, EP, PP, BP) oraz BPh3, CTZ i DPP. Anality z grupy ECs występują w szerokim zakresie stężeń, od poniżej granicy wykrywalności do kilkudziesięciu mg/L. W najwyższych stężeniach w odciekach składowiskowych wykrywano DIBP (65,1 mg/L), DEET (52,8 mg/L), BPA (33,5 mg/L) i DBP (17,9 mg/L). W najniższych ilościach oznaczano EP (<4 ng/L), CTZ (<6 ng/L) oraz hormony: E1 (<1 ng/L) i E2 (<46 ng/L).

2.5. Występowanie nowopojawiających się zanieczyszczeń w wodach gruntowych

Wody gruntowe stanowią najbardziej niezawodne, wieloletnie źródło słodkiej wody na Ziemi. Utrzymują one przepływy i poziomy w rzekach i jeziorach. Mają też zasadnicze znaczenie dla zdrowia ekosystemów zależnych od wód podziemnych, a w wielu częściach świata są najważniejszym źródłem wody pitnej.

Informacje dotyczące oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń (wybranych do badań w niniejszej pracy) w wodach gruntowych pobranych ze studni kontrolnych znajdujących się na obszarze składowisk odpadów bądź w nieznacznej odległości (do 3 km) zestawiono w tabeli 8. W literaturze dostępne są pojedyncze oznaczenia 17 z 24 analitów ujętych w niniejszej pracy. Z przeglądu literatury wynika, iż do tej pory w tego typu wodach gruntowych nie badano obecności BPh2, BPh3, 4MBC, DPP i hormonów (E1, E2, DSB).

Tabela 8. Dane literaturowe dotyczące oznaczania związków z grupy ECs (wybranych do badań w niniejszej pracy) w wodach gruntowych pobieranych z piezometrów kontrolnych zlokalizowanych na terenie składowisk odpadów oraz w wodach gruntowych znajdujących się w odległości do 3 km od terenu składowiska

Analityk	Miejsce i czas przeprowadzonych badań	Metoda analityczna	Stężenie ($\mu\text{g/L}$)	Źródło
ŚRODKI HIGIENY OSOBISTEJ				
MP	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	0,0832	[133]
EP	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	0,0125	[133]
PP	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	0,0225	[133]
BP	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	<MDL ^b	[133]
BPh	USA (2000, 2002, 2009) Tajwan (2016 ^a)	SPE/GC-MS, LLE/GC-MS, SPE/LC-MS, SPE/LC-MS/MS	<MDL ^b -216	[134,135, 165]
DEET	USA (2000, 2002, 2009)	SPE/GC-MS, LLE/GC-MS, SPE/LC-MS	<0,08-52600	[134,165, 166]
TCS	Chiny (2012-2013) USA (2000, 2002)	SPE/GC-MS, SPE/LC-MS/MS	<0,04-1,0	[133,165, 166]
ZWIĄZKI POWIERZCHNIOWO CZYNNIE				
4tOP	USA (2009)	SPE/GC-MS, LLE/GC-MS, SPE/LC-MS	1240	[134]
4NP	USA (2000, 2002)	SPE/GC-MS	<0,5-5,0	[165,166]
FARMACEUTYKI				
CTZ	Chiny (2012-2013)	SPE/LC-MS/MS	0,0015	[133]
DCF	Chiny (2012-2013) Tajwan (2016 ^a)	SPE/LC-MS/MS	<0,006-0,114	[133,135]
PLASTYFIKATORY				
BPA	Chiny (2012-2013) USA (2000, 2002)	SPE/GC-MS, SPE/LC-MS/MS	<0,09-1,3	[133,165, 166]
DMP	Chiny (2007)	SPE/GC-FID	<MDL ^b	[167]
DEP	Chiny (2007) USA (2000, 2002)	SPE/GC-MS, SPE/GC-FID	<0,5-3,31	[165,167]
DIBP	Chiny (2007)	SPE/GC-FID	<MDL ^b -7,58	[167]
DBP	Chiny (2007)	SPE/GC-FID	<MDL ^b -5,20	[167]
DEHP	Chiny (2007) USA (2000)	SPE/GC-MS, SPE/GC-FID	<2,5-250	[166,167]

^a brak informacji o roku przeprowadzonych badań, podano rok publikacji; ^b autorzy nie podają wartości granicy wykrywalności metody (MDL)

Najwięcej doniesień literaturowych dotyczących obecności analizowanych substancji w wodach gruntowych pochodzących z terenu składowisk odpadów można znaleźć dla BPh, DEET, TRC i BPA. Anality z grupy ECs występują w szerokim zakresie

stężeń, od poniżej granicy wykrywalności nawet do kilkudziesięciu mg/L. W najwyższych stężeniach wykrywano DEET (52,6 mg/L), DEHP (250 µg/L) i BPh (216 µg/L). Brak jest jakichkolwiek informacji na temat obecności badanych związków w wodach gruntowych pobieranych z terenu składowisk odpadów zlokalizowanych w Polsce.

2.6. Analityczne problemy oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych

Nadrzędnym celem każdej analizy chemicznej jest uzyskanie wiarygodnych wyników, które zawierają możliwie pełne informacje na temat badanego obiektu [168]. Oznaczanie mikrozanieczyszczeń, jakimi są związki z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń jest skomplikowanym zadaniem analitycznym, podczas którego natrafiamy na szereg problemów:

- niskie i bardzo niskie stężenia analitów w próbkach charakteryzujących się złożonym składem,
- zmienność czasowa i przestrzenna zawartości danych analitów,
- brak wystarczająco czułych metod analitycznych służących do oznaczania ECs,
- możliwość interferencji związanych z obecnością innych analitów o podobnych właściwościach fizykochemicznych,
- konieczność oznaczania nie tylko zanieczyszczeń pierwotnych, ale także produktów przemian i metabolizmu,
- brak informacji dotyczących losów, toksyczności i zachowania analitów z grupy ECs w środowisku,
- brak odpowiednich wzorców i certyfikowanych materiałów odniesienia dla większości ECs [121,168,169].

W literaturze istnieje wiele doniesień na temat występowania nowopojawiających się zanieczyszczeń w próbkach środowiskowych o różnym stopniu skomplikowania. Analizowano zarówno próbki stosunkowo czyste, jak wody naturalne, po próbki bardzo zanieczyszczone, jak surowe ścieki komunalne czy odcieki składowiskowe. Anality z grupy ECs w próbkach wody pitnej i gruntowej występują zwykle poniżej kilkuset nanogramów w litrze. W wodach powierzchniowych i surowych ściekach komunalnych

badane związki występują w szerokim zakresie stężeń, od poniżej granicy oznaczalności do 389 $\mu\text{g/L}$. W oczyszczonych ściekach komunalnych zawartość tych analitów występowała poniżej 90 $\mu\text{g/L}$ [25,124,170]. Najwyższe stężenia związków z grupy ECs, sięgające nawet do 56 mg/L , zarejestrowano zaś w odciekach składowiskowych [38,161,162,164].

Występowanie analitów z grupy ECs w próbkach środowiskowych na poziomie kilku ng/L wymaga stosowania bardzo wydajnych technik wydzielania. W tym celu najczęściej używaną techniką jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE) z różną fazą stacjonarną w zależności od charakteru badanego związku. Nieco rzadziej stosuje się: mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej (SPME), dyspersyjną mikroekstrakcję w układzie ciecz-ciecz (DLLME) oraz ekstrakcję do ruchomego elementu sorpcyjnego (SBSE) [169,170]. Oznaczanie omawianych analitów w próbkach środowiskowych wymaga także stosowania bardzo czułych i selektywnych technik. W tym celu najczęściej wykorzystuje się techniki chromatograficzne: chromatografię gazową (GC), chromatografię cieczową (LC), a także ultrasprawną chromatografię cieczową (UHPLC). Najczęściej stosowanym detektorem w oznaczaniu substancji śladowych, zarówno w połączeniu z chromatografią cieczową, jak i gazową, jest spektrometr mas (MS) oraz tandemowy spektrometr mas (MS/MS). W połączeniu z LC stosowany jest także detektor fluorescencyjny (FLD) i rzadziej spektrofotometryczny w zakresie nadfioletu (UV) [169,171].

CEL PRACY

Głównym celem pracy było **określenie wpływu odcieków składowiskowych na wody gruntowe na podstawie zawartości związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń oraz wartości wybranych wskaźników zanieczyszczeń**. Cel ten zrealizowano poprzez:

1. Opracowanie i walidację nowych, odpowiednio wydajnych technik wydzielania i czułych metod oznaczania wybranych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń z próbek środowiskowych, tj. z odcieków składowiskowych i wód gruntowych, znajdujących się na obszarze badanych składowisk odpadów komunalnych.
2. Przeprowadzenie oznaczeń wybranych nowopojawiających się zanieczyszczeń (metyloparabenu, etyloparabenu, propyloparabenu, butyloparabenu, benzofenonu, benzofenonu-2, benzofenonu-3, kamfory 4-metylobenzylidenowej, DEET, 4-*t*-oktylofenolu, 4-*n*-nonylofenolu, triklosanu, diklofenaku, clotrimazolu, estronu, β -estradiolu, dietylostilbestrolu, bisfenolu A, ftalanu dimetylu, ftalanu dietylu, ftalanu di-*n*-propylu, ftalanu diizobutyli, ftalanu di-*n*-butyli, ftalanu bis-2-etyloheksylu) w próbkach środowiskowych przy wykorzystaniu opracowanych i zwalidowanych procedur analitycznych.
3. Wyznaczenie wartości wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych i wód gruntowych, takich jak odczyn, przewodnictwo elektrolityczne właściwe, zawartości zawiesiny ogólnej, chemicznego zapotrzebowania na tlen, biochemicznego zapotrzebowania na tlen, zawartości ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego, azotu ogólnego i rozpuszczonego, fosforu ogólnego i ortofosforanów.
4. Zbadanie wzajemnej korelacji pomiędzy wartościami wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych i wód gruntowych.
5. Wyznaczenie ryzyka środowiskowego związanego z występowaniem wybranych nowopojawiających się zanieczyszczeń w wodach gruntowych dla trzech poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice).

6. Zastosowanie dwóch indeksów jakości wód: wskaźnika zanieczyszczenia wód gruntowych przez składowisko (LWPI) oraz kompleksowego wskaźnika Nemerowa (PI) do oceny stopnia wpływu składowiska na środowisko wodne.

CZEŚĆ EKSPERYMENTALNA

3. APARATURA I ODCZYNNIKI

3.1. Aparatura i sprzęt laboratoryjny

W trakcie realizowania niniejszej pracy doktorskiej stosowano następującą aparaturę i sprzęt laboratoryjny:

- chromatograf gazowy HP 6890N z elektroniczną kontrolą ciśnienia (EPC) 59864B, wyposażony w detektory: FID i MS 5973, kolumny kapilarne ZB-5MSi (30 m×0,25 mm×0,25 μm) i HP-5MS (30 m×0,25 mm×0,25 μm) oraz w automatyczny podajnik próbek HP 7683, produkcja *Agilent Technologies*, USA,
- analizator TOC-L CSH/CSN, produkcja *Shimadzu*, Japonia,
- SPEKOL 11, produkcja *Carl Zeiss Jena*, Niemcy,
- waga analityczna WPS 360/C/Z oraz AS 60/220/C/2, produkcja *Radwag*, Polska,
- suszarka laboratoryjna, *Premed*, Polska,
- myjka ultradźwiękowa Sonic-3, produkcja *Polsonic*, Polska,
- myjka ultradźwiękowa Sonorex, produkcja *Bandelin*, Niemcy,
- wirówka laboratoryjna MPW-250 i MPW-54, produkcja *MPW Med. Instruments*, Polska,
- szafa termostaticzna (20°C±1°C), produkcja *WTW*, Niemcy,
- laboratoryjny pH/konduktometr/solomierz CPC-505 z czujnikiem temperatury, z elektrodą pH IJ44C oraz z czujnikiem do konduktometru ECF-1, produkcja *Elmetron*, Polska,
- mieszadło magnetyczne C-MAG HS 7, produkcja *IKA*, Niemcy,
- system oczyszczający wodę Milli-Q RG, produkcja *Millipore*, USA,
- zestaw do mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej, SPME (włókno ekstrakcyjne pokryte warstwą polidimetylosiloksanu-diwinylbenzenu (PDMS/DVB) o grubości warstwy złoża 0,65 μm, holder, fiołki o poj. 15 mL), produkcja *Supelco*, USA,
- zestaw do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem (szklany lejek Büchnera, kolba ssawkowa, sączki filtracyjne jakościowe i ilościowe średnie (Ø=70 i 125 mm)),

- zestaw OxiTop do oznaczania biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT): główki pomiarowe, szklane brązowe butelki o pojemności 510 mL, gumowe kołczany, pałeczki magnetyczne, podstawa mieszająca, produkcja WTW, Niemcy,
- zestaw do destylacji: chłodnica zwrotna kulowa, kolba okrągłodenna dwuszyjna o pojemności 250 mL, płaszcz grzejny, kamyczki wrzenne,
- zestaw do miareczkowania: biureta o pojemności 50 mL, kl. A, szklane kolby stożkowe płaskodenne o pojemności 250 mL, stojak na biuretę, metalowe łapy laboratoryjne i łączniki do łap,
- mikrostrzykawki o pojemności 10, 50, 100, 250 i 500 μ L, produkcja *Agilent Technologies*, Australia,
- kolby miarowe kl. A o pojemności 10, 50, 100, 500 i 1000 mL,
- probówki szklane o pojemności 10 i 20 mL,
- fiołki chromatograficzne o pojemności 2 mL,
- szklane wkładki o pojemności 150 μ L do fiołek chromatograficznych,
- papierki wagowe, produkcja *Sigma Aldrich*, USA,
- wskaźnikowe papierki uniwersalne,
- filtry z włókna szklanego ($\phi=47$ mm) (równoważnik GF/C),
- szklane fiołki o pojemności 25 mL oraz zakrętki do analizatora TOC-L CSH/CSN, produkcja *Shimadzu*, Japonia,
- kuwety szklane,
- cylinder miarowy o pojemności 50, 100, 200 i 500 mL,
- ekcykator,
- szklane pipety kl. A o pojemności 1, 5, 10 i 25 mL,
- szklane pipety Pasteura,
- szklane lejki, zlewki, naczynka wagowe, szkiełka zegarkowe oraz szalki Petriego,
- metalowe łyżeczki i szpatułki.

3.2. Odczynniki chemiczne

Wzorce: metyloparaben (MP), etyloparaben (EP), propyloparaben (PP), butyloparaben (BP), benzofenon (BPh), benzofenon-2 (BPh2), benzofenon-3 (BPh3), kamfora 4-metylobenzylidenowa (4MBC), *N,N*-dietylo-*m*-toluamid (DEET), 4-*t*-oktylofenol (4*t*OP),

4-*n*-nonylofenol (4NP), triklosan (TCS), bisfenol A (BPA), diklofenak (DCF), klotrimazol (CTZ), β -estradiol (E1), estron (E2), dietylostilbestrol (DSB), ftalan dimetylu (DMP), ftalan dietylu (DEP), ftalan di-*n*-propylu (DPP), ftalan diizobutyłu (DIBP), ftalan di-*n*-butylu (DBP), ftalan bis-2-etylohexylu (DEHP), wszystkie produkcji *Sigma-Aldrich*, Niemcy.

Rozpuszczalniki: heksan, dekan, oktanol, wszystkie czystości chromatograficznej, produkcji *Sigma-Aldrich*, Niemcy; metanol, chloroform, dichlorometan, cykloheksan, toluen, wszystkie czystości chromatograficznej oraz aceton czystości cz.d.a., produkcji *POCH*, Polska.

Pozostałe: kwas solny 35-38%, kwas octowy (99%), wodorotlenek sodu, węglan potasu bezwodny, wodorowęglan sodu, wodorowęglan potasu, wodorofosforan (V) disodu bezwodny, azotan (V) sodu, siarczan (VI) magnezu bezwodny, mocznik, wszystkie czystości cz.d.a., produkcji *POCH*, Polska; kwas siarkowy (VI) 95%, kwas azotowy (V) 65%, kwas askorbinowy, chlorek wapnia bezwodny, chlorek magnezu uwodniony, węglan potasu, diwodorofosforan (V) potasu, dichromian (VI) potasu, siarczan (VI) srebra, siarczan (VI) rtęci (II), siarczan (VI) żelaza (II) uwodniony, siarczan (VI) magnezu, siarczan (VI) amonu i żelaza (II)-sól Mohra, roztwory buforowe o pH 4, 7, 9, heptamolibdenian (VI) amonu, winian antymonu (III) i potasu, wszystkie czystości cz.d.a., produkcji *Chempur*, Polska; czterochlorek węgla i 1,10-fenantrolina o czystości cz.d.a., produkcji *Merck*, Niemcy.

3.3. Roztwory podstawowe

Sporządzano roztwory podstawowe (Rp) badanych analitów o stężeniu 1 mg/mL. W tym celu do kolb miarowych o pojemności 10 mL odważano po 10 mg każdej z badanych substancji MP, EP, PP, BP, BPh, BPh₂, BPh₃, 4MBC, DEET, 4*t*OP, 4NP, TCS, BPA, DCF, CTZ, E1, E2, DSB, DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP, a następnie uzupełniano metanolem do kreski. Wszystkie przygotowane roztwory podstawowe oznaczanych związków przechowywano w temperaturze -18°C.

Roztwór podstawowy diwodorofosforanu (V) potasu (Rp KH₂PO₄) o stężeniu 1 mg PO₄/mL sporządzano w kolbie miarowej o pojemności 1 L. W tym celu odważano 1,433 g diwodorofosforanu (V) potasu (wysuszonego uprzednio do stałej masy w temperaturze 110°C), a następnie uzupełniano wodą. Tak sporządzony roztwór utrwalano 2 mL chloroformu i przechowywano w lodówce w temperaturze 4°C.

3.4. Roztwory robocze

Przygotowano cztery roztwory robocze badanych analitów. Roztwór roboczy 1a (Rr 1a) zawierający MP, EP, PP, BP, BPh, BPh₂, BPh₃, 4MBC, DEET, 4*t*OP, 4NP, TCS, BPA, DCF, CTZ, E1, E2 i DSB oraz roztwór roboczy 1b (Rr 1b) zawierający DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP, oba o stężeniu 50 mg/L sporządzano wprowadzając po 500 µL roztworu podstawowego (Rp) każdej z badanych substancji do kolb miarowych o pojemności 10 mL i uzupełniano metanolem do kreski. Roztwór roboczy 2a (Rr 2a) zawierający MP, EP, PP, BP, BPh, BPh₂, BPh₃, 4MBC, DEET, 4*t*OP, 4NP, TCS, BPA, DCF, CTZ, E1, E2 i DSB oraz roztwór roboczy 2b (Rr 2b) zawierający DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP, oba o stężeniach 50 µg/L każdej substancji, sporządzano wprowadzając odpowiednio po 10 µL roztworu Rr 1a i Rr 1b do kolb miarowych o pojemności 10 mL i uzupełniano metanolem do kreski.

Roztwór roboczy diwodorofosforanu (V) potasu (Rr KH₂PO₄) o stężeniu 0,01 mg PO₄/mL sporządzano w kolbie miarowej o pojemności 500 mL. W tym celu odmierzano 5 mL roztworu podstawowego diwodorofosforanu (V) potasu (Rp KH₂PO₄) i uzupełniano wodą do kreski.

Wszystkie roztwory robocze przygotowano każdorazowo, bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

3.5. Pozostałe roztwory

Roztwory niezbędne do oznaczenia ChZT w badanych próbkach, przygotowano w następujący sposób. Mianowany roztwór siarczanu (VI) amonu i żelaza (II) (sól Mohra) o stężeniu 0,125 mol/L sporządzano w kolbie miarowej o pojemności 1 L. W tym celu 49 g soli Mohra rozpuszczano w wodzie destylowanej, następnie dodawano 20 mL stężonego kwasu siarkowego (VI) i uzupełniano wodą do kreski. Tak sporządzony roztwór mianowano dichromianem (VI) potasu o stężeniu 0,25 mol/L. Wodny roztwór dichromianu (VI) potasu o stężeniu 0,25 mol/L sporządzano w kolbie miarowej o pojemności 1 L. W tym celu odważano 12,259 g dichromianu (VI) potasu (wysuszonego uprzednio do stałej masy w temperaturze 105°C) i rozpuszczano go w wodzie destylowanej. Roztwór kwasu siarkowego (VI) z siarczanem (VI) srebra sporządzano poprzez rozpuszczanie 10 g siarczanu (VI) srebra w 1 L stężonego (96%) kwasu siarkowego (VI). Siarczan ferroiny (wskaźnik)

przygotowano poprzez odważenie 1,485 g 1,10-fenantroliny oraz 0,7 g siarczanu (VI) żelaza (II) i rozpuszczanie ich w 100 mL wody destylowanej.

Oznaczanie zawartości fosforu w analizowanych próbkach wymagało przygotowania następujących roztworów: mieszaninę reagującą sporządzano poprzez powolne dodawanie 7,5 mL roztworu heptamolibdenianu (VI) amonu o stężeniu 0,035 mol/L do 25 mL kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 2,5 mol/L. Następnie do tak przygotowanej mieszaniny wprowadzano 2,5 mL roztworu winianu antymonu (III) i potasu o stężeniu 0,004 mol/L oraz 15 mL kwasu askorbinowego o stężeniu 0,1 mol/L i dokładnie wymieszano. Roztwór mieszaniny reagującej sporządzano każdorazowo, bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia. Roztwór kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 2,5 mol/L sporządzano poprzez zmieszanie 140 mL stężonego kwasu siarkowego (VI) z 1 L wody. Roztwór heptamolibdenianu (VI) amonu o stężeniu 0,035 mol/L przygotowano poprzez rozpuszczenie 40 g heptamolibdenianu (VI) amonu w 1 L wody. Roztwór winianu antymonu (III) i potasu o stężeniu 0,004 mol/L sporządzano poprzez rozpuszczenie 2,743 g winianu antymonu (III) i potasu w 1 L wody. Roztwór kwasu askorbinowego o stężeniu 0,1 mol/L przygotowano rozpuszczając 1,76 g kwasu askorbinowego w 50 mL wody. Roztwór do mycia szkła sporządzano poprzez zmieszanie 200 mL stężonego kwasu siarkowego (VI) z 500 mL wody.

Wszystkie przygotowane roztwory przechowywano w temperaturze pokojowej w butelkach z ciemnego szkła. Wyjątek stanowił roztwór kwasu askorbinowego, który przechowywano w temperaturze 4°C. Roztwór mieszaniny reagującej do oznaczania zawartości fosforu sporządzano każdorazowo, bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

3.6. Roztwór odcieków syntetycznych

W celu wyeliminowania wpływu badanych związków obecnych w rzeczywistych próbkach odcieków składowiskowych na czułość opracowywanej metody USAEME, jako matrycę próbki zastosowano odcieki syntetyczne. W tabeli 9 przedstawiono skład odcieków syntetycznych sporządzanych zgodnie z procedurą podanym przez Champagne i Li [172].

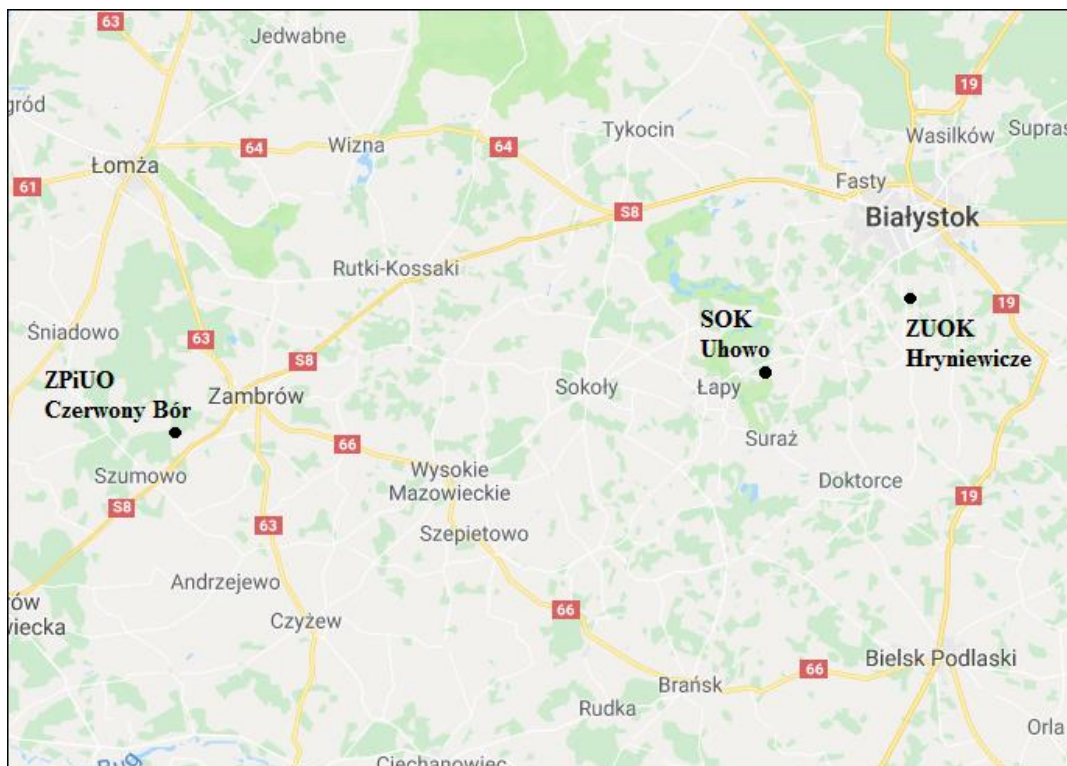
Tabela 9. Skład odcieków syntetycznych [172]

Składnik	Ilość w 1L odcieków
K_2HPO_4	30 mg
$KHCO_3$	312 mg
K_2CO_3	324 mg
$NaNO_3$	50 mg
$NaHCO_3$	3012 mg
$CaCl_2$ bezw.	2176 mg
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	3114 mg
$MgSO_4$ bezw.	156 mg
NH_4HCO_3	2439 mg
$CO(NH_2)_2$	694 mg
CH_3COOH (99%)	7 mL

4. MATERIAŁ BADAWCZY

Badane próbki odcieków składowiskowych i wód gruntowych (znajdujących się na terenie deponowania odpadów komunalnych) pobierano do butelek z ciemnego szkła, a następnie transportowano do laboratorium. Oznaczenia fizykochemiczne wykonywano bezpośrednio po przywiezieniu próbek do laboratorium. Próbki przeznaczone do oznaczania zawartości związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń utrwalano kwasem solnym do pH około 2 (w celu zahamowania działania mikroorganizmów). W temperaturze 4°C zakwaszone próbki przechowywano maksymalnie przez 72 h, zaś próbki przeznaczone do dłuższego przechowywania zamrażano w temperaturze -20°C. Próbki pobierano w okresie od kwietnia 2012 roku do maja 2017 roku.

Próbki pozyskiwano z trzech składowisk odpadów komunalnych zlokalizowanych na terenie województwa podlaskiego: z Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych (ZUOK) w Hryniewiczach, gmina Juchnowiec Kościelny; Zakładu Przetwarzania i Unieszkodliwiania Odpadów (ZPiUO) w Czerwonym Borze, gmina Zambrów; Składowiska Odpadów Komunalnych w Uhowie, gmina Łapy (rys. 14).



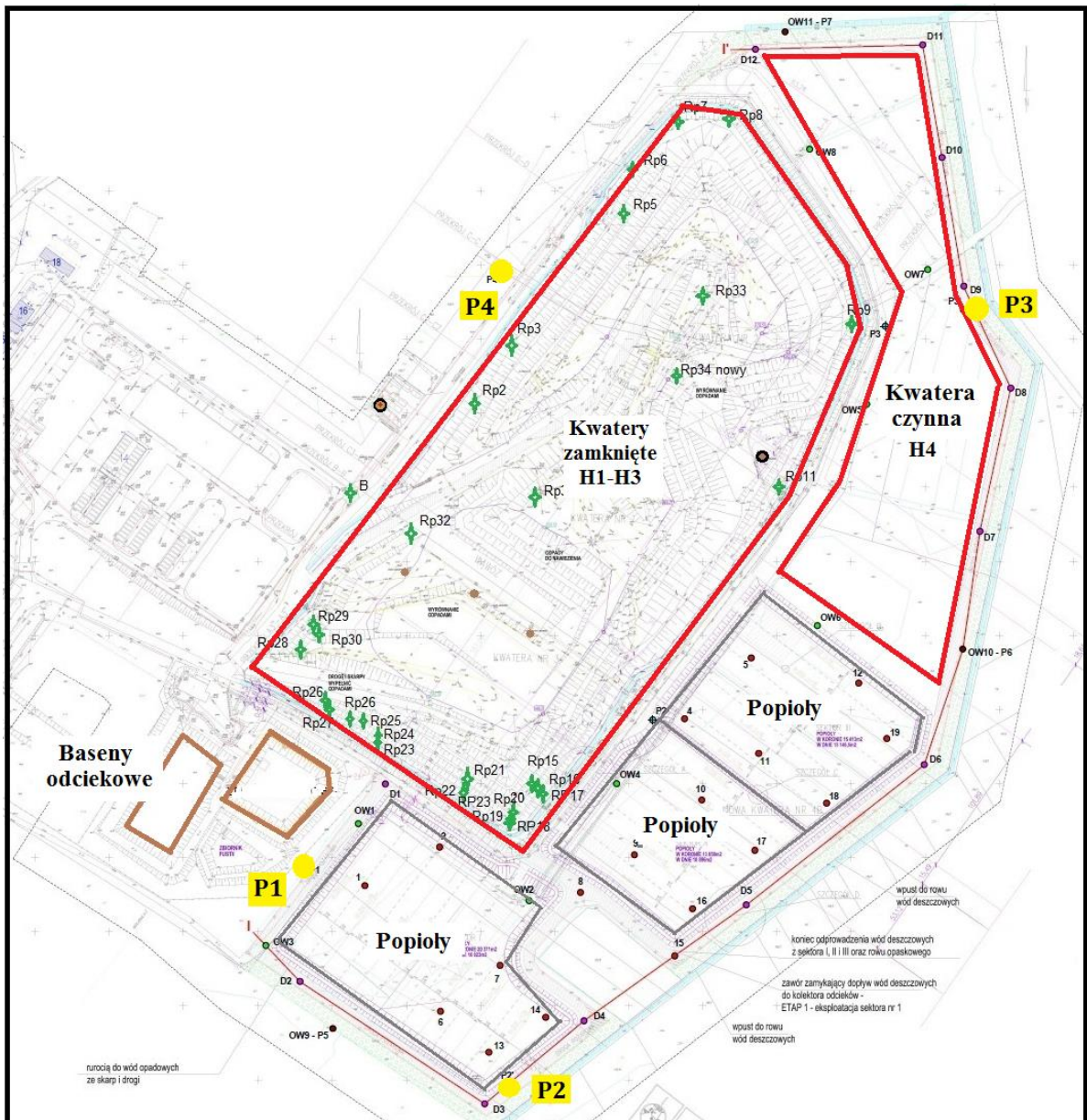
Rys. 14. Położenie badanych składowisk odpadów komunalnych
(źródło: <https://www.google.pl/maps>)

Tabela 10. Charakterystyka badanych składowisk odpadów komunalnych (opracowanie własne na podstawie [173–176])

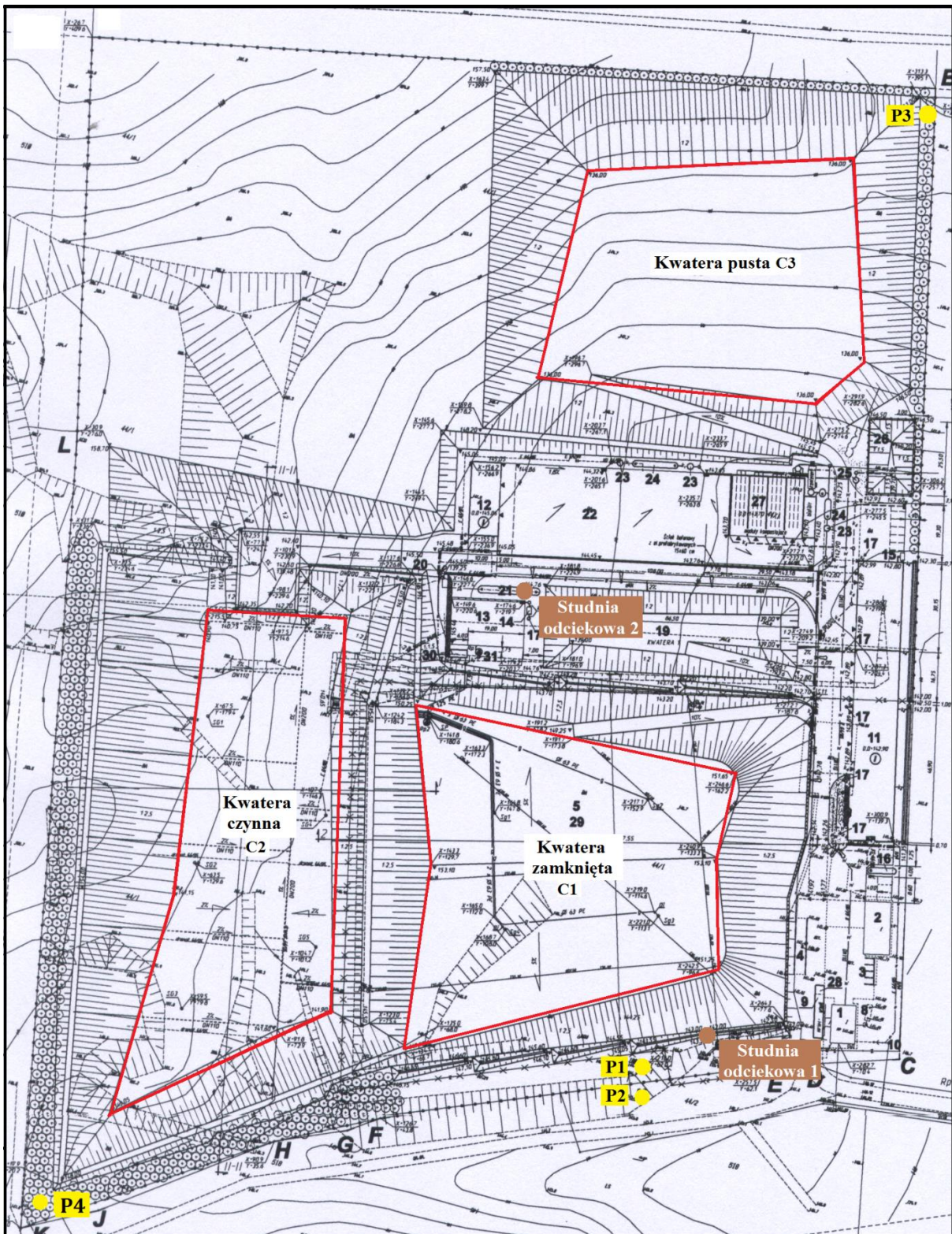
	ZUOK w Hryniewiczach	ZPiUO w Czerwonym Borze	SOK w Uhowie
Rok otwarcia	1980	1998	1974
Lokalizacja	Gmina Juchnowiec Kościelny	Gmina Zambrów	Gmina Łapy
Status składowiska	Czynne	Czynne	Zamknięte (od 2013r)
Powierzchnia pól składowiskowych [ha]	13,12	3,85	2,32
Pojemność całkowita [m³]	677 091	480 000	72 302
Rodzaj technologii/przetwarzania	Mechaniczno-biologiczne	Mechaniczno-biologiczne	Składowanie
Liczba kwater	4 (H1-H4)	3 (C1-C3)	2 (U1-U2)
Status poszczególnych kwater	H1-H3 – nieczynne, zrehabilitowane; H4 – czynna	C1 – nieczynna; zrehabilitowana; C2 – czynna; C3 – pusta	U1 – nieczynna, zrehabilitowana; U2 – nieczynna, niezrehabilitowana
Rodzaj uszczelnienia w poszczególnych kwaterach (współczynnik filtracji)	H1 – warstwa 40 cm piasku ($k > 2,3 \times 10^{-2}$ cm/s); H2-H4 – geomembrana HDPE o gr. 2 mm ($k \approx 1 \times 10^{-14}$ cm/s)	C1-C2 – geomembrana HDPE o gr. 2 mm, podwójne połączenia zgrzewu ($k \approx 1 \times 10^{-14}$ cm/s); C3 – nd	U1 – brak izolacji; U2 – geomembrana HDPE o gr. 2 mm, warstwa filtracyjna 45 cm, geowłóknina filtracyjna, warstwa 10 cm piasku ($k \approx 1 \times 10^{-14}$ cm/s)
Sposób zbierania i przechowywania odcieków	H1-H4 – drenaż; baseny odciekowe	C1 – drenaż, studnia odciekowa 1; C2 – drenaż, studnia odciekowa 2	U1 – brak drenażu; U2 – drenaż, studnia odciekowa
Wiek odcieku	Mieszany	Młody i stary (do 5 lat i powyżej 10 lat)	Stary (powyżej 10 lat)
Liczba piezometrów	4	4	4
Klasa wód gruntowych w piezometrach^a zgodnie z [91]	2009 V, V, V, V 2010 V, V, V, V 2011 V, V, V, V 2012 V, V, V, I 2015 V, IV, V, V	II, I ^b II, I ^b II, II ^b II, I, II, II II, I, I, I	II, V, II, V V, V, V, V IV, V, V, IV V, V, V, V bd, V, V, II

bd – brak danych; nd – nie dotyczy; ^a odpowiednio dla P1, P2, P3, P4; ^b w danym czasie istniały tylko 2 piezometry

Badane składowiska różniły się między sobą wielkością, rodzajem zastosowanej izolacji, wiekiem składowanych odpadów, rodzajem przetwarzania odpadów oraz sposobem przechowywania odcieków. W tabeli 10 zestawiono charakterystykę badanych składowisk odpadów komunalnych. Na rysunkach 15-17 przedstawiono plany badanych składowisk odpadów komunalnych.



Rys. 15. Plan Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych (ZUOK) w Hryniewiczych



Rys. 16. Plan Zakładu Przetwarzania i Unieszkodliwiania Odpadów (ZPiU) w Czerwonym Bórze



Rys. 17. Plan Składowiska Odpadów Komunalnych (SOK) w Uhowie (zdjęcie satelitarne)

ZUOK w Hryniewiczach (rys. 15) posiada cztery kwatery magazynujące odpady komunalne: trzy zamknięte i zreкультивowane (H1-H3) oraz jedną czynną (H4). Powstające odcieki zbierane są wspólnie w otwartych basenach odciekowych (odciek mieszany). ZPiUO w Czerwonym Borze (rys. 16) wyposażony jest w trzy kwatery przeznaczone do składowania odpadów: jedną zamkniętą i zreкультивowaną (C1), jedną czynną (C2) i jedną pustą (C3). Wody odciekowe pochodzące z zreкультивowanej oraz z czynnej kwatery przechowywane są w oddzielnych studniach odciekowych, odpowiednio studnia 1 – odciek stary i studnia 2 – odciek młody. Na terenie SOK w Uhowie (rys. 17) znajdują się dwa pola składowania: jedno zamknięte i zreкультивowane (U1) i jedno zamknięte, lecz niezreкультивowane (U2). Kwatera U1 nie posiada systemu drenażowego. Odcieki powstające na polu U2 magazynowane są w zamkniętej studni odciekowej.

Wody gruntowe przeznaczone do analiz, pozyskiwano z terenów badanych składowisk, z punktów kontrolujących ich jakość, tzw. piezometrów. W ZUOK w Hryniewiczach i SOK w Uhowie piezometry oznaczone symbolami P1, P2 i P3 zlokalizowane są na wypływie wód gruntowych (tzw. zanieczyszczenie), piezometr P4

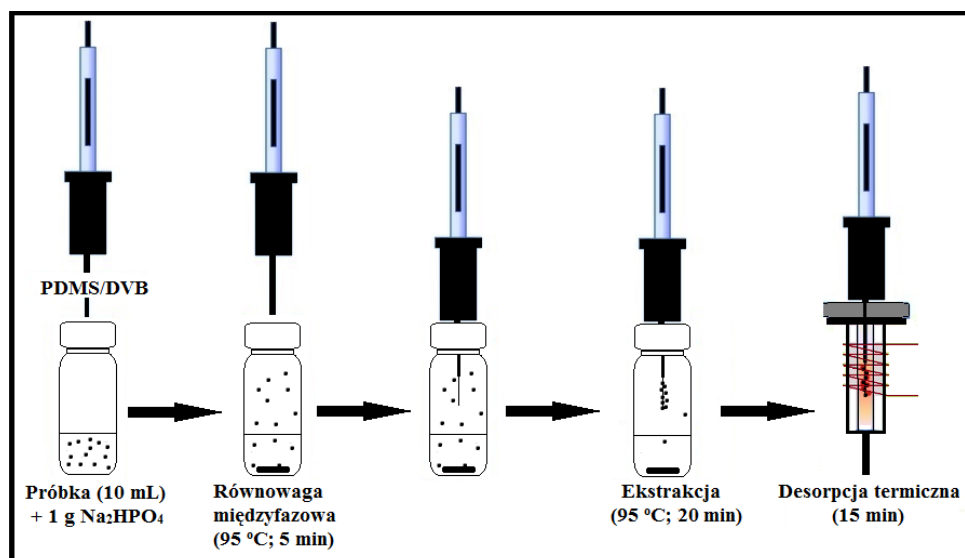
znajduje się na wpływie wód (tzw. tło). Na terenie ZUOK w Hryniewiczach w punkcie P1 kontrolowana jest jakość wód przepływających pod zamkniętym polem składowiskowym, na którym zastosowano jedynie naturalną warstwę izolacyjną, zaś w punktach P2 i P3 monitorowana jest czystość wód przepływających pod dwoma zamkniętymi i jedną czynną kwaterą ze sztucznymi izolacjami. W ZPiUO w Czerwonym Borze studnie P1, P2 i P4 usytuowane są na wypływie wód podziemnych (zanieczyszczenie), zaś piezometr P3 znajduje się na wpływie wód podziemnych (tło). W punktach P1 i P2 kontrolowana jest jakość wody przepływającej pod zamkniętym i zrehabilitowanym polem składowiskowym, zaś w punkcie P4 monitorowana jest jakość wód przepływających pod czynną kwaterą. Z ZPiUO w Czerwonym Borze do badań pobierano wodę jedynie z dwóch piezometrów P1 i P2, gdyż w pozostałych punktach woda podziemna znajduje się na znacznej głębokości (ok. 35 m).

5. ZASTOSOWANE PROCEDURY ANALITYCZNE

5.1. Procedury oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń

5.1.1. Izolacja ftalanów techniką mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME)

W oparciu o przegląd literatury do izolacji sześciu ftalanów (DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP, DEHP) z próbek środowiskowych zastosowano technikę mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z analizą fazy nadpowierzchniowej nad próbką (HS-SPME) [177]. W tym celu do fiolki o pojemności 18 mL odważano 1 g bezwodnego wodorofosforanu disodu oraz 10 mL roztworu roboczego 2 badanych analitów. Tak przygotowany układ wraz z mieszadłem magnetycznym umieszczano w łaźni wodnej w temperaturze 95°C na 5 minut przed rozpoczęciem procesu mikroekstrakcji, w celu ogrzania próbki i przyspieszenia osiągnięcia równowagi międzyfazowej w fiolce. Po tym czasie, włókno ekstrakcyjne pokryte fazą PDMS/DVB umieszczano w fiolce w fazie nadpowierzchniowej na 20 minut. Anality desorbowano w dozowniku chromatografu gazowego przez 15 minut. Schemat procedury izolacji i oznaczania wybranych ftalanów przedstawiono na rysunku 18. Przed rozpoczęciem etapu izolacji włókno ekstrakcyjne kondycjonowano zgodnie z zaleceniami producenta (0,5 godziny w 260°C).



Rys. 18. Schemat izolacji i oznaczania wybranych ftalanów przy użyciu SPME/GC-MS

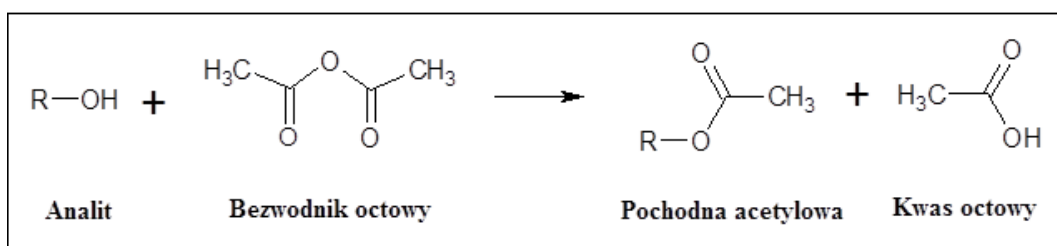
Powszechne zastosowanie ftalanów (szczególnie przy produkcji gumowych elementów i plastikowych opakowań) skutkuje tym, iż oznaczanie tych związków w różnego rodzajach próbek jest bardzo kłopotliwe. Dlatego też, aby uniknąć dodatkowego wzbogacenia próbek w wyniku desorpcji ze ścianek użytych naczyń laboratoryjnych, badania prowadzono przy użyciu jedynie szklanego sprzętu laboratoryjnego oraz odczynników chemicznych znajdujących się wyłącznie w szklanych opakowaniach. Oprócz tego, podjęto następujące dodatkowe czynności:

- sprzęt laboratoryjny myto wodą z detergentem, kilkakrotnie płukano wodą destylowaną i wodą Milli-Q, po czym suszono go w piecu w temperaturze 200°C przez kilka godzin. W przypadku szkła miarowego dodatkowo przeprowadzano kalibrację w celu wyeliminowania wpływu temperatury na pojemność takich naczyń. Sprzęt laboratoryjny, który nie mógł być wygrzewany w wysokiej temperaturze, płukano kilkakrotnie metanolem. Używane elementy uszczelniające, np. septy, wykonane były z materiałów nie zawierających estrów kwasu *o*-ftalowego,
- ważną okazała się także czystość odczynników chemicznych. W wielu przypadkach wyniki analiz chromatograficznych wskazywały, że niektóre z nich zawierały pozostałości ftalanów. W związku z tym, bezwodnik octowy oczyszczano za pomocą destylacji frakcyjnej, następnie każdą z frakcji badano chromatograficznie. Okazało się, że tylko jedna z nich jest wolna od ftalanów. Wodorofosforan (V) disodu oczyszczano prażąc go w temperaturze 120°C. Rozpuszczalniki (metanol, *n*-heksan) nie zawierały estrów kwasu *o*-ftalowego,
- stwierdzono, że układ chromatograficzny może stać się kolejnym elementem wprowadzającym zanieczyszczenia do próbek. W celu uniknięcia tego typu sytuacji, kolumnę chromatograficzną utrzymywano w temperaturze 310°C przez 15 minut po zakończeniu analizy. Taki zabieg powodował całkowite oczyszczenie układu.

5.1.2. Izolacja analitów z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, hormonów i farmaceutyków oraz bisfenolu A techniką mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME)

Technika mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME) polega na dodawaniu do próbek wodnych mikroilości rozpuszczalnika organicznego, który pełni funkcję emulgatora, a następnie wspomaganie procesu ekstrakcji

ultradźwiękami. W wyniku cyklicznej zmiany ciśnienia zachodzi zjawisko kawitacji (spadek ciśnienia prowadzi do tworzenia się pęcherzyków emulgatora, zaś wzrost ciśnienia powoduje ich zanik). Zjawisko to przyczynia się do powstawania fali uderzeniowej wewnątrz roztworu, co zapewnia wzrost kontaktu pomiędzy fazą wodną i organiczną, a tym samym zwiększa efektywność ekstrakcji [178,179].



Rys. 19. Schemat reakcji acetylowania

Ze względu na polarny charakter niektórych badanych związków, proces ekstrakcji analitów prowadzono wraz z procesem derywatywacji w matrycy przy użyciu bezwodnika octowego jako odczynnika derywatyżującego (rys. 19). W związku z tym, przeprowadzono optymalizację parametrów związanych z etapem derywatywacji (ilość soli buforującej Na_2HPO_4 i objętość odczynnika derywatyżującego) oraz ekstrakcji techniką USAEME (rodzaj i objętość rozpuszczalnika organicznego, czas ekstrakcji i wirowania). Proces optymalizacji przeprowadzono przy użyciu wody dejonizowanej zawierającej każdy z analitów o stężeniu 100 $\mu\text{g/L}$. Procedurę izolacji wykonywano 3-krotnie dla każdego z optymalizowanych parametrów. Badane parametry oraz optymalne warunki techniki ekstrakcji USAEME wraz z derywatywacją w matrycy analitów z grupy ECs przedstawiono w tabeli 11.

W celu doboru optymalnej objętości bezwodnika octowego, przebadano następujące ilości tego odczynnika: 100, 150 i 200 μL . Najwyższe wartości pól powierzchni badanych związków otrzymano przy użyciu 150 μL bezwodnika octowego. Zastosowanie 100 μL tego odczynnika okazało się niewystarczające, aby reakcja acetylowania zaszła całkowicie, zaś użycie 200 μL bezwodnika octowego powodowało powstawanie dużych ilości kwasu octowego, co prowadziło do przesunięcia równowagi reakcji derywatywacji w stronę substratów. Aby reakcja acetylowania mogła zachodzić z wysoką wydajnością, konieczne było utrzymanie zasadowego środowiska reakcji. W tym celu wykorzystano wodorofosforan (V) disodu w następujących ilościach: 1,0; 1,5 i 2,5 g. Na podstawie otrzymanych wyników

stwierdzono, iż reakcja derywatywacji zachodzi z największą wydajnością przy użyciu 1,5 g Na₂HPO₄.

Tabela 11. Badane oraz optymalne warunki ekstrakcji USAEME z jednoczesną derywatyzacją w matrycy analitów z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń

Lp.	Parametr	Badane wartości parametru	Wybrana wartość parametru
Derywatywacja:			
1.	Ilość soli buforującej (Na ₂ HPO ₄) [g] ^a	<ul style="list-style-type: none"> • 1,0; • 1,5; • 2,5 	1,5
2.	Objętość odczynnika derywatyzującego (bezwodnik octowy) [μL]	<ul style="list-style-type: none"> • 100; • 150; • 200 	150
Ekstrakcja:			
3.	Rodzaj rozpuszczalnika organicznego	<ul style="list-style-type: none"> • chloroform; • toluen; • czterochlorek węgla; • dekan; • cykloheksan; • oktanol 	chloroform
4.	Objętość rozpuszczalnika organicznego [μL]	<ul style="list-style-type: none"> • 70; • 100; • 120 	70
5.	Czas ekstrakcji [min]	<ul style="list-style-type: none"> • 5; • 10; • 15 	5
6.	Czas wirowania [min]	–	7
7.	Częstotliwość ultradźwięków [kHz]	–	42
8.	Prędkość wirowania [obrotów/min]	–	4000

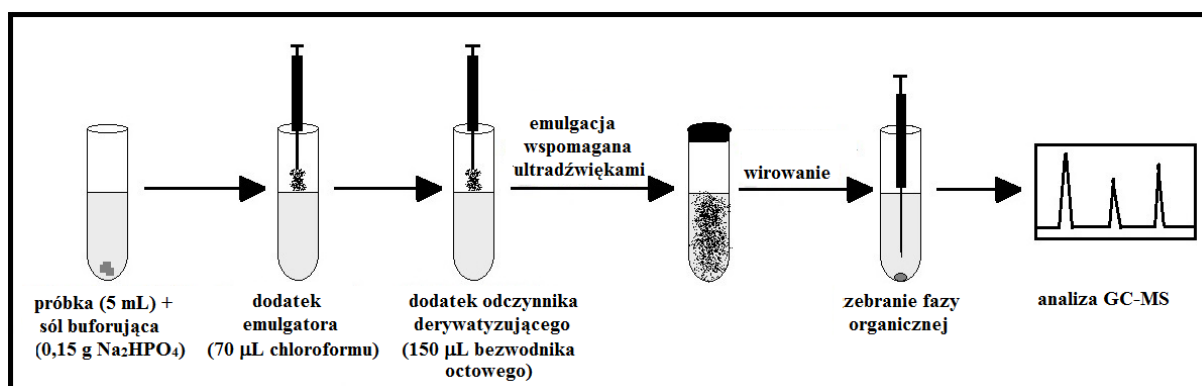
^a wartość na 50 mL próbki; pozostałe wielkości przedstawiono na 5 mL próbki

Odpowiedni dobór rodzaju rozpuszczalnika organicznego jest bardzo ważny w procesie ekstrakcji. Ma on wpływ na wartość współczynnika podziału badanych związków pomiędzy fazę wodną i organiczną, a zatem na wydajność ekstrakcji. W celu doboru właściwego odczynnika ekstrakcyjnego, przebadano rozpuszczalniki organiczne cięższe od wody (chloroform, czterochlorek węgla) i lżejsze od wody (toluen, dekan, cykloheksan, oktanol). Otrzymane wyniki wskazały, iż dla większości analizowanych związków najwyższe pola powierzchni uzyskano dla chloroformu, dlatego wybrano go do dalszych badań. Równie ważnym parametrem optymalizacji techniki USAEME jest objętość chloroformu. Zastosowanie jak najmniejszej objętości odczynnika ekstrakcyjnego pozwala na uzyskanie

lepszej wydajności prowadzonego procesu. Dlatego do dalszych badań użyto 70 μL chloroformu. Wykorzystanie mniejszej ilości tego ekstrahenta, uniemożliwiłoby zebranie fazy organicznej w ilości niezbędnej do przeprowadzania analiz GC-MS przy użyciu automatycznego podajnika próbek. Ostatnim parametrem jaki poddano optymalizacji był czas ekstrakcji. W tym celu proces ekstrakcji prowadzono w czasie 5, 10 i 15 minut. W uwagi na brak istotnych statystycznie różnic w uzyskanych polach powierzchni, do dalszych analiz wybrano czas 5 minut. Częstotliwość fal ultradźwiękowych oraz prędkość i czas wirowania ustalono tak, aby w jak najkrótszym czasie osiągnąć całkowite rozdzielenie fazy wodnej i organicznej.

Technikę mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami zastosowano do izolacji dziesięciu związków z grupy środków higieny osobistej (MP, EP, PP, BP, BPh, BPh₂, BPh₃, 4MBC, DEET, TCS), pięciu farmaceutyków i hormonów (DCF, CTZ, E1, E2, DSB) oraz dwóch związków powierzchniowo czynnych (4rOP, 4NP). W tym celu do kolby miarowej o pojemności 50 mL wprowadzano 1,5 g soli buforującej (Na_2HPO_4) i uzupełniano do kreski badaną próbką (odciekiem składowiskowym lub wodą gruntową). Następnie do stożkowych probówek pobierano po 5 mL tak sporządzonej mieszaniny i dodawano 70 μL emulgatora (chloroformu) oraz 150 μL odczynnika derywatyzującego (bezwodnika octowego). Ze względu na polarny charakter i małą lotność niektórych badanych związków (MP, EP, PP, BP, BPh₂, BPh₃, 4rOP, 4NP, TCS, BPA, DCF, E1, E2 i DSB) proces wydzielania analitów przeprowadzano wraz z procesem derywatywacji w matrycy przy użyciu bezwodnika octowego. W wyniku reakcji derywatywacji atom wodoru z grupy hydroksylowej analitu zostawał zastąpiony przez grupę acetylową pochodzącą od bezwodnika octowego i otrzymywano pochodne acetylowe badanych związków. Pozostałe anality, takie jak BPh, 4MBC, DEET oraz CTZ nie ulegały reakcji derywatywacji i pozostawały w postaci niezmienionej. Tak przygotowany układ umieszczano w łaźni ultradźwiękowej na 5 minut, gdzie próbkę poddawano działaniu ultradźwięków o mocy 230 W i częstotliwości 42 kHz. W wyniku procesu kawitacji tworzyła się emulsja co objawiało się zmętnieniem próbki. W celu rozdzielenia faz, powstałą emulsję odwirowywano w wirówce laboratoryjnej przez 7 minut z prędkością 4000 obrotów/minutę. Ponieważ zastosowano rozpuszczalnik organiczny cięższy od wody, faza organiczna, w wyniku wirowania, gromadziła się na dnie probówki. Przy użyciu mikrostrzykawki rozpuszczalnik organiczny przenoszono do wkładki o pojemności 150 μL znajdującej się w fiolce chromatograficznej o pojemności 1,5 mL.

Schemat procedury wydzielenia i oznaczania badanych związków przedstawiono na rysunku 20.



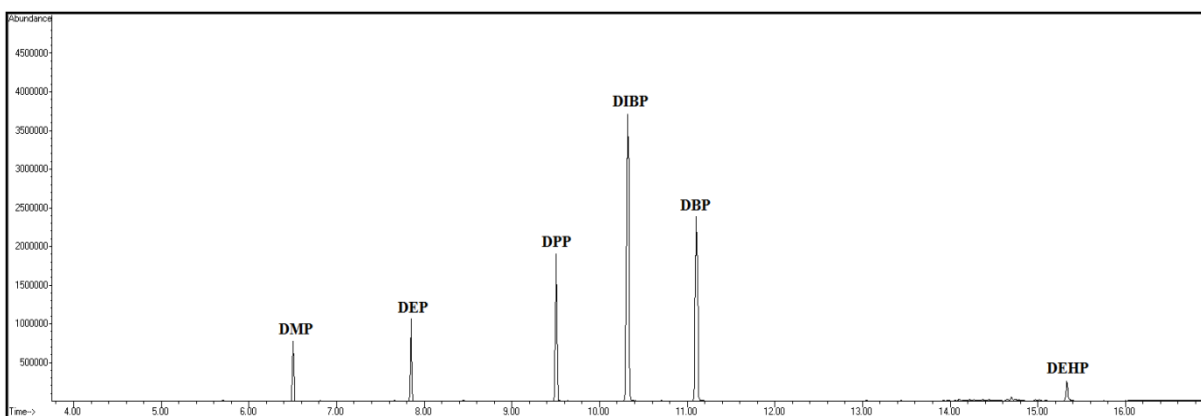
Rys. 20. Schemat wydzielenia i oznaczania wybranych związków przy użyciu USAEME/GC-MS

5.1.3. Oznaczanie związków techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS)

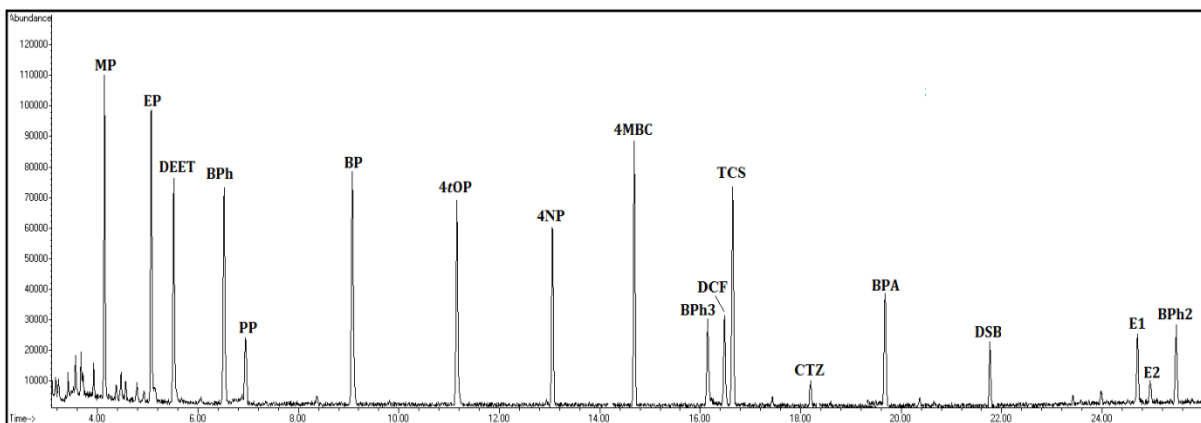
Badane związki oznaczono techniką GC-MS w ustalonych warunkach pracy układu chromatograficznego. Jako gaz nośny zastosowano hel o czystości 99,999% o natężeniu przepływu 1 mL/min. Dozownik pracował w trybie bez podziału strumienia (splitless), a jego temperatura wynosiła 250°C. W przypadku oznaczania ftalanów temperatura początkowa pieca wynosiła 100°C i wzrastała z szybkością 12°C/min do 300°C, zaś gdy oznaczano pozostałe anality z grupy ECs (MP, EP, PP, BP, BPh, BPh₂, BPh₃, 4MBC, DEET, 4tOP, 4NP, TCS, BPA, DCF, CTZ, E1, E2, DSB) zastosowano następujący program temperaturowy: temperatura początkowa pieca 150°C, wzrost z szybkością 2°C/min do 170°C (izoterma 2 minuty), następnie 6,44°C/min do 226°C (izoterma 1 minuta), 10°C/min do 233°C (izoterma 2,5 minuty) i 10°C/min do 275°C (izoterma 2 minuty). Detektor MS pracował w trybie monitorowania wybranych jonów (SIM). Temperatura źródła jonów wynosiła 230°C, temperatura kwadrupola 150°C, a temperatura linii transferowej 280°C. W czasie 17 minut uzyskano całkowity rozdział oznaczanych ftalanów, zaś całkowity czas analizy związków z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, hormonów i farmaceutyków oraz bisfenolu A trwał 26,1 minut.

Na podstawie ustalonych warunków pracy układu GC-MS zarejestrowano chromatogramy badanych ftalanów (rys. 21) oraz pozostałych analitów (rys. 22). Opisane warunki analizy chromatograficznej pozwoliły na uzyskanie symetrycznych i dobrze

rozdzielonych pików przy zachowaniu stosunkowo krótkiego czasu analizy (ok. 17 minut przy oznaczaniu ftalanów oraz ok. 26 minut przy oznaczaniu pozostałych związków).



Rys. 21. Chromatogram badanych ftalanów wydzielonych techniką SPME zarejestrowany w ustalonych warunkach pracy układu chromatograficznego



Rys. 22. Chromatogram badanych związków wydzielonych techniką USAEME zarejestrowany w ustalonych warunkach pracy układu chromatograficznego

W oparciu o chromatogramy zarejestrowane w trybie skanowania, wyznaczono czasy retencji badanych analitów, zaś widma mas analizowanych związków pozwoliły na wybranie maksymalnych wartości m/z niezbędnych do przeprowadzania analiz ilościowych (tabela 12).

Tabela 12. Numery CAS, czasy retencji, wartości m/z wybranych jonów i masy molowe (MW) analitów

Nazwa związku	Numer CAS	Czas retencji (t _R) [min]	Wartość m/z ^a	Masa molowa (MW)
Pochodne acetylowe badanych związków				
1. Metyloparabenu	24262-66-6	4,15	43, 121 , 152	194,2
2. Etyloparabenu	13031-45-3	5,05	121 , 138, 166	208,2
3. Propyloparabenu	27739-13-5	6,82	121, 138 , 180	222,2
4. Butyloparabenu	-	9,07	121, 138 , 194	236,2
5. 4-t-Oktylofenolu	-	11,14	43, 107 , 206	248,4
6. 4-n-Nonylofenolu	32604-44-7	13,05	43, 107 , 220	263,4
7. Benzofenonu-3	-	16,14	151 , 227, 228	270,3
8. Diklofenaku	15307-78-5	16,47	214 , 242, 277	310,2
9. Triklosanu	-	16,64	218, 288 , 290	331,6
10. Bisfenolu A	10192-62-8	19,66	213 , 228, 270	312,4
11. Dietylostilbestrolu	5965-06-0	21,75	268 , 310, 352	252,4
12. Estronu	901-93-9	24,69	185, 270 , 272	312,4
13. β-Estradiolu	1743-60-8	24,95	43, 146, 272	314,2
14. Benzofenonu-2	-	25,46	137, 229, 246	414,4
Badane związki w postaci niezmienionej				
15. N,N-Dietylo-m-toluamid	134-62-3	5,51	91, 119 , 190	191,3
16. Benzofenon	119-61-9	6,50	77, 105 , 182	182,2
17. Kamfora	38102-62-4	14,67	128, 171, 254	254,4
4-metylobenzylidenowa				
18. Klotrimazol	23593-751	18,66	165, 197, 277	344,8
19. Ftalan dimetylu	131-11-3	6,51	77, 163 , 194	194,2
20. Ftalan dietylu	84-66-2	7,85	149, 177 , 222	222,2
21. Ftalan di-n-propylu	131-16-8	9,51	149, 191 , 209	250,3
22. Ftalan diizobutyłu	84-69-5	10,33	57, 149, 223	278,3
23. Ftalan di-n-butyłu	84-74-2	11,11	149, 205 , 223	278,3
24. Ftalan bis-2-etyloheksylu	117-81-7	15,33	149 , 167, 279	390,6

^a jony wybrane do monitorowania pogrubiono

5.2. Procedury oznaczania wybranych wskaźników zanieczyszczeń

Odczyn i przewodność elektrolityczną właściwą mierzono przy użyciu miernika pH/konduktometrycznego z odpowiednimi elektrodami. Zawiesinę ogólną (ZO) wyznaczano zgodnie z Polską Normą PN-72/C-04559. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen (ChZT) oznaczano metodą dichromianową w oparciu o normę PN-ISO 6060:2006.

Pięciodobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen (BZT₅) oznaczano metodą respirometryczną przy użyciu zestawu OxiTop® firmy WTW. Oznaczenie to polega na redukcji tlenu w butelce, co prowadzi do zmiany ciśnienia, które mierzone jest przy pomocy elektronicznego licznika. Wartość granicy wykrywalności metody OxiTop wynosi 0,5 mg/L. Zakres pomiarów BZT₅ określano na podstawie wartości ChZT (wartość BZT₅ stanowiła ok. 60% wartości ChZT według tabeli 13).

Tabela 13. Tabela określająca objętość badanej próbki potrzebną do wykonania oznaczenia BZT₅

Zakres pomiarowy [mg/L]	Objętość próbki [mL]	Mnożnik
0 – 40	432	1
0 – 80	365	2
0 – 200	250	5
0 – 400	164	10
0 – 800	97	20
0 – 2000	43,5	50
0 – 4000	22,7	100

Fosfor ogólny i ortofosforany mierzono stosując metodę spektrofotometryczną przy długości fali 700 nm zgodnie z normą PN-EN ISO 6878:2006. W przypadku oznaczania TP, próbki uprzednio mineralizowano stosując stężony kwas azotowy i kwas siarkowy. Szkło laboratoryjne przeznaczone do oznaczania fosforu w badanych próbkach przygotowano zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie PN-EN ISO 6878:2006.

Ogólny węgiel organiczny, rozpuszczony węgiel organiczny, azot ogólny i azot rozpuszczony oznaczano za pomocą analizatora węgla i azotu TOC-L CSH/CSN firmy Shimadzu. Analizator TOC-L wykorzystuje metodę katalitycznego utleniania próbki w wysokiej temperaturze w środowisku o wysokiej zawartości tlenu. Powstały dwutlenek węgla wykrywany jest przez analizator gazu pracujący w podczerwieni, zaś powstający tlenek azotu (II) wykrywany jest przez detektor chemiluminescencyjny. Zawartości węgla i azotu uzyskiwano na podstawie skalibrowanych krzywych wzorcowych sporządzonych przy użyciu wzorcowego wodoroftalanu potasu. Próbki przeznaczone do oznaczania OWO i TN pozostawiano niefiltrowane. Zawartości węgla i azotu oznaczanych w próbkach przesączonych przez filtry z włókna szklanego o wielkości porów 0,45 µm określa się jako ogólny węgiel rozpuszczony (RWO) i ogólny azot rozpuszczony (TDN). Próbki utrwalano przez dodawanie stężonego kwasu siarkowego (VI) do pH~2, a następnie splukiwanie syntetycznym powietrzem (bez CO₂) w celu usunięcia śladów węgla nieorganicznego. Z powodu znacznych różnic w zawartości węgla i azotu w oznaczanych próbkach, analizy prowadzono wykorzystując różne objętości materiału badawczego:

- a) 20 mL wód gruntowych,
- b) 10 mL odcieków składowiskowych pobieranych z Uhowa z dodatkiem 10 mL wody destylowanej,
- c) 5 mL odcieków składowiskowych pobieranych z Hryniewicz i Czerwonego Boru z dodatkiem 15 mL wody destylowanej.

6. WALIDACJA ZASTOSOWANYCH PROCEDUR ANALITYCZNYCH

Na podstawie zastosowanych procedur izolacji i oznaczania badanych związków wykonywano krzywe wzorcowe badanych substancji z wykorzystaniem odcieku syntetycznego i wody gruntowej jako matrycy próbki. Odciek syntetyczny sporządzano zgodnie z opisem przedstawionym w punkcie 3.6. Serię roztworów wzorcowych poszczególnych związków z grupy ECs sporządzano w kolbach miarowych o pojemności 50 mL zgodnie z tabelą 14. Dalsze przygotowanie próbki przebiegało zgodnie z procedurami opisanymi w punkcie 5.1.1 w przypadku wydzielania ftalanów oraz w punkcie 5.1.2 dla pozostałych związków. Oznaczenia końcowe wykonywano zgodnie z metodą przedstawioną w punkcie 5.1.3. Procedurę wydzielania i oznaczania powtarzano 3-krotnie dla każdego roztworu wzorcowego.

Tabela 14. Objętości poszczególnych roztworów roboczych i stężenia poszczególnych analitów w roztworach wzorcowych

Rodzaj dodawanego roztworu ^a	Objętość dodawanego roztworu [μ L]	Stężenia poszczególnych analitów w roztworach wzorcowych [μ g/L]
Rr 2a/Rr 2b	1	0,001
	5	0,005
	10	0,01
	30	0,03
	50	0,05
	300	0,3
	500	0,5
Rr 1a/Rr 1b	4	4
	7	7
	10	10

^a „a” roztwór zawierający następujące anality: MP, EP, PP, BP, BPh, BPh2, BPh3, 4MBC, DEET, 4rOP, 4NP, TCS, BPA, DCF, CTZ, E1, E2 i DSB; „b” roztwór zawierający następujące związki: DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP

Wyznaczanie podstawowych parametrów walidacyjnych procedury SPME/GC-MS i USAEME/GC-MS posłużyło do sprawdzenia możliwości odtwarzalnego oznaczania wybranych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń w próbkach odcieków składowiskowych i wód gruntowych. Liniowość zastosowanych metod analitycznych wyznaczano wykreślając zależność pól powierzchni uzyskanych pików chromatograficznych od stężenia danego analitu. Roztwory wzorcowe do zarejestrowania krzywych kalibracyjnych przygotowano z wykorzystaniem ścieków syntetycznych lub wód gruntowych jako rozpuszczalników. Pozwoliło to na uzyskanie identycznych warunków oznaczania, jak

w przypadku próbek rzeczywistych. Z uwagi na szeroki przedział stężeń występowania analitów w próbkach, krzywe wzorcowe sporządzano w dwóch zakresach stężeń (zakres I – niższy i zakres II – wyższy). Wyjątek stanowiły DEP, DPP, DEHP, BPh2 i CTZ w odciekach syntetycznych, dla których liniowość wyznaczano w jednym przedziale.

Granica wykrywalności metody (MDL) jest to najmniejsza ilość lub najmniejsze stężenie substancji, możliwe do wykrycia za pomocą danej metodyki lub techniki analitycznej z określonym prawdopodobieństwem. Wartości MDL obliczano na podstawie 3,3-krotnej wartości odchylenia standardowego wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych i kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej (równanie (15)). Granica oznaczalności metody (MQL) to najmniejsze stężenie lub ilość substancji możliwe do ilościowego oznaczenia daną metodą analityczną z założoną dokładnością i precyzją. Wartości MQL obliczano jako 3-krotną wartość MDL (równanie (16)) [180].

$$MDL = \frac{3,3 \times s}{b} \quad (15)$$

gdzie: s – odchylenie standardowe wyników uzyskanych dla serii próbek ślepych,
 b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej.

$$MQL = 3 \times MDL \quad (16)$$

Dokładność to zgodność pomiędzy uzyskanym wynikiem pomiaru a wartością rzeczywistą (oczekiwaną). Dokładność zastosowanych procedur wyrażano jako procent odzysku, czyli iloraz oznaczonego stężenia analitu i rzeczywistego stężenia związku w badanej próbce (równanie (17)):

$$Odzysk = \frac{x_i}{\mu} \times 100\% \quad (17)$$

gdzie: x_i – oznaczona ilość analitu w badanej próbce,
 μ – znana ilość analitu w badanej próbce.

Precyzja wyrażona przez powtarzalność to zgodność pomiędzy wynikami uzyskanymi w trakcie analizy danej próbki przy wykorzystaniu danej procedury analitycznej w tych samych warunkach pomiarowych. Powtarzalność wyrażano jako wartość względnego odchylenia standardowego (RSD). Wartości RSD wyznaczano jako procentowy stosunek odchylenia standardowego uzyskanych wyników a ich wartością średnią (równanie (18)):

$$RSD = \frac{s}{x_{\bar{s}r}} \times 100\% \quad (18)$$

gdzie: s – odchylenie standardowe wyników pomiarów,

$x_{\bar{s}r}$ – średnia wartość wyników pomiarów.

6.1. Walidacja procedury oznaczania ftalanów

Zwalidowaną procedurę SPME/GC-MS zastosowano do oznaczania DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP w próbkach odcieków składowiskowych i wód gruntowych. W oparciu o wykreślone krzywe wzorcowe wyznaczono zakresy liniowości, równania regresji oraz współczynniki determinacji (R^2). Otrzymane wartości R^2 są wysokie w obu rodzajach zastosowanych matryc i wynoszą powyżej 0,983 (tabela 15). Wartości granic wykrywalności i oznaczalności uzyskiwane przy zastosowaniu wód gruntowych jako matrycy próbki są niższe niż wartości MDL i MQL obliczane przy zastosowaniu odcieków syntetycznych. Wyznaczane wartości MDL badanych związków mieszczą się w przedziale od kilku do kilkudziesięciu ng/L w obu rodzajach matryc (tabela 15). W celu wyznaczenia odzysku wykonywano 3-krotne powtórzenia oznaczeń ftalanów o stężeniach 1 $\mu\text{g/L}$ metodą SPME/GC-MS. Wartości odzysków zawierają się w przedziale 76–137% i 80–128%, odpowiednio w obecności matryc, którymi były odcieki syntetyczne i wody gruntowe. Otrzymane wartości odzysku wskazują na nieco gorszą dokładność zastosowanej procedury oznaczania ftalanów w odciekach niż w wodach gruntowych (tabela 15). Powtarzalność zastosowanej metody określano poprzez wykonywanie 8 równoległych oznaczeń ftalanów o stężeniach 1 $\mu\text{g/L}$ procedurą SPME/GC-MS. Uzyskane wartości RSD wyniosły poniżej 14,6% przy zastosowaniu odcieków syntetycznych oraz poniżej 10,5% przy użyciu wód gruntowych jako matrycy próbki. Uzyskane wartości względnego odchylenia standardowego przy wykorzystaniu wód gruntowych są niższe niż wartości RSD wyznaczone przy zastosowaniu odcieków syntetycznych jako matrycy. Wraz ze wzrostem stopnia skomplikowania matrycy maleje powtarzalność i odzysk (tabela 15).

Tabela 15. Wartości liczbowe podstawowych parametrów walidacyjnych procedury SPME/GC-MS wykorzystywanej do oznaczania ftalanów w odciekach i wodach gruntowych

Analit	Liniowość			R ²	Zakres II			MDL [µg/L]	MQL [µg/L]	Dokładność i precyzja		
	Zakres I		R ²		Zakres II		Odzysk [%]			RSD [%]		
	Stężenia [µg/L]	Równanie regresji liniowej (y = ax + b)			Stężenia [µg/L]	Równanie regresji liniowej (y = ax + b)						
	a	b		a	b							
ODCIEK SYNTETYCZNY												
DMP	0,03 – 0,5	376	156	0,9941	0,5 – 10	409	137	0,9967	0,010	0,030	119	8,4
DEP	–	–	–	–	0,5 – 10	226	264	0,9996	0,041	0,123	137	14,6
DPP	–	–	–	–	0,5 – 10	112	284	0,9981	0,082	0,273	76	11,6
DIBP	0,03 – 0,5	1612	2484	0,9998	0,5 – 10	938	3114	0,9927	0,007	0,020	115	10,6
DBP	0,03 – 0,5	1247	521	0,9992	0,5 – 10	930	987	0,9916	0,008	0,023	76	11,3
DEHP	–	–	–	–	0,5 – 10	1045	9964	0,9926	0,030	0,090	132	13,9
WODA GRUNTOWA												
DMP	0,03 – 0,5	626	144	0,9993	0,5 – 10	189	425	0,9910	0,006	0,018	115	7,9
DEP	0,03 – 0,5	738	131	0,9998	0,5 – 10	123	477	0,9928	0,006	0,017	80	10,1
DPP	0,03 – 0,5	384	345	0,9905	0,5 – 10	208	469	0,9908	0,009	0,028	96	6,8
DIBP	0,01 – 0,5	1320	7216	0,9870	0,5 – 10	1116	6856	0,9833	0,003	0,009	91	8,4
DBP	0,01 – 0,5	976	1582	0,9979	0,5 – 10	78,6	2041	0,9917	0,003	0,010	128	6,2
DEHP	0,03 – 0,5	9199	18207	0,9898	0,5 – 10	103675	-40465	0,9988	0,007	0,021	88	10,5

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody; RSD – względne odchylenie standardowe

6.2. Walidacja procedury oznaczania związków z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, hormonów i farmaceutyków oraz bisfenolu A

Procedurę USAEME/GC-MS zastosowano do oznaczania MP, EP, PP, BP, BPh, BPh₂, BPh₃, 4MBC, DEET, 4tOP, 4NP, TCS, BPA, DCF, CTZ, E1, E2 i DSB w próbkach odcieków składowiskowych i wód gruntowych. W oparciu o wykreślone krzywe wzorcowe wyznaczono zakresy liniowości, równania regresji oraz współczynniki determinacji (R^2). Otrzymane wartości R^2 wynoszą powyżej 0,979 przy użyciu odcieków syntetycznych oraz powyżej 0,990 przy zastosowaniu wód gruntowych jako matrycy (tabela 16). Kolejnymi parametrami walidacyjnymi opracowanej procedury było wyznaczenie granic wykrywalności i oznaczalności. Metoda USAEME/GC-MS charakteryzuje się bardzo wysoką czułością. Świadczą o tym niskie wartości MDL i MQL. Stwierdzono, że wartości MQL mieszczą się w przedziale 7–35 ng/L, z wyjątkiem BPh₂ i CTZ, dla próbek zawierających matrycę z odcieków syntetycznych. W przypadku wód gruntowych jako matrycy, uzyskano wartości MQL poniżej 8 ng/L dla wszystkich badanych związków (tabela 16). W celu wyznaczenia wartości odzysku, 3-krotnie przeprowadzono oznaczenia badanych analitów o stężeniach 1 µg/L przy użyciu opracowanej metody USAEME/GC-MS w obecności matrycy z odcieków syntetycznych i wód gruntowych. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż dokładność opracowanej metody jest gorsza dla próbek zawierających odcieki niż wody gruntowe jako matrycę. Wartości odzysków z wykorzystaniem matrycy z odcieków syntetycznych wynoszą od 70 do 112%, natomiast w przypadku wód gruntowych jako matrycy próbki zawierają się w przedziale 94–107%. Powtarzalność opracowanej metody (wyrażoną jako RSD) wyznaczano poprzez przeprowadzenie serii analiz składających się z 8 powtórzeń badań dotyczących roztworów zawierających anality o stężeniach 1 µg/L. Jedną serię przygotowano z użyciem ścieków syntetycznych, zaś druga zawierała wody gruntowe jako matrycę. Stwierdzono, że wartości RSD zawierały się w zakresie od 7 do 18,3% dla próbek zawierających odcieki syntetyczne. W przypadku drugiej serii parametr RSD nie przekroczył 14,6% dla wszystkich analitów (tabela 16).

Tabela 16. Wartości liczbowe podstawowych parametrów walidacyjnych procedury USAEME/GC-MS wykorzystywanej do oznaczania wybranych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń organicznych w odciekach i wodach gruntowych

Analit	Liniiowość						MDL [µg/L]	MQL [µg/L]	Dokładność i precyzja			
	Zakres I			Zakres II					Odzysk [%]	RSD [%]		
	Stężenia [µg/L]	Równanie regresji		Stężenia [µg/L]	Równanie regresji							
		liniowej (y = ax + b)			liniowej (y = ax + b)							
	a	b	R ²	a	b	R ²						
ODCIEK SYNTETYCZNY												
MP	0,03 – 0,5	18022	3307	0,9983	0,5 – 10	1518	11264	0,9965	0,004	0,012	79	11,0
EP	0,01 – 0,5	29583	9000	0,9836	0,5 – 10	7919	19646	0,9985	0,002	0,007	98	13,0
PP	0,03 – 0,5	154	14,7	0,9985	0,5 – 10	416	-81,4	0,9989	0,003	0,010	112	15,2
BP	0,03 – 0,5	232	14,0	0,9912	0,5 – 10	484	-206	0,9970	0,006	0,018	114	16,8
4tOP	0,03 – 0,5	3782	18,3	0,9930	0,5 – 10	2661	-277	0,9790	0,006	0,018	94	12,7
4NP	0,05 – 0,5	817	357	0,9994	0,5 – 10	84,3	746	0,9933	0,011	0,034	111	15,9
BPh3	0,03 – 0,5	47,9	29,8	0,9928	0,5 – 10	6,4	49,2	0,9840	0,006	0,017	87	14,8
DCF	0,05 – 0,5	38,8	25,5	0,9977	0,5 – 10	23,6	32,3	0,9974	0,011	0,033	78	7,0
TCS	0,05 – 0,5	334	26,7	0,9963	0,5 – 10	536	-45,8	0,9998	0,011	0,032	90	14,0
BPA	0,05 – 0,5	71,4	30,4	1,0000	0,5 – 10	66,4	25,7	0,9991	0,011	0,032	87	14,9
DSB	0,05 – 0,5	105	38,0	0,9901	0,5 – 10	15,3	77,3	0,9932	0,010	0,030	79	16,5
E1	0,05 – 0,5	171	60,2	0,9992	0,5 – 10	37,3	135	0,9933	0,011	0,033	105	8,2
E2	0,05 – 0,5	123	92,2	0,9916	0,5 – 10	15,5	144	0,9934	0,012	0,035	94	14,5
BPh2	–	–	–	–	0,3 – 10	5,1	37,2	0,9976	0,096	0,289	70	18,3
DEET	0,05 – 0,5	2302	604	0,9984	0,5 – 10	851	1100	0,9916	0,011	0,032	107	14,8
BPh	0,05 – 0,5	1350	-11,1	0,9975	0,5 – 10	1222	277	0,9976	0,010	0,030	77	16,8
4MBC	0,05 – 0,5	480	8,9	0,9997	0,5 – 10	194	167	0,9968	0,010	0,030	94	15,3
CTZ	–	–	–	–	0,5 – 10	5,8	51,6	0,9861	0,166	0,499	109	17,1

Tabela 16. cd.

Analit	Liniiowość						MDL [µg/L]	MQL [µg/L]	Dokładność i precyzja Odzysk [%] RSD [%]			
	Zakres I			Zakres II								
	Stężenia [µg/L]	Równanie regresji liniowej ($y = ax + b$)		Stężenia [µg/L]	Równanie regresji liniowej ($y = ax + b$)							
		a	b		a	b						
WODA GRUNTOWA												
MP	0,001 – 0,05	558818	3202	0,9905	0,05 – 10	9243	29970	0,9965	0,0001	0,0003	102	10,1
EP	0,001 – 0,05	435729	14381	0,9936	0,05 – 10	24669	34086	0,9975	0,0001	0,0002	101	10,4
PP	0,005 – 0,05	15162	27,7	0,9963	0,05 – 10	296	800	0,9942	0,0010	0,0031	105	14,3
BP	0,005 – 0,05	5418	41,6	0,9931	0,05 – 10	278	388	0,9920	0,0011	0,0032	100	12,6
4tOP	0,005 – 0,05	6198	129	0,9994	0,05 – 10	104	443	0,9973	0,0011	0,0032	101	7,0
4NP	0,01 – 0,05	6524	143	0,9967	0,05 – 10	99,2	452	0,9943	0,0025	0,0075	101	12,6
BPh3	0,005 – 0,05	852	60,4	0,9922	0,05 – 10	58,3	114	0,9926	0,0012	0,0035	109	8,8
DCF	0,001 – 0,05	5994	24,1	0,9963	0,05 – 10	24,7	329	0,9912	0,0001	0,0003	96	5,3
TCS	0,005 – 0,05	8866	16,2	0,9977	0,05 – 10	266	414	0,9964	0,0008	0,0023	98	8,5
BPA	0,005 – 0,05	5342	60,0	0,9978	0,05 – 10	368	367	0,9920	0,0010	0,0029	98	8,8
DSB	0,005 – 0,05	4356	20,4	0,9929	0,05 – 10	27,2	251	0,9966	0,0011	0,0033	106	9,4
E1	0,005 – 0,05	5383	77,6	0,9976	0,05 – 10	105	308	0,9928	0,0009	0,0028	97	7,7
E2	0,005 – 0,05	1519	65,8	0,9992	0,05 – 10	38,8	151	0,9916	0,0011	0,0032	101	13,3
BPh2	0,005 – 0,05	4399	15,9	0,9978	0,05 – 10	24,3	243	0,9976	0,0009	0,0028	103	11,5
DEET	0,001 – 0,05	99028	1626	0,9931	0,05 – 10	4133	5629	0,9965	0,0003	0,0010	101	9,7
BPh	0,005 – 0,05	6410	37,5	0,9912	0,05 – 10	598	508	0,9960	0,0010	0,0030	94	14,6
4MBC	0,005 – 0,05	14432	-14,8	0,9973	0,05 – 10	226	736	0,9956	0,0007	0,0020	99	10,1
CTZ	0,005 – 0,05	2593	36,1	0,9953	0,05 – 10	75,5	175	0,9950	0,0010	0,0029	107	12,9

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody; RSD – względne odchylenie standardowe

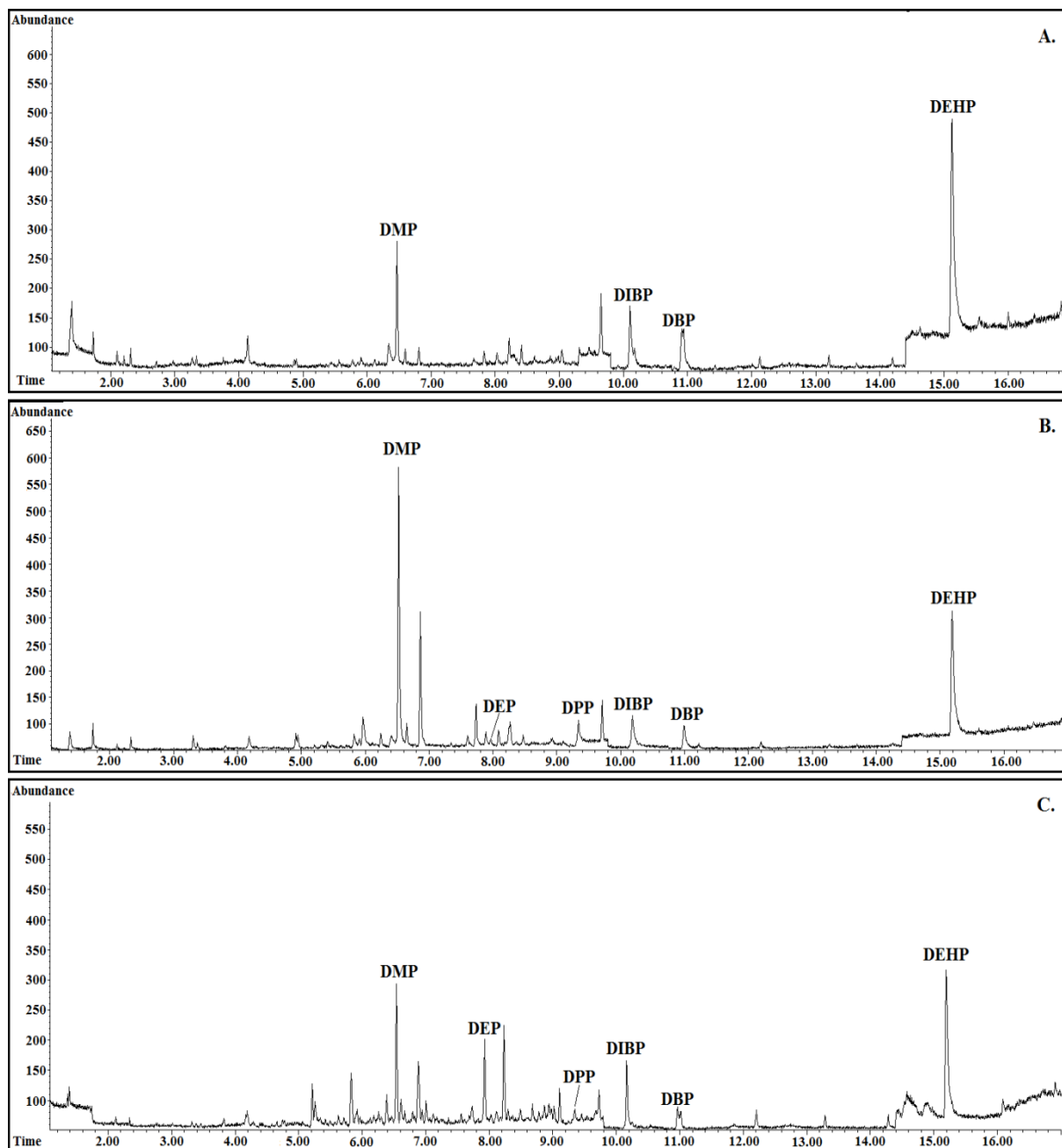
7. OZNACZANIE WYBRANYCH ECs W ODCIEKACH I WODACH GRUNTOWYCH

Wydzielanie wybranych ftalanów (DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP) z próbek środowiskowych przebiegała zgodnie z procedurą ekstrakcji SPME opisaną w punkcie 5.1.1. Wydzielanie pozostałych związków z grupy ECs (MP, EP, PP, BP, BPh, BPh₂, BPh₃, 4MBC, DEET, 4tOP, 4NP, TCS, BPA, DCF, CTZ, E1, E2 i DSB) przeprowadzano w oparciu o zoptymalizowaną technikę USAEME przedstawioną w punkcie 5.1.2. Oznaczenia końcowe wykonywano techniką GC-MS (punkt 5.1.3). Wszystkie zastosowane procedury oznaczania (SPME/GC-MS i USAEME/GC-MS) poddawano wcześniejszej walidacji. Całą procedurę oznaczania wybranych związków w próbkach odcieków składowiskowych i wód gruntowych powtarzano 3-krotnie.

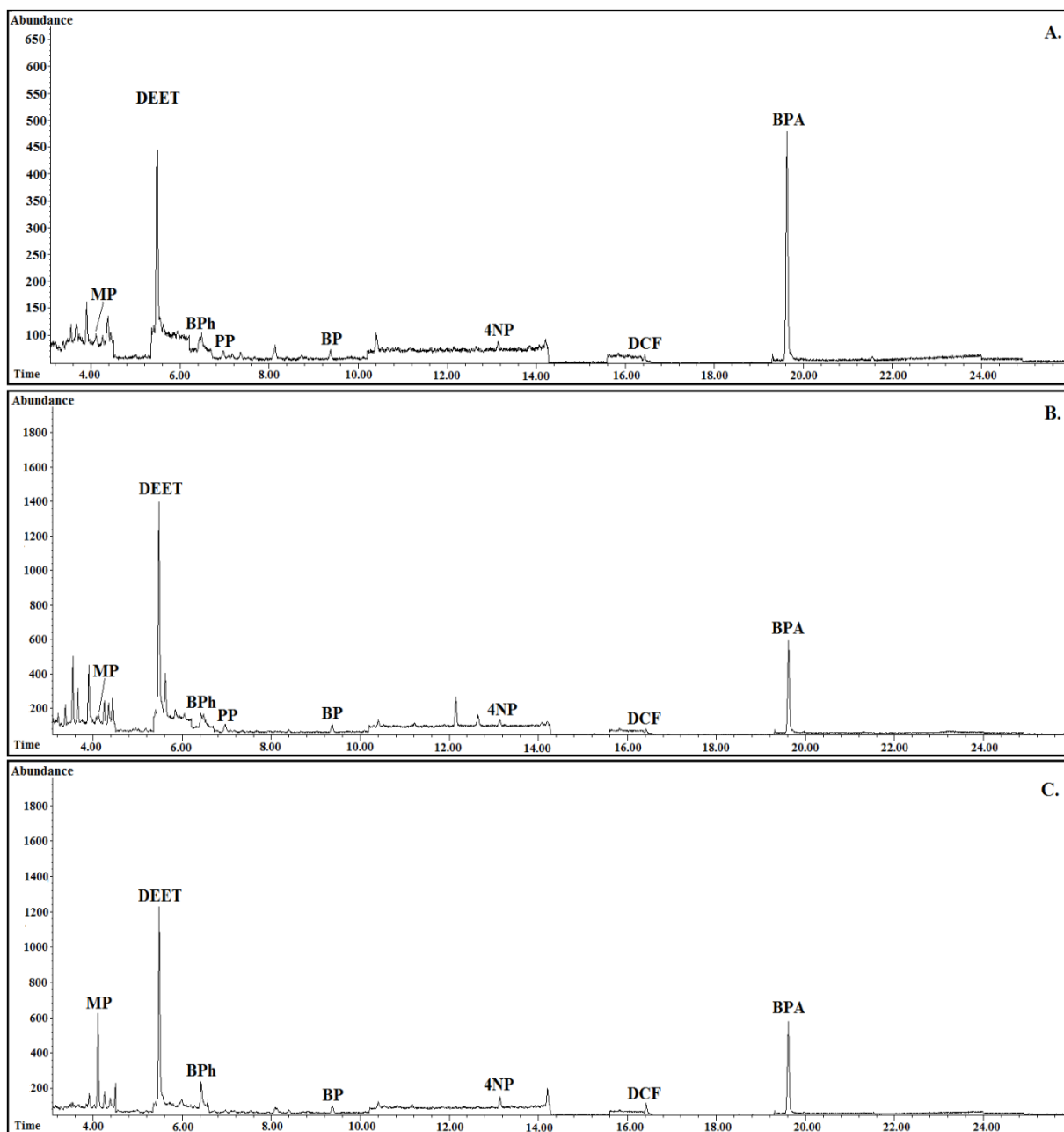
Ocieki składowiskowe pochodzące z ZUOK w Hryniewiczach pobierano od czerwca 2012 roku do kwietnia 2016 roku, zaś wody gruntowe od sierpnia 2012 roku do kwietnia 2016 roku. Ocieki składowiskowe pozyskiwane z SOK w Uhowie i ZPiUO w Czerwonym Borze pobierano od kwietnia 2012 roku do kwietnia 2016 roku. Wody przepływające przez składowisko w Uhowie pozyskiwano od maja 2014 roku do kwietnia 2016 roku, zaś wody pochodzące ze składowiska w Czerwonym Borze pobierano od czerwca 2012 roku do grudnia 2014 roku. W okresach tych łącznie przebadano 43 próbki odcieków składowiskowych i 64 próbki wód gruntowych. Wyniki poszczególnych analiz badanych związków w analizowanych obiektach zestawiono w Aneksie w tabelach A1-A2. Podsumowanie wyników przeprowadzonych oznaczeń przedstawiono w tabelach 17-22. Przy obliczaniu średnich stężeń badanych związków uwzględniono jedynie te wartości, które były równe bądź wyższe niż granica oznaczalności. Ponadto, w przypadku niektórych analitów nie obliczano ich średniego stężenia oraz mediany, z uwagi na zbyt małą liczbę próbek (<3) lub zbyt małą liczbę uzyskanych wyników oznaczeń równych bądź większych od MQL (<3). Przy wyznaczaniu mediany uwzględniano wszystkie otrzymane wyniki oznaczeń, również te poniżej MDL. Taki sposób postępowania akceptowany jest przez wysoko punktowane czasopisma naukowe, takie jak Water Research czy Environmental Pollution [145,181].

7.1. Oznaczenie związków z grupy ECs w odciekach składowiskowych

Przykładowe chromatogramy zarejestrowane dla oznaczanych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń przedstawiono na rysunkach 23 i 24.



Rys. 23. Przykładowe chromatogramy badanych ftalanów oznaczanych procedurą SPME/GC-MS zarejestrowane dla próbek odcieków składowiskowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach (A), SOK w Uhowie (B) oraz ZPiUO w Czerwonym Borze (C)



Rys. 24. Przykładowe chromatogramy analitów z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i hormonów oraz bisfenolu A oznaczanych procedurą USAEME/GC-MS zarejestrowane dla próbki odcieku składowiskowego pobranego z terenu ZUOK w Hryniewiczach (A), SOK w Uhowie (B) oraz ZPiUO w Czerwonym Borze (C)

Na podstawie wykonanych analiz zaobserwowano, iż we wszystkich próbkach odcieków pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach (tabela 17) wykryto BPh, DCF i DMP, zaś w żadnej z analizowanych próbek nie wykryto BPh₃. W badanych odciekach, anality występowały w szerokim zakresie stężeń, od poniżej granicy wykrywalności do kilkuset mikrogramów w litrze. Najwyższe stężenie odnotowano dla DEHP (248,9 µg/L) oraz dla DEET (137,6 µg/L). Średnie stężenia badanych związków wyniosły poniżej 9 µg/L, wyjątek

stanowiły DEET i DEHP. Z wyjątkiem DCF, mediany stężeń oznaczanych analitów były niższe niż średnie wartości tych związków i wynosiły poniżej 5,6 µg/L, co może świadczyć o dużym rozrzucie uzyskanych wyników.

Tabela 17. Podsumowanie wyników oznaczeń badanych związków z grupy ECs w odciekach składowiskowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach

Analit	Zakres stężeń ± SD [µg/L]	Średnia [µg/L]	Mediana [µg/L]	n (>MDL)
Środki higieny osobistej				
MP	<MDL – 4,020 ± 0,143	2,024	0,005	10 (8)
EP	<MDL – 8,762 ± 1,002	3,395	0,051	10 (7)
PP	<MDL – 6,008 ± 1,364	3,931	<MQL	10 (7)
BP	<MDL – 10,37 ± 0,571	4,378	0,006	10 (8)
BPh	0,003 ± 0,001 – 3,953 ± 0,368	1,005	0,412	10 (10)
BPh2	<MDL – 0,006 ± 0,001	0,005	<MDL	7 (3)
BPh3	<MDL	–	<MDL	7 (0)
DEET	<MDL – 137,6 ± 22,78	49,38	3,918	10 (8)
4MBC	<MDL – 19,71 ± 2,478	6,658	0,003	10 (7)
TCS	<MDL – 0,264 ± 0,075	–	<MQL	7 (4)
Związki powierzchniowo czynne				
4rOP	<MDL – 0,044 ± 0,013	0,025	<MDL	7 (3)
4NP	<MDL – 0,835 ± 0,247	–	<MDL	7 (1)
Farmaceutyki i hormony				
DSB	<MDL – 0,008 ± 0,005	0,005	<MDL	7 (3)
E1	<MDL – 16,09 ± 0,626	8,436	0,015	10 (5)
E2	<MDL – 15,65 ± 1,469	4,538	0,020	10 (7)
DCF	0,004 ± 0,001 – 7,524 ± 0,923	2,624	2,755	7 (7)
CTZ	<MDL – 0,007 ± 0,001	–	<MDL	7 (1)
Plastyfikatory				
BPA	<MQL – 17,85 ± 2,558	7,780	0,411	7 (7)
DMP	2,486 ± 0,147 – 24,63 ± 2,040	8,905	5,560	8 (8)
DEP	<MDL – 1,216 ± 0,131	0,942	0,583	8 (5)
DPP	<MDL – 0,956 ± 0,110	0,740	<MDL	8 (3)
DIBP	<MDL – 0,240 ± 0,105	–	<MDL	8 (1)
DBP	<MDL – 2,010 ± 0,050	0,801	0,379	8 (6)
DEHP	<MDL – 248,9 ± 44,99	85,78	<MDL	8 (3)

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody;
n – liczba próbek

We wszystkich analizowanych próbkach odcieków pobieranych z SOK w Uhowie (tabela 18) odnotowano obecność pięciu plastyfikatorów (BPA, DMP, DEP, DPP, DBP). W badanych odciekach składowiskowych wykryto 20 analitów, nie wykryto obecności BPh3, DSB, CTZ i DEHP. Stężenia oznaczanych analitów z grupy ECs w badanych odciekach składowiskowych wynosiły poniżej 100 µg/L. Wyjątek stanowił BPA (115,8 µg/L). Średnie

stężenia analitów nie przekroczyły 34,2 µg/L. Mediany stężeń badanych związków były niższe niż ich średnie wartości i wynosiły poniżej 17,7 µg/L.

Tabela 18. Podsumowanie wyników oznaczeń badanych związków z grupy ECs w odciekach składowiskowych pobranych z terenu SOK w Uhowie

Analit	Zakres stężeń ± SD [µg/L]	Średnia [µg/L]	Mediana [µg/L]	n (>MDL)
Środki higieny osobistej				
MP	<MDL – 1,491 ± 0,297	0,437	0,011	5 (4)
EP	<MDL – 2,004 ± 0,796	1,170	0,003	5 (3)
PP	<MDL – 2,418 ± 0,418	–	<MDL	5 (2)
BP	<MDL – 12,34 ± 0,692	–	<MQL	5 (4)
BPh	<MDL – 3,536 ± 0,494	1,320	0,033	5 (3)
BPh2	<MDL – 22,13 ± 3,473	–	<MDL	5 (1)
BPh3	<MDL	–	<MDL	5 (0)
DEET	<MDL – 97,06 ± 28,16	32,44	0,731	5 (4)
4MBC	<MQL – 5,823 ± 0,761	3,299	0,042	5 (5)
TCS	<MDL – 0,016 ± 0,003	–	<MDL	5 (1)
Związki powierzchniowo czynne				
4tOP	<MDL – 0,039 ± 0,007	–	<MDL	5 (2)
4NP	<MDL – 0,037 ± 0,009	–	<MDL	5 (2)
Farmaceutyki i hormony				
DSB	<MDL	–	<MDL	5 (0)
E1	<MDL – 8,686 ± 3,341	4,373	0,024	5 (3)
E2	<MDL – 5,205 ± 3,592	2,722	0,373	5 (3)
DCF	<MDL – 25,74 ± 2,929	11,32	1,156	5 (4)
CTZ	<MDL	–	<MDL	5 (0)
Plastyfikatory				
BPA	3,610 ± 1,674 – 115,8 ± 4,019	34,14	17,68	5 (5)
DMP	19,12 ± 2,484 – 25,51 ± 0,707	–	–	2 (2)
DEP	0,191 ± 0,059 – 0,661 ± 0,041	–	–	2 (2)
DPP	6,742 ± 0,315 – 11,39 ± 0,749	–	–	2 (2)
DIBP	<MDL – 4,329 ± 0,217	–	–	2 (1)
DBP	0,271 ± 0,094 – 2,317 ± 0,203	–	–	2 (2)
DEHP	<MDL	–	–	2 (0)

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody;
n – liczba próbek

W badanych odciekach powstających na zamkniętym polu składowiskowym w ZPiUO w Czerwonym Borze (tabela 19) wykryto wszystkie anality. Obecność DCF oraz czterech plastyfikatorów (BPA, DMP, DEP i DBP) zaobserwowano we wszystkich analizowanych próbkach. Stężenia związków wynosiły poniżej 81 µg/L, wyjątek stanowiły DEET (261,5 µg/L) oraz DEHP (142,5 µg/L). Wartości średnich stężeń dla większości analitów występowały na poziomie kilku mikrogramów w litrze. Jedynie DEET, DCF, BPA i DMP charakteryzowały się średnimi stężeniami na poziomie od kilkunastu do kilkudziesięciu µg/L.

Mediany stężeń wszystkich wybranych związków były niższe niż ich średnie wartości i wyniosły poniżej 26,4 µg/L.

Tabela 19. Podsumowanie wyników oznaczeń analitów z grupy ECs w odciekach składowiskowych pobranych z terenu ZPiUO w Czerwonym Borze

Analit	Zakres stężeń ± SD [µg/L]	Średnia [µg/L]	Mediana [µg/L]	n (>MDL)
ODCIEK Z POLA ZAMKNIĘTEGO				
Środki higieny osobistej				
MP	<MDL – 25,05 ± 3,957	7,836	2,425	7 (6)
EP	<MDL – 5,274 ± 0,716	2,196	<MQL	7 (4)
PP	<MDL – 1,873 ± 0,625	–	<MQL	7 (6)
BP	<MDL – 3,232 ± 0,366	2,003	<MQL	7 (4)
BPh	<MQL – 5,940 ± 1,357	2,171	1,233	7 (7)
BPh2	<MDL – 0,009 ± 0,003	–	<MDL	7 (2)
BPh3	<MDL – 0,014 ± 0,001	–	<MDL	7 (1)
DEET	<MDL – 261,5 ± 22,84	76,48	11,53	7 (5)
4MBC	<MDL – 2,421 ± 0,579	1,438	<MQL	7 (4)
TCS	<MDL – 10,83 ± 1,269	–	<MDL	7 (2)
Związki powierzchniowo czynne				
4tOP	<MDL – 11,22 ± 1,654	2,282	0,050	7 (5)
4NP	<MDL – 6,116 ± 0,588	–	<MDL	7 (2)
Farmaceutyki i hormony				
DSB	<MDL – 7,378 ± 0,913	–	<MDL	7 (2)
E1	<MDL – 9,672 ± 1,674	5,166	0,009	7 (4)
E2	<MDL – 14,86 ± 2,436	7,837	0,015	7 (4)
DCF	0,030 ± 0,016 – 80,81 ± 5,064	31,43	26,33	7 (7)
CTZ	<MDL – 0,004 ± 0,001	–	<MDL	7 (1)
Plastyfikatory				
BPA	3,540 ± 2,596 – 78,78 ± 16,34	27,62	7,820	7 (7)
DMP	7,765 ± 0,807 – 26,29 ± 0,905	16,52	13,19	5 (5)
DEP	0,709 ± 0,047 – 9,485 ± 0,788	4,987	4,969	5 (5)
DPP	<MDL – 8,856 ± 0,934	3,125	0,566	5 (4)
DIBP	<MDL – 1,461 ± 0,301	0,847	0,451	5 (4)
DBP	0,347 ± 0,040 – 2,408 ± 0,878	1,053	0,878	5 (5)
DEHP	<MDL – 142,5 ± 9,023	–	3,054	5 (2)
ODCIEK Z POLA CZYNNEGO				
Środki higieny osobistej				
MP	0,0004 ± 0,0001 – 0,009 ± 0,003	0,004	0,003	3 (3)
EP	<MDL – 0,005 ± 0,001	–	<MDL	3 (1)
PP	<MQL – 0,070 ± 0,022	–	<MQL	3 (3)
BP	<MDL – 0,010 ± 0,001	–	<MQL	3 (2)
BPh	<MQL – 0,675 ± 0,173	–	0,008	3 (3)
BPh2	<MDL – 0,007 ± 0,001	–	0,005	3 (2)
BPh3	<MDL	–	<MDL	3 (0)
DEET	<MDL – 0,003 ± 0,001	–	<MDL	3 (1)
4MBC	0,003 ± 0,001 – 0,004 ± 0,001	0,003	0,004	3 (3)
TCS	<MDL – 0,004 ± 0,001	–	<MQL	3 (2)

Tabela 19. cd.

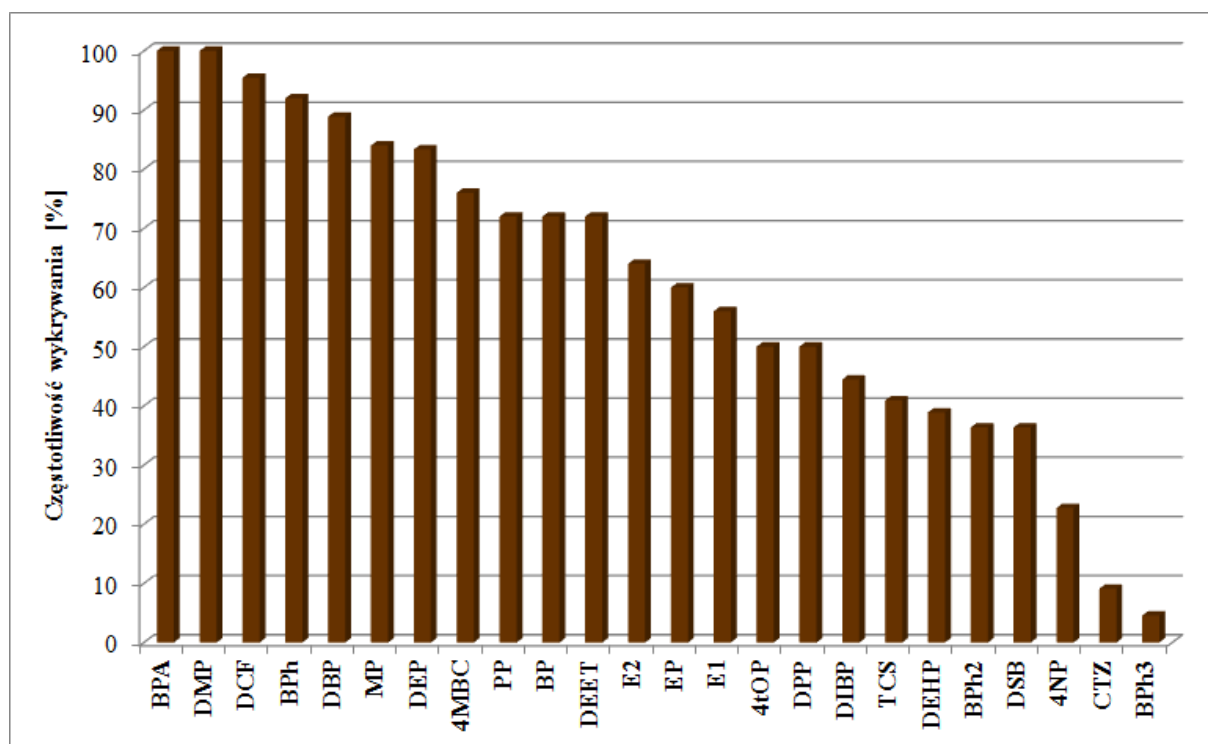
Analityt	Zakres stężeń ± SD [µg/L]	Średnia [µg/L]	Mediana [µg/L]	n (>MDL)
Związki powierzchniowo czynne				
4tOP	<MDL – 0,011 ± 0,001	–	<MDL	3 (1)
4NP	<MDL	–	<MDL	3 (0)
Farmaceutyki i hormony				
DSB	<MQL – 10,26 ± 0,542	–	0,007	3 (3)
E1	<MDL – 0,011 ± 0,001	–	0,007	3 (2)
E2	<MDL – 4,914 ± 2,015	–	0,223	3 (2)
DCF	0,011 ± 0,009 – 5,396 ± 0,218	1,809	0,019	3 (3)
CTZ	<MDL	–	<MDL	3 (0)
Plastyfikatory				
BPA	0,344 ± 0,059 – 8,037 ± 0,577	5,204	7,232	3 (3)
DMP	2,463 ± 0,325 – 3,716 ± 0,341	3,103	3,130	3 (3)
DEP	2,067 ± 0,365 – 14,47 ± 1,668	6,253	2,219	3 (3)
DPP	<MDL	–	<MDL	3 (0)
DIBP	<MDL – 7,385 ± 0,045	–	2,656	3 (2)
DBP	0,612 ± 0,456 – 6,338 ± 0,550	3,970	4,960	3 (3)
DEHP	<MDL – 97,45 ± 10,72	–	<MDL	3 (2)

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody;
n – liczba próbek

W analizowanych próbkach odcieków powstających na czynnym polu składowiskowym w ZPiUO w Czerwonym Borze (tabela 19) wykryto 20 z 24 analitów, nie stwierdzono obecności BPh3, 4NP, CTZ i DPP. W każdej pobranej próbce odnotowano obecność MP, 4MBC, DCF oraz czterech plastyfikatorów (BPA, DMP, DEP, DBP). Stwierdzono, że wybrane do badań anality występowały poniżej 10 µg/L w analizowanych obiektach. Wyjątek stanowiły DEHP (97,4 µg/L), DEP (14,5 µg/L) oraz DSB (10,3 µg/L). Średnie wartości związków z grupy ECs wynosiły poniżej 6,3 µg/L. Niemal wszystkie mediany stężeń analitów w odciekach powstających na czynnym polu składowiskowym były niższe niż średnie wartości tych związków i wyniosły poniżej 7,3 µg/L. Prawie wszystkie analizowane związki znajdowały się na wyższym poziomie stężeń w odciekach z pola zamkniętego niż w próbkach z pola czynnego. Świadczyć to może o tym, iż odciek, który powstaje na czynnym polu składowiskowym w ZPiUO w Czerwonym Borze powstaje z odpadów, które poddano wcześniejszej segregacji. Wyjątek stanowiły jedynie DSB, DEP, DIBP i DBP, które oznaczono na takim samym lub wyższym poziomie stężeń w odcieku z pola czynnego niż z pola zamkniętego.

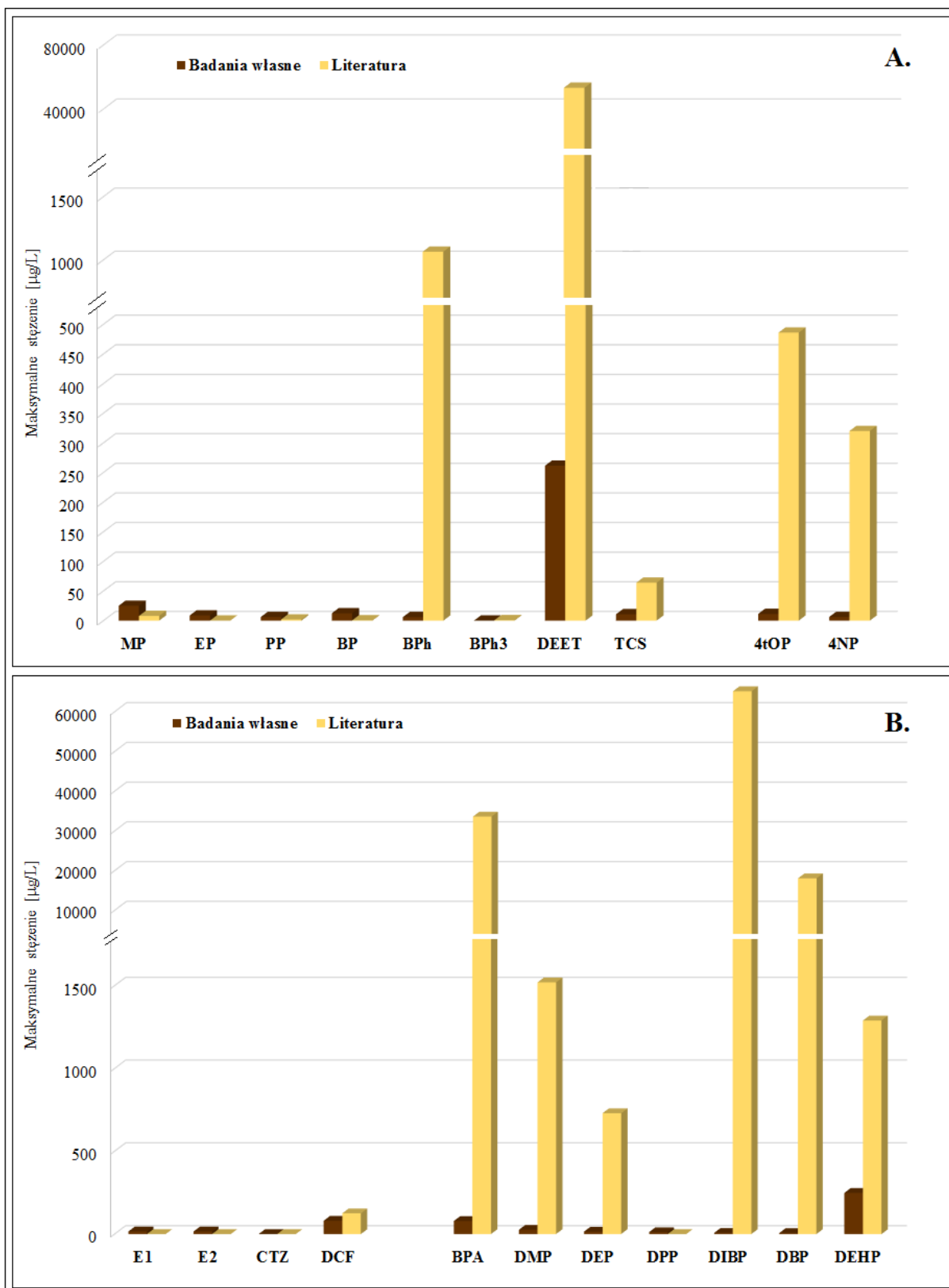
Badane związki obecne w analizowanych odciekach składowiskowych wykrywano z różną częstotliwością. Jedynie BPA i DMP wykryto we wszystkich oznaczanych wodach odciekowych. W ponad połowie próbek stwierdzono obecność 16 z 24 wybranych do badań

związków. Najmniejszą częstotliwość wykrywania (poniżej 10%) odnotowano dla CTZ i BPh3. Częstotliwość wykrywania analitów we wszystkich badanych próbkach odcieków składowiskowych przedstawiono na rysunku 25.



Rys. 25. Częstotliwość wykrywania analitów we wszystkich badanych próbkach odcieków składowiskowych

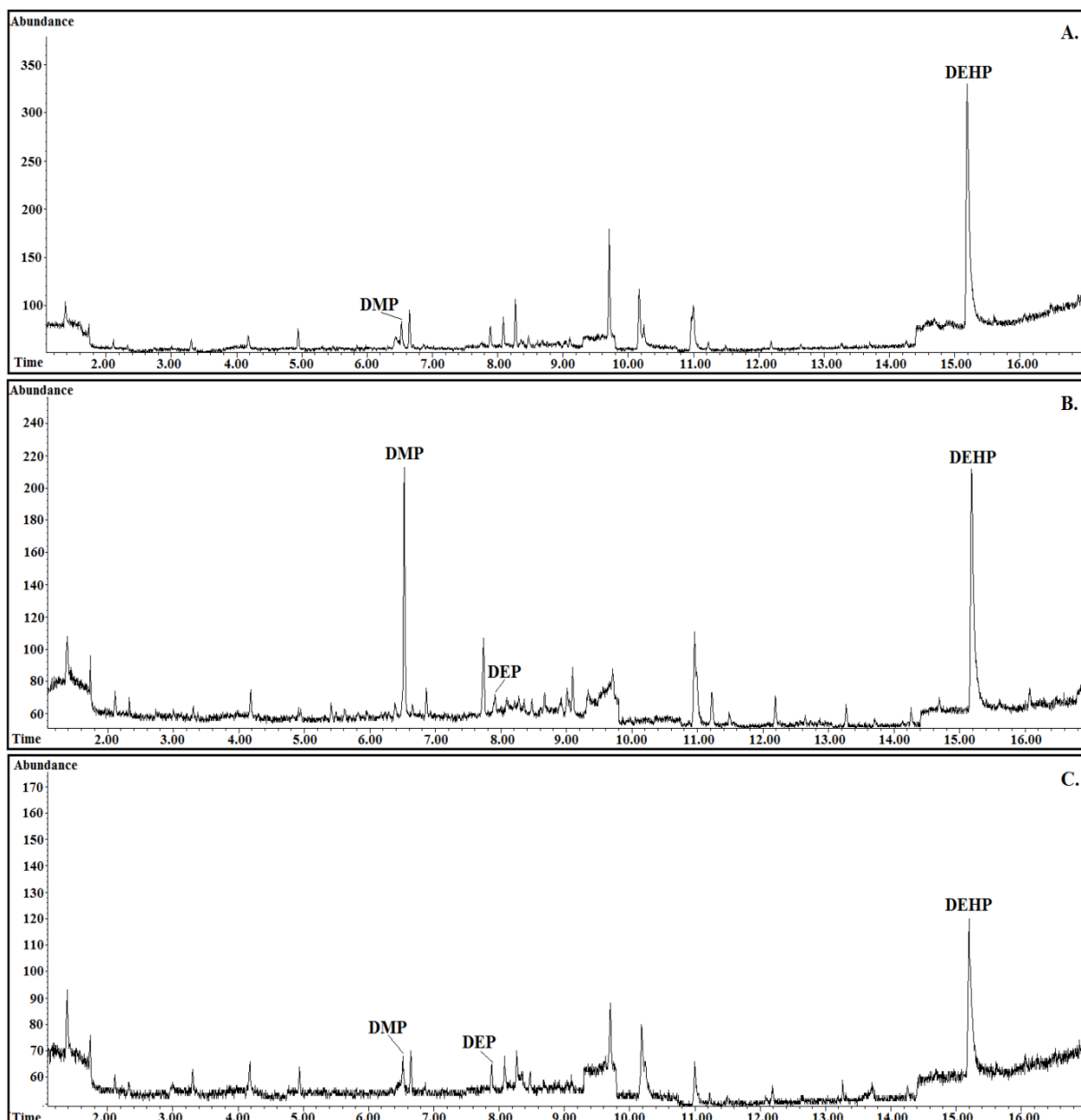
Z przeglądu literatury wynika, iż dotychczas spośród analitów ujętych w niniejszej pracy, w odciekach składowiskowych nie badano obecności BPh2, 4MBC i DSB. Najwięcej doniesień literaturowych dostępnych jest na temat związków powierzchniowo czynnych (4tOP i 4NP) oraz plastyfikatorów (BPA, DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP) (tabela 7). Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi wskazuje, że parabeny (MP, EP, PP, BP) oraz hormony (E1 i E2) oznaczono w wyższych stężeniach w badanych odciekach niż w próbkach odcieków opisanych w literaturze. Pozostałe analityt znajdowały się na niższym poziomie stężeń w porównaniu do wyników badań innych naukowców. Porównanie maksymalnych stężeń badanych związków w odciekach składowiskowych uzyskanych w badaniach własnych i zawartych w literaturze przedstawiono na rysunku 26.



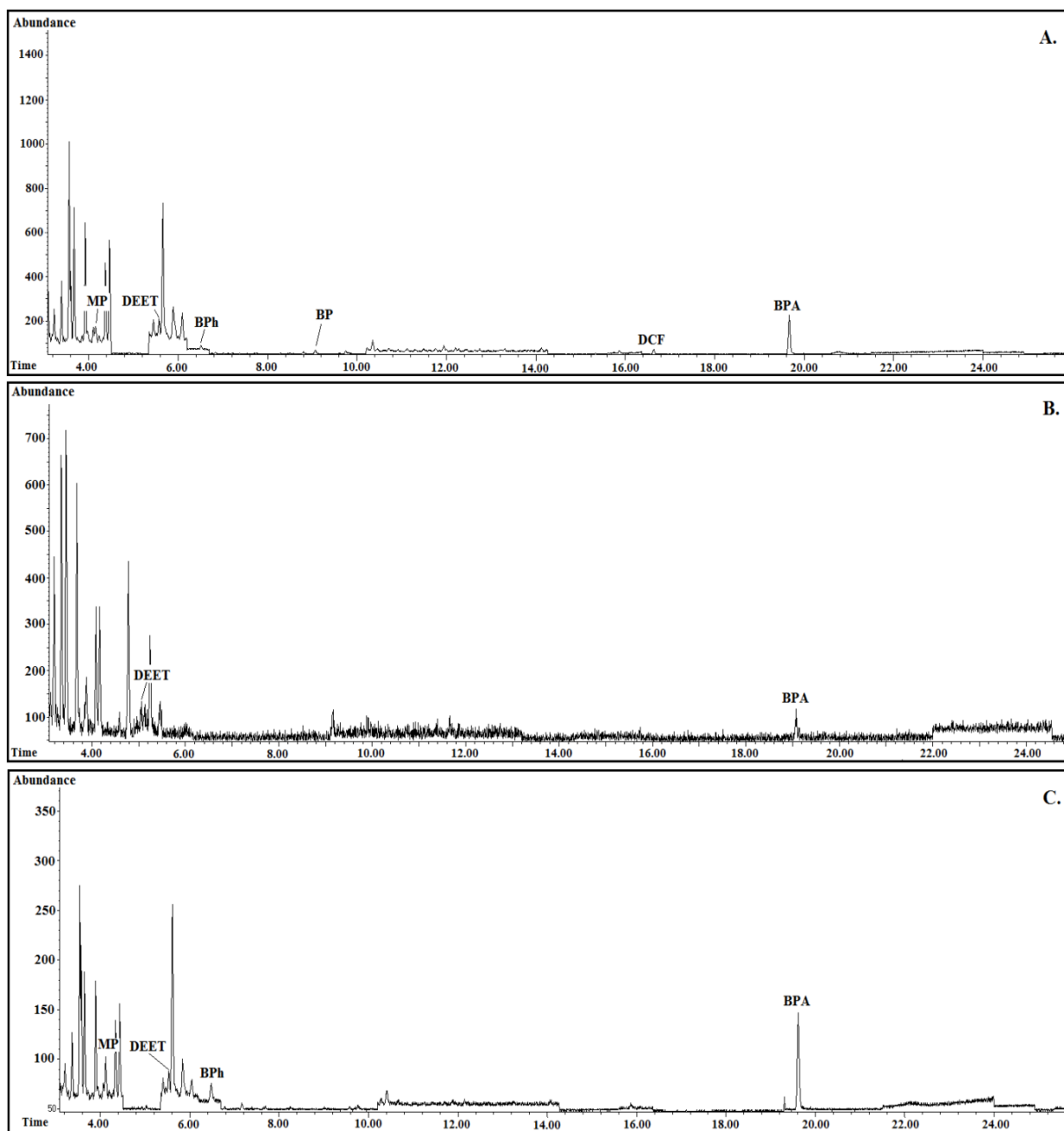
Rys. 26. Porównanie maksymalnych stężeń badanych związków z grupy środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych (A) oraz związków z grupy farmaceutyków, hormonów i plastyfikatorów (B) w odciekach składowiskowych w badaniach własnych i w literaturze (na podstawie tabeli 7)

7.2. Oznaczenie związków z grupy ECs w wodach gruntowych

Przykładowe chromatogramy zarejestrowane dla oznaczanych ftalanów w próbkach wód gruntowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach przedstawiono na rysunku 27, zaś przykładowe chromatogramy uzyskane dla pozostałych analitów z grupy ECs przedstawiono na rysunku 28.



Rys. 27. Przykładowe chromatogramy badanych ftalanów oznaczanych procedurą SPME/GC-MS zarejestrowane dla próbek wód gruntowych pobranych z P1 zlokalizowanego na terenie ZUOK w Hryniewiczach (A), P2 położonego na obszarze SOK w Uhowie (B) oraz z P1 znajdującego się na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze (C)



Rys. 28. Przykładowe chromatogramy analitów z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i hormonów oraz bisfenolu A oznaczanych procedurą USAEME/GC-MS zarejestrowane dla próbek wód gruntowych pobranych z P1 zlokalizowanego na terenie ZUOK w Hryniewiczach (A), P3 położonego na obszarze SOK w Uhowie (B) oraz z P1 znajdującego się na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze (C)

W analizowanych próbkach wód gruntowych przepływających przez składowisko w Hryniewiczach (tabela 20) wykryto 22 badane związki, nie wykryto DPP i DIBP. Obecność DMP i DEP zaobserwowano we wszystkich analizowanych wodach. Anality z grupy ECs występowały w szerokim zakresie stężeń, od poniżej granicy wykrywalności do 1,4 $\mu\text{g/L}$ w wodach wpływających na teren składowiska oraz do 16,9 $\mu\text{g/L}$ w wodach wypływających

z terenu składowiska. W wodach wpływających, średnie stężenia związków nie przekraczały 0,6 µg/L. W próbkach wód wypływających ze składowiska w Hryniewiczach średnie stężenia analitów wynosiły poniżej 0,8 µg/L, wyjątek stanowiły BPA (1,6 µg/L), DEET (2,0 µg/L), 4tOP (2,9 µg/L) oraz DBP (3,7 µg/L). Niemal wszystkie badane substancje wykazywały niższe wartości median niż wartości ich średnich stężeń, zarówno w wodach wpływających, jak i wypływających z terenu składowiska.

Tabela 20. Podsumowanie wyników oznaczeń związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach

Analit	Zakres stężenia ± SD [µg/L]	Średnia [µg/L]	Mediana [µg/L]	n (>MDL)
WODY WPŁYWAJĄCE NA TEREN SKŁADOWISKA				
Środki higieny osobistej				
MP	<MQL – 0,381 ± 0,071	0,158	0,053	7 (7)
EP	<MDL – 0,622 ± 0,005	0,215	<MDL	7 (3)
PP	<MDL – 0,098 ± 0,013	0,066	<MQL	7 (5)
BP	<MDL – 0,072 ± 0,046	–	<MQL	6 (5)
BPh	<MQL – 0,752 ± 0,058	0,204	0,051	7 (7)
BPh2	<MDL – 0,012 ± 0,001	–	<MDL	7 (2)
BPh3	<MDL – 0,429 ± 0,057	0,300	0,006	7 (6)
DEET	<MQL – 0,557 ± 0,098	0,112	0,019	7 (7)
4MBC	<MDL – 1,370 ± 0,122	0,534	0,004	7 (5)
TCS	<MDL – 0,003 ± 0,001	–	<MQL	7 (5)
Związki powierzchniowo czynne				
4tOP	<MDL – 1,428 ± 0,531	–	<MDL	7 (2)
4NP	<MDL – 0,037 ± 0,007	–	<MDL	7 (2)
Farmaceutyki i hormony				
DSB	<MDL – 0,006 ± 0,002	–	<MDL	7 (2)
E1	<MDL – 0,474 ± 0,216	0,216	0,011	7 (5)
E2	<MDL – 0,881 ± 0,004	0,322	<MDL	7 (3)
DCF	<MDL – 0,783 ± 0,477	0,265	<MQL	7 (4)
CTZ	<MDL – 0,008 ± 0,001	–	<MDL	7 (2)
Plastyfikatory				
BPA	<MDL – 1,190 ± 0,077	0,599	<MQL	7 (6)
DMP	0,177 ± 0,041 – 0,471 ± 0,180	0,359	0,394	4 (4)
DEP	0,134 ± 0,038 – 0,473 ± 0,028	0,321	0,338	4 (4)
DPP	<MDL	–	<MDL	4 (0)
DIBP	<MDL	–	<MDL	4 (0)
DBP	<MDL – 0,483 ± 0,011	–	<MDL	4 (1)
DEHP	<MDL – 0,416 ± 0,273	–	<MDL	4 (1)
WODY WYPLWAJĄCE Z TERENU SKŁADOWISKA				
Środki higieny osobistej				
MP	<MDL – 1,851 ± 0,176	0,284	0,049	20 (15)
EP	<MDL – 0,754 ± 0,265	0,336	<MDL	20 (9)
PP	<MDL – 0,131 ± 0,031	0,054	0,004	20 (18)
BP	<MDL – 0,548 ± 0,194	0,116	0,006	20 (14)
BPh	<MDL – 3,454 ± 0,176	0,251	0,037	20 (19)
BPh2	<MDL – 0,005 ± 0,003	0,004	<MDL	20 (7)

Tabela 20. cd.

Analityt	Zakres stężeń ± SD [µg/L]	Średnia [µg/L]	Mediana [µg/L]	n (>MDL)
BPh3	<MDL – 1,122 ± 0,117	0,740	<MDL	20 (10)
DEET	<MDL – 16,90 ± 0,977	1,990	0,015	20 (16)
4MBC	<MDL – 3,625 ± 0,160	0,631	0,004	20 (14)
TCS	<MDL – 0,206 ± 0,077	0,049	<MQL	20 (15)
Związki powierzchniowo czynne				
4rOP	<MDL – 7,397 ± 1,189	2,892	<MDL	20 (3)
4NP	<MDL – 0,045 ± 0,006	–	<MDL	20 (3)
Farmaceutyki i hormony				
DSB	<MDL – 0,008 ± 0,007	0,006	<MDL	20 (7)
E1	<MDL – 0,663 ± 0,078	0,256	0,008	20 (12)
E2	<MDL – 2,094 ± 0,430	0,425	<MDL	20 (8)
DCF	<MDL – 2,765 ± 1,389	0,752	0,001	20 (15)
CTZ	<MDL – 0,010 ± 0,007	–	<MDL	20 (7)
Plastyfikatory				
BPA	<MDL – 6,882 ± 0,885	1,600	<MQL	20 (13)
DMP	0,119 ± 0,019 – 1,776 ± 0,312	0,609	0,393	13 (13)
DEP	0,091 ± 0,033 – 1,556 ± 1,187	0,366	0,280	13 (13)
DPP	<MQL	–	<MDL	13 (1)
DIBP	<MDL	–	<MDL	13 (0)
DBP	<MDL – 12,72 ± 3,336	3,690	<MDL	13 (6)
DEHP	<MDL – 1,269 ± 0,199	0,674	<MDL	13 (4)

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody;
n – liczba próbek

W badanych próbkach wód gruntowych pochodzących z SOK w Uhowie (tabela 21) zaobserwowano obecność 10 analitów, nie wykryto EP, PP, BPh, BPh2, BPh3, 4MBC, związków powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i hormonów (z wyjątkiem DCF) oraz DPP i DBP. We wszystkich badanych próbkach odnotowano obecność dwóch ftalanów (DMP i DEP). Z wyjątkiem DMP (11,9 µg/L), maksymalne stężenia analitów nie przekroczyły 6,2 µg/L. Średnie stężenia związków z grupy ECs wyniosły poniżej 1 µg/L, wyjątek stanowił DMP (6,7 µg/L). Niemal wszystkie badane substancje w oznaczanych próbkach charakteryzowały się medianą poniżej wartości ich granic wykrywalności, z wyjątkiem DMP (7,7 µg/L) i DEP (0,1 µg/L). Ponieważ większość oznaczanych związków w próbkach pobranych z Uhowa występowała poniżej wartości ich granic wykrywalności, średnie stężenia obliczono jedynie dla MP, DEET, BPA, DMP, DEP.

Tabela 21. Podsumowanie wyników oznaczeń badanych związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie SOK w Uhowie

Analityt	Zakres stężeń \pm SD [$\mu\text{g/L}$]	Średnia [$\mu\text{g/L}$]	Mediana [$\mu\text{g/L}$]	n (>MDL)
Środki higieny osobistej				
MP	<MDL – 0,012 \pm 0,002	0,005	<MDL	12 (3)
EP	<MDL	–	<MDL	12 (0)
PP	<MDL	–	<MDL	12 (0)
BP	<MDL – 6,124 \pm 0,106	–	<MDL	12 (1)
BPh	<MDL	–	<MDL	12 (0)
BPh2	<MDL	–	<MDL	12 (0)
BPh3	<MDL	–	<MDL	12 (0)
DEET	<MDL – 0,022 \pm 0,005	0,010	<MDL	12 (5)
4MBC	<MDL	–	<MDL	12 (0)
TCS	<MDL – 0,048 \pm 0,001	–	<MDL	12 (1)
Związki powierzchniowo czynne				
4OP	<MDL	–	<MDL	12 (0)
4NP	<MDL	–	<MDL	12 (0)
Farmaceutyki i hormony				
DSB	<MDL	–	<MDL	12 (0)
E1	<MDL	–	<MDL	12 (0)
E2	<MDL	–	<MDL	12 (0)
DCF	<MDL – 4,688 \pm 0,847	–	<MDL	12 (1)
CTZ	<MDL	–	<MDL	12 (0)
Plastyfikatory				
BPA	<MDL – 1,723 \pm 0,178	0,672	<MDL	12 (5)
DMP	0,391 \pm 0,078 – 11,87 \pm 1,486	6,650	7,692	3 (3)
DEP	0,042 \pm 0,001 – 0,344 \pm 0,057	0,168	0,119	3 (3)
DPP	<MDL	–	<MDL	3 (0)
DIBP	<MDL – 0,429 \pm 0,416	–	<MDL	3 (1)
DBP	<MDL	–	<MDL	3 (0)
DEHP	<MDL – 0,498 \pm 0,216	–	<MDL	3 (1)

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody;
n – liczba próbek

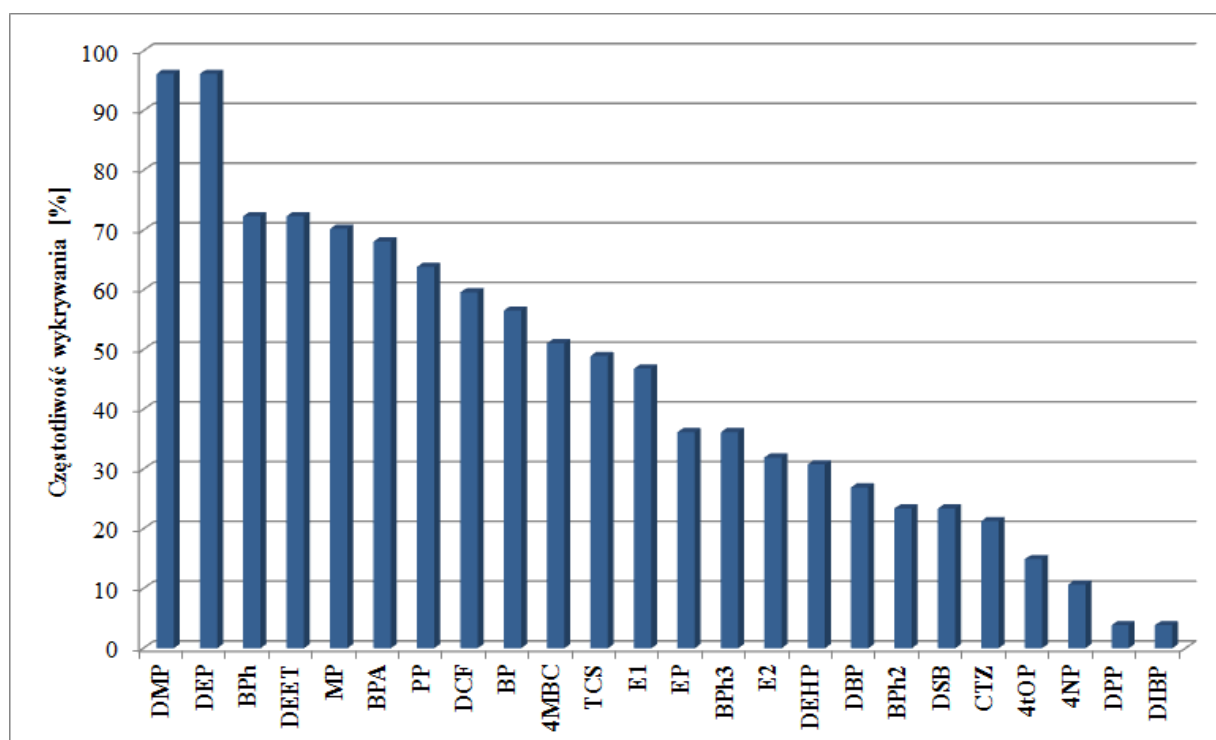
W próbkach wód gruntowych pobranych z ZPiUO w Czerwonym Borze (tabela 22) wykryto 19 z 24 badanych związków, nie wykryto obecności 4NP, CTZ oraz trzech ftalanów (DPP, DIBP i DBP). Jedynie BPh znajdował się w każdej badanej wodzie. Z wyjątkiem 4MBC (2,4 $\mu\text{g/L}$), maksymalne stężenia analitów nie przekroczyły 2 $\mu\text{g/L}$. Średnie stężenia związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze wyniosły poniżej 1 $\mu\text{g/L}$. Mediany stężeń wszystkich oznaczanych analitów były niższe niż średnie stężenia tych związków i wyniosły poniżej 0,3 $\mu\text{g/L}$.

Tabela 22. Podsumowanie wyników oznaczeń badanych związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze

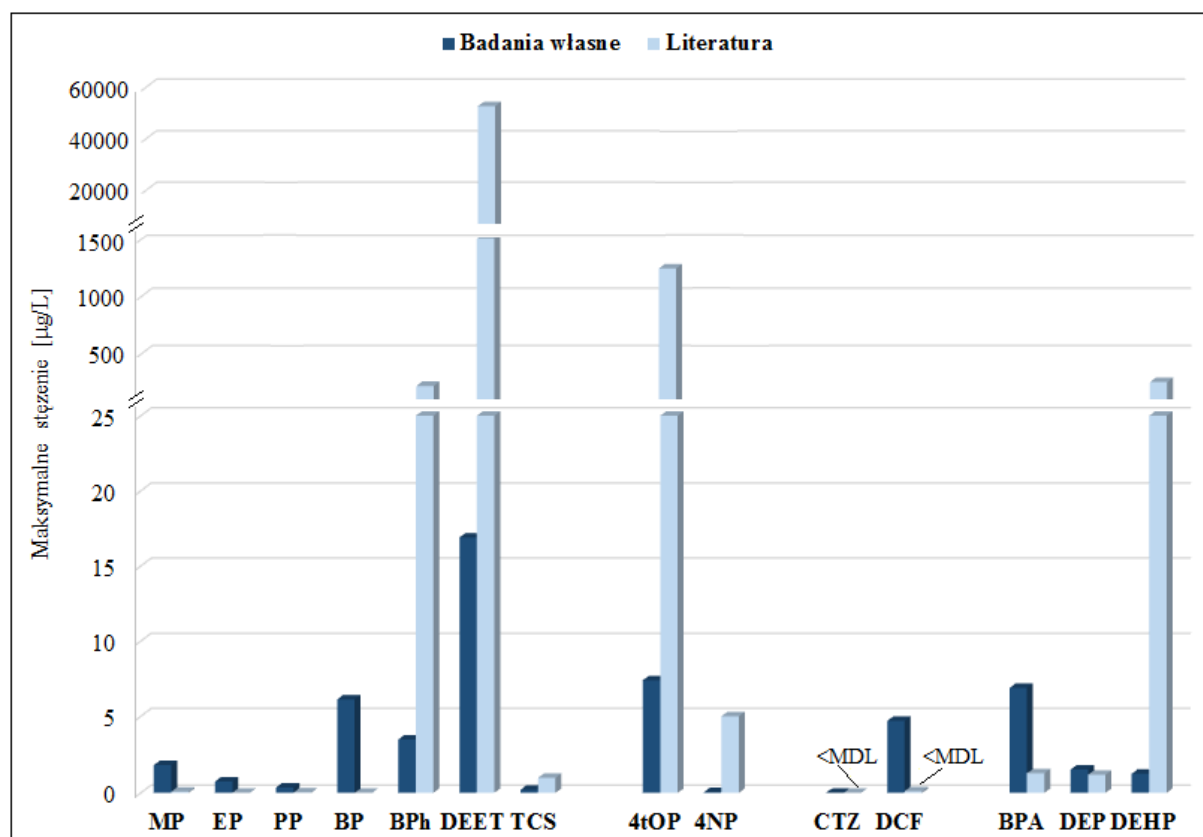
Analit	Zakres stężeń ± SD [µg/L]	Średnia [µg/L]	Mediana [µg/L]	n (>MDL)
Środki higieny osobistej				
MP	<MQL – 1,280 ± 0,138	0,346	0,073	8 (8)
EP	<MDL – 0,663 ± 0,075	0,251	0,048	8 (5)
PP	<MDL – 0,361 ± 0,048	0,133	0,051	8 (7)
BP	<MDL – 0,646 ± 0,056	0,226	0,045	8 (4)
BPh	0,008 ± 0,003 – 0,258 ± 0,112	0,066	0,043	8 (8)
BPh2	<MDL – 0,004 ± 0,001	–	<MDL	8 (2)
BPh3	<MDL – 0,009 ± 0,001	–	<MDL	8 (1)
DEET	<MDL – 0,045 ± 0,101	0,032	0,024	8 (6)
4MBC	<MDL – 2,383 ± 0,075	0,988	0,005	8 (5)
TCS	<MDL – 0,004 ± 0,001	–	<MDL	8 (2)
Związki powierzchniowo czynne				
4tOP	<MDL – 1,946 ± 0,574	–	<MDL	8 (2)
4NP	<MDL	–	<MDL	8 (0)
Farmaceutyki i hormony				
DSB	<MDL – 0,008 ± 0,001	–	<MDL	8 (2)
E1	<MDL – 0,626 ± 0,242	0,302	0,258	8 (5)
E2	<MDL – 1,177 ± 0,304	0,656	0,030	8 (4)
DCF	<MQL – 0,008 ± 0,004	–	<MQL	8 (8)
CTZ	<MQL	–	<MDL	8 (1)
Plastyfikatory				
BPA	<MQL – 1,063 ± 0,184	0,261	0,014	8 (8)
DMP	<MDL – 1,426 ± 0,142	0,400	0,071	6 (5)
DEP	<MDL – 0,175 ± 0,042	0,091	<MDL	6 (5)
DPP	<MDL	–	<MDL	6 (0)
DIBP	<MDL	–	<MDL	6 (0)
DBP	<MDL	–	<MDL	6 (0)
DEHP	<MDL – 0,773 ± 0,021	–	<MDL	6 (2)

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody;
n – liczba próbek

Na rysunku 29 przedstawiono częstotliwość wykrywania analitów we wszystkich badanych próbkach wód gruntowych. Największą częstotliwość wykrywania (powyżej 95%) w badanych matrycach odnotowano dla dwóch ftalanów (DMP i DEP). W ponad połowie próbek stwierdzono obecność 10 z 24 wybranych do badań związków. Najmniejszą częstotliwość wykrywania (poniżej 5%) odnotowano dla DPP i DIBP.



Rys. 29. Częstość wykrywania analitów we wszystkich badanych próbkach wód gruntowych



Rys. 30. Porównanie maksymalnych stężeń badanych związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobieranych z terenu badanych składowisk w badaniach własnych i w literaturze (tabela 8) (MDL – granica wykrywalności metody)

Z przeglądu literatury wynika, iż dotychczas spośród analitów ujętych w niniejszej pracy, w wodach gruntowych pobieranych z terenu składowisk nie badano obecności BPh2, BPh3, 4MBC, hormonów (E1, E2, DSB) oraz ftalanów (DMP, DPP, DIBP, DBP). Najwięcej doniesień literaturowych dostępnych jest na temat BPh, DEET, TRC i BPA (tabela 8). Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi wskazuje, że parabeny (MP, EP, PP, BP), farmaceutyki (CTZ, DCF) oraz BPA i DEP oznaczono w wyższych stężeniach w badanych wodach gruntowych niż w próbkach wód opisanych w literaturze. Pozostałe anality w niniejszej pracy oznaczano na niższym poziomie stężeń w porównaniu do doniesień literaturowych innych naukowców. Zestawienie maksymalnych stężeń badanych związków w odciekach składowiskowych uzyskanych w badaniach własnych i zawartych w literaturze przedstawiono na rysunku 30.

8. WYBRANE WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZENIA ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH I WÓD GRUNTOWYCH

Scharakteryzowanie ogólnego chemizmu badanych odcieków składowiskowych i wód gruntowych pochodzących z punktów kontrolujących ich jakość oraz podjęcie próby oceny stopnia ich zanieczyszczenia wymagało przeprowadzenia szeregu oznaczeń wybranych wskaźników zanieczyszczeń, takich jak odczyn, przewodność elektrolityczna właściwa, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, 5-dobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, zawiesina ogólna, ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny, azot w formie ogólnej i rozpuszczonej oraz fosfor ogólny i ortofosforany. Wszystkie oznaczenia fizykochemiczne wykonywano bezpośrednio po przywiezieniu próbek do laboratorium zgodnie z procedurami opisanymi w punkcie 5.2.

Odcieki składowiskowe powstające na terenie ZUOK w Hryniewiczach pozyskiwano od października 2015 roku do maja 2017 roku, zaś wody gruntowe pobierano od stycznia 2016 roku do maja 2017 roku. Odcieki składowiskowe pochodzące z SOK w Uhowie pobierano od lutego 2016 roku do maja 2017 roku, natomiast wody gruntowe od października 2015 roku do maja 2017 roku. Odcieki powstające na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze pozyskiwano od lutego do maja 2016 roku. W okresach tych przebadano łącznie 31 próbek odcieków składowiskowych oraz 84 próbki wód gruntowych. Wyniki poszczególnych oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia badanych próbek środowiskowych zestawiono w Aneksie w Tabelach A3-A4. Opracowanie statystyczne (zakres, średnia, wstępna analiza danych (IDA), czyli mediana oraz rozstęp międzykwartyłowy (kwartył dolny i górny), a także odchylenie standardowe) przeprowadzonych analiz wskaźników zanieczyszczeń przedstawiono w tabelach 23-25 oraz 28-29. Nie wykonano oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia próbek wód gruntowych pochodzących z ZPiUO w Czerwonym Borze, z uwagi na brak dostępu do tego materiału badawczego w czasie prowadzonych badań.

8.1. Wybrane wskaźniki zanieczyszczenia odcieków składowiskowych

W tabeli 23 przedstawiono podsumowanie wykonywanych oznaczeń dla próbek odcieków składowiskowych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach. Wartości pH analizowanych odcieków wahały się od lekko kwasowego do lekko zasadowego. Przewodność elektrolityczna właściwa charakteryzowała się dużą zmiennością i występowała

WYBRANE WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZENIA ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH
I WÓD GRUNTOWYCH

w przedziale od 2000 do 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Średnia wartość ChZT wynosiła 1909 mg O_2/L , zaś maksymalna poniżej 3000 mg O_2/L . Zmierzone biochemiczne zapotrzebowanie na tlen mieściło się w zakresie od 60 do 420 mg/L. Stosunek BZT₅/ChZT badanych odcieków nie przekroczył 0,2. Zawartości oznaczanego węgla i azotu zarówno w formie ogólnej, jak i rozpuszczonej pozostawały na poziomie kilkuset mg/L. We wszystkich badanych próbkach odcieków pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach zawartości obu oznaczanych form azotu (TDN i TN) były wyższe niż wartości RWO i OWO. Taka zależność wynika z przemian i ich produktów, jakie zachodzą na składowisku. Ocieki cechują się wysoką zawartością azotu w formie amonowej, zaś węgiel głównie wchodzi w skład gazu składowiskowego [2,3,7,8,16,17]. Stwierdzono, że formy rozpuszczone węgla i azotu stanowiły średnio 91% form ogólnych tych pierwiastków. We wszystkich analizowanych próbkach zawartość ortofosforanów nie przekroczyła 9 mg/L. Zawartość fosforu ogólnego wahała się w granicach od 1 do 21 mg/L. Stężenie OP stanowiło od 30 do 90% zawartości TP, a średnia i mediana zawartości ortofosforanów w fosforze ogólnym oscylowały w granicach 50%. Wartości median oznaczanych wskaźników występują na tym samym poziomie co średnie wartości tych wskaźników.

Tabela 23. Podsumowanie wyników oznaczeń wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach (n=14)

	Jednostka	Min	Max	Średnia	LQ	Mediana	HQ	SD
Wskaźniki ogólne								
pH	–	6,72	8,74	8,19	8,13	8,23	8,36	0,47
PEW	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2102	9537	6876	6578	7775	8304	2273
ZO	mg/L	40,0	403	300	267	288	384	102
Wskaźniki organiczne								
ChZT	mg O_2/L	1220	2964	1909	1632	1915	2115	431
BZT₅	mg O_2/L	60,0	420	247	199	243	310	115
BZT₅/ChZT	–	0,05	0,19	0,13	0,11	0,13	0,16	0,04
RWO	mg/L	121	642	380	383	415	445	145
OWO	mg/L	156	732	415	393	459	484	155
RWO/OWO	%	62	99	91	89	93	96	9
Wskaźniki nieorganiczne								
TDN	mg/L	259	985	658	547	698	828	236
TN	mg/L	296	994	712	568	752	893	225
TDN/TN	%	57	99	91	91	93	97	10
OP	mg/L	1,02	8,28	3,52	1,68	2,64	5,30	2,35
TP	mg/L	1,24	21,0	7,37	3,60	5,25	9,61	5,66
OP/TP	%	30	90	54	37	49	67	21

n – liczba próbek; SD – odchylenie standardowe; LQ – dolny kwartył; HQ – górny kwartył

Próbki odcieków składowiskowych pochodzące z SOK w Uhowie (tabela 24) charakteryzowały się niską zmiennością pH (odczyn bliski obojętnemu) oraz przewodnictwa elektrolitycznego właściwego ($SD=434 \mu\text{S/cm}$). Maksymalną wartość PEW ($11410 \mu\text{S/cm}$) odnotowano w marcu 2016 roku. Wyznaczone wartości chemicznego zapotrzebowania na tlen mieściły się w przedziale od 399 do $796 \text{ mg O}_2/\text{L}$, zaś biochemicznego zapotrzebowania na tlen w zakresie od 15 do $190 \text{ mg O}_2/\text{L}$. Średni stosunek BZT_5/ChZT badanych odcieków wyniósł około 0,2. Zawartości węgla zarówno w formie ogólnej, jak i rozpuszczonej występowały na poziomie od kilkudziesięciu do kilkuset miligramów w litrze. Stężenia TDN i TN mieściły się w przedziale od 159 do 1298 mg/L . Wszystkie analizowane wody odciekowe pobrane z SOK w Uhowie charakteryzowały się wyższą zawartością azotu niż węgla. Zawartość węgla w formie rozpuszczonej stanowiła powyżej 83% jego formy ogólnej. Stężenie TDN wynosiło od 71 do 98% zawartości TN. Stężenie fosforu w badanych odciekach występowało w szerokim zakresie od $336 \mu\text{g/L}$ fosforu rozpuszczonego do $3,95 \text{ mg/L}$ fosforu ogólnego. Udział OP w całkowitej zawartości fosforu wykazywał dużą zmienność, a średnia i mediana oscylowały w granicach 50%. Dla większości badanych wskaźników wartości median wykazywały zbliżone wartości do ich średnich.

Tabela 24. Podsumowanie wyników oznaczeń wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych pobranych z terenu SOK w Uhowie (n=11)

	Jednostka	Min	Max	Średnia	LQ	Mediana	HQ	SD
Wskaźniki ogólne								
pH	–	7,55	7,82	7,68	7,62	7,68	7,74	0,08
PEW	$\mu\text{S/cm}$	9942	11410	10716	10441	10712	10970	434,15
ZO	mg/L	119	252	169	145	174	185	39,9
Wskaźniki organiczne								
ChZT	$\text{mg O}_2/\text{L}$	399	796	578	521	582	624	103
BZT₅	$\text{mg O}_2/\text{L}$	15,0	190	118	87,5	115	153	51,2
BZT₅/ChZT	–	0,03	0,35	0,21	0,15	0,19	0,28	0,10
RWO	mg/L	84,0	799	325	165	233	446	243
OWO	mg/L	96,2	890	373	167	225	568	295
RWO/OWO	%	83	100	91	87	91	94	5
Wskaźniki nieorganiczne								
TDN	mg/L	159	1220	823	746	817	1016	305
TN	mg/L	639	1298	968	836	984	1075	193
TDN/TN	%	71	98	84	89	94	95	24
OP	mg/L	0,34	2,94	1,65	1,34	1,53	2,02	0,73
TP	mg/L	1,27	3,95	3,10	2,82	3,21	3,66	0,80
OP/TP	%	36	89	55	40	49	76	23

n – liczba próbek; SD – odchylenie standardowe; LQ – dolny kwartył; HQ – górny kwartył

WYBRANE WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZENIA ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH
I WÓD GRUNTOWYCH

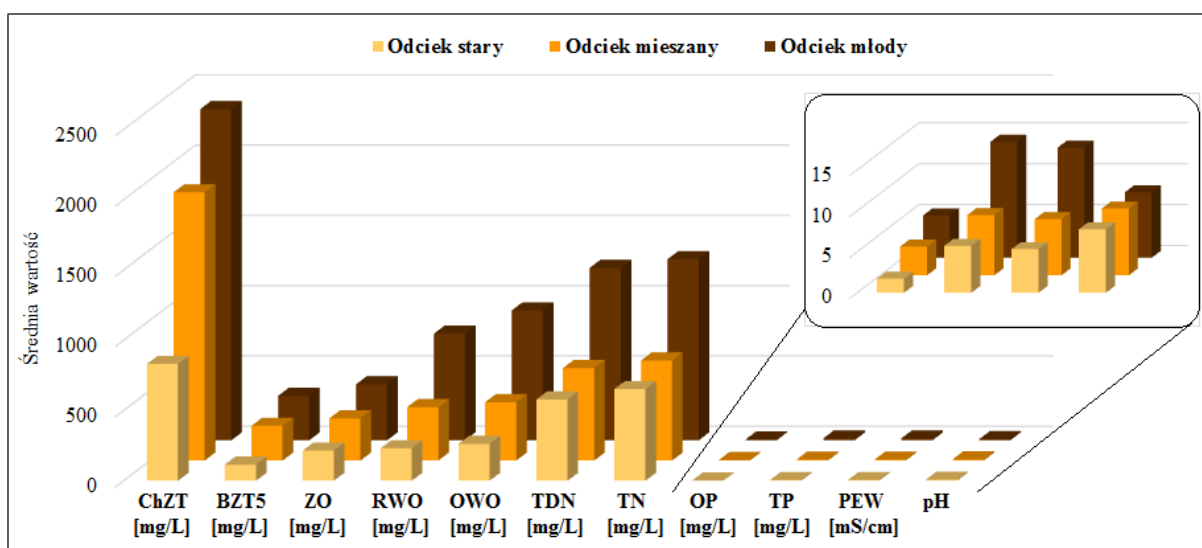
Tabela 25. Podsumowanie wyników oznaczeń wybranych wskaźników zanieczyszczenia badanych odcieków składowiskowych pobranych z terenu ZPiUO w Czerwonym Borze

	Jednostka	Min	Max	Średnia	LQ	Mediana	HQ	SD
ODCIEK Z POLA ZAMKNIĘTEGO (n=3)								
Wskaźniki ogólne								
pH	–	7,72	8,12	7,87	7,75	7,78	7,95	0,22
PEW	μS/cm	1725	5480	3428	2403	3080	4280	1902
ZO	mg/L	216	304	261	240	264	284	44,1
Wskaźniki organiczne								
ChZT	mg O ₂ /L	1010	1130	1086	1064	1118	1124	66,1
BZT ₅	mg O ₂ /L	100	130	112	103	105	118	16,1
BZT ₅ /ChZT	–	0,09	0,12	0,10	0,10	0,10	0,11	0,01
RWO	mg/L	76,8	190	151	132	187	189	64,6
OWO	mg/L	78,8	194	154	133	188	191	64,8
RWO/OWO	%	97	100	98	98	98	99	1,1
Wskaźniki nieorganiczne								
TDN	mg/L	217	556	334	224	230	393	192
TN	mg/L	218	559	338	227	237	398	192
TDN/TN	%	97	100	99	98	99	100	2
OP	mg/L	0,50	3,97	1,83	0,76	1,02	2,50	1,87
TP	mg/L	1,61	21,0	8,43	2,17	2,72	11,8	10,9
OP/TP	%	19	37	29	25	31	34	9
ODCIEK Z POLA CZYNNEGO (n=3)								
Wskaźniki ogólne								
pH	–	7,89	8,17	8,01	7,94	7,98	8,08	0,14
PEW	μS/cm	12390	15270	13463	12560	12730	14000	1574
ZO	mg/L	324	528	398	334	343	436	113
Wskaźniki organiczne								
ChZT	mg O ₂ /L	2280	2410	2357	2330	2380	2395	68,1
BZT ₅	mg O ₂ /L	250	440	317	255	260	350	107
BZT ₅ /ChZT	–	0,10	0,18	0,13	0,11	0,11	0,15	0,04
RWO	mg/L	484	1232	759	522	560	896	412
OWO	mg/L	496	1669	925	553	611	1140	647
RWO/OWO	%	74	98	88	83	92	95	12
Wskaźniki nieorganiczne								
TDN	mg/L	1043	1419	1227	1131	1219	1319	188
TN	mg/L	1050	1530	1289	1169	1288	1409	240
TDN/TN	%	93	99	96	94	95	97	3
OP	mg/L	4,75	5,48	5,18	5,03	5,32	5,40	0,38
TP	mg/L	6,58	27,7	14,2	7,40	8,23	18,0	11,8
OP/TP	%	20	72	52	42	65	68	28

n – liczba próbek; SD – odchylenie standardowe; LQ – dolny kwartył; HQ – górny kwartył

W ZPiUO w Czerwonym Borze (tabela 25), odcieki pobrane z czynnego pola składowiskowego charakteryzują się znacznie wyższymi wartościami badanych wskaźników zanieczyszczeń (z wyjątkiem pH) niż odcieki pobrane z zamkniętego pola składowiskowego. Odczyn w obu rodzajach analizowanych próbek wykazuje charakter lekko zasadowy. Wartości PEW oraz ChZT w odciekach powstających na zamkniętym polu są średnio

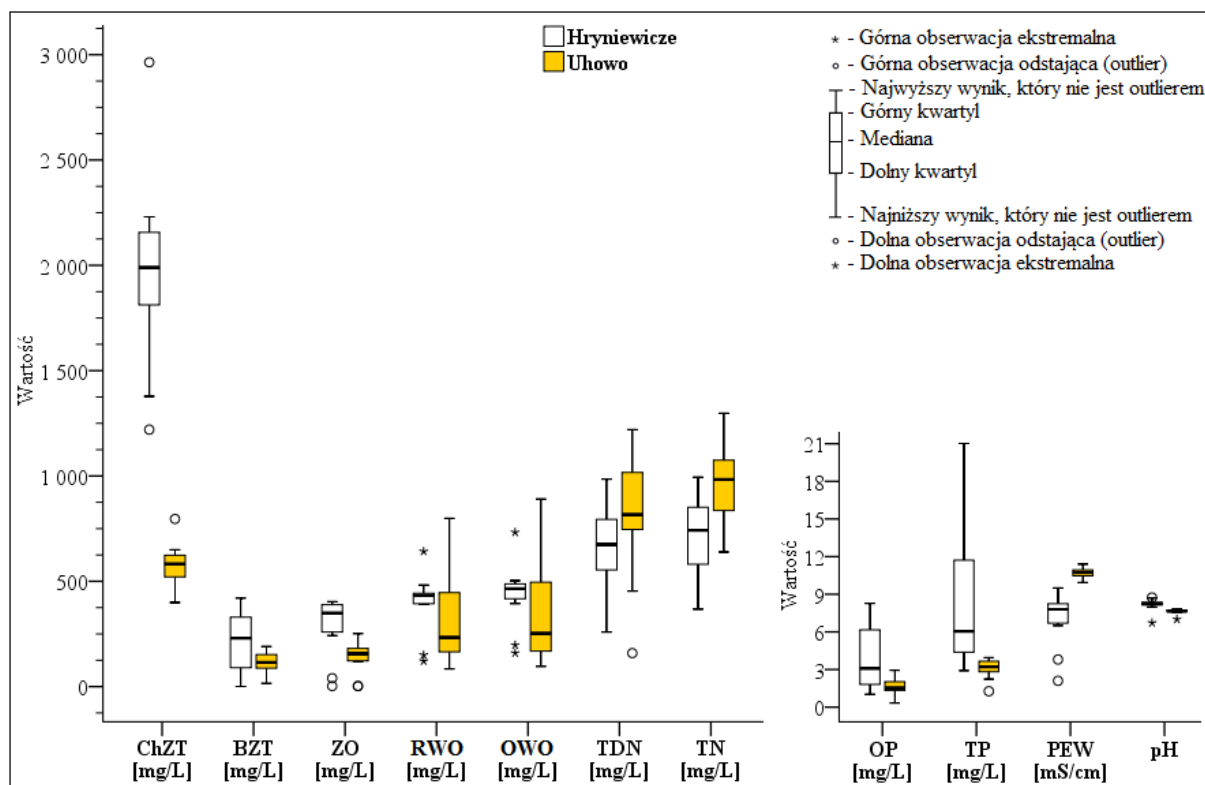
o 10000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i 1000 mg/L (odpowiednio) niższe niż w odciekach pochodzących z pola czynnego. Biochemiczne zapotrzebowanie na tlen w odcieku pobranym z pola czynnego jest od 2,5 do 3,4 razy wyższe niż w odcieku powstającym na polu zamkniętym. Zaobserwowano także mniejszy stosunek BZT_5/ChZT w odcieku starym (średnio 0,10) niż w młodym (średnio 0,13). Węgiel, azot i fosfor ogólny w odciekach pochodzących z pola czynnego w porównaniu do pola zamkniętego są odpowiednio, średnio 6,0; 3,8; 1,7 razy większe. Wszystkie analizowane wody odciekowe pobrane z ZPiUO w Czerwonym Borze charakteryzowały się wyższą zawartością azotu niż węgla. W próbkach odcieków powstających na polu zamkniętym niemal całą zawartość węgla i azotu ogólnego stanowiły ich formy rozpuszczone (powyżej 97%). Stężenie ortofosforanów stanowiło od 19 do 37% zawartości TP. W próbkach pobranych z pola będącego w trakcie eksploatacji stężenie RWO obejmowało od 74 do 98% zawartości OWO, wartość TDN stanowiła od 93 do 99% TN, zaś OP od 20 do 72% fosforu ogólnego.



Rys. 31. Porównanie średnich wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia odcieku młodego, mieszanego i starego

Odpowiedni dobór odcieków składowiskowych umożliwił wyznaczenie zależności pomiędzy wartościami oznaczanych wskaźników zanieczyszczeń a wiekiem powstającego odcieku. Na rysunku 31 przedstawiono średnie wartości badanych parametrów w odcieku młodym (próbki pobrane z czynnego pola na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze), mieszanym (materiał pochodzący z ZUOK w Hryniewiczach) i starym (uśrednione wartości dla próbek pozyskanych z SOK w Uhowie i zamkniętego pola w ZPiUO w Czerwonym

Borze). Zaobserwowano, iż wraz z wiekiem składowanych odpadów znacznie maleją wartości podstawowych wskaźników fizykochemicznych wód odciekowych (pH badanych próbek jest bliskie obojętnemu). We wszystkich rodzajach analizowanych odcieków stężenie azotu jest wyższe niż zawartość węgla, zaś najniższe wartości odnotowano dla fosforu. Zaobserwowano także malejący stosunek BZT₅ i ChZT wraz ze stabilizowaniem się zachodzących procesów fizyczno-chemicznych w masie składowanych odpadów (0,21-0,1).



Rys. 32. Statystyczne porównanie wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczych i SOK w Uhowie

Na rysunku 32 przedstawiono statystyczne porównanie otrzymanych wyników wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczych i SOK w Uhowie. Z powodu zbyt małej liczby próbek, w przedstawionym zestawieniu nie uwzględniono wód odciekowych pozyskiwanych z ZPiUO w Czerwonym Borze. Wyniki przedstawiono w formie wykresu pudełkowego zawierającego medianę (Q2), dolny kwartył (Q1), górny kwartył (Q3), dolną i górną obserwację ekstremalną i odstającą, a także najniższy i najwyższy wynik niebędący obserwacją odstającą. Na podstawie otrzymanych wyników, po odrzuceniu obserwacji ekstremalnych i odstających, zaobserwowano, iż analizowane wskaźniki zanieczyszczenia

odcieków pobranych w Uhowie charakteryzują się mniejszą zmiennością niż próbek pobranych w Hryniewiczach (wyjątek stanowi węgiel w obu oznaczanych formach). Ponadto dla większości oznaczanych parametrów (z wyjątkiem TDN i TN) uzyskano niższe wartości badanych wskaźników w odciekach pochodzących z Uhowa niż z Hryniewicz. Obserwowany profil chemiczny badanych matryc środowiskowych ma związek z wiekiem składowanych odpadów, a tym samym chemizmem powstającego odcieku składowiskowego (rozdział 4).

Na podstawie przeprowadzonych badań nie zaobserwowano zależności w zawartościach poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia badanych próbek odcieków od pory roku. Podobne wyniki uzyskali także inni badacze [182]. Ewentualne różnice są raczej przypadkowe i wynikają zarówno z panujących w danym czasie warunków atmosferycznych (głównie ilość opadów, temperatura), jak i liczby próbek w danych okresach czasowych, która to nie jest sobie równa (5 i 5 próbek wiosną, 3 i 2 próbki jesienią, 6 i 4 próbki zimą, odpowiednio dla ZUOK w Hryniewiczach i SOK w Uhowie).

8.1.1. Korelacja wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych

Na podstawie wyników oznaczania wskaźników zanieczyszczenia analizowanych matryc środowiskowych wyznaczono wzajemną korelację badanych parametrów w odciekach składowiskowych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach i SOK w Uhowie. Do wyznaczenia korelacji zastosowano program SPSS Statistics 24. W pierwszym etapie sprawdzono, czy w macierzy korelacji pomiędzy zmiennymi występują współczynniki korelacji statystycznie istotne. W tym celu zastosowano test W Shapiro-Wilka, gdzie dla niektórych zmiennych uzyskano poziom istotności poniżej poziomu 0,05, który wskazuje na odrzucenie hipotezy zerowej testu, zakładającej rozkład normalny badanej zmiennej. Zatem przyjęto hipotezę alternatywną, że zmienne charakteryzują się rozkładem odbiegającym od rozkładu normalnego. Ponieważ stwierdzono, iż nie wszystkie analizowane parametry posiadają rozkład normalny, to w ocenie macierzy korelacji zastosowano współczynnik korelacji rang Spearmana. Do oceny stopnia zależności między cechami zastosowano skalę Stanisza. Znak korelacji informuje nas o kierunku zależności, a wartość bezwzględna o sile zależności $r_{xy} = r_{yx}$ (zależność symetryczna):

- $r_{xy} = 0$ – zmienne nie są skorelowane,
- $0 < r_{xy} \leq 0,1$ – korelacja nikła,

- $0,1 < r_{xy} \leq 0,3$ – korelacja słaba,
- $0,3 < r_{xy} \leq 0,5$ – korelacja przeciętna,
- $0,5 < r_{xy} \leq 0,7$ – korelacja wysoka,
- $0,7 < r_{xy} \leq 0,9$ – korelacja bardzo wysoka,
- $0,9 < r_{xy} \leq 1$ – korelacja prawie pewna.

Na podstawie uzyskanych współczynników korelacji rang Spearmana dla odcieków składowiskowych pobranych z ZUOK w Hryniewiczach (tabela 26) zaobserwowano, iż ogólny i rozpuszczony węgiel organiczny oraz azot w formie ogólnej i rozpuszczonej są ze sobą silnie skorelowane ($r_{xy} \approx 0,9$). Świadczyć to może o tworzeniu kompleksów mineralnych przez związki węgla i azotu [183]. Dodatkowo bardzo wysoką korelację wykazują względem siebie PEW z obydwoma formami oznaczanego węgla (0,81 i 0,73), azotu (0,77 i 0,75) i ChZT (0,59). Wartości te wskazują, że wzrost przewodnictwa elektrolitycznego jest głównie spowodowany obecnością jonowych form azotu [184]. Wykazano także wysoką istotną korelację pomiędzy zawartością ogólnego i rozpuszczonego węgla organicznego ($r_{xy}=0,61$; 0,69; odpowiednio) a chemicznym zapotrzebowaniem na tlen, za pomocą którego wyraża się zawartość materii organicznej. Uzyskano również wysoką zależność pomiędzy wartościami ChZT a ortofosforanami. Podobne zjawisko obserwuje się w roztworach glebowych, gdzie ortofosforany sedymentują w postaci obumarłej materii organicznej [185,186]. W przypadku wód odciekowych pobranych z Hryniewicz nie zaobserwowano istotnej korelacji ujemnej.

Tabela 26. Współczynniki korelacji (r_{xy}) rang Spearmana wyznaczone dla odcieków składowiskowych pobranych z ZUOK w Hryniewiczach

	<i>pH</i>	<i>PEW</i>	<i>ChZT</i>	<i>BZT₅</i>	<i>ZO</i>	<i>RWO</i>	<i>OWO</i>	<i>TDN</i>	<i>TN</i>	<i>OP</i>	<i>TP</i>
pH	1										
PEW	0,32	1									
ChZT	0,15	0,59*	1								
BZT₅	0,15	0,37	0,44	1							
ZO	0,51	0,43	0,25	0,14	1						
RWO	0,14	0,81**	0,61*	0,13	0,22	1					
OWO	-0,02	0,73**	0,69*	0,10	0,21	0,94**	1				
TDN	0,22	0,77**	0,50	0,18	0,08	0,92**	0,88**	1			
TN	0,08	0,75**	0,53	0,25	0,09	0,88**	0,90**	0,97**	1		
OP	-0,13	0,21	0,60*	0,54	-0,17	0,36	0,48	0,40	0,47	1	
TP	-0,44	0,02	0,34	0,20	-0,27	0,14	0,36	0,19	0,31	0,83**	1

* Korelacja istotna na poziomie 0,05 (dwustronnie); ** korelacja istotna na poziomie 0,01 (dwustronnie)

W oparciu o wyznaczone współczynniki r_{xy} dla odcieków składowiskowych pobranych z SOK w Uhowie (tabela 27) zaobserwowano, że w porównaniu do próbek pochodzących z Hryniewicz, uzyskano mniej wartości r_{xy} powyżej wartości 0,7 dla badanych wskaźników fizykochemicznych. Jedynie węgiel i azot w formie rozpuszczonej wykazują prawie pewną korelację form ogólnych tych pierwiastków. Świadczy to o tym, iż prawie całą zawartość tych pierwiastków w formie ogólnej stanowią ich formy rozpuszczone. Wysoką korelację ujemną zaobserwowano względem ZO i TDN. Może to być spowodowane sorpcją azotu w formie rozpuszczonej na cząstkach zawisin. Ponadto, wysoką korelację odnotowano także w przypadku ZO względem PEW. Trudno wskazać przyczynę powodującą taką zależność, być może jest to przypadkowe.

Tabela 27. Współczynniki korelacji (r_{xy}) rang Spearmana wyznaczone dla odcieków składowiskowych pobranych z SOK w Uhowie

	<i>pH</i>	<i>PEW</i>	<i>ChZT</i>	<i>BZT₅</i>	<i>ZO</i>	<i>RWO</i>	<i>OWO</i>	<i>TDN</i>	<i>TN</i>	<i>OP</i>	<i>TP</i>
pH	1										
PEW	0,52	1									
ChZT	0,53	0,22	1								
BZT₅	0,39	0,58	0,07	1							
ZO	0,40	0,64*	0,46	0,08	1						
RWO	0,21	0,03	0,55	0,41	-0,05	1					
OWO	0,12	0,00	0,46	0,44	-0,13	0,99**	1				
TDN	-0,33	-0,26	-0,56	0,00	-0,61*	-0,03	0,05	1			
TN	-0,62	-0,40	-0,53	-0,30	-0,50	-0,14	-0,05	0,85*	1		
OP	-0,14	-0,49	-0,39	-0,15	-0,37	-0,25	-0,25	-0,05	-0,07	1	
TP	0,21	0,22	0,06	0,19	0,02	0,20	0,19	-0,02	-0,15	0,44	1

* Korelacja istotna na poziomie 0,05 (dwustronnie); ** korelacja istotna na poziomie 0,01 (dwustronnie)

8.2. Wybrane wskaźniki zanieczyszczenia wód gruntowych

Podsumowanie przeprowadzonych oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na wpływie oraz wypływie wód podziemnych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach przedstawiono w tabeli 28. Wody te wykazywały odczyn od obojętnego do lekko zasadowego. Przewodność elektrolityczna właściwa w obu rodzajach wód gruntowych wahała się od kilkuset do kilku tysięcy $\mu\text{S}/\text{cm}$. Zaobserwowano, iż w niektórych przypadkach wartość PEW w wodzie wpływającej na teren składowiska była wyższa niż wartości PEW w wodach wypływających. Mogło to wynikać z faktu niewłaściwego wykonania rekultywacji zamkniętej części składowiska i przenikania

WYBRANE WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZENIA ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH
I WÓD GRUNTOWYCH

części zbieranych odcieków do wód gruntowych, docierania zanieczyszczeń z zupełnie innych źródeł (np. uprawa rolna), bądź występowaniem na tym obszarze gleb o innym odczynie (np. bardziej kwasowym), powodujących zanieczyszczenie wód znajdujących się na „wejściu” na obszar składowiska.

Tabela 28. Podsumowanie wyników oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia badanych wód gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie ZUOK w Hryniewiczach

	Jednostka	Min	Max	Średnia	LQ	Mediana	HQ	SD
WODY WPLYWAJĄCE NA TEREN SKŁADOWISKA (n=12)								
Wskaźniki ogólne								
pH	–	6,80	8,29	7,10	6,83	6,99	7,06	0,42
PEW	µS/cm	400	3780	1202	542	817	1259	1047
ZO	mg/L	21,0	182	56,5	27,6	36,5	54,3	49,7
Wskaźniki organiczne								
ChZT	mg O ₂ /L	16,0	171	60,2	34,0	60,6	73,3	41,4
BZT ₅	mg O ₂ /L	<MDL	29,0	11,5	2,75	7,00	20,8	11,0
BZT ₅ /ChZT	–	0,03	0,34	0,13	0,05	0,08	0,16	0,12
RWO	mg/L	6,57	78,8	18,5	7,55	8,59	11,9	23,4
OWO	mg/L	6,83	80,7	19,5	8,24	9,87	12,6	23,7
RWO/OWO	%	68	99	93	95	97	98	10
Wskaźniki nieorganiczne								
TDN	mg/L	3,39	185	35,9	6,91	14,8	40,9	51,9
TN	mg/L	3,61	188	37,0	7,11	15,9	42,1	52,7
TDN/TN	%	68	100	94	95	97	98	8
OP	mg/L	0,01	0,46	0,11	0,05	0,08	0,11	0,12
TP	mg/L	0,08	0,68	0,31	0,18	0,30	0,37	0,17
OP/TP	%	2	90	37	18	34	47	25
WODY WYPLYWAJĄCE Z TERENU SKŁADOWISKA (n=35)								
Wskaźniki ogólne								
pH	–	6,84	8,00	7,31	7,16	7,22	7,43	0,29
PEW	µS/cm	385	2172	881	732	780	980	344
ZO	mg/L	40,0	341	95,5	68,5	84,0	109	52,2
Wskaźniki organiczne								
ChZT	mg O ₂ /L	31,0	335	92,9	50,5	72,0	96,0	68,4
BZT ₅	mg O ₂ /L	<MDL	64,0	11,1	4,00	4,00	9,00	16,5
BZT ₅ /ChZT	–	0,01	0,91	0,13	0,03	0,06	0,11	0,21
RWO	mg/L	2,24	55,4	13,8	8,84	10,0	15,9	10,1
OWO	mg/L	2,42	59,8	14,5	9,26	11,0	16,3	10,7
RWO/OWO	%	64	100	95	95	97	98	6
Wskaźniki nieorganiczne								
TDN	mg/L	1,58	172	16,1	3,36	5,39	15,4	32,3
TN	mg/L	1,75	190	17,3	3,67	5,47	17,4	35,1
TDN/TN	%	73	100	94	91	96	98	6
OP	mg/L	0,01	0,59	0,11	0,05	0,08	0,13	0,11
TP	mg/L	0,08	1,28	0,31	0,16	0,22	0,38	0,26
OP/TP	%	5	95	40	19	34	52	26

n – liczba próbek; SD – odchylenie standardowe; LQ – dolny kwartył; HQ – górny kwartył;
MDL – granica wykrywalności metody

Wartości chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania na tlen w wodach wypływających z terenu ZUOK w Hryniewiczach były około 2 razy większe niż w wodach wpływających. W obu rodzajach badanych próbek zawartości węgla i azotu wahały się od kilku do kilkudziesięciu mg/L w przypadku RWO i OWO oraz do kilkuset mg/L w przypadku TDN i TN. W wodach gruntowych wpływających na składowisko w Hryniewiczach zawartości węgla i azotu w formie rozpuszczonej stanowiły powyżej 68% ich form ogólnych. W wodach wypływających z obszaru badanego składowiska zawartość RWO stanowiła powyżej 64% OWO, zaś TDN obejmowało powyżej 73% TN. Stężenie fosforu ogólnego mieściło się w zakresie od 0,08 do 0,68 mg/L w przypadku wód znajdujących się w piezometrze 4 oraz do 1,28 mg/L dla wód znajdujących się w pozostałych piezometrach. Procentowa zawartość ortofosforanów w fosforze ogólnym charakteryzowała się dużą zmiennością i mieściła się w przedziałach od 2 do 90% w wodach wpływających oraz 5-95% w wodach wypływających. Średnie stężenia OP stanowiły około 50% TP w obu rodzajach badanych wód gruntowych.

Wody gruntowe znajdujące się powyżej składowiska w Uhowie (tabela 29) charakteryzowały się odczynem lekko zasadowym, zaś wody znajdujące się poniżej składowiska wykazywały pH od lekko kwasowego do lekko zasadowego. Wartość PEW mieściła się na poziomie kilkuset $\mu\text{S}/\text{cm}$ w wodach wpływających oraz wynosiła od kilkuset do kilku tysięcy $\mu\text{S}/\text{cm}$ w wodach wypływających. Średnie wartości ChZT i BZT₅ wynosiły odpowiednio 14 i 2,0 mg/L w próbkach pobranych z piezometru zlokalizowanego powyżej składowiska oraz 62 i 34 mg/L w wodach pobranych z piezometru umiejscowionego poniżej składowiska. Zawartość ogólnego węgla organicznego występowała na poziomie kilku mg/L w wodach pochodzących z piezometrów zlokalizowanych powyżej składowiska oraz od kilku do kilkuset mg/L w wodach pobieranych z punktów kontrolnych umiejscowionych poniżej składowiska. Stężenia azotu ogólnego w zależności od rodzaju badanej próbki, wahały się od kilku do kilkuset mg/L. Stężenia fosforu ogólnego mieściły się w zakresie 1,8–2,4 mg/L w przypadku wód znajdujących się powyżej składowiska oraz 0,08–2,0 mg/L dla wód znajdujących się poniżej składowiska. Zawartości RWO i TDN w wodach wpływających stanowiły, odpowiednio, powyżej 86% i 15% ich form ogólnych, zaś w wodach wypływających wynosiły, odpowiednio, powyżej 59% i 6% tych pierwiastków w formie ogólnej. Procentowa zawartość ortofosforanów w fosforze ogólnym charakteryzowała się dużą zmiennością i mieściła się w przedziałach od 10 do 49% w wodach wpływających oraz

WYBRANE WSKAŹNIKI ZANIECZYSZCZENIA ODCIEKÓW SKŁADOWISKOWYCH
I WÓD GRUNTOWYCH

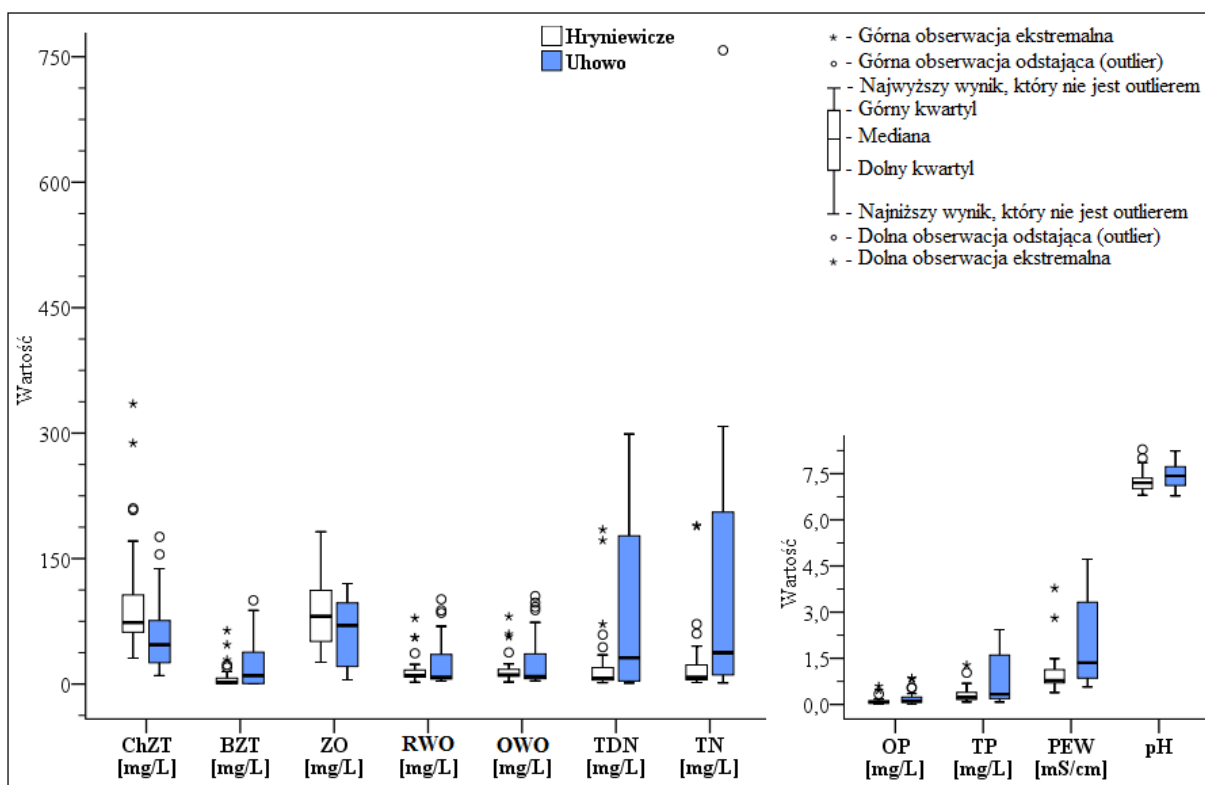
od 4 do 83% w wodach wypływających. Średnie procentowe zawartości OP stanowiły około 35% TP.

Tabela 29. Podsumowanie wyników oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia badanych wód gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie SOK w Uhowie

	Jednostka	Min	Max	Średnia	LQ	Mediana	HQ	SD
WODY WPLYWAJĄCE NA TEREN SKŁADOWISKA (n=3)								
Wskaźniki ogólne								
pH	–	8,13	8,24	8,17	8,13	8,13	8,19	0,06
PEW	μS/cm	678	868	753	695	712	790	101
ZO	mg/L	5,00	18,0	9,70	5,55	6,10	36,8	7,21
Wskaźniki organiczne								
ChZT	mg O ₂ /L	13,0	15,4	14,5	14,0	15,0	15,2	1,29
BZT ₅	mg O ₂ /L	<MDL	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	–
BZT ₅ /ChZT	–	0,20	1,00	0,57	0,36	0,57	0,77	0,58
RWO	mg/L	3,72	7,56	5,19	4,01	4,29	5,93	2,07
OWO	mg/L	3,90	8,23	5,71	4,46	5,01	6,62	2,25
RWO/OWO	%	86	99	93	90	94	96	6
Wskaźniki nieorganiczne								
TDN	mg/L	31,0	54,7	39,2	31,4	31,9	43,3	13,4
TN	mg/L	39,0	208	101	47,6	56,1	132	92,7
TDN/TN	%	15	100	73	63	88	98	39
OP	mg/L	0,83	0,85	0,84	0,84	0,85	0,85	0,01
TP	mg/L	1,75	2,43	2,13	1,98	2,22	2,32	0,35
OP/TP	%	10	49	33	29	36	40	16
WODY WPLYWAJĄCE Z TERENU SKŁADOWISKA (n=33)								
Wskaźniki ogólne								
pH	–	6,78	7,95	7,39	7,11	7,39	7,60	0,30
PEW	μS/cm	568	4720	2062	1082	1398	3574	1459
ZO	mg/L	7,00	120	62,2	24,2	75,0	98,4	38,7
Wskaźniki organiczne								
ChZT	mg O ₂ /L	10,0	176	62,3	36,0	53,0	77,0	41,2
BZT ₅	mg O ₂ /L	<MDL	100	33,8	11,0	28,0	44,5	28,5
BZT ₅ /ChZT	–	0,10	2,20	0,55	0,19	0,32	0,79	0,53
RWO	mg/L	4,23	101	24,4	6,16	9,41	39,3	27,9
OWO	mg/L	4,37	105	27,6	6,66	10,0	39,5	31,8
RWO/OWO	%	59	100	91	91	96	97	11
Wskaźniki nieorganiczne								
TDN	mg/L	1,08	299	87,9	3,62	30,1	197	107
TN	mg/L	1,36	758	114	6,56	33,5	204	158
TDN/TN	%	6	100	81	82	96	98	29
OP	mg/L	0,01	0,55	0,16	0,06	0,11	0,22	0,14
TP	mg/L	0,08	2,05	0,64	0,19	0,32	0,81	0,63
OP/TP	%	4	83	36	15	33	52	23

n – liczba próbek; SD – odchylenie standardowe; LQ – dolny kwartył; HQ – górny kwartył;
MDL – granica wykrywalności metody

Na rysunku 33 przedstawiono statystyczne porównanie otrzymanych wyników wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych pobranych z ZUOK w Hryniewiczach i SOK w Uhowie. Wyniki przedstawiono w formie wykresu pudełkowego zawierającego medianę (Q2), dolny kwartył (Q1), górny kwartył (Q3), dolną i górną obserwację ekstremalną i odstającą, a także najniższy i najwyższy wynik niebędący obserwacją odstającą. Na podstawie otrzymanych wyników, po odrzuceniu obserwacji ekstremalnych i odstających, zaobserwowano, iż analizowane wskaźniki zanieczyszczenia wód przepływających przez teren składowiska w Uhowie charakteryzują się większą zmiennością niż wody pobrane na składowisku w Hryniewiczach. Dodatkowo większość analizowanych parametrów charakteryzuje się wyższymi wartościami w próbkach pochodzących z Uhowa niż z Hryniewicz (wyjątek stanowi ChZT i ZO). Taka sytuacja może wynikać z faktu większego wpływu składowiska na jakość przepływających tam wód gruntowych.



Rys. 33. Statystyczne porównanie wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach i SOK w Uhowie

9. RYZYKO ŚRODOWISKOWE ZWIĄZANE Z OBECNOŚCIĄ ECs W WODACH GRUNTOWYCH

Współczynnik ryzyka (RQ) jest jednym z najbardziej użytecznych narzędzi służących do określania potencjalnego ryzyka ekologicznego związków organicznych dla ekosystemów wodnych. Oparty jest on na wytycznych Europejskiej Agencji Leków [187] i może być obliczany dla trzech reprezentatywnych poziomów troficznych ekosystemu wodnego (np. ryby, bezkręgowce, algi i sinice). Wartość RQ to stosunek pomiędzy maksymalnym zmierzonym stężeniem danego związku w próbce (MEC) a stężeniem przewidywanym, niepowodującym efektów (PNEC). Wartości RQ dla poszczególnych analitów obliczono zgodnie z równaniem (19). Wartość PNEC (równanie (20)) szacuje się na podstawie wyników testu ostrej toksyczności i obliczana jest jako wartość EC₅₀ lub LD₅₀ podzielone przez arbitralny współczynnik bezpieczeństwa, w tym przypadku 1000 zgodnie z wytycznymi zawartymi w Dyrektywie 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 roku ustanawiającej ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej [188]. Wartości EC₅₀ lub LD₅₀ [mg/L] użyte w tym badaniu uzyskano na podstawie przeglądu literatury i przedstawiono w tabeli 30. W przypadku znalezienia więcej niż jednej wartości EC₅₀ lub LD₅₀ dla analizowanego związku, zgodnie z zaleceniami, pod uwagę wzięto wartość najniższą (Aneks, Tabela A5).

$$RQ = \frac{MEC_{max}}{PNEC} \quad (19)$$

$$PNEC_{ostre} = \frac{EC_{50} \text{ lub } LD_{50}}{1000} \quad (20)$$

W celu określenia ryzyka środowiskowego dla poszczególnych poziomów troficznych przyjęto następującą klasyfikację wartości: kiedy $RQ \geq 1$, potencjał ryzyka był “wysoki”, gdy $0,1 \leq RQ < 1$ wtedy potencjał ryzyka określano jako “średni”. W przypadku gdy $RQ < 0,1$ ryzyko było “niskie” lub “nieznaczące” [189,190].

Wartości RQ dla poszczególnych poziomów troficznych wyznaczono dla analitów wykrytych w wodach gruntowych wypływających z terenu badanego składowiska. Pomimo tego, że współczynnik ryzyka oblicza się dla pojedynczych substancji chemicznych, jego wartość może służyć do oceny toksyczności mieszaniny dla danego poziomu troficznego oraz wpływu na środowisko [191].

Tabela 30. Wybrane wartości EC₅₀ lub LD₅₀ [mg/L] dla badanych związków, wykorzystane do obliczenia ryzyka środowiskowego dla trzech poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice)

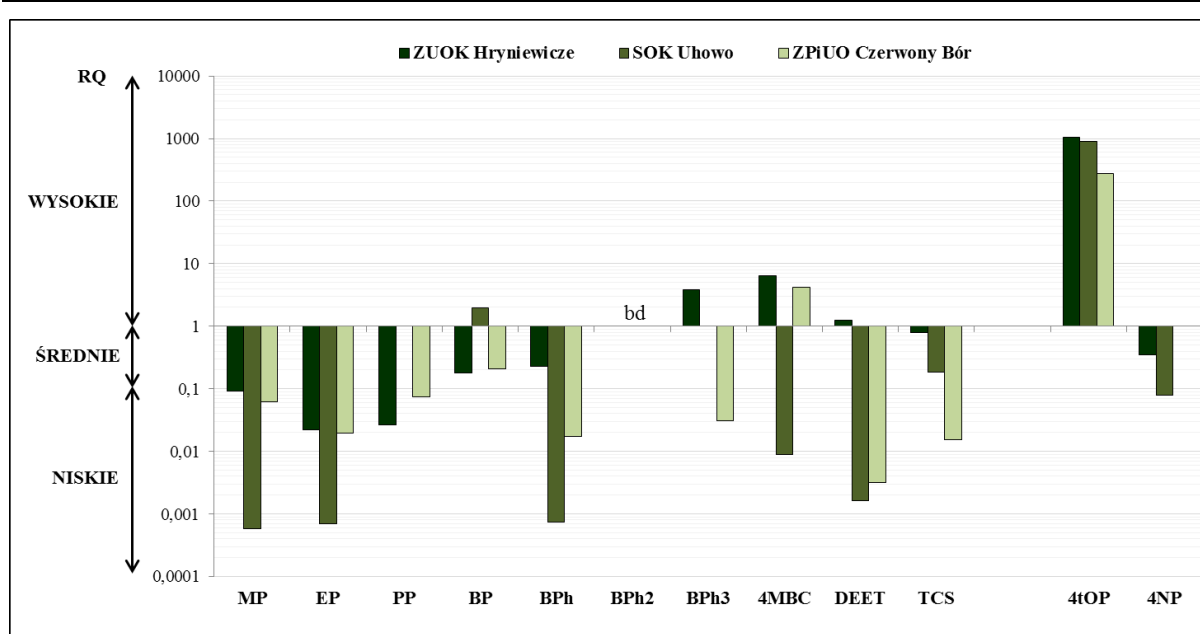
Analit	Ryby		Bezkręgowce		Algi i sinice	
	Wartość	Źródło	Wartość	Źródło	Wartość	Źródło
Środki higieny osobistej						
MP	20,43	[192]	7,3	[193]	6,8	[194]
EP	34,3	[192]	18,7	[192]	2,9	[194]
PP	4,9	[195]	1,3	[193]	0,26	[196]
BP	3,1	[195]	1,9	[195]	1,2	[196]
BPh	14,9	[197]	0,28	[197]	1,63	[198]
BPh2	bd		6,5	[199]	8,24	[199]
BPh3	0,29	[200]	0,71	[201]	0,014	[201]
DEET	13,7	[197]	34,4	[202]	3,5	[197]
4MBC	0,56	[192]	0,193	[201]	0,048	[203]
TCS	0,26	[204]	0,00022	[205]	0,0007	[204]
Związki powierzchniowo czynne						
4OP	0,007	[206]	0,008	[207]	0,107	[208]
4NP	0,128	[209]	0,085	[209]	0,056	[209]
Farmaceutyki i hormony						
DSB	0,097	[210]	0,18	[210]	0,33	[210]
E1	0,000021	[211]	0,604	[212]	8,74	ECOSAR
E2	0,0000056	[211]	0,014	[212]	4,30	ECOSAR
CTZ	> 29	Kch	0,1	Kch	0,098	Kch
DCF	7,8	[213]	0,52	[214]	0,021	[215]
Plastyfikatory						
BPA	5,25	[216]	0,227	[212]	2,5	[217]
DMP	29	[218]	33	[219]	0,119	[220]
DEP	12	[221]	7,59	[221]	16	[218]
DPP	1,3	Kch		bd	0,9	[222]
DIBP	0,9	Kch	3	Kch	1	Kch
DBP	0,48	[218]	1,64	[222]	0,0032	[222]
DEHP	0,16	[218]	0,003	[223]	0,003	[223]

bd – brak danych; Kch – karta charakterystyki; ECOSAR - Skomputeryzowany program opracowany przez US EPA, który szacuje toksyczność dla organizmów wodnych

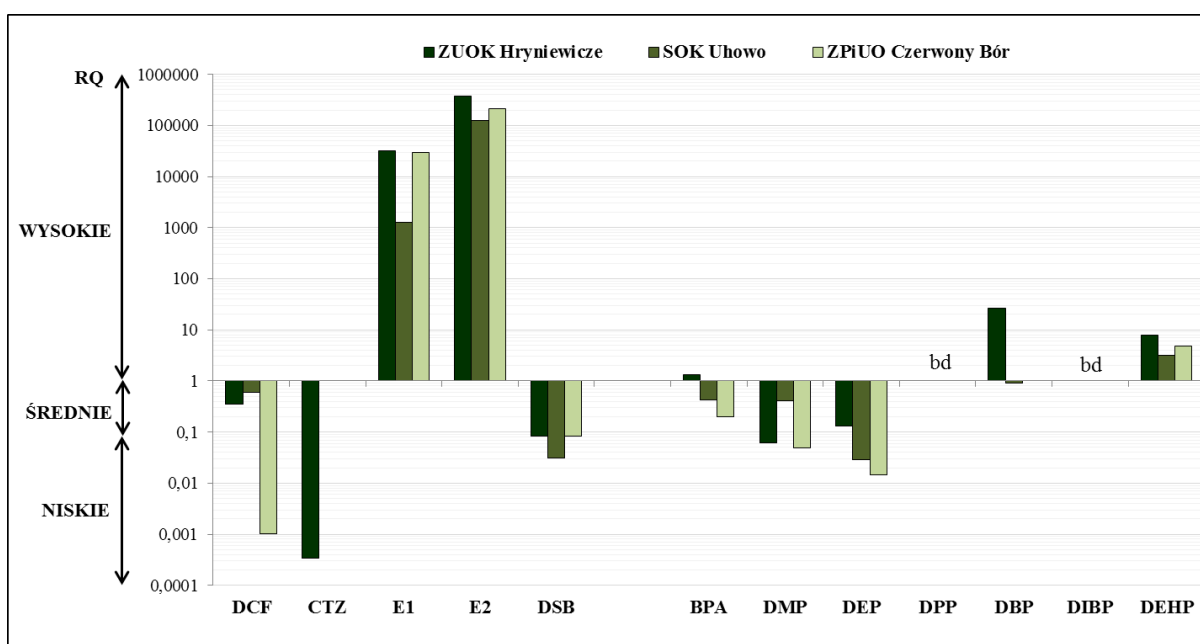
9.1. Poziom troficzny - ryby

Współczynniki ryzyka wyznaczone dla ryb związane z obecnością analitów z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń w próbkach wodnych przedstawiono na rysunkach 34 i 35. Wartości RQ obliczono dla 21 z 24 badanych substancji (nie znaleziono informacji odnośnie wartości EC₅₀ lub LD₅₀ dla BPh2, zaś DPP i DIBP nie wykryto w badanych próbkach wód gruntowych).

RYZIKO ŚRODOWISKOWE ZWIĄZANE Z OBECNOŚCIĄ ECs W WODACH GRUNTOWYCH



Rys. 34. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych w wodach gruntowych dla poziomu troficznego ryb (bd – brak danych)



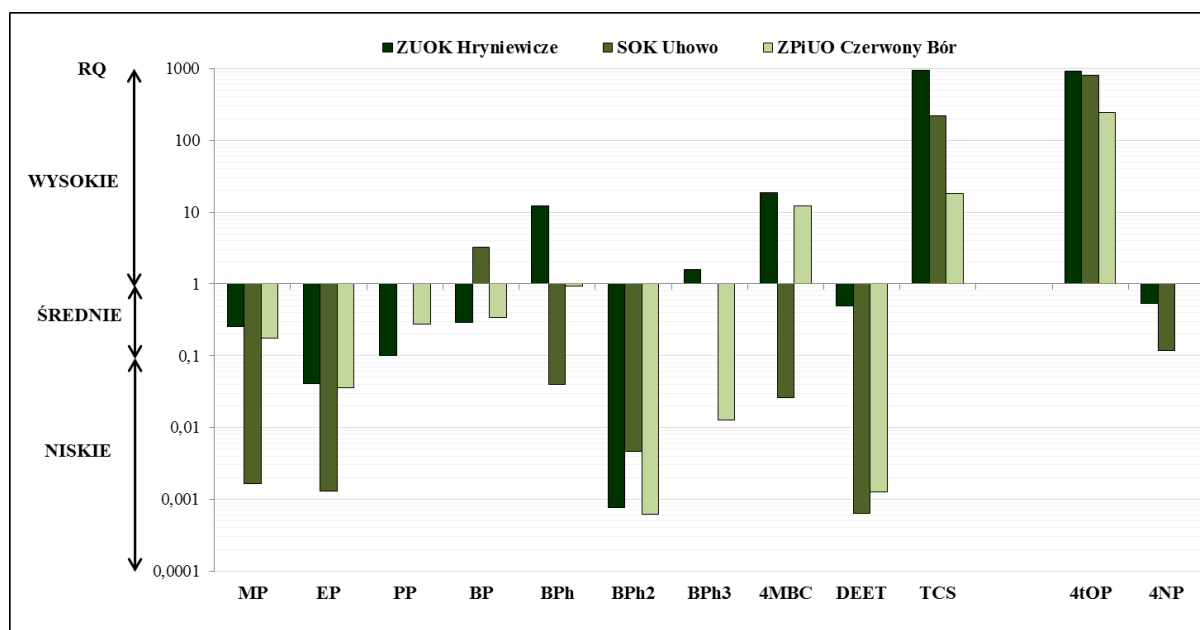
Rys. 35. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością farmaceutyków i hormonów oraz plastyfikatorów w wodach gruntowych dla poziomu troficznego ryb (bd – brak danych)

Wyniki przedstawione na rysunkach 34 i 35 pokazują, że 4tOP, E1, E2 i DEHP wykryte w próbkach wód pobranych z wszystkich badanych składowisk stwarzają bardzo wysokie ryzyko środowiskowe dla ryb. Dodatkowo, wysokie ryzyko toksyczności wykazują trzy związki z grupy środków higieny osobistej (BPh3, 4MBC, DEET) oraz dwa

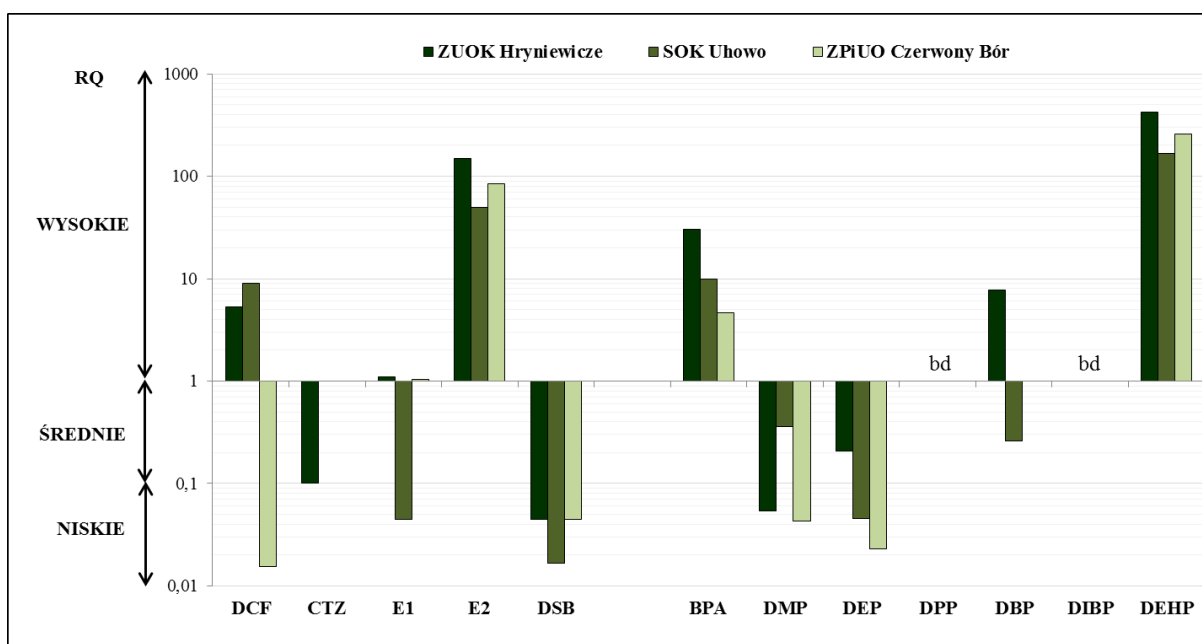
plastyfikatory (BPA, DBP) wykryte w próbkach wód gruntowych pobranych z ZUOK w Hryniewiczach. BP obecny w wodach pochodzących z SOK w Uhowie i 4MBC wykryta w analizowanych wodach znajdujących się na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze także wykazują wysoki wpływ ekologiczny na ryby. Pozostałe anality wykazują średnie bądź niskie ryzyko środowiskowe dla rozważanego poziomu troficznego.

9.2. Poziom troficzny - bezkręgowce

Współczynniki ryzyka wyznaczone dla bezkręgowców związane z obecnością analitów z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń w próbkach wód gruntowych przedstawiono na rysunkach 36 i 37. Wartości RQ obliczono dla 22 z 24 badanych substancji z grupy ECs (nie znaleziono informacji odnośnie wartości EC_{50} lub LD_{50} dla DIBP, ponadto DPP i DIBP nie wykryto w badanych próbkach wód gruntowych).



Rys. 36. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych w wodach gruntowych dla poziomu troficznego bezkręgowce

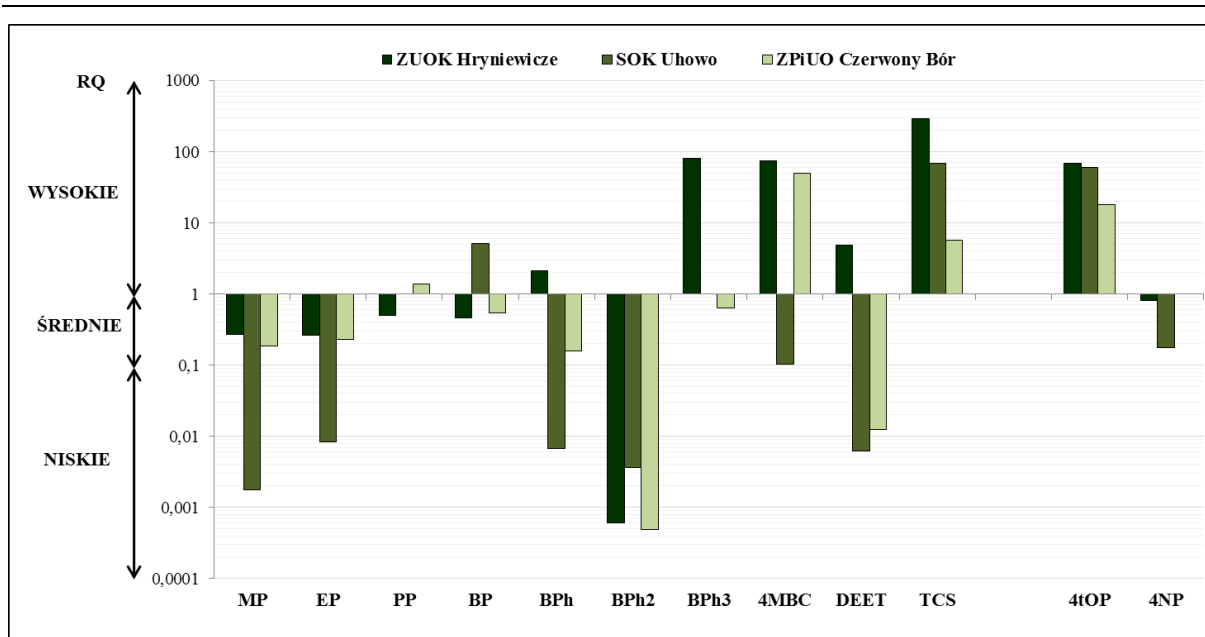


Rys. 37. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością farmaceutyków i hormonów oraz plastyfikatorów w wodach gruntowych dla poziomu troficznego bezkręgowce (bd – brak danych)

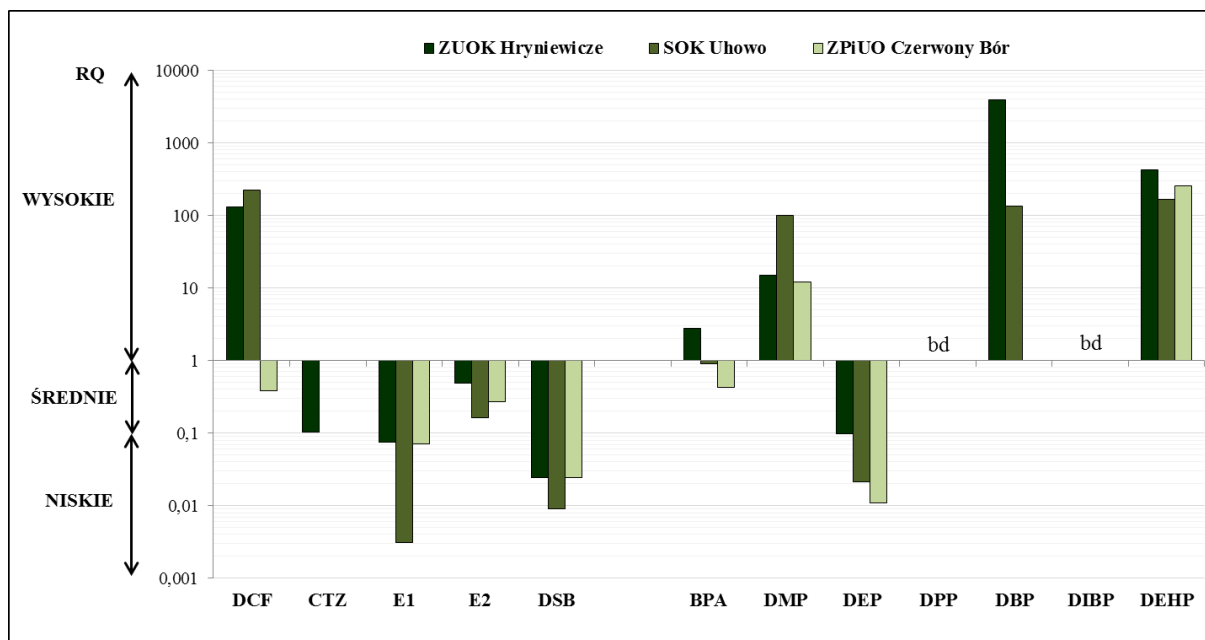
Stwierdzono, że 4tOP, TCS, E2, BPA i DEHP obecne w próbkach wód pobranych z wszystkich badanych składowisk stanowią wysokie ryzyko środowiskowe dla bezkręgowców. Dodatkowo, w wodach gruntowych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach wykryte anality (BPh, BPh3, 4MBC, DCF, E1 i DBP) wykazały wysokie ryzyko toksyczności. Uzyskane wyniki wskazują, że BP i DCF obecne w próbkach pochodzących z SOK w Uhowie oraz 4MBC i E1 wykryte w analizowanych wodach znajdujących się na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze także charakteryzują się wysokimi współczynnikami ryzyka w stosunku do bezkręgowców. Pozostałe anality wykazywały średnie bądź niskie ryzyko środowiskowe dla omawianego poziomu troficznego.

9.3. Poziom troficzny - algi i sinice

Na rysunkach 38 i 39 przedstawiono współczynniki ryzyka wyznaczone dla alg i sinic związane z obecnością analitów z grupy ECs w badanych próbkach wód gruntowych. Wartości RQ obliczono dla 22 z 24 badanych substancji (DPP i DIBP nie wykryto w badanych próbkach wód gruntowych).



Rys. 38. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych w wodach gruntowych dla poziomu troficznego algi i sinice



Rys. 39. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością farmaceutyków i hormonów oraz plastyfikatorów w wodach gruntowych dla poziomu troficznego algi i sinice (bd – brak danych)

Stwierdzono, że 4tOP, TCS oraz trzy ftalany (DMP, DBP i DEHP) obecne w próbkach wód pobranych z wszystkich badanych składowisk stwarzają wysokie ryzyko środowiskowe w stosunku do alg i sinic. Związki z grupy środków higieny osobistej (MP, EP, BPh2), hormony (E1, E2, DSB) oraz DEP charakteryzują się niskimi bądź średnimi wartościami

współczynnika ryzyka. Dodatkowo, wartości RQ wyznaczone dla 4MBC występującego w wodach pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach i ZPiUO w Czerwonym Borze wskazują na wysokie ryzyko toksyczności dla żyjących tam alg i sinic. Analogiczną sytuację zaobserwowano dla DCF obecnego w próbkach pobranych z ZUOK w Hryniewiczach i SOK w Uhowie.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano iż, spośród badanych poziomów troficznych algi i sinice wykazują największą wrażliwość na obecność analitów z grupy ECs. 4tOP i DEHP wykazują silną toksyczność w stosunku do wszystkich analizowanych poziomów troficznych. Dodatkowo, 4MBC obecne w próbkach wód gruntowych pobranych z ZUOK w Hryniewiczach i ZPiUO w Czerwonym Borze charakteryzuje się wysokim ryzykiem toksyczności w stosunku do wszystkich omawianych poziomów troficznych. Analogiczną sytuację zaobserwowano dla DBP i BPh3 w próbkach pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach oraz dla BP w wodach znajdujących się na terenie SOK w Uhowie.

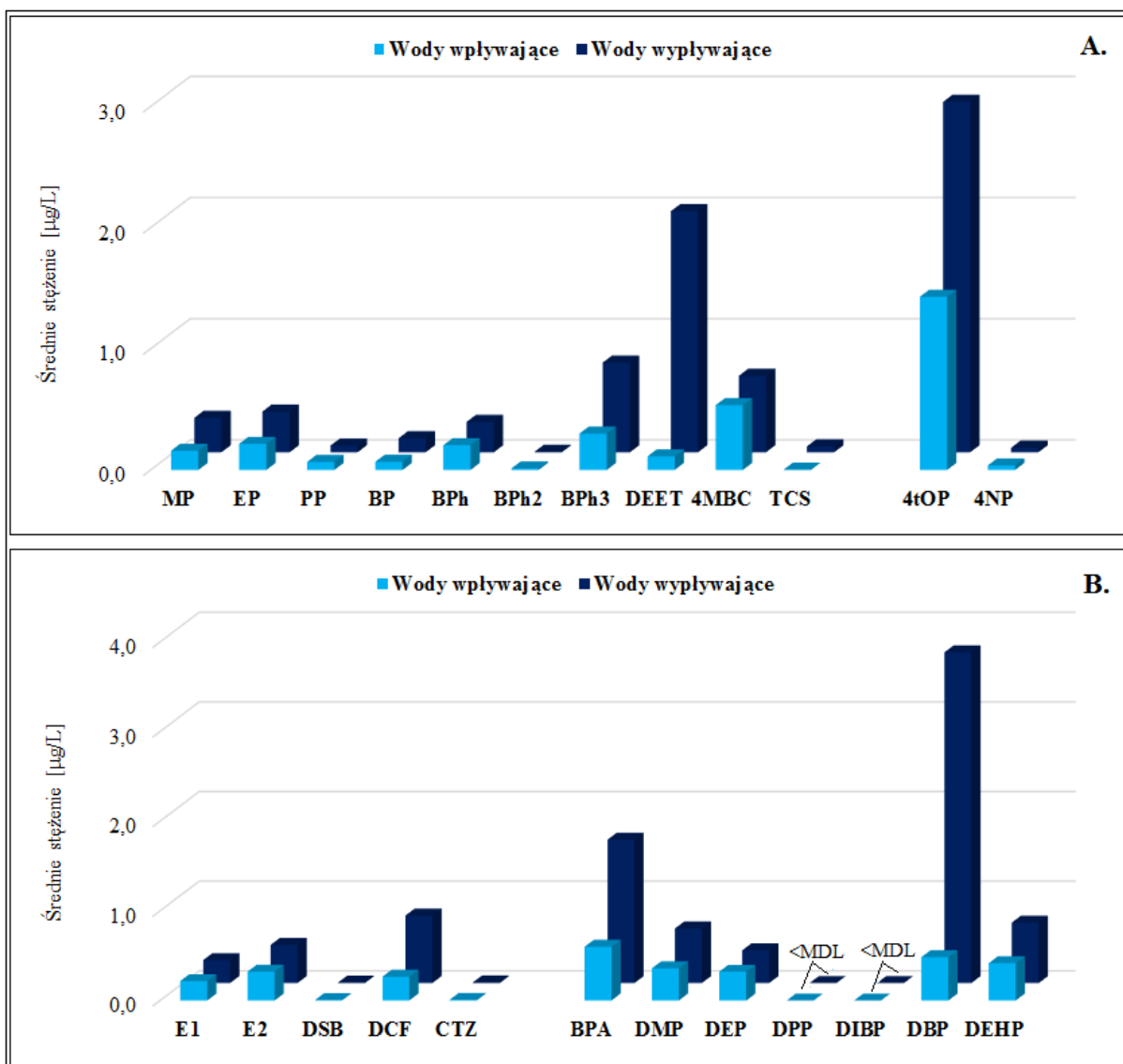
10. OCENA ODDZIAŁYWANIA SKŁADOWISKA NA WODY GRUNTOWE

Jakość wody jest złożonym zagadnieniem obejmującym wiele różnych rodzajów zanieczyszczeń. Ocena stopnia zanieczyszczenia wód gruntowych na podstawie wielu wskaźników jest skutecznym podejściem do wyznaczenia poziomów tych zanieczyszczeń w badanych wodach. W tym celu wykorzystano wskaźnik Nemerowa oraz zmodyfikowany wskaźnik jakości wody (LWPI).

10.1. Zawartość analitów z grupy ECs w wodach wpływających i wypływających ze składowiska

W celu oceny wpływu składowiska na jakość znajdujących się tam wód gruntowych na podstawie zawartości analizowanych związków z grupy ECs, porównano średnie stężenia tych analitów w wodach gruntowych znajdujących się w piezometrach zlokalizowanych powyżej (tło) i poniżej (zanieczyszczenie) składowiska. Badanie te przeprowadzono jedynie dla wód gruntowych pochodzących z terenu ZUOK w Hryniewiczach (z uwagi na konieczność posiadania próbek wód znajdujących się na wpływie, jak i na wypływie ze składowiska). Z powodu trudnego dostępu do piezometru zlokalizowanego na wpływie wód na składowisko oraz częstego braku wody w tym punkcie kontrolnym, nie pobierano próbek wód gruntowych powyżej składowiska w Uhowie i Czerwonym Borze. Na rysunku 40 przedstawiono średnie stężenia badanych związków w analizowanych próbkach wód gruntowych pozyskanych z ZUOK w Hryniewiczach.

Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, iż dla większości badanych związków ich średnie stężenia w wodach pobranych z piezometrów znajdujących się poniżej składowiska są wyższe niż w próbkach wód zlokalizowanych powyżej składowiska. Średnie stężenia analitów w próbkach pochodzących z piezometrów znajdujących się na wypływie wód wzrosło od 1,1 (dla DEP) do 2,8 (dla DCF) razy w porównaniu do średnich stężeń analitów w wodach podziemnych pobranych z punktów kontrolnych umiejscowionych powyżej składowiska (tło). Wyjątek stanowiły TCS (18,4 razy), DEET (17,8 razy) i DBP (7,6 razy). Podobne wyniki uzyskali także inni badacze [154,165,166].



Rys. 40. Średnie stężenia badanych związków z grupy środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych (A) oraz z grupy farmaceutyków i hormonów a także plastyfikatorów (B) w wodach wpływających i wypływających z terenu składowiska w Hryniewiczach (MDL – granica wykrywalności metody)

10.2. Kompleksowy wskaźnik zanieczyszczenia Nemerowa (PI)

W celu uzyskania informacji dotyczących rodzajów i poziomów badanych wskaźników zanieczyszczenia wód pochodzących z różnych piezometrów i składowisk, zgodnie z obowiązującymi normami jakości wód gruntowych, zastosowano kompleksowy wskaźnik zanieczyszczenia Nemerowa (NCP) [182,224,225]. Indeks ten obrazuje stopień zanieczyszczenia wód, a tym samym ocenia wpływ składowiska na ich jakość. Wskaźnik Nemerowa często oznaczany jest skrótem PI i uwzględnia on wartości poszczególnych wskaźników zanieczyszczeń w odniesieniu do ich dopuszczalnych wartości regulowanych

przez normy krajowe i międzynarodowe dla wód gruntowych. Wskaźnik Nemerowa obliczono zgodnie z równaniem (21):

$$PI = \sqrt{\frac{P_{i\text{śr.}}^2 + P_{i\text{max}}^2}{2}} \quad (21)$$

gdzie: PI – indeks Nemerowa i -tego parametru zanieczyszczenia,

$P_{i\text{śr.}}$ – średnia wartość i -tego parametru zanieczyszczenia,

$P_{i\text{max}}$ – maksymalna wartość i -tego parametru zanieczyszczenia.

Wielkość P_i (równanie (22)) wyrażona jest jako:

$$P_i = \frac{C_i}{S_i} \quad (22)$$

gdzie: P_i – indeks zanieczyszczenia i -tego parametru,

C_i – wartość i -tego parametru zanieczyszczenia w każdej badanej próbce,

S_i – dopuszczalna wartość i -tego parametru zanieczyszczenia w wodzie gruntowej.

Ze względu na wartości wskaźnika Nemerowa przyjmuje się następującą interpretację otrzymanych wyników:

- $PI \leq 0,7$ – stopień: bezpieczne; brak wpływu składowiska na jakość wód gruntowych,
- $0,7 < PI \leq 1$ – stopień: alarmujący; bardzo mały wpływ składowiska na zanieczyszczenie wód gruntowych,
- $1 < PI \leq 2$ – stopień: niewielki; mały wpływ składowiska na zanieczyszczenie wód gruntowych,
- $2 < PI \leq 3$ – stopień: umiarkowany; średni wpływ składowiska na zanieczyszczenie wód gruntowych,
- $PI > 3$ – stopień: silny; silny wpływ składowiska na zanieczyszczenie wód gruntowych [182,224,225].

Tabela 31. Wartości indeksu Nemerowa (PI) wyznaczone dla wód gruntowych pobranych z analizowanych składowisk oraz wartości graniczne wybranych wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych

Numer piezometru		pH	PEW [μS/cm]	ChZT [mg/L]	OWO [mg/L]	TDN [mg/L]	OP [mg/L]
Dopuszczalne normy^a		6,5–9,5	2500	20	10	50 ^b	1,0
ZUOK Hryniewicze							
Wartość	P1	0,82	0,66	12,55	4,46	2,47	0,43
PI	P2	0,78	0,52	10,67	1,55	0,64	0,13
	P3	0,77	0,31	7,84	1,82	0,42	0,25
	P4	0,81	1,12	19,86	5,87	2,66	0,33
<i>Ogólna wartość PI</i>		<i>0,82</i>	<i>1,10</i>	<i>19,82</i>	<i>5,81</i>	<i>2,63</i>	<i>0,42</i>
SOK Uhowo							
Wartość	P1	0,82	0,53	3,04	0,95	0,22	0,16
PI	P2	0,78	0,51	2,50	1,16	0,85	0,28
	P3	0,78	1,75	7,30	8,78	5,34	0,42
	P4	0,86	0,32	0,75	0,71	0,95	0,85
<i>Ogólna wartość PI</i>		<i>0,83</i>	<i>1,44</i>	<i>6,57</i>	<i>7,65</i>	<i>4,39</i>	<i>0,62</i>

^a [226]; ^b brak informacji dotyczących dopuszczalnych wartości dla TDN w wodach gruntowych, podano wartość graniczną dla N-NO₃, gdyż azot w tej formie ma największy udział w ogólnej rozpuszczonej formie azotu występującego w wodach gruntowych. W zależności od normy, dopuszczalna wartość dla N-NO₂, wynosi <0,03-0,5 mg/L, zaś dla N-NH₄ <0,5-1,0 mg/L

Na podstawie otrzymanych wyników wybranych wskaźników zanieczyszczenia (pH, PEW, ChZT, OWO, TDN i OP) i ich dopuszczalnych wartości w wodach gruntowych, wyznaczono indeksy Nemerowa dla wód gruntowych przepływających przez składowisko w Hryniewiczach i Uhowie (tabela 31). W przypadku ChZT, OWO i TDN, wyznaczone wartości PI wskazują na średni i silny wpływ składowiska na jakość znajdujących się tam wód, co prowadzi odpowiednio do umiarkowanego i silnego ich zanieczyszczenia. Najmniejszy wpływ składowiska na wody gruntowe odnotowano dla OP, ponieważ fosforany na ogół wiążą się z cząstkami gleby poprzez adsorpcję i ługują się do warstwy wodonośnej tylko wtedy, gdy przekroczona zostaje pojemność sorpcyjna gleby [227]. W przypadku pozostałych parametrów fizykochemicznych, wpływ składowisk na obecne środowisko wodne był bardzo mały bądź nie występował. Analizując wskaźnik Nemerowa dla poszczególnych piezometrów, zaobserwowano, iż największe zanieczyszczenie wód gruntowych odnotowano w punkcie kontrolnym P1 i P4 w Hryniewiczach oraz P3 w Uhowie. Silny wpływ składowiska w Hryniewiczach na jakość wód znajdujących się w P1 oraz silny wpływ składowiska w Uhowie na wody gruntowe zlokalizowane w P3 może wynikać z lokalizacji tych piezometrów, które usytuowane są w sąsiedztwie magazynowanych odcieków składowiskowych. Ponadto studnia P1 w Hryniewiczach kontroluje jakość wód

przepływających pod zamkniętym polem składowiskowym, na którym zastosowano naturalną warstwę izolacyjną.

10.3. Wskaźnik zanieczyszczenia wód gruntowych przez składowisko (LWPI)

W celu wyznaczenia wpływu składowiska na wody gruntowe, na podstawie wyznaczonych parametrów zanieczyszczeń, zastosowano zmodyfikowany wskaźnik jakości wody (WQI), jakim jest wskaźnik zanieczyszczenia wód gruntowych przez składowisko (LWPI) [228]. Wskaźnik LWPI obliczono zgodnie z równaniem (23):

$$LWPI = \sum_{i=1}^n W_i \times S_i \quad (23)$$

gdzie: $LWPI$ – wskaźnik zanieczyszczenia wód gruntowych przez składowisko,

W_i – jest względną wagą i -tego parametru zanieczyszczenia,

S_i – jest wielkością wyrażoną jako stosunek zawartości (wartości) i -tego parametru w wodzie wypływającej z terenu składowiska (zanieczyszczenie, C_p) do zawartości (wartości) i -tego parametru w wodzie wpływającej na teren składowiska (tło, C_b) i obliczony zgodnie z równaniem (24).

$$S_i = \frac{C_p}{C_b} \quad (24)$$

W przypadku pH, wielkość S_i obliczono w zależności od jego wartości, zgodnie z poniższymi warunkami:

$$\begin{array}{ll} \text{jeśli} & C_p < C_b, \quad \text{wtedy } C_p/C_b, \\ \text{jeśli} & C_b < C_p, \quad \text{wtedy } C_b/C_p. \end{array}$$

W celu obliczenia wartości LWPI każdy z badanych wskaźników zanieczyszczenia powinien mieć określoną wagę bezwzględną (w_i) w zależności od jego znaczenia w ogólnej jakości wody podziemnej. Wartości w_i poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia ustalono w oparciu o przegląd literatury [229–236]. Wartości wagi ustalano w zakresie od 1 do 5. Parametrom takim jak OWO, RWO, TN i TDN przyporządkowano odpowiednio wagi 5 i 4 z powodu dużego znaczenia dla ogólnej jakości wody podziemnej [75]. Wartości wagi względnej (W_i) obliczono zgodnie z równaniem (25). Wartości w_i i W_i przedstawiono w tabeli 32.

$$W_i = \frac{w_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (25)$$

Ze względu na wartość indeksu LWPI przyjmuje się następującą interpretację otrzymanych wyników:

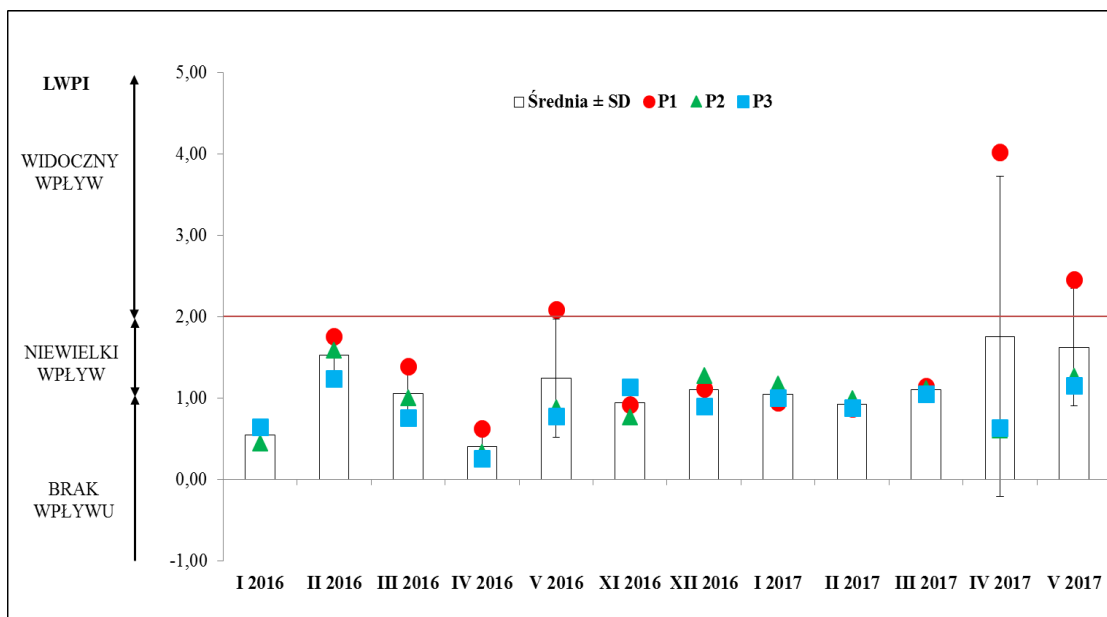
- $LWPI \leq 1$ – brak wpływu składowiska na jakość wód gruntowych,
- $1 < LWPI \leq 2$ – niewielki wpływ składowiska powodujący umiarkowane zanieczyszczenie wód gruntowych,
- $2 < LWPI \leq 5$ – widoczny wpływ składowiska powodujący zanieczyszczenie wód gruntowych,
- $LWPI > 5$ – silny wpływ składowiska powodujący silne zanieczyszczenie wód gruntowych [171].

Tabela 32. Ustalone wartości wag bezwzględnej (w_i) i względnej (W_i) służące do obliczenia wskaźnika LWPI

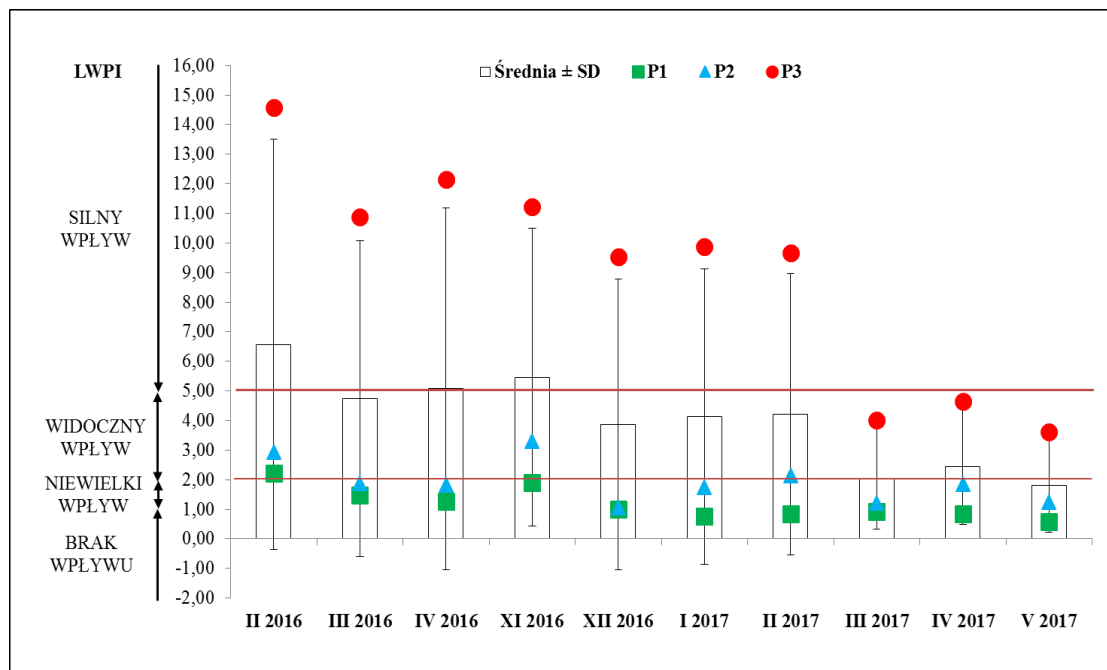
Parametr	Waga bezwzględna (w_i)	Waga względna (W_i)
pH	2,5	0,0781
PEW	1,0	0,0313
ZO	1,0	0,0313
ChZT	4,0	0,1250
BZT₅	3,5	0,1094
OWO	4,0	0,1250
RWO	4,0	0,1250
TN	5,0	0,1563
TDN	5,0	0,1563
TP	1,0	0,0313
OP	1,0	0,0313
	$\Sigma 32$	$\Sigma 1$

Na podstawie wybranych wskaźników zanieczyszczenia próbek wód gruntowych obliczono wartości wskaźnika LWPI dla ZUOK w Hryniewiczach (rys. 41) i ZUOK w Uhowie (rys. 42). Wyznaczone wartości wskaźnika LWPI dla wód gruntowych pobranych z ZUOK w Hryniewiczach wskazują, że składowisko to wpływa niewiele bądź wcale na jakość znajdujących się tam wód. Jedynie w maju 2016 roku oraz w kwietniu i maju 2017 roku odnotowano widoczny wpływ składowiska na badane wody gruntowe. Ponadto zaobserwowano, iż w zdecydowanej większości najwyższe wartości LWPI odnotowano dla wód znajdujących się w piezometrze 1. Świadczyć to może o zanieczyszczaniu tych wód przez składowisko na skutek lokalizacji tego punktu kontrolnego (w sąsiedztwie magazynowanych odcieków składowiskowych) oraz pełnionej funkcji (kontrola jakości wód

przeływających pod zamkniętym polem składowiskowym, na którym zastosowano naturalną warstwę izolacyjną).



Rys. 41. Wpływ składowiska na jakość wód gruntowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach



Rys. 42. Wpływ składowiska na jakość wód gruntowych pobranych z terenu SOK w Uhowie

W oparciu o otrzymane wyniki wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych przez SOK w Uhowie w każdym przypadku i dla każdego piezometru zaobserwowano wpływ składowiska na jakość znajdujących się tam wód. Dla próbek pochodzących z P3 w zdecydowanej większości wpływ składowiska był silny. Może to świadczyć o podciekaniu odcieków zmagazynowanych w studni odciekowej umiejscowionej w bliskim sąsiedztwie badanego piezometru. Jedynie w trzech przypadkach dla wód pobranych z P3 i dwóch przypadkach dla próbek pozyskanych z P2 wpływ ten można określić jako niewielki.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej pracy podjęto próbę określenia wpływu odcieków składowiskowych i składowisk odpadów komunalnych na jakość wód gruntowych przepływających przez teren składowanych odpadów. Przedmiotem prowadzonych badań były składowiska odpadów komunalnych, różniące się charakterystyką i zlokalizowane na terenie województwa podlaskiego: Zakład Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych w Hryniewiczach, Składowisko Odpadów Komunalnych w Uhowie oraz Zakład Przetwarzania i Unieszkodliwiania Odpadów w Czerwonym Borze. Przedmiot badań stanowiły odcieki składowiskowe i wody gruntowe.

Podsumowując, w niniejszej pracy zrealizowano następujące zadania badawcze:

Opracowano nową procedurę analityczną (USAEME/GC-MS) do wydzielania i oznaczania związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń w próbkach odcieków składowiskowych i wód gruntowych. Proces optymalizacji obejmował parametry derywatywacji (ilość soli buforującej i objętość odczynnika derywatyzującego) oraz ekstrakcji (rodzaj i objętość odczynnika ekstrakcyjnego, a także czas ekstrakcji). Najwyższą wydajność ekstrakcji analitów z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo-czynnych, farmaceutyków i hormonów oraz bisfenolu A wydzielanych techniką USAEME uzyskano przy użyciu chloroformu jako odczynnika ekstrakcyjnego o objętości 70 μL . Polarny charakter niektórych związków wpływał na prowadzenie procesu ekstrakcji analitów wraz z procesem derywatywacji w matrycy przy użyciu bezwodnika octowego jako odczynnika derywatyzującego o objętości 150 μL . Dodatek do układu ekstrakcyjnego 1,5 g Na_2HPO_4 powodował utrzymanie zasadowego środowiska, niezbędnego do uzyskania wysokiej wydajności reakcji acetylowania. Maksymalną wydajność ekstrakcji uzyskano w czasie 5 minut.

Przeprowadzenie ilościowych oznaczeń osiemnastu związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń (różniących się właściwościami) w matrycach środowiskowych wymagało **zwalidowania** dwóch procedur analitycznych: nowo opracowanej metody **USAEME/GC-MS** oraz istniejącej procedury **SPME/GC-MS**. Walidacja obejmowała wykreślenie krzywych wzorcowych, na podstawie których wyznaczono liniowość, równania regresji oraz współczynniki determinacji. Wyznaczono także granice wykrywalności i oznaczalności metod, dokładność wyrażoną przez odzysk i precyzję jako

względne odchylenie standardowe. Granice oznaczalności metody USAEME/GC-MS mieszczą się w przedziale 0,007–0,500 µg/L i 0,0002–0,0075 µg/L, zaś wartości LOQ procedury SPME/GC-MS osiągnęły wartości 0,02–0,27 µg/L i 0,009–0,028 µg/L, odpowiednio, przy zastosowaniu odcieków syntetycznych i wód gruntowych jako matrycy próbek.

Przeprowadzono szereg oznaczeń związków z grupy środków higieny osobistej (MP, EP, PP, BP, BPh, BPh2, BPh3, 4MBC, DEET, TCS), **związków powierzchniowo czynnych** (4tOP, 4NP), **farmaceutyków i hormonów** (DCF, CTZ, E1, E2 i DSB) **oraz plastyfikatorów** (BPA, DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP) **w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych** pochodzących ze składowisk odpadów komunalnych różniących się m.in. wielkością i rodzajem zastosowanej izolacji. Materiał badawczy pobierano od kwietnia 2012 roku do kwietnia 2016 roku. W okresie tym łącznie przebadano 43 próbki odcieków składowiskowych i 64 próbki wód gruntowych. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono zakresy stężeń badanych związków wraz z odchyleniami standardowymi oraz ich średnie i mediany. Związki z grupy ECs występowały w szerokim zakresie stężeń od poniżej granicy wykrywalności do kilkuset µg/L w odciekach składowiskowych. Najwyższe stężenia odnotowano dla DEET (261,5 µg/L), DEHP (248,9 µg/L) i BPA (115,8 µg/L). Obecność 16 z 24 wybranych do badań związków odnotowano w ponad połowie próbek odcieków. We wszystkich analizowanych próbkach wykryto jedynie BPA i DMP. Najmniejszą częstotliwość wykrywania (poniżej 10%) odnotowano dla CTZ i BPh3. W wodach gruntowych badane związki występowały w przedziale od poniżej granicy wykrywalności do kilkunastu mikrogramów w litrze. Najwyższe stężenia odnotowano dla DEET (16,9 µg/L), DBP (12,7 µg/L) i DMP (11,9 µg/L). W ponad połowie badanych próbek stwierdzono obecność 10 z 24 analitów. Największą częstotliwość wykrywania (powyżej 95%) odnotowano dla dwóch ftalanów (DMP i DEP). DPP i DIBP występowały w mniej niż 5% próbek.

Wykonano szereg oznaczeń wybranych wskaźników charakteryzujących zanieczyszczenie wód (tj. odczyn, przewodność elektrolityczna właściwa, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, 5-dobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, zawiesina ogólna, ogólny węgiel organiczny, ogólny węgiel w formie rozpuszczonej, azot ogólny i azot ogólny w formie rozpuszczonej, fosfor ogólny i ortofosforany) **w badanych próbkach środowiskowych**. W okresie od października 2015 roku do maja 2017 roku przebadano łącznie 31 próbek odcieków składowiskowych oraz 84 próbki wód gruntowych. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie (wykonano wstępną analizę danych, czyli obliczono

medianę oraz rozstęp międzykwartyłowy). Wyznaczono także zakresy, średnie i odchylenia standardowe otrzymanych wyników. Przewodnictwo elektrolityczne właściwe badanych odcieków zmieniało się w szerokim zakresie od 1725 do 15270 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Wartości ChZT nie przekroczyły 3000 mg O_2/L , a BZT₅ wyniosło mniej niż 440 mg O_2/L . Zawartości ogólnego węgla organicznego i azotu oscylowały na podobnym poziomie stężeń, poniżej 1670 mg/L w przypadku OWO i mniej niż 1530 mg/L dla TN. Najniższymi zawartościami charakteryzował się fosfor ogólny, którego wartości nie przekroczyły 28 mg/L. Średnie procentowe zawartości form rozpuszczonych badanych pierwiastków w stosunku do ich form ogólnych wynosiły: powyżej 88% dla węgla, więcej niż 84% dla azotu i ponad 29% dla fosforu. Wody gruntowe charakteryzują się dużą zmiennością badanych wskaźników zanieczyszczeń. Przewodnictwo elektrolityczne właściwe mieściło się w przedziale 385–4720 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Chemiczne zapotrzebowanie na tlen w badanych próbkach wód zmieniało się od 10 do 335 mg/L, zaś biochemiczne zapotrzebowanie na tlen wynosiło poniżej 100 mg/L. Ogólny węgiel organiczny i azot ogólny występowały na poziomie od kilku do kilkuset mg/L (2,4–105 mg/L dla OWO oraz 1,4–758 mg/L dla TN). Stężenie fosforu ogólnego zawierało się w zakresie od 0,08 do 2,4 mg/L. Średnie zawartości form rozpuszczonych badanych pierwiastków do ich form ogólnych w badanych wodach gruntowych wyglądały następująco: powyżej 91% dla węgla, więcej niż 74% dla azotu i ponad 33% dla fosforu.

Zastosowano współczynnik RQ do określenia potencjalnego **ryzyka ekologicznego** badanych związków obecnych w wodach gruntowych dla trzech reprezentatywnych poziomów troficznych ekosystemu wodnego (np. ryby, bezkręgowce, algi i sinice). Wartości RQ dla poszczególnych poziomów troficznych wyznaczono dla analitów wykrytych w wodach gruntowych wypływających z terenu badanego składowiska.

Wskaźnik zanieczyszczenia wód gruntowych przez składowisko (LWPI) oraz kompleksowy wskaźnik Nemerowa (PI) posłużyły do **określenia wpływu badanych składowisk na jakość przepływających wód gruntowych**. Na podstawie wartości indeksu LWPI, odnotowano, że składowisko w Hryniewiczach wykazuje niesystematyczny (kilka przypadków) widoczny wpływ na jakość wód znajdujących się w piezometrze 1. Ta studnia monitoringowa zlokalizowana jest w sąsiedztwie basenu magazynującego odcieki składowiskowe, a także pełni funkcję kontrolującą jakość wody przepływającej pod zamkniętym polem składowiskowym, na którym zastosowano jedynie naturalną warstwę izolacyjną. W przypadku składowiska w Uhowie odnotowano ciągły silny wpływ tego

objektu na jakość wód usytuowanych w pobliżu studni magazynującej odcieki (P3). Nie zaobserwowano negatywnego wpływu badanych składowisk na jakość wód gruntowych w pozostałych punktach kontrolnych. Ponadto, ogólny kompleksowy wskaźnik zanieczyszczenia Nemerowa wskazuje na średnie i silne zanieczyszczenie wód gruntowych przez składowisko pod kątem zawartości ChZT, OWO i TDN. W przypadku pozostałych wskaźników zanieczyszczeń, wpływ składowisk na obecne środowisko wodne był bardzo mały, bądź nie występował. Analizując wskaźnik Nemerowa dla poszczególnych piezometrów, zaobserwowano, iż największe zanieczyszczenie wód gruntowych odnotowano w P1 i P4 na składowisku w Hryniewiczach oraz P3 w Uhowie.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformuowano następujące wnioski:

1. Zwalidowane metody analityczne USAEME/GC-MS i SPME/GC-MS charakteryzują się bardzo wysoką czułością oznaczeń badanych związków.
2. Stopień skomplikowania matrycy wpływa na charakterystykę analityczną metod (lepszą w przypadku wód gruntowych niż odcieków składowiskowych).
3. Metody analityczne USAEME/GC-MS i SPME/GC-MS mogą być z powodzeniem stosowane do izolacji i oznaczania związków z grupy środków higieny osobistej (MP, EP, PP, BP, BPh, BPh₂, BPh₃, 4MBC, DEET, TCS), związków powierzchniowo czynnych (4tOP, 4NP), farmaceutyków i hormonów (DCF, CTZ, E1, E2 i DSB) oraz plastyfikatorów (BPA, DMP, DEP, DPP, DIBP, DBP i DEHP) w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych.
4. Odcieki składowiskowe i wody gruntowe pobrane z województwa podlaskiego są zanieczyszczone związkami z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń. Badane związki z grupy ECs w odciekach składowiskowych występowały poniżej 262 µg/L, zaś w wodach gruntowych nie przekroczyły wartości 17 µg/L.
5. Spośród badanych związków, najwyższe stężenie zarówno w odciekach składowiskowych, jak i wodach gruntowych odnotowano dla DEET.
6. Dla większości próbek wód gruntowych wpływających ze składowiska odnotowano wyższe zawartości badanych związków z grupy ECs niż w wodach wpływających na składowisko.

7. Wraz z wiekiem składowanych odpadów znacznie maleją wartości badanych wskaźników fizykochemicznych powstających wód odciekowych.
8. Wraz ze stabilizowaniem się zachodzących procesów fizyczno-chemicznych w masie składowanych odpadów maleje stosunek BZT₅ i ChZT (0,21-0,1).
9. W większości analizowanych próbek środowiskowych zawartość azotu (TN i TDN) jest wyższa niż węgla (OWO i RWO).
10. Nie zaobserwowano zależności pomiędzy wartościami poszczególnych wskaźników zanieczyszczenia badanych odcieków a porą roku.
11. TRC, DIC i BPh3 wykazują wysokie ryzyko środowiskowe dla wszystkich rozważanych poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice).
12. Algi i sinice są najbardziej wrażliwe na toksyczne działanie badanych związków ECs.
13. Badane składowiska odpadów komunalnych wykazują silny, bądź widoczny wpływ na środowisko wodne. Oddziaływanie to jest szczególnie zauważalne na tych polach składowiskowych, gdzie istnieje jedynie naturalna warstwa izolacyjna, tam gdzie wykonano w sposób niewłaściwy rekultywację kwatery oraz na tych składowiskach gdzie punkty kontrolujące jakość wody umiejscowione są w pobliżu miejsca magazynowania odcieków składowiskowych.

Zgodnie z najlepszą wiedzą, po raz pierwszy przeprowadzono ilościowe oznaczenia wybranych związków w próbkach odcieków składowiskowych i wód gruntowych pochodzących z obszaru składowisk komunalnych w Polsce. Wyjątek stanowią bisfenol A i ftalany, których obecność badano w odciekach składowiskowych pobranych na Pomorzu. Dodatkowo, z przeglądu literatury wynika, iż dotychczas na świecie spośród analitów ujętych w niniejszej pracy, w odciekach składowiskowych nie badano obecności BPh2, 4MBC i DSB, zaś w wodach gruntowych BPh2, BPh3, 4MBC, DPP i hormonów (E1, E2, DSB). Przeprowadzone badania dostarczyły nowych metod analitycznych oraz przyczyniły się do pogłębienia wiedzy odnośnie występowania związków z grupy ECs w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych pod składowiskami.

Oczekuje się, iż przeprowadzone badania zwrócą większą uwagę na problem oddziaływania składowisk odpadów na środowisko wodne. To z kolei może stanowić impuls do ewentualnych zmian w systemie gospodarowania odpadami komunalnymi oraz zwrócić

większą uwagę na właściwe (wystarczające) izolowanie magazynowanych odpadów od środowiska wodno-glebowego. Wykazanie istnienia substancji aktywnych biologicznie w odciekach składowiskowych powinno wpłynąć na zmianę w regulacjach prawnych dotyczących technologii stosowanych w komunalnych oczyszczalniach ścieków. Zrealizowane badania mają także szansę zwiększyć świadomość społeczeństwa odnośnie tego, jak ważne dla całego środowiska naturalnego jest ograniczanie powstawania odpadów i ich właściwe zagospodarowanie.

STRESZCZENIE

W niniejszej pracy podjęto próbę oceny oddziaływania składowisk odpadów komunalnych na jakość znajdujących się na ich terenie wód gruntowych. Rozprawa doktorska składa się z części literaturowej i eksperymentalnej.

W części literaturowej przedstawiono informacje dotyczące funkcjonowania składowisk odpadów komunalnych, ze szczególnym uwzględnieniem przemian zachodzących na składowisku, ilości powstających odcieków oraz ich składu, migracji zanieczyszczeń ze składowiska, a także regulacji prawnych jakim podlegają tego typu obiekty budowlane. W rozdziale drugim scharakteryzowano wybrane związki z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń (ECs). Szczególną uwagę skupiono na źródłach, drogach i receptorach ECs w środowisku oraz ich wpływie na organizmy żywe. Dokonano także przeglądu literatury pod kątem występowania tych analitów w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych oraz przybliżono problemy wynikające z oznaczania ECs w próbkach środowiskowych.

Część eksperymentalna składa się z ośmiu rozdziałów. Na wstępie dokonano opisu trzech składowisk odpadów komunalnych (ZUOK w Hryniewiczach, SOK w Uhowie i ZPiUO w Czerwonym Borze), z których pobierano materiał badawczy (odcieki składowiskowe i wody gruntowe). Wszystkie te obiekty należą do składowisk odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne oraz zlokalizowane są na terenie województwa podlaskiego, ale różnią się charakterystyką (m.in. rodzajem zastosowanej izolacji i wiekiem).

W kolejnych rozdziałach dokonano opisu oraz przedstawiono charakterystykę analityczną zastosowanych procedur. Przybliżono technikę mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME) oraz technikę mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej (SPME), obie w połączeniu z chromatografią gazową ze spektrometrią mas (GC-MS), zastosowane do wydzielenia i oznaczania badanych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych. Przedstawiono także procedury służące do oznaczania wybranych wskaźników zanieczyszczenia analizowanych próbek środowiskowych. Kolejnym etapem pracy było przeprowadzenie szeregu oznaczeń związków z grupy środków higieny osobistej (metyloparabenu, etyloparabenu, propyloparabenu, butyloparabenu, benzofenonu-2, benzofenonu-3, kamfory 4-metylobenzylidenowej, N,N-dietylo-*m*-toluamidu, triklosanu), związków powierzchniowo czynnych (4-*t*-oktylofenolu, 4-*n*-nonylofenolu), farmaceutyków

i hormonów (diklofenaku, klotrimazolu, estronu, β -estradiolu i dietylostilbestrolu) oraz plastyfikatorów (bisfenolu A, ftalanu dimetylu, ftalanu dietylu, ftalanu dipropylu, ftalanu diizobutyli, ftalanu di-*n*-butylu i ftalanu bis-2-etyloheksylu) w odciekach składowiskowych i wodach gruntowych. Wykonano także szereg oznaczeń wybranych wskaźników zanieczyszczenia, takich jak odczyn, przewodność elektrolityczna właściwa, chemiczne zapotrzebowanie na tlen, 5-dobowe biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, zawiesina ogólna, ogólny węgiel organiczny, rozpuszczony węgiel organiczny, azot ogólny i azot ogólny w formie rozpuszczonej, fosfor ogólny i ortofosforany w badanych próbkach środowiskowych.

W oparciu o uzyskane wartości stężeń nowopojawiających się zanieczyszczeń w wodach gruntowych możliwe było wyznaczenie ryzyka środowiskowego związanego z występowaniem tych związków w badanych matrycach dla trzech poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice).

Ostatnim etapem badań była ocena oddziaływania analizowanych składowisk odpadów komunalnych na jakość wód gruntowych. Wpływ ten określono w oparciu o stężenia badanych związków z grupy ECs w wodach wpływających na składowisko i wypływających z jego obszaru oraz na podstawie wybranych parametrów zanieczyszczeń używając dwóch wskaźników jakości wody: wskaźnika zanieczyszczenia wód gruntowych przez składowisko (LWPI) oraz kompleksowego wskaźnika Nemerowa (PI).

SUMMARY

This paper attempts to assess the influence of municipal landfill sites on the quality of groundwaters located on their premises. The doctoral dissertation consists of literature and experimental study.

The literature study presents information on functioning of the municipal landfill sites, with a particular focus on the changes that take place in the landfill, the amount and composition of leachate, migration of waste from the landfill, as well as legal regulations concerning such construction facilities. The second chapter characterises selected compounds from the emerging contaminants (ECs) group. Particular attention was put on ECs sources, pathways and ECs receptors in the environment and their impact on living organisms. Literature was also reviewed for occurrence of these analytes in landfill leachate and groundwaters, as well as for issues resulting from ECs determination in environmental samples.

The experimental part consists of eight chapters. In the beginning three Municipal Solid Waste landfill sites were described (ZUOK in Hryniewicze, SOK in Uhowo and ZPiUO in Czerwony Bór), where research material was collected (landfill leachates and groundwaters). All of these facilities store waste other than hazardous or neutral and are located in Podlaskie voivodship, however, they differ in characteristics (i.a. type of insulation method used, age).

The following chapters describe used procedures as well as their analytical characteristics. Ultrasound-assisted emulsification microextraction (USAEME) and solid phase microextraction (SPME) techniques were brought closer, both combined with gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS) were used to extract and determine analysed compounds of emerging contaminants group in landfill leachates and groundwaters. Also, procedures used to measure physicochemical parameters in analysed environmental samples were introduced. The next step of this thesis was to conduct a series of determinations of compounds from personal care products (methylparaben, ethylparaben, propylparaben, buthylparaben, benzophenone-2, benzophenone-3, 4-methylbenzylidene camphor, N,N-diethyl-*m*-toluamide, triclosan), surfactants (4-*t*-octylphenol, 4-*n*-nonylphenol), pharmaceuticals and hormones (diclofenac, clotrimazole, estrone, β -estradiol and diethylstilbestrol) and plasticizers (bisphenol A, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dipropyl phthalate, diisobutyl phthalate, di-*n*-butyl phthalate and bis-2-ethylhexyl

phthalate) in landfill leachates and groundwaters. A series of determinations of basic physicochemical parameters was carried out (such as pH, electrolytic conductivity, chemical oxygen demand, 5-day biochemical oxygen demand, total suspended solids, total organic carbon, dissolved organic carbon, total nitrogen and total dissolved nitrogen, total phosphorus, orthophosphates) in examined environmental samples.

Based on obtained concentration values of emerging contaminants in groundwaters, it was possible to determine environmental risk connected with presence of these compounds in analysed matrices for three trophic levels (fish, invertebrate, algae and cyanobacteria).

The last step of this research was the evaluation of the impact of analysed municipal landfill sites on the quality of groundwaters. The influence was determined on the basis of both the concentration of ECs group compounds in waters flowing into the landfill and flowing out of its premises, and basic physicochemical parameters using two water quality indicators: landfill water pollution index (LWPI) and Nemerow index (PI).

BIBLIOGRAFIA

1. Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów., 1999.
2. Klimek A, Wysokiński L, Zawadzka-Kos M, Osęka M, Chrząszcz jarosław. Poradnik metodyczny w zakresie PRTR dla składowisk odpadów komunalnych, 2010.
3. Rosik-Dulewska C. Podstawy gospodarki odpadami. Warszawa: PWN, 2012.
4. Główny Urząd Statystyczny. Ochrona środowiska, 2017.
5. Uchwała nr 88 Rady Ministrów z dnia 1 lipca 2016 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2022, 2016.
6. Odpady - Ekon - Eko Kampania Społeczna, <http://kampania-ekon.pl/pl/odpady>.
7. Ociecek L, Mniszek W. Analiza możliwości energetycznego wykorzystania gazu składowiskowego ze składowiska odpadów komunalnych w Dąbrowie Górniczej. Zesz Nauk Wyższej Szk Zarządzania Ochr Pr W Katowicach, 2010; 6(1): 80–99.
8. Kaczorek K, Ledakowicz S. Analiza pracy składowiska odpadów z punktu widzenia inżynierii bioreaktorowej. Biotechnologia, 2005; 69(2): 69–87.
9. Chidthaisong null, Conrad null. Pattern of non-methanogenic and methanogenic degradation of cellulose in anoxic rice field soil. FEMS Microbiol Ecol, 2000; 31(1): 87–94.
10. Reinhart DR, Basel Al-Yousfi A. The Impact of Leachate Recirculation On Municipal Solid Waste Landfill Operating Characteristics. Waste Manag Res, 1996; 14(4): 337–46.
11. Bok FAM de, Plugge CM, Stams AJM. Interspecies electron transfer in methanogenic propionate degrading consortia. Water Res, 2004; 38(6): 1368–75.
12. Hattori S, Luo H, Shoun H, Kamagata Y. Involvement of formate as an interspecies electron carrier in a syntrophic acetate-oxidizing anaerobic microorganism in coculture with methanogens. J Biosci Bioeng, 2001; 91(3): 294–8.
13. Kjøeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. Crit Rev Environ Sci Technol, 2002; 32(4): 297–336.
14. Bozkurt S, Moreno L, Neretnieks I. Long-term processes in waste deposits. Sci Total Environ, 2000; 250(1–3): 101–21.
15. Micales JA, Skog KE. The decomposition of forest products in landfills. Int Biodeterior Biodegrad, 1997; 39(2–3): 145–58.
16. Długosz J. Characteristics of the composition and quantity of leachate from municipal landfills - a review. Arch Waste Manag Environ Prot, 2012; 14(4): 19–30.
17. Koc-Jurczyk J. Przemiany w składowisku odpadów komunalnych a skład odcieków. Zesz Nauk Płd-Wschod Oddziału Pol Tow Inż Ekol Z Siedzibą W Rzesz Pol Tow Glebozn Oddz W Rzesz, 2010(12): 31–4.
18. Machajski J, Olearczyk D. Water balance within a municipal waste disposal site. Infrastruct Ecol Rural Areas, 2008(7): 89–100.

19. McBean EA, Rovers FA, Farquhar GJ. Solid waste landfill engineering and design. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall PTR, 1995.
20. Renou S, Givaudan JG, Poulain S, Dirassouyan F, Moulin P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *J Hazard Mater*, 2008; 150(3): 468–93.
21. Adamek M, Szyszkowski P. Metody badania i rozpoznawania wpływu na środowisko gruntowo-wodne składowisk odpadów stałych: poradnik. Warszawa: Oficyna Wydawnicza „EL-Press”, 2000.
22. Nienhaus U. Sickerwasserqualität von Altdeponien–Behandlung ohne Ende? *Abwassertechnik*, 1997; 2: 5–7.
23. Ramakrishnan A, Blaney L, Kao J, Tyagi RD, Zhang TC, Surampalli RY. Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management. *Environ Earth Sci*, 2015; 73(3): 1357–68.
24. Kotowska U, Kapelewska J, Karpińska J: Analiza LZO emitowanych z odcieków składowiskowych techniką HS-SPME/GC-MS. W: *Mikrobiologia oraz metody analityczne w nauce*. Lublin: Wydawnictwo Naukowe Tygiel sp. z o. o.; 2016, s. 24–37.
25. Kapelewska J, Kotowska U, Karpińska J, Kowalczyk D, Arciszewska A, Świrnydo A. Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters. *Microchem J*, 2018; 137: 292–301.
26. Banel A, Zygmunt B. Volatile fatty acids in a landfill - occurrence and determination. *Ecol Chem Eng S*, 2009; 16(S2): 193–206.
27. Christensen TH, Cossu R, International Symposium on Sanitary Landfilling. Sanitary landfilling: process, technology and environmental impact. London; San Diego: Academic Press, 1989.
28. Kjeldsen P, Barlaz MA, Rooker AP, Baun A, Ledin A, Christensen TH. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Crit Rev Environ Sci Technol*, 2002; 32(4): 297–336.
29. Wu JJ, Wu CC, Ma HW, Chang CC, Masten SJ. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Proceeding 15th IOA World Congr 2001 Lond UK 11–15 Sept, 2001*: 339–49.
30. Baig S, Coulomb I, Courant P, Liechti P. Treatment of Landfill Leachates: Lapeyrouse and Satrod Case Studies. *Ozone Sci Eng*, 1999; 21(1): 1–22.
31. Zouboulis AI, Loukidou MX, Christodoulou K. Enzymatic treatment of sanitary landfill leachate. *Chemosphere*, 2001; 44(5): 1103–8.
32. Morais JL de, Zamora PP. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates. *J Hazard Mater*, 2005; 123(1–3): 181–6.
33. Lo IM-C. Characteristics and treatment of leachates from domestic landfills. *Environ Int*, 1996; 22(4): 433–42.
34. Urase T, Kikuta T. Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water Res*, 2005; 39(7): 1289–300.
35. Poznyak T, Bautista GL, Chaírez I, Córdova RI, Ríos LE. Decomposition of toxic pollutants in landfill leachate by ozone after coagulation treatment. *J Hazard Mater*, 2008; 152(3): 1108–14.

36. Kabdaşlı I, Şafak A, Tünay O. Bench-scale evaluation of treatment schemes incorporating struvite precipitation for young landfill leachate. *Waste Manag*, 2008; 28(11): 2386–92.
37. Francois V, Feuillade G, Skhiri N, Lagier T, Matejka G. Indicating the parameters of the state of degradation of municipal solid waste. *J Hazard Mater*, 2006; 137(2): 1008–15.
38. Öman CB, Junestedt C. Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds. *Waste Manag*, 2008; 28(10): 1876–91.
39. Bis M, Montusiewicz A, Ozonok J, Pasieczna-Patkowska S. Application of hydrodynamic cavitation to improve the biodegradability of mature landfill leachate. *Ultrason Sonochem*, 2015; 26: 378–87.
40. Budi S, Suliasih BA, Othman MS, Heng LY, Surif S. Toxicity identification evaluation of landfill leachate using fish, prawn and seed plant. *Waste Manag*, 2016; 55: 231–7.
41. Civan F, Özaltun DH, Kıpçak E, Akgün M. The treatment of landfill leachate over Ni/Al₂O₃ by supercritical water oxidation. *J Supercrit Fluids*, 2015; 100: 7–14.
42. Moradi M, Ghanbari F. Application of response surface method for coagulation process in leachate treatment as pretreatment for Fenton process: Biodegradability improvement. *J Water Process Eng*, 2014; 4: 67–73.
43. Thabet OBD, Bouallagui H, Cayol J, Ollivier B, Fardeau M-L, Hamdi M. Anaerobic degradation of landfill leachate using an upflow anaerobic fixed-bed reactor with microbial sulfate reduction. *J Hazard Mater*, 2009; 167(1–3): 1133–40.
44. Singh SK, Tang WZ, Tachiev G. Fenton treatment of landfill leachate under different COD loading factors. *Waste Manag*, 2013; 33(10): 2116–22.
45. Singh SK, Townsend TG, Boyer TH. Evaluation of coagulation (FeCl₃) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and high-pressure membrane pretreatment. *Sep Purif Technol*, 2012; 96: 98–106.
46. Ying D, Peng J, Xu X, Li K, Wang Y, Jia J. Treatment of mature landfill leachate by internal micro-electrolysis integrated with coagulation: A comparative study on a novel sequencing batch reactor based on zero valent iron. *J Hazard Mater*, 2012; 229–230: 426–33.
47. Di Iaconi C, Pagano M, Ramadori R, Lopez A. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresour Technol*, 2010; 101(6): 1732–6.
48. Marañón E, Castrillón L, Fernández-Nava Y, Fernández-Méndez A, Fernández-Sánchez A. Coagulation–flocculation as a pretreatment process at a landfill leachate nitrification–denitrification plant. *J Hazard Mater*, 2008; 156(1–3): 538–44.
49. Lema JM, Mendez R, Blazquez R. Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. *Water Air Soil Pollut*, 1988; 40(3): 223–50.
50. Kochany J, Lipczynska-Kochany E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—A comparative study. *J Hazard Mater*, 2009; 166(1): 248–54.
51. Li F, Wichmann K, Heine W. Treatment of the methanogenic landfill leachate with thin open channel reverse osmosis membrane modules. *Waste Manag*, 2009; 29(2): 960–4.
52. Lima YN, Shaabana MG, Yinb CY. Treatment of landfill leachate using palm shell-activated carbon column: Axial dispersion modeling and treatment profile. *Chem Eng J*, 2009(146): 86–9.

53. Azmi NB, Bashir MJK, Sethupathi S, Wei LJ, Aun NC. Stabilized landfill leachate treatment by sugarcane bagasse derived activated carbon for removal of color, COD and NH₃-N – Optimization of preparation conditions by RSM. *J Environ Chem Eng*, 2015; 3(2): 1287–94.
54. Feki F, Aloui F, Feki M, Sayadi S. Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. *Chemosphere*, 2009; 75(2): 256–60.
55. Huang H, Huang L, Zhang Q, Jiang Y, Ding L. Chlorination decomposition of struvite and recycling of its product for the removal of ammonium-nitrogen from landfill leachate. *Chemosphere*, 2015; 136: 289–96.
56. Ziyang L, Youcai Z, Tao Y, Yu S, Huili C, Nanwen Z i wsp. Natural attenuation and characterization of contaminants composition in landfill leachate under different disposing ages. *Sci Total Environ*, 2009; 407(10): 3385–91.
57. Theepharaksapan S, Chiemchaisri C, Chiemchaisri W, Yamamoto K. Removal of pollutants and reduction of bio-toxicity in a full scale chemical coagulation and reverse osmosis leachate treatment system. *Bioresour Technol*, 2011; 102(9): 5381–8.
58. Li X, Song J, Guo J, Wang Z, Feng Q. Landfill leachate treatment using electrocoagulation. *Procedia Environ Sci*, 2011; 10: 1159–64.
59. Mnif S, Zayen A, Karray F, Bru-Adan V, Loukil S, Godon JJ i wsp. Microbial population changes in anaerobic membrane bioreactor treating landfill leachate monitored by single-strand conformation polymorphism analysis of 16S rDNA gene fragments. *Int Biodeterior Biodegrad*, 2012; 73: 50–9.
60. Zhao X, Qu J, Liu H, Wang C, Xiao S, Liu R i wsp. Photoelectrochemical treatment of landfill leachate in a continuous flow reactor. *Bioresour Technol*, 2010; 101(3): 865–9.
61. Fan H, Shu H-Y, Yang H-S, Chen W-C. Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. *Sci Total Environ*, 2006; 361(1–3): 25–37.
62. Klimiuk E, Kulikowska D. Organics removal from landfill leachate and activated sludge production in SBR reactors. *Waste Manag*, 2006; 26(10): 1140–7.
63. Jones DL, Williamson KL, Owen AG. Phytoremediation of landfill leachate. *Waste Manag*, 2006; 26(8): 825–37.
64. Bu L, Wang K, Zhao Q-L, Wei L-L, Zhang J, Yang J-C. Characterization of dissolved organic matter during landfill leachate treatment by sequencing batch reactor, aeration corrosive cell-Fenton, and granular activated carbon in series. *J Hazard Mater*, 2010; 179(1–3): 1096–105.
65. Yahmed AB, Saidi N, Trabelsi I, Murano F, Dhaifallah T, Bousselmi L i wsp. Microbial characterization during aerobic biological treatment of landfill leachate (Tunisia). *Desalination*, 2009; 246(1–3): 378–88.
66. Deng Y, Englehardt JD. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment. *Waste Manag*, 2007; 27(3): 380–8.
67. Cortez S, Teixeira P, Oliveira R, Mota M. Ozonation as polishing treatment of mature landfill leachate. *J Hazard Mater*, 2010; 182(1–3): 730–4.
68. Mariam T, Nghiem LD. Landfill leachate treatment using hybrid coagulation-nanofiltration processes. *Desalination*, 2010; 250(2): 677–81.

69. Hu L, Zeng G, Chen G, Dong H, Liu Y, Wan J i wsp. Treatment of landfill leachate using immobilized *Phanerochaete chrysosporium* loaded with nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles. *J Hazard Mater*, 2016; 301: 106–18.
70. Mojiri A, Ziyang L, Tajuddin RM, Farraji H, Alifar N. Co-treatment of landfill leachate and municipal wastewater using the ZELIAC/zeolite constructed wetland system. *J Environ Manage*, 2016; 166: 124–30.
71. Manning DAC, Bewsher A. Determination of anions in landfill leachates by ion chromatography. *J Chromatogr A*, 1997; 770(1–2): 203–10.
72. Ganigué R, López H, Balaguer MD, Colprim J. Partial ammonium oxidation to nitrite of high ammonium content urban landfill leachates. *Water Res*, 2007; 41(15): 3317–26.
73. Cabeza A, Urtiaga A, Rivero M-J, Ortiz I. Ammonium removal from landfill leachate by anodic oxidation. *J Hazard Mater*, 2007; 144(3): 715–9.
74. Salem Z, Hamouri K, Djemaa R, Allia K. Evaluation of landfill leachate pollution and treatment. *Desalination*, 2008; 220(1–3): 108–14.
75. Pivato A, Raga R. Tests for the evaluation of ammonium attenuation in MSW landfill leachate by adsorption into bentonite in a landfill liner. *Waste Manag*, 2006; 26(2): 123–32.
76. Tatsi AA, Zouboulis AI, Matis KA, Samaras P. Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates. *Chemosphere*, 2003; 53(7): 737–44.
77. Oz NA, Yarimtepe CC. Ultrasound assisted biogas production from landfill leachate. *Waste Manag*, 2014; 34(7): 1165–70.
78. Kargi F, Catalkaya EC. Electrohydrolysis of landfill leachate organics for hydrogen gas production and COD removal. *Int J Hydrog Energy*, 2011; 36(14): 8252–60.
79. Wu L, Peng C, Zhang S, Peng Y. Nitrogen removal via nitrite from municipal landfill leachate. *J Environ Sci*, 2009; 21(11): 1480–5.
80. Isaka K, Yoshie S, Sumino T, Inamori Y, Tsuneda S. Nitrification of landfill leachate using immobilized nitrifying bacteria at low temperatures. *Biochem Eng J*, 2007; 37(1): 49–55.
81. Tsarpali V, Dailianis S. Investigation of landfill leachate toxic potency: An integrated approach with the use of stress indices in tissues of mussels. *Aquat Toxicol*, 2012; 124–125: 58–65.
82. Christensen TH, Kjeldsen P, Bjerg PL, Jensen DL, Christensen JB, Baun A i wsp. Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Appl Geochem*, 2001; 16(7–8): 659–718.
83. Tatsi A., Zouboulis A. A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a Mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). *Adv Environ Res*, 2002; 6(3): 207–19.
84. Chu LM, Cheung KC, Wong MH. Variations in the chemical properties of landfill leachate. *Environ Manage*, 1994; 18(1): 105–17.
85. Suna Erses A, Onay TT. In situ heavy metal attenuation in landfills under methanogenic conditions. *J Hazard Mater*, 2003; 99(2): 159–75.
86. Koda E. Stateczność rekultywowanych składowisk odpadów i migracja zanieczyszczeń przy wykorzystaniu metody obserwacyjnej. Warszawa: Wydawn. SGGW, 2011.
87. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 2 maja 2013 r. w sprawie składowisk odpadów, Dz. U. 2013 poz. 523, 2013.

88. Rozporządzenie Ministra Budownictwa z dnia 14 lipca 2006 r. w sprawie sposobu realizacji obowiązków dostawców ścieków przemysłowych oraz warunków wprowadzania ścieków do urządzeń kanalizacyjnych, Dz.U. 2006 nr 136 poz. 964, 2006.
89. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz. U. 2014, poz. 1800, 2014.
90. Dyrektywa 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu, 2006.
91. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 21 grudnia 2015r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu jednolitych części wód podziemnych, Dz. U. 2016 poz. 85, 2015.
92. Raghav M, Eden S, Mitchell K, Witte B. Contaminants of Emerging Concern in Water, 2013.
93. Pérez-Fernández V, Mainero Rocca L, Tomai P, Fanali S, Gentili A. Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry. *Anal Chim Acta*, 2017; 983: 9–41.
94. Richardson SD, Ternes TA. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal Chem*, 2018; 90(1): 398–428.
95. Kudłak B, Namieśnik J. Związki endokrynne w środowisku–problemy i wyzwania. *Analityka*, 2008(2): 42–6.
96. Sosnowska K, Styszko-Grochowiak K, Gołaś J. Nowe zanieczyszczenia w środowisku wodnym–źródła, zagrożenia, problemy analityczne. *Analityka*, 2009(4): 44–8.
97. Esplugas S, Bila DM, Krause LGT, Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *J Hazard Mater*, 2007; 149(3): 631–42.
98. Barber LB: Emerging Contaminants. W: *Comprehensive Water Quality and Purification*. Elsevier; 2014, s. 245–66.
99. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 358/2014 z dnia 9 kwietnia 2014 r. zmieniające załączniki II i V do rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 dotyczącego produktów kosmetycznych, 2014.
100. Arct J. *Leksykon surowców kosmetycznych*. Warszawa: Wydawnictwa Wyższej Szkoły Zawodowej Kosmetyki i Pielęgnacji Zdrowia, 2014.
101. Soni MG, Carabin IG, Burdock GA. Safety assessment of esters of p-hydroxybenzoic acid (parabens). *Food Chem Toxicol*, 2005; 43(7): 985–1015.
102. Langford KH, Reid MJ, Fjeld E, Øxnevad S, Thomas KV. Environmental occurrence and risk of organic UV filters and stabilizers in multiple matrices in Norway. *Environ Int*, 2015; 80: 1–7.
103. Sobek A, Bejgarn S, Rudén C, Molander L, Breitholtz M. In the shadow of the Cosmetic Directive — Inconsistencies in EU environmental hazard classification requirements for UV-filters. *Sci Total Environ*, 2013; 461–462: 706–11.
104. Katz TM, Miller JH, Hebert AA. Insect repellents: Historical perspectives and new developments. *J Am Acad Dermatol*, 2008; 58(5): 865–71.

105. Dyrektywa Komisji 2010/51/UE z dnia 11 sierpnia 2010 r. zmieniająca dyrektywę 98/8/WE Parlamentu Europejskiego i Rady w celu włączenia N,N-dietylo-meta-toluamidu jako substancji czynnej do załącznika I do tej dyrektywy Tekst mający znaczenie dla EOG, 2010.
106. OSPAR Commission. Hazardous Substances Series Octylphenol, 2003.
107. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, 2008.
108. Richardson SD, Ternes TA. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Anal Chem*, 2011; 83(12): 4614–48.
109. Giudice BD, Young TM. Mobilization of endocrine-disrupting chemicals and estrogenic activity in simulated rainfall runoff from land-applied biosolids. *Environ Toxicol Chem*, 2011; 30(10): 2220–8.
110. ChemIDplus Lite - Chemical information with searchable synonyms, structures, and formulas, <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/chemidlite.jsp>.
111. Fate Pointer | SRC, Inc., <http://esc.srcinc.com/fatepointer/search.asp>.
112. The PubChem Project, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
113. Saechtling H, Machowska Z, Wielgosz ZA, Królikowski B. Tworzywa sztuczne: poradnik. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2007.
114. Dyrektywa Komisji 2011/8/UE z dnia 28 stycznia 2011 r. zmieniająca dyrektywę 2002/72/WE w odniesieniu do ograniczenia stosowania bisfenolu A w butelkach z tworzyw sztucznych do karmienia niemowląt, 2011.
115. Rozporządzenie Komisji (WE) NR 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, 2011/10/WE, 2011.
116. Bisphenol A, <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/bisphenol>.
117. European Food Safety Authority (EFSA), Gundert-Remy U, Bodin J, Bosetti C, FitzGerald R, Hanberg A i wsp. Bisphenol A (BPA) hazard assessment protocol. *EFSA Support Publ*, 2017; 14(12).
118. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 30 stycznia 2015 r. zmieniająca rozporządzenie w sprawie zasadniczych wymagań dla zabawek, Dz. U. 2015 poz. 198, 2015.
119. Stuart M, Lapworth D, Crane E, Hart A. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Sci Total Environ*, 2012; 416: 1–21.
120. Brack W, Altenburger R, Schüürmann G, Krauss M, López Herráez D, Gils J van i wsp. The SOLUTIONS project: Challenges and responses for present and future emerging pollutants in land and water resources management. *Sci Total Environ*, 2015; 503–504: 22–31.
121. Naidu R, Arias Espana VA, Liu Y, Jit J. Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management. *Chemosphere*, 2016; 154: 350–7.
122. Díaz-Cruz MS, Barceló D. Trace organic chemicals contamination in ground water recharge. *Chemosphere*, 2008; 72(3): 333–42.

123. Lapworth DJ, Baran N, Stuart ME, Ward RS. Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence. *Environ Pollut*, 2012; 163: 287–303.
124. Kotowska U, Kapelewska J, Sturgulewska J. Determination of phenols and pharmaceuticals in municipal wastewaters from Polish treatment plants by ultrasound-assisted emulsification–microextraction followed by GC–MS. *Environ Sci Pollut Res*, 2014; 21(1): 660–73.
125. Nomngongo PN, Catherine Ngila J, Msagati TAM, Gumbi BP, Iwuoha EI. Determination of selected persistent organic pollutants in wastewater from landfill leachates, using an amperometric biosensor. *Phys Chem Earth Parts ABC*, 2012; 50–52: 252–61.
126. US EPA, <https://www.epa.gov/>.
127. Langauer-Lewowicka H, Pawlas K. Endocrine disrupting chemicals – probability of adverse environmental effect. *Environ Med*, 2015; 18(1): 7–11.
128. Endocrine Disrupting Chemicals and Biomarkers, <https://www.alpco.com/endocrine-disrupting-chemicals>.
129. Esteban S, Gorga M, Petrovic M, González-Alonso S, Barceló D, Valcárcel Y. Analysis and occurrence of endocrine-disrupting compounds and estrogenic activity in the surface waters of Central Spain. *Sci Total Environ*, 2014; 466–467: 939–51.
130. Molins-Delgado D, Díaz-Cruz MS, Barceló D. Ecological risk assessment associated to the removal of endocrine-disrupting parabens and benzophenone-4 in wastewater treatment. *J Hazard Mater*, 2016; 310: 143–51.
131. Braun JM, Hauser R. Bisphenol A and children’s health: *Curr Opin Pediatr*, 2011; 23(2): 233–9.
132. Vandenberg LN, Hunt PA, Myers JP, Vom Saal FS. Human exposures to bisphenol A: mismatches between data and assumptions. *Rev Environ Health*, 2013; 28(1): 37–58.
133. Peng X, Ou W, Wang C, Wang Z, Huang Q, Jin J i wsp. Occurrence and ecological potential of pharmaceuticals and personal care products in groundwater and reservoirs in the vicinity of municipal landfills in China. *Sci Total Environ*, 2014; 490: 889–98.
134. Andrews WJ, Masoner JR, Cozzarelli IM. Emerging Contaminants at a Closed and an Operating Landfill in Oklahoma. *Ground Water Monit Remediat*, 2012; 32(1): 120–30.
135. Lu M-C, Chen YY, Chiou M-R, Chen MY, Fan H-J. Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates. *Waste Manag*, 2016; 55: 257–64.
136. Masoner JR, Kolpin DW, Furlong ET, Cozzarelli IM, Gray JL. Landfill leachate as a mirror of today’s disposable society: Pharmaceuticals and other contaminants of emerging concern in final leachate from landfills in the conterminous United States: CECs in final leachate from landfills in the USA. *Environ Toxicol Chem*, 2016; 35(4): 906–18.
137. Masoner JR, Kolpin DW, Furlong ET, Cozzarelli IM, Gray JL, Schwab EA. Contaminants of emerging concern in fresh leachate from landfills in the conterminous United States. *Env Sci Process Impacts*, 2014; 16(10): 2335–54.
138. Baderna D, Maggioni S, Boriani E, Gemma S, Molteni M, Lombardo A i wsp. A combined approach to investigate the toxicity of an industrial landfill’s leachate: Chemical analyses, risk assessment and in vitro assays. *Environ Res*, 2011; 111(4): 603–13.

139. Boonnorat J, Techkarnjanaruk S, Honda R, Prachanurak P. Effects of hydraulic retention time and carbon to nitrogen ratio on micro-pollutant biodegradation in membrane bioreactor for leachate treatment. *Bioresour Technol*, 2016; 219: 53–63.
140. Clarke BO, Anumol T, Barlaz M, Snyder SA. Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants. *Chemosphere*, 2015; 127: 269–75.
141. Yi X, Tran NH, Yin T, He Y, Gin KY-H. Removal of selected PPCPs, EDCs, and antibiotic resistance genes in landfill leachate by a full-scale constructed wetlands system. *Water Res*, 2017; 121: 46–60.
142. Wang Q, Kelly BC. Occurrence, distribution and bioaccumulation behaviour of hydrophobic organic contaminants in a large-scale constructed wetland in Singapore. *Chemosphere*, 2017; 183: 257–65.
143. Asakura H, Matsuto T, Tanaka N. Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan. *Waste Manag*, 2004; 24(6): 613–22.
144. Gong Y, Tian H, Wang L, Yu S, Ru S. An Integrated Approach Combining Chemical Analysis and an In Vivo Bioassay to Assess the Estrogenic Potency of a Municipal Solid Waste Landfill Leachate in Qingdao. *PLoS ONE*, 2014; 9(4): 1–9.
145. Kalmykova Y, Björklund K, Strömvall A-M, Blom L. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater. *Water Res*, 2013; 47(3): 1317–28.
146. Kawagoshi Y, Fujita Y, Kishi I, Fukunaga I. Estrogenic chemicals and estrogenic activity in leachate from municipal waste landfill determined by yeast two-hybrid assay. *J Environ Monit*, 2003; 5(2): 269–74.
147. Kurata Y, Ono Y, Ono Y. Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2008; 10(2): 144–52.
148. Oturan N, Hullebusch ED van, Zhang H, Mazeas L, Budzinski H, Le Menach K i wsp. Occurrence and Removal of Organic Micropollutants in Landfill Leachates Treated by Electrochemical Advanced Oxidation Processes. *Environ Sci Technol*, 2015; 49(20): 12187–96.
149. Pitarch E, Portolés T, Marín JM, Ibáñez M, Albarrán F, Hernández F. Analytical strategy based on the use of liquid chromatography and gas chromatography with triple-quadrupole and time-of-flight MS analyzers for investigating organic contaminants in wastewater. *Anal Bioanal Chem*, 2010; 397(7): 2763–76.
150. Zhang C, Eganhouse RP, Pontolillo J, Cozzarelli IM, Wang Y. Determination of nonylphenol isomers in landfill leachate and municipal wastewater using steam distillation extraction coupled with comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2012; 1230: 110–6.
151. Behnisch PA, Fujii K, Shiozaki K, Kawakami I, Sakai S. Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere*, 2001; 43(4–7): 977–84.
152. Liu N, Shi Y, Li M, Zhang T, Gao S. Simultaneous determination of four trace estrogens in feces, leachate, tap and groundwater using solid-liquid extraction/auto solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with fluorescence detection: *Liquid Chromatography*. *J Sep Sci*, 2015; 38(20): 3494–501.

153. Boonnorat J, Chiemchaisri C, Chiemchaisri W, Yamamoto K. Removals of phenolic compounds and phthalic acid esters in landfill leachate by microbial sludge of two-stage membrane bioreactor. *J Hazard Mater*, 2014; 277: 93–101.
154. Rodríguez-Navas C, Björklund E, Bak SA, Hansen M, Krogh KA, Maya F i wsp. Pollution Pathways of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment on the Island of Mallorca, Spain. *Arch Environ Contam Toxicol*, 2013; 65(1): 56–66.
155. Sui Q, Zhao W, Cao X, Lu S, Qiu Z, Gu X i wsp. Pharmaceuticals and personal care products in the leachates from a typical landfill reservoir of municipal solid waste in Shanghai, China: Occurrence and removal by a full-scale membrane bioreactor. *J Hazard Mater*, 2017; 323: 99–108.
156. Bahramifar N, Rahnama R, Saberimoghaddam S. Trace determination of bisphenol-A in landfill leachate samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by high performance liquid chromatography. *Bull Chem Soc Ethiop*, 2014; 28(3): 329.
157. Fudala-Ksiazek S, Pierpaoli M, Luczkiewicz A. Fate and significance of phthalates and bisphenol A in liquid by-products generated during municipal solid waste mechanical-biological pre-treatment and disposal. *Waste Manag*, 2017; 64: 28–38.
158. Yamamoto T, Yasuhara A, Shiraishi H, Nakasugi O. Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, 2001; 42(4): 415–8.
159. Sun H, Jiang F, Chen L, Zheng J, Wu Y, Liu M. Determination of Three Phthalate Esters in Environmental Samples by Coal Cinder Extraction and Cyclodextrin Modified Micellar Electrokinetic Chromatography. *J Chromatogr Sci*, 2014; 52(6): 547–52.
160. Wang G, Lu G, Zhao J, Yin P, Zhao L. Evaluation of toxicity and estrogenicity of the landfill-concentrated leachate during advanced oxidation treatment: chemical analyses and bioanalytical tools. *Environ Sci Pollut Res*, 2016; 23(16): 16015–24.
161. Wowkonowicz P, Kijeńska M. Phthalate release in leachate from municipal landfills of central Poland. *PLOS ONE*, 2017; 12(3): e0174986.
162. Zheng Z, Zhang H, He P-J, Shao L-M, Chen Y, Pang L. Co-removal of phthalic acid esters with dissolved organic matter from landfill leachate by coagulation and flocculation process. *Chemosphere*, 2009; 75(2): 180–6.
163. Schrab GE, Brown KW, Donnelly KC. Acute and genetic toxicity of municipal landfill leachate. *Water Air Soil Pollut*, 1993; 69(1–2): 99–112.
164. Santos Freitas L dos, Bertrand Campos de Araújo M, Goreti Rodrigues Vale M, Caramão EB. Application of activated carbon in the characterization of nitrogen compounds and phthalates in a landfill leachate. *Microchem J*, 2004; 78(1): 61–4.
165. Buszka PM, Yeskis DJ, Kolpin DW, Furlong ET, Zaugg SD, Meyer MT. Waste-Indicator and Pharmaceutical Compounds in Landfill-Leachate-Affected Ground Water near Elkhart, Indiana, 2000–2002. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2009; 82(6): 653–9.
166. Barnes KK, Christenson SC, Kolpin DW, Focazio MJ, Furlong ET, Zaugg SD i wsp. Pharmaceuticals and Other Organic Waste Water Contaminants Within a Leachate Plume Downgradient of a Municipal Landfill. *Ground Water Monit Remediat*, 2004; 24(2): 119–26.
167. Liu H, Liang Y, Zhang D, Wang C, Liang H, Cai H. Impact of MSW landfill on the environmental contamination of phthalate esters. *Waste Manag*, 2010; 30(8–9): 1569–76.

168. Konieczka P, Wolska L, Namieśnik J. Quality problems in determination of organic compounds in environmental samples, such as PAHs and PCBs. *TrAC Trends Anal Chem*, 2010; 29(7): 706–17.
169. Kudlak B, Namieśnik J. Environmental Fate of Endocrine Disrupting Compounds—Analytical Problems and Challenges. *Crit Rev Anal Chem*, 2008; 38(4): 242–58.
170. Agüera A, Martínez Bueno MJ, Fernández-Alba AR. New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. *Environ Sci Pollut Res*, 2013; 20(6): 3496–515.
171. Dévier M-H, Mazellier P, Aït-Aïssa S, Budzinski H. New challenges in environmental analytical chemistry: Identification of toxic compounds in complex mixtures. *Comptes Rendus Chim*, 2011; 14(7–8): 766–79.
172. Champagne P, Li C. Use of Sphagnum peat moss and crushed mollusk shells in fixed-bed columns for the treatment of synthetic landfill leachate. *J Mater Cycles Waste Manag*, 2009; 11(4): 339–47.
173. Inspekcja Ochrony Środowiska, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Białymstoku. Raport o stanie środowiska województwa podlaskiego 2015. *Bibl Monit Śr*, 2016.
174. Inspekcja Ochrony Środowiska, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Białymstoku. Raport o stanie środowiska województwa podlaskiego w latach 2009-2010. *Bibl Monit Śr*, 2011.
175. Inspekcja Ochrony Środowiska, Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Białymstoku. Raport o stanie środowiska województwa podlaskiego w latach 2011-2012. *Bibl Monit Śr*, 2013.
176. Chocian G, Gładkowska-Chocian B, Saczuk A, Zaleska A, Kuźmicka M. Załącznik Nr 1 do Sprawozdania z realizacji Planu Gospodarki Odpadami dla Województwa Podlaskiego na lata 2003-2006 Zarząd Województwa Podlaskiego, 2007.
177. Peñalver A, Pocerull E, Borrull F, Marcé RM. Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water. *J Chromatogr A*, 2001; 922(1–2): 377–84.
178. Fontana AR, Wuilloud RG, Martínez LD, Altamirano JC. Simple approach based on ultrasound-assisted emulsification-microextraction for determination of polibrominated flame retardants in water samples by gas chromatography–mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 2009; 1216(1): 147–53.
179. Picó Y. Ultrasound-assisted extraction for food and environmental samples. *TrAC Trends Anal Chem*, 2013; 43: 84–99.
180. Konieczka P, Namieśnik J. Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych. Warszawa: WNT, 2014.
181. Biel-Maeso M, Corada-Fernández C, Lara-Martín PA. Monitoring the occurrence of pharmaceuticals in soils irrigated with reclaimed wastewater. *Environ Pollut*, 2018; 235: 312–21.
182. Han Z, Ma H, Shi G, He L, Wei L, Shi Q. A review of groundwater contamination near municipal solid waste landfill sites in China. *Sci Total Environ*, 2016; 569–570: 1255–64.

183. Sapek B, Burzyńska I. Współzależność między zawartością rozpuszczalnych form węgla i składników mineralnych w glebie użytku zielonego w aspekcie rozproszenia ich w środowisku. *Rocz Glebozn*, 2009; 60(2): 79–88.
184. Naveen BP, Mahapatra DM, Sitharam TG, Sivapullaiah PV, Ramachandra TV. Physico-chemical and biological characterization of urban municipal landfill leachate. *Environ Pollut*, 2017; 220: 1–12.
185. Dillon PJ, Molot LA. Effect of landscape form on export of dissolved organic carbon, iron, and phosphorus from forested stream catchments. *WATER Resour Res*, 1997; 33(11): 2591–600.
186. Guppy CN, Menzies NW, Moody PW, Blamey FPC. Competitive sorption reactions between phosphorus and organic matter in soil: a review. *Aust J Soil Res*, 2005; 43(2): 189.
187. EMEA. Guideline on the environmental risk assessment of medicinal products for human use CPMP/SWP/4447/00 draft, European Medicines Agency; 2005, 2005.
188. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej, 2000.
189. Hernando M, Mezcua M, Fernandezalba A, Barcelo D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 2006; 69(2): 334–42.
190. Kosma CI, Lambropoulou DA, Albanis TA. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Sci Total Environ*, 2014; 466–467: 421–38.
191. Backhaus T, Faust M. Predictive Environmental Risk Assessment of Chemical Mixtures: A Conceptual Framework. *Environ Sci Technol*, 2012; 46(5): 2564–73.
192. Kuzmanović M, Ginebreda A, Petrović M, Barceló D. Risk assessment based prioritization of 200 organic micropollutants in 4 Iberian rivers. *Sci Total Environ*, 2015; 503–504: 289–99.
193. Terasaki M, Abe R, Makino M, Tatarazako N. Chronic toxicity of parabens and their chlorinated by-products in *Ceriodaphnia dubia*: Chronic Toxicity Of Parabens And Their Chlorinated By-Products. *Environ Toxicol*, 2015; 30(6): 664–73.
194. Adame A, Rocha FRP. A multi-pumping flow system for acute toxicity bioassay using the *Vibrio fischeri* bacteria. *Anal Methods*, 2014; 6(18): 7367–73.
195. Molins-Delgado D, Díaz-Cruz MS, Barceló D. Ecological risk assessment associated to the removal of endocrine-disrupting parabens and benzophenone-4 in wastewater treatment. *J Hazard Mater*, 2016; 310: 143–51.
196. Terasaki M, Makino M, Tatarazako N. Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays. *J Appl Toxicol*, 2009; 29(3): 242–7.
197. Sun H-Q, Du Y, Zhang Z-Y, Jiang W-J, Guo Y-M, Lu X-W i wsp. Acute Toxicity and Ecological Risk Assessment of Benzophenone and N,N-Diethyl-3 Methylbenzamide in Personal Care Products. *Int J Environ Res Public Health*, 2016; 13(9): 925.
198. Aruoja V, Moosus M, Kahru A, Sihtmäe M, Maran U. Measurement of baseline toxicity and QSAR analysis of 50 non-polar and 58 polar narcotic chemicals for the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere*, 2014; 96: 23–32.

199. Liu H, Sun P, Liu H, Yang S, Wang L, Wang Z. Acute toxicity of benzophenone-type UV filters for *Photobacterium phosphoreum* and *Daphnia magna*: QSAR analysis, interspecies relationship and integrated assessment. *Chemosphere*, 2015; 135: 182–8.
200. Fent K, Kunz PY, Zenker A, Rapp M. A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Mar Environ Res*, 2010; 69: S4–6.
201. Paredes E, Perez S, Rodil R, Quintana JB, Beiras R. Ecotoxicological evaluation of four UV filters using marine organisms from different trophic levels *Isochrysis galbana*, *Mytilus galloprovincialis*, *Paracentrotus lividus*, and *Siriella armata*. *Chemosphere*, 2014; 104: 44–50.
202. Martinez E, Vélez SM, Mayo M, Sastre MP. Acute toxicity assessment of N,N-diethyl-m-toluamide (DEET) on the oxygen flux of the dinoflagellate *Gymnodinium instriatum*. *Ecotoxicology*, 2016; 25(1): 248–52.
203. Brooke DN, Burns J. S, Crooke M. J, Great Britain. UV-filters in cosmetics: prioritisation for environmental assessment. Bristol: Environment Agency, 2008.
204. Orvos DR, Versteeg DJ, Inauen J, Capdevielle M, Rothenstein A, Cunningham V. Aquatic toxicity of triclosan. *Environ Toxicol Chem*, 2002; 21(7): 1338–49.
205. Bedoux G, Roig B, Thomas O, Dupont V, Le Bot B. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environ Sci Pollut Res*, 2012; 19(4): 1044–65.
206. Bjerregaard P, Hansen PR, Larsen KJ, Erratico C, Korsgaard B, Holbech H. Vitellogenin as a biomarker for estrogenic effects in brown trout, *salmo trutta*: laboratory and field investigations. *Environ Toxicol Chem*, 2008; 27(11): 2387.
207. Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, Parrella A. Toxicity on crustaceans and endocrine disrupting activity on *Saccharomyces cerevisiae* of eight alkylphenols. *Chemosphere*, 2006; 64(1): 135–43.
208. Baptista MS, Stoichev T, Basto MCP, Vasconcelos VM, Vasconcelos MTSD. Fate and effects of octylphenol in a *Microcystis aeruginosa* culture medium. *Aquat Toxicol*, 2009; 92(2): 59–64.
209. Stasinakis AS, Mermigka S, Samaras VG, Farmaki E, Thomaidis NS. Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ Sci Pollut Res*, 2012; 19(5): 1574–83.
210. Sanderson H, Johnson DJ, Wilson CJ, Brain RA, Solomon KR. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicol Lett*, 2003; 144(3): 383–95.
211. Van den Belt K, Berckmans P, Vangenechten C, Verheyen R, Witters H. Comparative study on the in vitro/in vivo estrogenic potencies of 17 β -estradiol, estrone, 17 α -ethynylestradiol and nonylphenol. *Aquat Toxicol*, 2004; 66(2): 183–95.
212. Roepke TA, Snyder MJ, Cherr GN. Estradiol and endocrine disrupting compounds adversely affect development of sea urchin embryos at environmentally relevant concentrations. *Aquat Toxicol*, 2005; 71(2): 155–73.
213. Brandhof E-J van den, Montforts M. Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2010; 73(8): 1862–6.

214. Du J, Mei C-F, Ying G-G, Xu M-Y. Toxicity Thresholds for Diclofenac, Acetaminophen and Ibuprofen in the Water Flea *Daphnia magna*. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2016; 97(1): 84–90.
215. Wiczerzak M, Kudłak B, Namieśnik J. Study of the effect of residues of pharmaceuticals on the environment on the example of bioassay Microtox®. *Monatshefte Für Chem - Chem Mon*, 2016; 147(8): 1455–60.
216. Chan WK, Chan KM. Disruption of the hypothalamic-pituitary-thyroid axis in zebrafish embryo–larvae following waterborne exposure to BDE-47, TBBPA and BPA. *Aquat Toxicol*, 2012; 108: 106–11.
217. Tišler T, Krel A, Gerželj U, Erjavec B, Dolenc MS, Pintar A. Hazard identification and risk characterization of bisphenols A, F and AF to aquatic organisms. *Environ Pollut*, 2016; 212: 472–9.
218. Adams WJ, Biddinger GR, Robillard KA, Gorsuch JW. A summary of the acute toxicity of 14 phthalate esters to representative aquatic organisms. *Environ Toxicol Chem*, 1995; 14(9): 1569–74.
219. LeBlanc GA. Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). *Bull Environ Contam Toxicol*, 1980; 24(5): 684–91.
220. Rasmussen G, Fremmersvik G, Olsen RA. Treatment of creosote-contaminated groundwater in a peat/sand permeable barrier—a column study. *J Hazard Mater*, 2002; 93(3): 285–306.
221. Mathieu-Denoncourt J, Wallace SJ, Solla SR de, Langlois VS. Influence of Lipophilicity on the Toxicity of Bisphenol A and Phthalates to Aquatic Organisms. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2016; 97(1): 4–10.
222. Staples CA, Adams WJ, Parkerton TF, Gorsuch JW, Biddinger GR, Reinert KH. Aquatic toxicity of eighteen phthalate esters. *Environ Toxicol Chem*, 1997; 16(5): 875–91.
223. Jonsson S, Baun A. Toxicity of mono- and diesters of o-phthalic esters to a crustacean, a green alga and a bacterium. *Environ Toxicol Chem*, 2003; 22(12): 3037.
224. Krčmar D, Tenodi S, Grba N, Kerkez D, Watson M, Rončević S i wsp. Preremedial assessment of the municipal landfill pollution impact on soil and shallow groundwater in Subotica, Serbia. *Sci Total Environ*, 2018; 615: 1341–54.
225. Zhao R, Coles NA, Wu J. Status of heavy metals in soils following long-term river sediment application in plain river network region, southern China. *J Soils Sediments*, 2015; 15(11): 2285–92.
226. European Commission (EC). Report from the Commission in accordance with Article 3.7 of the Groundwater Directive 2006/118/EC on the establishment of groundwater threshold values., 2006.
227. Tirkey P, Bhattacharya T, Chakraborty S, Baraik S. Assessment of groundwater quality and associated health risks: A case study of Ranchi city, Jharkhand, India. *Groundw Sustain Dev*, 2017; 5: 85–100.
228. Tałałaj IA, Biedka P. Use of the landfill water pollution index (LWPI) for groundwater quality assessment near the landfill sites. *Environ Sci Pollut Res*, 2016.
229. Chakraborty S, Kumar RN. Assessment of groundwater quality at a MSW landfill site using standard and AHP based water quality index: a case study from Ranchi, Jharkhand, India. *Environ Monit Assess*, 2016; 188(6).

-
230. Guerrero-Rodríguez D, Sánchez-Yáñez JM, Buenrostro-Delgado O, Márquez-Benavides L. Phytotoxic Effect of Landfill Leachate with Different Pollution Indexes on Common Bean. *Water Air Soil Pollut*, 2014; 225(6).
 231. Kumar D, Alappat BJ. Analysis of leachate pollution index and formulation of sub-leachate pollution indices. *Waste Manag Res*, 2005; 23(3): 230–9.
 232. Sharma A, Meesa S, Pant S, Alappat BJ, Kumar D. Formulation of a landfill pollution potential index to compare pollution potential of uncontrolled landfills. *Waste Manag Res*, 2008; 26(5): 474–83.
 233. Singh S, Raju NJ, Gossel W, Wycisk P. Assessment of pollution potential of leachate from the municipal solid waste disposal site and its impact on groundwater quality, Varanasi environs, India. *Arab J Geosci*, 2016; 9(2).
 234. Sukumaran D, Saha R, Saxena RC. Ground Water Quality Index of Patna, the Capital City of Bihar, India. *Am J Water Resour*, 2015; 3(1): 17–21.
 235. Tałaj IA. Adaptation of water quality index (WQI) for groundwater quality assessment near the landfill site. *J Water Chem Technol*, 2014; 36(3): 144–51.
 236. Vasanthavigar M, Srinivasamoorthy K, Vijayaragavan K, Rajiv Ganthi R, Chidambaram S, Anandhan P i wsp. Application of water quality index for groundwater quality assessment: Thirumanimuttar sub-basin, Tamilnadu, India. *Environ Monit Assess*, 2010; 171(1–4): 595–609.

SPIS TABEL

Tabela 1.	Dane literaturowe dotyczące charakterystyki fizykochemicznej odcieków składowiskowych w zależności od wieku składowiska (odpadów)	29
Tabela 2.	Wybrane elementy podlegające kontroli oraz ich minimalne częstotliwości badań w poszczególnych fazach eksploatacji składowiska odpadów [1,87]	36
Tabela 3.	Wartości graniczne wybranych wskaźników zanieczyszczeń jakimi muszą charakteryzować się odcieki składowiskowe wprowadzone do środowiska po procesie oczyszczania w komunalnej oczyszczalni ścieków [89]	38
Tabela 4.	Wartości graniczne wybranych wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych w poszczególnych klasach czystości [91].....	39
Tabela 5.	Klasyfikacja nowopojawiających się zanieczyszczeń [92,94–98]	41
Tabela 6.	Właściwości fizykochemiczne badanych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń [109–112].....	45
Tabela 7.	Dane literaturowe dotyczące oznaczania związków z grupy ECs (wybranych do badań w niniejszej pracy) w odciekach składowiskowych	55
Tabela 8.	Dane literaturowe dotyczące oznaczania związków z grupy ECs (wybranych do badań w niniejszej pracy) w wodach gruntowych pobieranych z piezometrów kontrolnych zlokalizowanych na terenie składowisk odpadów oraz w wodach gruntowych znajdujących się w odległości do 3 km od terenu składowiska.....	58
Tabela 9.	Skład odcieków syntetycznych [172].....	68
Tabela 10.	Charakterystyka badanych składowisk odpadów komunalnych (opracowanie własne na podstawie [173–176])	70
Tabela 11.	Badane oraz optymalne warunki ekstrakcji USAEME z jednoczesną derywatyzacją w matrycy analitów z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń.....	78
Tabela 12.	Numery CAS, czasy retencji, wartości m/z wybranych jonów i masy molowe (MW) analitów	82
Tabela 13.	Tabela określająca objętość badanej próbki potrzebną do wykonywania oznaczenia BZT ₅	83
Tabela 14.	Objętości poszczególnych roztworów roboczych i stężenia poszczególnych analitów w roztworach wzorcowych.....	84
Tabela 15.	Wartości liczbowe podstawowych parametrów walidacyjnych procedury SPME/GC-MS wykorzystywanej do oznaczania ftalanów w odciekach i wodach gruntowych.....	87
Tabela 16.	Wartości liczbowe podstawowych parametrów walidacyjnych procedury USAEME/GC-MS wykorzystywanej do oznaczania wybranych związków z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń organicznych w odciekach i wodach gruntowych	89
Tabela 17.	Podsumowanie wyników oznaczeń badanych związków z grupy ECs w odciekach składowiskowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach	94

Tabela 18.	Podsumowanie wyników oznaczeń badanych związków z grupy ECs w odciekach składowiskowych pobranych z terenu SOK w Uhowie.....	95
Tabela 19.	Podsumowanie wyników oznaczeń analitów z grupy ECs w odciekach składowiskowych pobranych z terenu ZPiUO w Czerwonym Borze.....	96
Tabela 20.	Podsumowanie wyników oznaczeń związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach.....	102
Tabela 21.	Podsumowanie wyników oznaczeń badanych związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie SOK w Uhowie....	104
Tabela 22.	Podsumowanie wyników oznaczeń badanych związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze.....	105
Tabela 23.	Podsumowanie wyników oznaczeń wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach (n=14).....	109
Tabela 24.	Podsumowanie wyników oznaczeń wybranych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych pobranych z terenu SOK w Uhowie (n=11).....	110
Tabela 25.	Podsumowanie wyników oznaczeń wybranych wskaźników zanieczyszczenia badanych odcieków składowiskowych pobranych z terenu ZPiUO w Czerwonym Borze.....	111
Tabela 26.	Współczynniki korelacji (r_{xy}) rang Spearmana wyznaczone dla odcieków składowiskowych pobranych z ZUOK w Hryniewiczach.....	115
Tabela 27.	Współczynniki korelacji (r_{xy}) rang Spearmana wyznaczone dla odcieków składowiskowych pobranych z SOK w Uhowie.....	116
Tabela 28.	Podsumowanie wyników oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia badanych wód gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie ZUOK w Hryniewiczach.....	117
Tabela 29.	Podsumowanie wyników oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia badanych wód gruntowych pobranych z piezometrów zlokalizowanych na terenie SOK w Uhowie....	119
Tabela 30.	Wybrane wartości EC_{50} lub LD_{50} [mg/L] dla badanych związków, wykorzystane do obliczenia ryzyka środowiskowego dla trzech poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice).....	122
Tabela 31.	Wartości indeksu Nemerowa (PI) wyznaczone dla wód gruntowych pobranych z analizowanych składowisk oraz wartości graniczne wybranych wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych.....	131
Tabela 32.	Ustalone wartości wag bezwzględnej (w_i) i względnej (W_i) służące do obliczenia wskaźnika LWPI.....	133
Tabela A1.	Zestawienie wyników oznaczeń nowopojawiających się zanieczyszczeń w odciekach składowiskowych.....	167
Tabela A2.	Zestawienie wyników oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń w wodach gruntowych.....	178

Tabela A3. Zestawienie wyników oznaczeń podstawowych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych.....	190
Tabela A4. Zestawienie wyników oznaczeń podstawowych wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych.....	192
Tabela A5. Wartości EC ₅₀ lub LD ₅₀ dla badanych związków dla trzech poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice).....	195

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1.	Przykładowy schemat budowy składowiska odpadów komunalnych (opracowanie własne) 17
Rys. 2.	Gospodarowanie odpadami komunalnymi w poszczególnych województwach w Polsce w 2016 roku (GUS 2017) [4] 18
Rys. 3.	Hierarchia postępowania z odpadami [6] 19
Rys. 4.	Formy składowania odpadów: nasypowa (a), podłużna (b), poprzeczna (c), kombinowana (d) i rowowa (e) [3]..... 20
Rys. 5.	Schemat procesów rozkładu substancji zachodzących w składowisku (opracowanie własne na podstawie [2,3,7,8,16,17])..... 24
Rys. 6.	Schemat obiegu wody na składowisku (opracowanie własne na podstawie [16,20]) 26
Rys. 7.	Skład chemiczny odcieków składowiskowych (opracowanie własne na podstawie [3,13,22–25])..... 28
Rys. 8.	Zmienność wybranych wskaźników zanieczyszczeń charakteryzujące odcieki składowiskowe w różnych fazach eksploatacji składowiska (I –faza tlenowa; II – faza kwaśna; III – faza metanowa niestabilna, IV – faza metanowa stabilna, V – faza dojrzwania/tlenowa końcowa): A – wskaźniki materii organicznej i odczyn, B – wskaźniki elementów nieorganicznych, C – wskaźniki zawartości poszczególnych form azotu [27,28] 30
Rys. 9.	Migracja zanieczyszczeń na składowisku [2]..... 32
Rys. 10.	Schemat migracji zanieczyszczeń ze składowiska bez uszczelnienia, ale z naturalną warstwą izolacyjną nad pierwszym poziomem wód gruntowych (a), bez uszczelnienia i naturalnej warstwy izolacyjnej nad pierwszym poziomem wód gruntowych (b) oraz dla skomplikowanych warunków hydrogeologicznych – nieciągła warstwa izolacyjna nad użytkowanym poziomem wodonośnym (c) [86]..... 34
Rys. 11.	Migracja zanieczyszczeń w wodach gruntowych (proces samooczyszczania) [3] 35
Rys. 12.	Źródła i drogi migracji nowopojawiających się zanieczyszczeń w środowisku [119,122,123] 50
Rys. 13.	Model działania hormonów naturalnych (a) i związku endokrynnie czynnego (b, c) na receptory komórkowe [128]..... 53
Rys. 14.	Położenie badanych składowisk odpadów komunalnych (źródło: https://www.google.pl/maps) 69
Rys. 15.	Plan Zakładu Unieszkodliwiania Odpadów Komunalnych (ZUOK) w Hryniewiczach 71
Rys. 16.	Plan Zakładu Przetwarzania i Unieszkodliwiania Odpadów (ZPiUO) w Czerwonym Borze 72
Rys. 17.	Plan Składowiska Odpadów Komunalnych (SOK) w Uhowie (zdjęcie satelitarne)..... 73
Rys. 18.	Schemat izolacji i oznaczania wybranych ftalanów przy użyciu SPME/GC-MS 75
Rys. 19.	Schemat reakcji acetylowania 77
Rys. 20.	Schemat wydzielania i oznaczania wybranych związków przy użyciu USAEME/GC-MS .. 80

-
- Rys. 21. Chromatogram badanych ftalanów wydzielonych techniką SPME zarejestrowany w ustalonych warunkach pracy układu chromatograficznego 81
- Rys. 22. Chromatogram badanych związków wydzielonych techniką USAEME zarejestrowany w ustalonych warunkach pracy układu chromatograficznego 81
- Rys. 23. Przykładowe chromatogramy badanych ftalanów oznaczanych procedurą SPME/GC-MS zarejestrowane dla próbek odcieków składowiskowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach (A), SOK w Uhowie (B) oraz ZPiUO w Czerwonym Borze (C) 92
- Rys. 24. Przykładowe chromatogramy analitów z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i hormonów oraz bisfenolu A oznaczanych procedurą USAEME/GC-MS zarejestrowane dla próbki odcieku składowiskowego pobranego z terenu ZUOK w Hryniewiczach (A), SOK w Uhowie (B) oraz ZPiUO w Czerwonym Borze (C) 93
- Rys. 25. Częstotliwość wykrywania analitów we wszystkich badanych próbkach odcieków składowiskowych 98
- Rys. 26. Porównanie maksymalnych stężeń badanych związków z grupy środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych (A) oraz związków z grupy farmaceutyków i hormonów i plastyfikatorów (B) w odciekach składowiskowych w badaniach własnych i w literaturze (na podstawie tabeli 7) 99
- Rys. 27. Przykładowe chromatogramy badanych ftalanów oznaczanych procedurą SPME/GC-MS zarejestrowane dla próbek wód gruntowych pobranych z P1 zlokalizowanego na terenie ZUOK w Hryniewiczach (A), P2 położonego na obszarze SOK w Uhowie (B) oraz z P1 znajdującego się na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze (C) 100
- Rys. 28. Przykładowe chromatogramy analitów z grupy środków higieny osobistej, związków powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i hormonów oraz bisfenolu A oznaczanych procedurą USAEME/GC-MS zarejestrowane dla próbek wód gruntowych pobranych z P1 zlokalizowanego na terenie ZUOK w Hryniewiczach (A), P3 położonego na obszarze SOK w Uhowie (B) oraz z P1 znajdującego się na terenie ZPiUO w Czerwonym Borze (C) 101
- Rys. 29. Częstotliwość wykrywania analitów we wszystkich badanych próbkach wód gruntowych 106
- Rys. 30. Porównanie maksymalnych stężeń badanych związków z grupy ECs w wodach gruntowych pobieranych z terenu badanych składowisk w badaniach własnych i w literaturze (tabela 8) (MDL – granica wykrywalności metody) 106
- Rys. 31. Porównanie średnich wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia odcieku młodego, mieszane i starego 112
- Rys. 32. Statystyczne porównanie wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach i SOK w Uhowie 113
- Rys. 33. Statystyczne porównanie wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych pochodzących z ZUOK w Hryniewiczach i SOK w Uhowie 120
- Rys. 34. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych w wodach gruntowych dla poziomu troficznego ryb 123
- Rys. 35. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością farmaceutyków i hormonów oraz plastyfikatorów w wodach gruntowych dla poziomu troficznego ryb 123
- Rys. 36. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych w wodach gruntowych dla poziomu troficznego bezkręgowce 124
-

- Rys. 37. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością farmaceutyków i hormonów oraz plastyfikatorów w wodach gruntowych dla poziomu troficznego bezkręgowce 125
- Rys. 38. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych w wodach gruntowych dla poziomu troficznego algi i sinice .. 126
- Rys. 39. Ryzyko środowiskowe związane z obecnością farmaceutyków i hormonów oraz plastyfikatorów w wodach gruntowych dla poziomu troficznego algi i sinice 126
- Rys. 40. Średnie stężenia badanych związków z grupy środków higieny osobistej i związków powierzchniowo czynnych (A) oraz z grupy farmaceutyków i hormonów a także plastyfikatorów (B) w wodach wpływających i wypływających z terenu składowiska w Hryniewiczach (MDL – granica wykrywalności metody)..... 129
- Rys. 41. Wpływ składowiska na jakość wód gruntowych pobranych z terenu ZUOK w Hryniewiczach 134
- Rys. 42. Wpływ składowiska na jakość wód gruntowych pobranych z terenu SOK w Uhowie..... 134

ANEKS

Tabela A1. Zestawienie wyników oznaczeń nowopojawiających się zanieczyszczeń w odciekach składowiskowych

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]	\pm SD [$\mu\text{g/L}$]	
MP	ZUOK Hryniewicze	2012.06.19	2,5195	0,1490	
		2012.12.05	4,0201	0,1430	
		2013.02.18	3,3336	0,3709	
		2013.04.25	0,2428	0,0484	
		2013.05.29	<MQL		
		2013.10.29	<MQL		
		2014.04.09	<MQL		
		2015.05.26	<MDL		
		2016.02.24	<MDL		
		2016.04.06	0,0052	0,0010	
	SOK Uhowo	2012.04.17	1,4906	0,2970	
		2013.04.25	0,2409	0,2648	
		2014.12.19	0,0107	0,0001	
		2016.02.02	<MDL		
		2016.04.26	0,0075	0,0087	
		ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	25,0502	3,9567
	2013.04.10		3,3255	0,6257	
	2013.12.09		2,4250	1,1390	
	2014.04.22		8,3770	0,8070	
	2014.05.19		<MQL		
	2014.12.05		0,0029	0,0016	
	2016.04.13		<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	0,0031	0,0031	
		2014.12.05	0,0091	0,0028	
		2016.04.13	0,0004	0,0001	
	EP	ZUOK Hryniewicze	2012.06.19	8,3772	0,9865
			2012.12.05	8,7619	1,0024
2013.02.18			4,4654	0,1110	
2013.04.25			2,0373	0,2464	
2013.05.29			0,0310	0,0160	
2013.10.29			<MDL		
2014.04.09			0,0700	0,0410	
2015.05.26			<MDL		
2016.02.24			<MDL		
2016.04.06			0,0222	0,0010	
SOK Uhowo		2012.04.17	2,0042	0,7956	
		2013.04.25	1,5037	0,4971	
		2014.12.19	<MDL		
		2016.02.02	<MDL		
		2016.04.26	0,0029	0,0029	
		ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	5,2736	0,7164
2013.04.10			1,0961	0,1142	
2013.12.09			0,2170	0,0370	
2014.04.22			<MDL		
2014.05.19			<MQL		

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]	\pm SD [$\mu\text{g/L}$]	
EP	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2014.12.05	<MDL		
		2016.04.13	<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	0,0049	0,0006	
		2014.12.05	<MDL		
		2016.04.13	<MDL		
PP	ZUOK Hryniewicze	2012.06.19	5,8162	1,1333	
		2012.12.05	6,0085	1,3636	
		2013.02.18	3,3154	0,2521	
		2013.04.25	0,5849	0,0670	
		2013.05.29	<MDL		
		2013.10.29	<MDL		
		2014.04.09	<MQL		
		2015.05.26	<MDL		
		2016.02.24	<MQL		
		2016.04.06	<MQL		
	SOK Uhowo	2012.04.17	2,4182	0,4182	
		2013.04.25	<MDL		
		2014.12.19	0,0191	0,0020	
		2016.02.02	<MDL		
		2016.04.26	<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	1,8734	0,6253	
		2013.04.10	<MDL		
		2013.12.09	<MQL		
		2014.04.22	<MQL		
		2014.05.19	<MQL		
		2014.12.05	<MQL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2016.04.13	0,7985	1,9182	
		2014.05.19	0,0699	0,0224	
		2014.12.05	<MQL		
	BP	ZUOK Hryniewicze	2016.04.13	<MQL	
			2012.06.19	5,6913	0,0958
			2012.12.05	10,3652	0,5710
			2013.02.18	3,0720	0,1978
			2013.04.25	2,7553	0,2631
			2013.05.29	<MQL	
			2013.10.29	<MQL	
			2014.04.09	<MDL	
			2015.05.26	0,0056	0,0010
2016.02.24			<MDL		
2016.04.06		<MQL			
SOK Uhowo		2012.04.17	4,2111	1,5596	
		2013.04.25	<MDL		
		2014.12.19	12,3389	0,6924	
		2016.02.02	<MQL		
		2016.04.26	<MQL		
ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta		2012.04.23	2,7736	1,1046	
		2013.04.10	<MQL		
		2013.12.09	<MDL		
		2014.04.22	<MDL		
	2014.05.19	<MDL			

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [µg/L]	± SD [µg/L]	
BP	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2014.12.05	0,0046	0,0010	
		2016.04.13	3,2320	0,3659	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	0,0097	0,0006	
		2014.12.05	<MQL		
		2016.04.13	<MDL		
BPh	ZUOK Hryniewicze	2012.06.19	3,9534	0,3685	
		2012.12.05	2,9363	0,3088	
		2013.02.18	1,3723	0,1883	
		2013.04.25	0,0234	0,0089	
		2013.05.29	0,0440	0,0070	
		2013.10.29	0,9090	0,1680	
		2014.04.09	0,7790	0,1310	
		2015.05.26	0,0152	0,0004	
		2016.02.24	0,0031	0,0004	
		2016.04.06	0,0095	0,0010	
	SOK Uhowo	2012.04.17	3,5360	0,4936	
		2013.04.25	0,3924	0,2498	
		2014.12.19	0,0328	0,0062	
		2016.02.02	<MDL		
		2016.04.26	<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	3,3190	0,4027	
		2013.04.10	0,2171	0,0457	
		2013.12.09	<MQL		
		2014.04.22	5,9400	1,3570	
		2014.05.19	0,0840	0,0360	
		2014.12.05	1,2328	0,9401	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2016.04.13	2,2343	2,4090	
		2014.05.19	0,6746	0,1733	
		2014.12.05	0,0075	0,0010	
		2016.04.13	<MQL		
	BPh2	ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	<MDL	
			2013.05.29	<MDL	
			2013.10.29	<MDL	
			2014.04.09	<MDL	
			2015.05.26	0,0045	0,0010
			2016.02.24	0,0035	0,0008
			2016.04.06	0,0056	0,0013
		SOK Uhowo	2012.04.17	<MDL	
2013.04.25			<MDL		
2014.12.19			22,1310	3,4728	
2016.02.02			<MDL		
2016.04.26			<MDL		
ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta		2012.04.23	<MDL		
		2013.04.10	<MDL		
		2013.12.09	<MDL		
		2014.04.22	<MDL		
		2014.05.19	<MDL		
		2014.12.05	0,0086	0,0035	
		2016.04.13	0,0083	0,0009	

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]	\pm SD [$\mu\text{g/L}$]	
BPh2	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	0,0074	0,0015	
		2014.12.05	0,0050		
		2016.04.13	<MDL		
BPh3	ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	<MDL	0,0010	
		2013.05.29	<MDL		
		2013.10.29	<MDL		
		2014.04.09	<MDL		
		2015.05.26	<MDL		
		2016.02.24	<MDL		
		2016.04.06	<MDL		
	SOK Uhowo	2012.04.17	<MDL		
		2013.04.25	<MDL		
		2014.12.19	<MDL		
		2016.02.02	<MDL		
		2016.04.26	<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	<MDL		
		2013.04.10	<MDL		
		2013.12.09	<MDL		
		2014.04.22	<MDL		
		2014.05.19	<MDL		
		2014.12.05	<MDL		
		2016.04.13	0,0144		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	<MDL		
		2014.12.05	<MDL		
2016.04.13		<MDL			
4MBC	ZUOK Hryniewicze	2012.06.19	19,7120	2,4776	
		2012.12.05	14,1813	1,6305	
		2013.02.18	9,5184	0,2669	
		2013.04.25	3,1855	2,4714	
		2013.05.29	<MDL		
		2013.10.29	<MDL		
		2014.04.09	<MDL		
		2015.05.26	0,0028	0,0003	
		2016.02.24	0,0028	0,0005	
		2016.04.06	0,0031	0,0006	
		SOK Uhowo	2012.04.17	5,8234	0,7606
			2013.04.25	4,0322	3,4289
			2014.12.19	<MQL	
			2016.02.02	<MQL	
	2016.04.26		0,0421	0,0421	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	2,4208	0,5786	
		2013.04.10	<MQL		
		2013.12.09	<MDL		
		2014.04.22	<MDL		
		2014.05.19	<MDL		
		2014.12.05	0,0025		
2016.04.13		1,8917	0,4201		
ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	0,0039	0,0003		
	2014.12.05	0,0026	0,0017		
	2016.04.13	0,0038	0,0005		

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]	\pm SD [$\mu\text{g/L}$]	
DEET	ZUOK Hryniewicze	2012.06.19	51,0070	1,7821	
		2012.12.05	137,5903	22,7834	
		2013.02.18	83,5022	4,8266	
		2013.04.25	7,8278	0,6127	
		2013.05.29	<MQL		
		2013.10.29	16,3300	3,4200	
		2014.04.09	<MQL		
		2015.05.26	<MDL		
		2016.02.24	<MDL		
		2016.04.06	0,0079		
	SOK Uhowo	2012.04.17	97,0625	28,1625	
		2013.04.25	31,9557	6,0056	
		2014.12.19	0,7306	0,1684	
		2016.02.02	0,0188	0,0173	
		2016.04.26	<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	261,4605	22,8434	
		2013.04.10	39,7709	0,6104	
		2013.12.09	11,5300	4,3090	
		2014.04.22	67,3650	6,1040	
		2014.05.19	2,2830	0,4680	
		2014.12.05	<MDL		
		2016.04.13	<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	0,0026	0,0007	
		2014.12.05	<MDL		
		2016.04.13	<MDL		
	TCS	ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	<MDL	
			2013.05.29	0,2640	0,0750
2013.10.29			<MDL		
2014.04.09			<MDL		
2015.05.26			<MQL		
2016.02.24			<MQL		
2016.04.06			<MQL		
SOK Uhowo		2012.04.17	<MDL		
		2013.04.25	<MDL		
		2014.12.19	0,0157	0,0027	
		2016.02.02	<MDL		
		2016.04.26	<MDL		
ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta		2012.04.23	<MDL		
		2013.04.10	<MDL		
		2013.12.09	<MDL		
		2014.04.22	<MDL		
		2014.05.19	<MDL		
		2014.12.05	0,0037	0,0013	
		2016.04.13	10,8263	1,2692	
ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna		2014.05.19	0,0043	0,0009	
		2014.12.05	<MQL		
		2016.04.13	<MDL		
4tOP		ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	0,0079	0,0004
			2013.05.29	0,0440	0,0130
			2013.10.29	<MDL	

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$] \pm SD [$\mu\text{g/L}$]	
4tOP	ZUOK Hryniewicze	2014.04.09	<MDL	
		2015.05.26	<MDL	
		2016.02.24	<MDL	
		2016.04.06	0,0063	
	SOK Uhowo	2012.04.17	0,0320	0,0050
		2013.04.25	0,0390	0,0070
		2014.12.19	<MDL	
		2016.02.02	<MDL	
		2016.04.26	<MDL	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	0,0570	0,0040
		2013.04.10	0,0620	0,0090
		2013.12.09	0,0190	0,0050
		2014.04.22	0,0500	0,0070
		2014.05.19	<MDL	
		2014.12.05	<MDL	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2016.04.13	11,2209	1,6538
		2014.05.19	0,0108	0,0012
		2014.12.05	<MDL	
			2016.04.13	<MDL
4NP	ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	<MDL	
		2013.05.29	0,8350	0,2470
		2013.10.29	<MDL	
		2014.04.09	<MDL	
		2015.05.26	<MDL	
		2016.02.24	<MDL	
		2016.04.06	<MDL	
		SOK Uhowo	2012.04.17	<MDL
	2013.04.25		0,0370	0,0090
	2014.12.19		<MDL	
	2016.02.02		<MDL	
	2016.04.26		0,0083	0,0010
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	<MDL	
		2013.04.10	<MDL	
		2013.12.09	<MDL	
		2014.04.22	6,1160	0,5880
		2014.05.19	<MDL	
		2014.12.05	<MDL	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2016.04.13	4,3753	0,5085
		2014.05.19	<MDL	
2014.12.05		<MDL		
		2016.04.13	<MDL	
E1	ZUOK Hryniewicze	2012.06.19	11,1983	1,2188
		2012.12.05	16,0917	0,6261
		2013.02.18	5,1532	0,6311
		2013.04.25	9,7226	1,3023
		2013.05.29	<MDL	
		2013.10.29	<MDL	
		2014.04.09	<MDL	
		2015.05.26	<MDL	
		2016.02.24	<MDL	

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]	\pm SD [$\mu\text{g/L}$]	
E1	ZUOK Hryniewicze	2016.04.06	0,0153	0,0073	
		SOK Uhowo	2012.04.17	4,4094	0,0423
			2013.04.25	8,6855	3,3410
			2014.12.19	<MDL	
			2016.02.02	<MDL	
			2016.04.26	0,0244	0,0010
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta		2012.04.23	9,6719	1,6745
			2013.04.10	8,3516	0,4132
			2013.12.09	<MDL	
			2014.04.22	<MDL	
			2014.05.19	<MDL	
			2014.12.05	0,0086	0,0067
			2016.04.13	2,6307	2,2789
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna		2014.05.19	0,0113	0,0011
			2014.12.05	<MDL	
			2016.04.13	0,0069	0,0010
E2	ZUOK Hryniewicze	2012.06.19	8,8948	2,1586	
		2012.12.05	15,6454	1,4695	
		2013.02.18	2,3079	0,8191	
		2013.04.25	4,8616	0,7052	
		2013.05.29	<MDL		
		2013.10.29	<MDL		
		2014.04.09	<MDL		
		2015.05.26	0,0125	0,0080	
		2016.02.24	0,0125	0,0010	
		2016.04.06	0,0280	0,0017	
	SOK Uhowo		2012.04.17	2,5877	0,0750
			2013.04.25	5,2047	3,5919
			2014.12.19	<MDL	
			2016.02.02	<MDL	
			2016.04.26	0,3732	
		ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta		2012.04.23	12,9268
			2013.04.10	3,5511	0,4109
			2013.12.09	<MDL	
			2014.04.22	<MDL	
			2014.05.19	<MDL	
			2014.12.05	0,0154	
			2016.04.13	14,8564	2,4363
ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna		2014.05.19	4,9143	2,0150	
		2014.12.05	0,2232	0,6101	
		2016.04.13	<MDL		
DSB	ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	<MDL		
		2013.05.29	<MDL		
		2013.10.29	<MDL		
		2014.04.09	<MDL		
		2015.05.26	0,0037	0,0001	
		2016.02.24	0,0077	0,0049	
		2016.04.06	0,0042	0,0001	
	SOK Uhowo	2012.04.17	<MDL		

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$] \pm SD [$\mu\text{g/L}$]		
DSB	SOK Uhowo	2013.04.25	<MDL		
		2014.12.19	<MDL		
		2016.02.02	<MDL		
		2016.04.26	<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	<MDL		
		2013.04.10	<MDL		
		2013.12.09	<MDL		
		2014.04.22	<MDL		
		2014.05.19	<MDL		
		2014.12.05	0,0071	0,0013	
		2016.04.13	7,3778	0,9129	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	10,2596	0,5420	
		2014.12.05	<MQL		
		2016.04.13	0,0072	0,0010	
DCF	ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	5,0080	4,6050	
		2013.05.29	2,7550	0,7470	
		2013.10.29	3,3520	1,5170	
		2014.04.09	2,1000	1,4700	
		2015.05.26	0,0037	0,0008	
		2016.02.24	0,0084	0,0070	
		2016.04.06	7,5242	0,9234	
		SOK Uhowo	2012.04.17	25,7410	2,9290
	2013.04.25		18,3360	0,5986	
	2014.12.19		0,0349	0,7977	
	2016.02.02		<MDL		
	2016.04.26		1,1562	0,0100	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	52,1480	2,4240	
		2013.04.10	45,3020	6,5190	
		2013.12.09	8,3390	3,8790	
		2014.04.22	80,8080	5,0640	
		2014.05.19	7,0470	1,3030	
		2014.12.05	0,0297	0,0162	
		2016.04.13	26,3337	23,1665	
		ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	5,3963	0,2175
	2014.12.05		0,0109	0,0086	
	2016.04.13		0,0186	0,0010	
	CTZ	ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	<MDL	
			2013.05.29	<MDL	
			2013.10.29	<MDL	
			2014.04.09	<MDL	
			2015.05.26	<MDL	
2016.02.24			<MDL		
2016.04.06			0,0074	0,0014	
SOK Uhowo			2012.04.17	<MDL	
		2013.04.25	<MDL		
		2014.12.19	<MDL		
		2016.02.02	<MDL		
		2016.04.26	<MDL		

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]	\pm SD [$\mu\text{g/L}$]	
CTZ	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	<MDL		
		2013.04.10	<MDL		
		2013.12.09	<MDL		
		2014.04.22	<MDL		
		2014.05.19	<MDL		
		2014.12.05	0,0036	0,0010	
		2016.04.13	<MDL		
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	<MDL		
		2014.12.05	<MDL		
		2016.04.13	<MDL		
BPA	ZUOK Hryniewicze	2013.02.18	14,4210	1,5250	
		2013.05.29	<MQL		
		2013.10.29	0,4110	0,0800	
		2014.04.09	<MQL		
		2015.05.26	0,0076	0,0010	
		2016.02.24	6,2128	3,1012	
		2016.04.06	17,8498	2,5577	
		SOK Uhowo	2012.04.17	21,9470	3,3420
	2013.04.25		115,8050	4,0190	
	2014.12.19		11,6302	0,8392	
	2016.02.02		3,6100	1,6741	
	2016.04.26		17,6838	0,7804	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	78,7810	16,3380	
		2013.04.10	20,7220	3,6680	
		2013.12.09	6,7750	3,1360	
		2014.04.22	68,1080	16,0620	
		2014.05.19	7,8190	0,5230	
		2014.12.05	7,5624	0,0019	
		2016.04.13	3,5398	2,5961	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2014.05.19	8,0367	0,5766	
		2014.12.05	0,3438	0,0587	
		2016.04.13	7,2321	0,0100	
		DMP	ZUOK Hryniewicze	2013.02.15	2,4864
2013.02.18				2,5976	0,0242
2013.05.29	20,8787			0,4319	
2013.09.04	2,9461			0,0079	
2013.10.29	6,5137			0,3317	
2013.11.08	6,2295			0,3805	
2014.04.09	24,6255			2,0403	
2014.05.16	4,9616			0,1458	
SOK Uhowo	2013.04.25		25,5074	0,7067	
	2014.04.15		19,1173	2,4841	
ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23		7,7654	0,8071	
	2013.04.10		22,4080	0,7117	
	2013.12.09		12,9511	2,2051	
	2014.04.22		13,1848	1,4733	
	2014.05.19	26,2940	0,9050		
ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2013.12.09	2,4632	0,3248		
	2014.04.22	3,7165	0,3415		
	2014.05.19	3,1302	0,0656		

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]	\pm SD [$\mu\text{g/L}$]
DEP	ZUOK Hryniewicze	2013.02.15	1,1576	0,4466
		2013.02.18	1,2159	0,1311
		2013.05.29	0,7378	0,4135
		2013.09.04	<MDL	
		2013.10.29	1,1691	0,1649
		2013.11.08	<MDL	
		2014.04.09	<MDL	
		2014.05.16	0,4275	0,1040
		SOK Uhowo	2013.04.25	0,1909
	2014.04.15		0,6612	0,0414
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	8,7614	0,3793
		2013.04.10	9,4848	0,7876
		2013.12.09	4,9686	0,1129
		2014.04.22	1,0122	0,8774
		2014.05.19	0,8652	0,2730
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2013.12.09	14,4738	1,6678
		2014.04.22	2,2186	0,1449
		2014.05.19	2,0673	0,3649
	DPP	ZUOK Hryniewicze	2013.02.15	<MDL
2013.02.18			<MDL	
2013.05.29			0,8546	0,0001
2013.09.04			<MDL	
2013.10.29			<MDL	
2013.11.08			<MDL	
2014.04.09			0,4098	0,1735
2014.05.16			0,9556	0,1095
SOK Uhowo			2013.04.25	11,3898
		2014.04.15	6,7422	0,3154
ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta		2012.04.23	0,5662	0,0467
		2013.04.10	2,5247	0,0591
		2013.12.09	0,5539	0,2577
		2014.04.22	<MDL	
		2014.05.19	8,8564	0,9336
ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna		2013.12.09	<MDL	
		2014.04.22	<MDL	
		2014.05.19	<MDL	
DIBP		ZUOK Hryniewicze	2013.02.15	<MDL
	2013.02.18		<MDL	
	2013.05.29		<MDL	
	2013.09.04		<MDL	
	2013.10.29		<MDL	
	2013.11.08		<MDL	
	2014.04.09		0,2399	0,1051
	2014.05.16		<MDL	
	SOK Uhowo		2013.04.25	4,3292
		2014.04.15	<MDL	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	<MDL	
		2013.04.10	1,3408	0,5518
		2013.12.09	0,4506	0,2524

Tabela A1. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Stężenie [$\mu\text{g/L}$]	\pm SD [$\mu\text{g/L}$]	
DIBP	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2014.04.22	1,4606	0,3014	
		2014.05.19	0,1343	0,0004	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2013.12.09	7,3846	0,0452	
		2014.04.22	2,6559	0,0761	
		2014.05.19	<MDL		
DBP	ZUOK Hryniewicze	2013.02.15	0,4240	0,0420	
		2013.02.18	0,4637	0,0198	
		2013.05.29	1,4037	0,1331	
		2013.09.04	0,3346	0,0017	
		2013.10.29	<MDL		
		2013.11.08	<MDL		
		2014.04.09	2,0097	0,0502	
	SOK Uhowo	2013.04.25	2,3173	0,2029	
		2014.04.15	0,2708	0,0938	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta	2012.04.23	0,3466	0,0404	
		2013.04.10	0,8784	0,1855	
		2013.12.09	2,4080	0,8779	
		2014.04.22	0,4152	0,3565	
		2014.05.19	1,2150	0,1028	
	ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna	2013.12.09	4,9600	0,8141	
		2014.04.22	6,3378	0,5498	
		2014.05.19	0,6117	0,4563	
	DEHP	ZUOK Hryniewicze	2013.02.15	<MDL	
			2013.02.18	0,1462	0,0001
			2013.05.29	248,8928	44,9938
2013.09.04			8,2979	2,6310	
2013.10.29			<MDL		
2013.11.08			<MDL		
2014.04.09			<MDL		
SOK Uhowo		2013.04.25	<MDL		
		2014.04.15	<MDL		
ZPiUO Czerwony Bór – niecka zamknięta		2012.04.23	<MDL		
		2013.04.10	<MDL		
		2013.12.09	142,4776	9,0228	
		2014.04.22	<MDL		
		2014.05.19	3,0538	0,0575	
ZPiUO Czerwony Bór – niecka czynna		2013.12.09	97,4458	10,7162	
		2014.04.22	<MDL		
		2014.05.19	23,2399	0,7929	

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody; SD – odchylenie standardowe

Tabela A2. Zestawienie wyników oznaczania nowopojawiających się zanieczyszczeń w wodach gruntowych

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]	
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD
MP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	0,0580	0,0159	0,0351	0,0094	-	-	0,0363	0,0006
		2013.02.19	0,0319	0,0114	0,0421	0,0061	0,0649	0,0056	0,3813	0,0715
		2013.05.29	0,0701	0,0102	0,0574	0,0030	0,0564	0,0094	0,0532	0,0076
		2013.11.08	1,8510	0,1760	1,1370	0,1140	-	-	0,3180	0,0840
		2014.05.15	0,4760	0,4230	0,0830	0,0520	<MQL	-	0,1540	0,2520
		2015.05.26	-	-	-	-	<MDL	-	<MQL	-
		2016.03.15	0,0009	0,0001	<MDL	-	<MDL	-	0,0048	0,0020
	2016.04.06	<MDL	-	<MDL	-	0,0103	0,0025	-	-	
	SOK Uhowo	2014.05.20	0,0120	0,0020	0,0040	0,0013	0,0004	0,0022	-	-
		2014.12.19	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	-	-
		2016.02.02	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	-	-
		2016.04.26	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	-	-
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MQL	-	0,1022	0,0055	-	-	-	-
		2013.04.10	0,0432	0,0042	0,4073	0,0368	-	-	-	-
		2014.05.19	1,2800	0,1380	0,5760	0,1900	-	-	-	-
		2014.12.05	0,0092	0,0112	0,0049	0,0034	-	-	-	-
EP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL	-	<MDL	-	-	-	<MDL	
		2013.02.19	<MDL	-	<MDL	-	0,7443	0,1222	<MDL	
		2013.05.29	<MDL	-	<MDL	-	0,4910	0,0829	<MDL	
		2013.11.08	<MQL	-	0,0011	0,0002	-	-	<MDL	
		2014.05.15	<MQL	-	<MQL	-	<MDL	-	0,0007	0,0002
		2015.05.26	-	-	-	-	<MDL	-	0,0228	0,0001
		2016.03.15	<MDL	-	<MDL	-	0,0031	0,0001	0,6215	0,0052
	2016.04.06	<MDL	-	0,0208	0,0001	0,7539	0,2653	-	-	
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	-	-
		2014.12.19	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	-	-
		2016.02.02	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	-	-
		2016.04.26	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	-	-
		2016.04.26	<MDL	-	<MDL	-	<MDL	-	-	-

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]	
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD
EP	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
		2013.04.10	0,1665	0,0657	0,6626	0,0754	-		-	
		2014.05.19	<MQL		<MDL		-		-	
		2014.12.05	0,1288	0,1098	0,0475	0,0995	-		-	
PP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	0,0666	0,0252	0,0397	0,0090	-		0,0438	0,0117
		2013.02.19	0,0845	0,0154	0,0501	0,0037	0,0761	0,0063	0,0985	0,0133
		2013.05.29	0,1310	0,0308	0,0861	0,0124	0,0436	0,0099	0,0571	0,0047
		2013.11.08	<MQL		<MDL		-		<MDL	
		2014.05.15	<MQL		<MQL		<MDL		<MQL	
		2015.05.26	-		-		<MQL		<MQL	
		2016.03.15	0,0044	0,0003	<MQL		<MQL		<MDL	
		2016.04.06	<MQL		0,0034	0,0001	0,0130	0,0080	-	
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	0,0505	0,0196	0,0658	0,0098	-		-	
		2013.04.10	0,0547	0,0045	0,3613	0,0483	-		-	
		2014.05.19	<MQL		<MQL		-		-	
		2014.12.05	<MDL		<MQL		-		-	
BP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	0,0954	0,0641	0,0383	0,0084	-		0,0717	0,0461
		2013.02.19	0,0858	0,0153	0,1339	0,0239	0,1646	0,0890	-	
		2013.05.29	0,5481	0,1943	0,1274	0,0428	0,0571	0,0125	0,0628	0,0171
		2013.11.08	<MQL		<MDL		-		<MDL	
		2014.05.15	<MDL		<MQL		<MDL		<MQL	
		2015.05.26	-		-		<MQL		<MQL	
		2016.03.15	<MDL		0,0047	0,0018	<MDL		<MQL	
		2016.04.06	<MDL		0,0070	0,0040	0,0106	0,0016	-	

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]		
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	
BP	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2014.12.19	<MDL		6,1235	0,1056	<MDL		-		
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-		
	ZPiUO	2012.06.13	0,0564	0,0099	0,0446	0,0032	-		-		
	Czerwony Bór	2013.04.10	0,1556	0,0486	0,6464	0,0563	-		-		
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-		
		2014.12.05	<MDL		<MDL		-		-		
BPh	ZUOK	2012.08.07	0,0598	0,0108	0,0519	0,0062	-		0,0615	0,0061	
	Hryniewicze	2013.02.19	0,0736	0,0152	0,0651	0,0032	0,0783	0,0036	0,7518	0,0581	
		2013.05.29	0,1050	0,0123	0,1013	0,0089	0,0196	0,0024	0,0510	0,0070	
		2013.11.08	<MQL		0,0060	0,0050	-		<MQL		
		2014.05.15	0,0220	0,0020	3,4540	0,1760	<MQL		0,3390	0,0260	
		2015.05.26	-		-		0,0031	0,0001	0,0143	0,0014	
		2016.03.15	0,0032	0,0001	0,0051	0,0024	0,0067	0,0017	0,0039	0,0001	
		2016.04.06	<MDL		0,0358	0,1144	0,1768	0,1473	-		
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-		
	ZPiUO	2012.06.13	0,0379	0,0179	0,0474	0,0053	-		-		
		Czerwony Bór	2013.04.10	0,0613	0,0057	0,0710	0,0076	-		-	
			2014.05.19	0,0330	0,0110	0,2580	0,1120	-		-	
2014.12.05			0,0075	0,0033	0,0090	0,0034	-		-		
BPh2	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		<MDL		-		<MDL		
		2013.02.19	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		
		2013.05.29	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		
		2013.11.08	<MDL		<MDL		-		<MDL		
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]		
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	
BPh2	ZUOK Hryniewicze	2015.05.26	-		-		0,0039	0,0010	0,0118	0,0014	
		2016.03.15	<MQL		<MQL		0,0034		<MQL		
		2016.04.06	0,0036	0,0001	0,0037	0,0009	0,0055	0,0026	-		
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-		
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-		
		2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-		
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-		
		2014.12.05	0,0040	0,0001	0,0043	0,0015	-		-		
	BPh3	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	1,1220	0,1170	<MQL		-		0,4290	0,0570
			2013.02.19	<MQL		<MDL		0,6270	0,0920	<MQL	
2013.05.29			<MQL		0,4710	0,1387	<MQL		0,4250	0,0630	
2013.11.08			<MDL		<MDL		-		<MDL		
2014.05.15			<MDL		<MQL		<MQL		0,3390	0,0260	
2015.05.26			-		-		<MDL		<MQL		
2016.03.15			<MDL		<MDL		<MDL		0,0061	0,0001	
SOK Uhowo		2016.04.06	<MDL		<MQL		<MDL		-		
		2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-		
ZPiUO Czerwony Bór		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-		
	2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-			
	2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-			
		2014.12.05	<MDL		0,0089	0,0012	-		-		

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]	
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD
4MBC	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		0,5916	0,2009	-		1,3704	0,1216
		2013.02.19	3,6254	0,1595	2,4069	0,3851	0,5662	0,0370	0,2639	0,1045
		2013.05.29	0,6703	0,1128	0,4582	0,0746	0,4912	0,2037	1,0266	0,0457
		2013.11.08	<MDL		<MDL		-		<MDL	
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2015.05.26	-		-		0,0030	0,0008	0,0037	0,0002
		2016.03.15	0,0037	0,0007	0,0038	0,0012	0,0039	0,0006	0,0035	0,0002
	2016.04.06	0,0032	0,0001	0,0047	0,0014	0,0030	0,0009	-		
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	0,9837	0,2390	<MDL		-		-	
		2013.04.10	2,3834	0,0750	1,5627	0,1184	-		-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.12.05	0,0046	0,0010	0,0045	0,0012	-		-	
	DEET	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	16,9007	0,9774	0,0561	0,0039	-		0,0186
2013.02.19			0,0228	0,0030	0,0588	0,0115	0,0652	0,0040	0,0535	0,0102
2013.05.29			5,9540	0,9357	0,0980	0,0086	2,6376	0,5793	0,0390	0,0119
2013.11.08			<MDL		<MDL		-		0,0024	0,0003
2014.05.15			<MQL		<MQL		<MQL		0,0010	0,0002
2015.05.26			-		-		<MDL		<MQL	
2016.03.15			0,0044	0,0008	0,0034	0,0001	0,0122	0,0001	0,5570	0,0984
2016.04.06		<MDL		0,0181	0,0173	0,0329	0,0024	-		
SOK Uhowo		2014.05.20	<MDL		<MDL		0,0080	0,0010	-	
		2014.12.19	0,0222	0,0050	0,0078	0,0033	<MDL		-	
		2016.02.02	<MDL		<MDL		0,0040	0,0001	-	
		2016.04.26	<MDL		<MDL		0,0068	0,0009	-	

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]		
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	
DEET	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	0,0324	0,0047	0,0248	0,0026	-	-	-	-	
		2013.04.10	0,0440	0,0083	0,0235	0,0037	-	-	-	-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-	-	-	-	
		2014.12.05	0,0445	0,1006	0,0210	0,0138	-	-	-	-	
TCS	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MQL		<MQL		-	-	<MQL		
		2013.02.19	0,2060	0,0770	<MQL		<MQL		<MQL		
		2013.05.29	0,0290	0,0060	<MDL		<MDL		<MQL		
		2013.11.08	<MQL		<MQL		-		<MDL		
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		
		2015.05.26	-		-		<MQL		0,0029	0,0004	
	SOK Uhowo	2016.03.15	<MQL		0,0025	0,0001	<MQL		0,0024	0,0003	
		2016.04.06	0,0036	0,0006	<MQL		0,0038	0,0027	-		
		2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2014.12.19	<MDL		0,0480	0,0008	<MDL		-		
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
			2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-	
2014.05.19	<MDL			<MDL		-		-			
2014.12.05	<MQL			0,0044	0,0005	-		-			
4tOP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		<MDL		-	-	<MDL		
		2013.02.19	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		
		2013.05.29	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		
		2013.11.08	<MDL		<MDL		-		<MDL		
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		
		2015.05.26	-		-		<MDL		<MQL		
		2016.03.15	0,0081	0,0003	<MDL		<MDL		1,4283	0,5313	
		2016.04.06	<MDL		1,2720	0,6219	7,3971	1,1892	-		

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]	
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD
4tOP	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
		2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.12.05	0,3802		1,9463	0,5742	-		-	
4NP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		<MDL		-		<MDL	
		2013.02.19	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2013.05.29	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2013.11.08	<MDL		<MDL		-		<MDL	
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2015.05.26	-		-		<MQL		<MQL	
		2016.03.15	<MDL		<MDL		<MDL		0,0372	0,0072
		2016.04.06	<MDL		0,0297	0,0086	0,0454	0,0058	-	
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
		2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.12.05	<MDL		<MDL		-		-	
E1	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	0,3291	0,0857	0,3118	0,0426	-		0,4737	0,2161
		2013.02.19	0,2430	0,0301	0,3974	0,0268	0,2230	0,0474	0,2819	0,0692
		2013.05.29	0,6626	0,0779	0,4128	0,0682	0,1585	0,0714	0,3017	0,0385
		2013.11.08	<MDL		<MDL		-		<MDL	
		2014.05.15	0,3090	0,0350	<MDL		<MDL		<MDL	

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]		
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	
E1	ZUOK Hryniewicze	2015.05.26	-		-		<MDL		0,0114	0,0066	
		2016.03.15	<MDL		0,0077	0,0048	0,0040	0,0001	0,0109	0,0036	
		2016.04.06	<MDL		<MDL		0,0076	0,0014	-		
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-		
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	0,3484	0,0437	0,2788	0,0613	-		-		
		2013.04.10	0,6256	0,2419	0,2484	0,0248	-		-		
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-		
		2014.12.05	0,0093	0,0015	<MDL		-		-		
	E2	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		<MDL		-		0,8813	0,0036
			2013.02.19	<MDL		<MDL		0,7114	0,2466	<MDL	
2013.05.29			<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		
2013.11.08			<MDL		<MDL		-		<MDL		
2014.05.15			<MDL		<MDL		<MDL		<MDL		
2015.05.26			-		-		0,4331	0,6879	0,0420	0,0238	
2016.03.15			0,0480	0,2607	0,0486	0,1500	0,0121	0,0034	0,0413	0,0711	
2016.04.06		0,0131	0,0033	0,0420	0,0016	2,0939	0,4298	-			
SOK Uhowo		2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-		
ZPiUO Czerwony Bór		2012.06.13	0,5354	0,2718	<MDL		-		-		
	2013.04.10	1,1769	0,3039	<MDL		-		-			
	2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-			
	2014.12.05	0,0304	0,1609	0,8825	0,1620	-		-			

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]	
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD
DSB	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		<MDL		-		<MDL	
		2013.02.19	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2013.05.29	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2013.11.08	<MDL		<MDL		-		<MDL	
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2015.05.26	-		-		<MQL		0,0040	0,0001
		2016.03.15	0,0069	0,0010	<MQL		<MQL		0,0058	0,0021
	2016.04.06	0,0078	0,0067	<MQL		0,0033	0,0001	-		
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
		2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.12.05	0,0057	0,0048	0,0083	0,0014	-		-	
	DCF	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	1,8880	0,5220	<MDL		-		<MDL
2013.02.19			<MQL		<MQL		<MQL		<MQL	
2013.05.29			2,7650	1,3890	<MDL		<MQL		<MDL	
2013.11.08			2,3120	0,8270	<MDL		-		<MDL	
2014.05.15			<MDL		<MDL		1,2800	0,2100	0,7830	0,4770
2015.05.26			-		-		0,0004	0,0001	0,0084	0,0003
2016.03.15			0,0039	0,0019	0,0049	0,0005	0,0039	0,0052	0,0034	0,0021
2016.04.06		0,0020	0,0007	0,0049	0,0049	0,0066	0,0001	-		
SOK Uhowo		2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2014.12.19	<MDL		4,6883	0,8466	<MDL		-	
	2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-		
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-	

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]	
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD
DCF	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MQL		<MQL		-		-	
		2013.04.10	<MQL		<MQL		-		-	
		2014.05.19	<MQL		<MQL		-		-	
		2014.12.05	0,0076	0,0044	0,0019	0,0015	-		-	
CTZ	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MQL		<MDL		-		<MDL	
		2013.02.19	<MQL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2013.05.29	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2013.11.08	<MQL		<MDL		-		<MDL	
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2015.05.26	-		-		<MQL		0,0075	0,0008
		2016.03.15	<MDL		0,0095	0,0067	<MDL		<MQL	
	2016.04.06	<MDL		<MQL		0,0040	0,0006	-		
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2014.12.19	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.02.02	<MDL		<MDL		<MDL		-	
		2016.04.26	<MDL		<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO Czerwony Bór	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
		2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.12.05	<MQL		<MDL		-		-	
BPA	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	6,8820	0,8850	1,4910	0,1640	-		1,1900	0,0770
		2013.02.19	2,4180	0,2020	1,4790	0,1490	<MQL		<MQL	
		2013.05.29	1,2770	1,1800	0,5340	0,0640	<MQL		0,5280	0,0880
		2013.11.08	<MQL		0,2330	0,1470	-		0,0800	0,0560
		2014.05.15	<MQL		0,0540	0,0050	0,0310	0,0150	<MQL	
		2015.05.26	-		-		<MDL		<MQL	
		2016.03.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2016.04.06	<MDL		<MDL		<MDL		-	

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]		
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	
BPA	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		0,4580	0,1915	1,7230	0,1780	-		
		2014.12.19	<MDL		0,0090	0,2217	<MDL		-		
		2016.02.02	<MDL		<MDL		0,0194	0,0108	-		
		2016.04.26	<MDL		<MDL		1,1510	0,7890	-		
	ZPiUO	2012.06.13	0,0060	0,0010	<MQL		-		-		
	Czerwony Bór	2013.04.10	<MQL		0,2090	0,0770	-		-		
		2014.05.19	1,0630	0,1840	<MQL		-		-		
		2014.12.05	0,0166	0,0109	0,0109	0,0127	-		-		
DMP	ZUOK	2012.08.07	0,2506	0,0124	0,2973	0,1220	-		0,4715	0,1799	
		Hryniewicze	2013.02.19	0,1194	0,0192	1,3503	1,6035	0,4553	0,0423	0,4527	0,0282
			2013.05.29	0,3582	0,0067	0,3933	0,0638	-		-	
			2013.11.08	1,2934	0,2839	0,2432	0,0777	0,6683	0,1150	0,1767	0,0408
			2014.05.15	0,3233	0,0008	0,3934	0,0187	1,7757	0,3124	0,3350	0,0265
	SOK Uhowo	2014.05.20	0,3915	0,0776	7,6915	0,2240	11,8672	1,4857	-		
	ZPiUO	2012.06.13	0,1374	0,0256	0,1450	0,0175	-		-		
	Czerwony Bór	2013.04.10	0,1637	0,0637	1,4260	0,1416	-		-		
		2014.05.19	0,1260	0,0164	<MDL		-		-		
	DEP	ZUOK	2012.08.07	0,1837	0,0223	0,2528	0,0285	-		0,4726	0,0275
Hryniewicze			2013.02.19	0,0907	0,0327	0,3590	0,1946	0,3661	0,0110	0,3321	0,0308
			2013.05.29	0,3585	0,0127	0,2137	0,0161	-		-	
			2013.11.08	1,5559	1,1866	0,2794	0,1044	0,4692	0,0294	0,3442	0,0214
			2014.05.15	0,1036	0,0099	0,1430	0,0254	0,3786	0,0770	0,1342	0,0380
SOK Uhowo		2014.05.20	0,0423	0,0013	0,1185	0,0104	0,3444	0,0574	-		
ZPiUO		2012.06.13	0,0657	0,0043	0,1752	0,0423	-		-		
Czerwony Bór		2013.04.10	<MDL		0,0753	0,0408	-		-		
		2014.05.19	0,1534	0,0439	0,0215	0,0099	-		-		

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]	
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD
DPP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		<MDL		-		<MDL	
		2013.02.19	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2013.05.29	<MDL		<MDL		-		-	
		2013.11.08	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
	Czerwony Bór	2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-	
DIBP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		<MDL		-		<MDL	
		2013.02.19	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2013.05.29	<MDL		<MDL		-		-	
		2013.11.08	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
	SOK Uhowo	2014.05.20	0,4287	0,4156	<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
	Czerwony Bór	2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-	
DBP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	0,0574	0,0001	<MDL		-		0,4825	0,0109
		2013.02.19	<MDL		8,5643	0,5000	<MDL		<MDL	
		2013.05.29	0,0948	0,0001	0,2080	0,0001	-		-	
		2013.11.08	12,7230	3,3364	<MDL		0,4917	1,1039	<MDL	
		2014.05.15	<MDL		<MDL		<MDL		<MDL	
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		<MDL		<MDL		-	
	ZPiUO	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
	Czerwony Bór	2013.04.10	<MDL		<MDL		-		-	
		2014.05.19	<MDL		<MDL		-		-	

Tabela A2. cd.

Analit	Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Piezometr 1 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 2 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 3 [$\mu\text{g/L}$]		Piezometr 4 [$\mu\text{g/L}$]	
			Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD	Stężenie	\pm SD
DEHP	ZUOK Hryniewicze	2012.08.07	<MDL		<MDL		-		0,4161	0,2730
		2013.02.19	<MDL		0,6210	0,0001	<MDL		<MDL	
		2013.05.29	<MDL		0,1973	0,1437	-		-	
		2013.11.08	1,2688	0,1991	<MDL		<MDL		<MDL	
		2014.05.15	<MDL		0,6109	0,1848	<MDL		<MDL	
	SOK Uhowo	2014.05.20	<MDL		0,4979	0,2164	<MDL		-	
	ZPiUO	2012.06.13	<MDL		<MDL		-		-	
	Czerwony Bór	2013.04.10	<MDL		0,6192	0,2675	-		-	
		2014.05.19	0,7727	0,0209	<MDL		-		-	

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody; „-”, brak danych; SD – odchylenie standardowe

Tabela A3. Zestawienie wyników oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia odcieków składowiskowych

Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Odczyn (pH)	PEW [$\mu\text{S/cm}$]	ChZT [mgO_2/L]	BZT ₅ [mgO_2/L]	ZO [mg/L]	Węgiel [mg/L]		Azot [mg/L]		Fosfor [mg/l]	
							RWO	OWO	TDN	TN	OP	TP
ZUOK Hryniewicze	2015.10.28	8,69	2102	2964	400	-	642,0	732,4	568,6	606,2	3,800	10,470
	2016.01.20	8,23	8390	1845	-	384	482,0	502,8	985,0	993,7	1,379	3,199
	2016.02.24	6,72	3780	1220	60	276	121,2	196,8	259,5	454,6	1,798	6,047
	2016.03.16	8,27	7760	1378	120	349	150,2	159,2	338,0	367,8	1,580	4,881
	2016.04.06	8,23	7790	1780	235	394	398,4	440,4	661,0	733,1	2,191	4,662
	2016.05.11	8,74	8020	2230	290	403	391,2	394,4	539,4	555,4	1,999	2,910
	2016.05.18	8,48	8190	1990	230	398	437,6	466,0	674,8	742,3	1,634	4,117
	2016.11.22	8,18	6887	2099	-	40	432,4	465,2	746,5	761,7	5,800	7,010
	2016.12.13	8,13	6475	1985	370	280	396,0	453,6	720,6	789,6	8,280	15,690
	2017.01.10	8,14	8342	2120	225	372	433,6	490,0	842,0	913,6	6,600	21,020
	2017.02.14	7,99	9537	2194	420	242	447,7	484,6	880,0	961,0	6,538	12,948
	2017.03.07	8,12	2944	1583	95	212	149,0	155,6	280,4	296,1	1,015	1,239

Tabela A3. cd.

Miejsce pobrania próbki	Data pobrania próbki	Odczyn (pH)	PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	ChZT [mgO_2/L]	BZT ₅ [mgO_2/L]	ZO [mg/L]	Węgiel [mg/L]		Azot [mg/L]		Fosfor [mg/l]	
							RWO	OWO	TDN	TN	OP	TP
ZUOK Hryniewicze	2017.04.10	8,33	8458	1786	270	288	463,5	482,0	937,0	956,0	3,093	3,428
	2017.05.09	8,37	7582	1548	250	267	380,5	393,0	784,5	832,5	3,560	5,610
SOK Uhowo	2016.02.02	7,82	11000	796	110	186	251,4	252,4	720,2	757,7	0,336	2,229
	2016.03.02	7,74	11180	510	180	178	84,0	96,2	453,5	639,1	2,509	3,538
	2016.03.22	7,66	11410	582	130	252	300,9	350,6	807,7	925,9	1,419	3,947
	2016.04.26	7,74	10880	650	190	174	590,6	640,2	816,8	864,8	1,259	3,215
	2016.11.08	-	-	399	135	-	233,2	271,6	1219,8	1297,8	1,129	1,269
	2016.12.07	7,64	9942	605	115	-	798,6	890,4	771,5	806,5	2,940	3,540
	2017.01.17	7,75	10880	614	170	145	667,6	805,2	971,4	1069,4	1,533	3,789
	2017.02.21	7,55	10528	634	80	185	171,9	188,6	158,9	983,5	1,423	2,625
	2017.03.28	7,61	10543	536	85	119	158,5	165,5	1061,5	1080,5	1,598	3,832
	2017.04.25	7,61	10387	496	90	156	170,5	179,0	1109,0	1173,0	2,450	3,023
	2017.05.16	7,7	10412	532	15	125	146,0	156,5	960,0	1049,5	1,546	3,130
ZPiUO	2016.02.10	8,12	5480	1130	100	304	186,8	187,6	555,8	559,0	3,971	20,973
Czerwony Bór – niecka zamknięta	2016.04.12	7,78	3080	1010	105	264	190,4	194,2	229,9	237,1	1,020	2,719
	2016.05.18	7,72	1725	1118	130	216	76,8	78,8	217,3	217,9	0,501	1,612
ZPiUO	2016.02.10	8,17	12390	2410	250	528	484,4	496,0	1042,5	1049,6	5,478	27,720
Czerwony Bór – niecka czynna	2016.04.12	7,98	12730	2280	260	343	559,6	610,8	1219,0	1287,6	5,319	8,228
	2016.05.18	7,89	15270	2380	440	324	1232,0	1668,8	1419,2	1530,3	4,750	6,578

„-”, brak danych

Tabela A4. Zestawienie wyników oznaczeń wskaźników zanieczyszczenia wód gruntowych

Data pobrania próbki	Numer piezometru	Odczyn (pH)	PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	ChZT [$\text{mg O}_2/\text{L}$]	BZT ₅ [$\text{mg O}_2/\text{L}$]	ZO [mg/L]	Węgiel [mg/L]		Azot [mg/L]		Fosfor [mg/l]	
							RWO	OWO	TDN	TN	OP	TP
ZUOK Hryniewicze												
2016.01.20	P2	7,45	1233	124	15	116	15,1	15,6	1,6	1,8	0,010	0,197
	P3	7,49	770	71	64	77	21,3	22,5	4,9	4,9	0,010	0,138
	P4	7,42	2810	171	20	125	55,8	56,7	71,7	71,8	0,008	0,337
2016.02.24	P1	7,16	732	120	8	84	23,5	24,0	19,5	19,6	0,061	0,143
	P2	7,21	1136	90	10	79	18,2	18,8	16,7	18,5	0,047	0,081
	P3	6,84	738	98	4	77	16,6	17,0	5,7	6,6	0,075	0,149
	P4	8,29	1067	78	2	26	9,2	13,6	19,7	21,5	0,033	0,077
2016.03.16	P1	6,97	741	115	47	126	36,7	37,7	7,5	8,6	0,046	0,236
	P2	7,32	1490	94	<MQL	105	9,5	9,9	44,0	45,4	0,039	0,162
	P3	7,13	800	84	<MDL	87	15,2	15,5	5,7	5,9	0,020	0,261
	P4	7,01	1211	74	<MDL	44	10,1	10,6	34,9	36,1	0,059	0,342
2016.04.06	P1	6,88	1025	335	-	166	4,1	4,4	171,8	189,7	0,084	0,174
	P2	7,26	1407	288	4	147	17,9	18,5	19,8	20,3	0,029	0,126
	P3	7,20	748	210	1	118	2,2	2,4	29,1	29,8	0,023	0,110
	P4	7,18	3780	55	29	182	78,8	80,7	184,7	188,4	0,061	0,168
2016.05.11	P1	7,01	1121	208	-	132	55,4	59,8	14,9	17,3	0,098	0,239
	P2	7,27	1410	123	7	90	11,0	11,2	15,8	17,5	0,038	0,218
	P3	7,15	698	78	4	88	17,1	18,1	3,1	3,2	0,034	0,084
	P4	6,80	1404	68	23	40	12,1	12,3	59,0	60,2	0,028	0,161
2016.11.22	P1	7,76	554	86	4	40	11,8	12,3	6,3	6,6	0,069	0,244
	P2	7,19	976	62	2	60	7,1	11,0	4,6	4,7	0,124	0,238
	P3	7,21	703	70	7	40	9,2	11,2	18,6	25,4	0,103	0,224
	P4	6,81	627	66	4	40	7,1	9,1	17,8	26,1	0,110	0,291
2016.12.13	P1	7,86	427	73	<MDL	112	10,0	10,9	4,3	4,3	0,591	0,625
	P2	7,17	983	66	<MDL	72	7,5	7,8	12,9	12,9	0,136	0,498
	P3	7,26	754	45	<MDL	64	10,6	11,1	3,2	3,4	0,337	0,444
	P4	7,02	472	35	<MDL	28	7,7	8,2	7,2	7,5	0,458	0,511

Tabela A4. cd.

Data pobrania próbki	Numer piezometru	Odczyn (pH)	PEW [$\mu\text{S/cm}$]	ChZT [$\text{mg O}_2/\text{L}$]	BZT ₅ [$\text{mg O}_2/\text{L}$]	ZO [mg/L]	Węgiel [mg/L]		Azot [mg/L]		Fosfor [mg/l]	
							RWO	OWO	TDN	TN	OP	TP
ZUOK Hryniewicze												
2017.01.10	P1	7,84	465	72	<MDL	99	9,1	9,3	2,6	2,8	0,075	0,548
	P2	7,22	963	51	<MQL	79	7,7	7,8	9,7	10,1	0,067	1,280
	P3	7,28	791	41	1	51	9,5	9,9	5,6	5,7	0,091	1,030
	P4	6,82	565	31	3	33	8,0	8,3	6,9	7,1	0,123	0,683
2017.02.14	P1	7,32	602	83	<MDL	90	9,9	10,0	2,4	2,5	0,157	0,205
	P2	7,40	927	62	1	81	9,5	9,8	4,3	5,1	0,173	0,558
	P3	7,10	732	42	<MQL	57	9,9	10,0	5,4	5,5	0,141	0,165
	P4	6,99	781	73	<MQL	21	8,0	8,4	6,9	7,1	0,109	0,189
2017.03.07	P1	8,00	385	40	<MDL	145	9,0	9,2	2,4	2,4	0,125	0,245
	P2	7,23	838	35	<MDL	73	8,4	8,4	3,9	3,9	0,109	0,317
	P3	7,07	773	31	4	65	11,2	11,8	2,0	2,1	0,133	0,173
	P4	6,83	400	16	<MQL	25	7,2	7,3	4,6	4,7	0,101	0,458
2017.04.10	P1	7,89	2172	69	18	102	31,9	32,4	98,1	101,0	0,141	0,672
	P2	7,49	795	50	<MQL	73	7,5	8,2	3,6	4,0	-	0,191
	P3	7,20	740	42	4	61	8,7	9,2	2,7	2,9	0,158	0,225
	P4	6,98	853	35	10	85	11,6	11,8	11,8	12,2	0,217	0,309
2017.05.09	P1	7,76	631	88	5	341	10,5	10,7	3,6	4,1	0,084	0,435
	P2	7,21	807	61	<MDL	84	7,0	7,2	3,9	4,0	-	0,189
	P3	7,09	780	45	<MDL	62	12,2	12,5	1,7	1,8	0,075	0,084
	P4	6,99	452	20	1	29	6,6	6,8	3,4	3,6	0,057	0,180
SOK Uhowo												
2016.02.02	P1	7,81	758	63	9	28	9,4	9,4	2,1	33,5	0,011	0,077
	P2	7,60	837	45	10	21	7,9	8,6	33,1	283,5	0,029	0,812
	P3	7,49	4160	176	56	95	69,0	92,1	264,2	757,7	0,033	0,754

Tabela A4. cd.

Data pobrania próbki	Numer piezometru	Odczyn (pH)	PEW [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	ChZT [$\text{mg O}_2/\text{L}$]	BZT ₅ [$\text{mg O}_2/\text{L}$]	ZO [mg/L]	Węgiel [mg/L]		Azot [mg/L]		Fosfor [mg/l]	
							RWO	OWO	TDN	TN	OP	TP
SOK Uhowo												
2016.03.02	P1	7,95	1082	75	<MDL	28	5,2	5,3	15,0	15,2	0,040	0,179
	P2	7,34	655	60	3	23	6,2	6,4	1,1	15,2	0,165	0,325
	P3	7,44	4430	135	42	87	45,3	71,6	299,0	308,1	0,099	0,339
2016.03.22	P1	7,77	1113	54	3	27	5,3	6,0	3,8	6,6	0,039	0,123
	P2	6,78	710	41	13	35	5,7	5,8	30,1	32,3	0,168	0,252
	P3	7,38	4580	138	22	97	88,1	97,3	272,1	277,0	0,113	0,326
2016.04.26	P1	7,83	1150	53	<MQL	27	5,6	7,1	3,6	3,8	0,037	0,087
	P2	7,06	799	43	6	21	6,3	9,2	34,6	35,8	0,110	0,187
	P3	7,38	4720	155	36	99	85,2	88,5	294,9	299,4	0,061	0,261
2016.11.08	P1	7,47	1410	49	<MQL	120	6,3	6,9	4,5	5,5	0,075	0,186
	P2	7,62	568	21	29	100	4,2	4,4	16,8	18,1	0,352	0,538
	P3	7,42	2830	84	100	120	26,4	31,7	140,9	160,1	0,551	0,666
2016.12.07	P1	7,52	1280	40	<MDL	-	7,0	7,2	1,9	3,2	0,217	0,484
	P2	6,79	608	33	<MDL	-	5,9	10,0	15,7	15,8	0,304	0,913
	P3	7,10	3066	108	88	-	31,5	32,6	157,2	163,7	0,538	1,660
2017.01.17	P1	7,78	1374	15	<MDL	7	6,4	6,7	1,3	2,3	0,073	2,049
	P2	7,39	1109	10	1	78	11,4	11,6	28,0	33,2	0,250	1,678
	P3	7,09	4363	56	43	70	61,4	73,7	242,0	247,7	0,089	1,734
	P4	8,13	678	13	2	5	4,3	5,0	31,0	39,0	0,828	2,216
2017.02.21	P1	7,86	1431	21	<MDL	10	6,0	6,4	1,4	2,9	0,101	0,165
	P2	7,30	1401	42	22	83	13,2	13,4	42,7	43,2	0,213	0,301
	P3	7,04	4694	68	20	99	101,3	105,1	197,3	203,5	0,229	1,798
	P4	8,24	712	15	<MDL	6	3,7	3,9	31,9	207,5	0,854	1,750
2017.03.28	P1	7,54	900	29	12	18	10,8	11,3	2,3	2,6	0,056	0,318
	P2	7,28	1127	21	46	72	8,4	8,5	29,7	30,8	0,124	1,548
	P3	7,10	3574	84	82	104	39,3	39,5	197,9	198,5	0,191	1,826

Tabela A4. cd.

Data pobrania próbki	Numer piezometru	Odczyn (pH)	PEW [μ S/cm]	ChZT [mg O ₂ /L]	BZT ₅ [mg O ₂ /L]	ZO [mg/L]	Węgiel [mg/L] RWO OWO		Azot [mg/L] TDN TN		Fosfor [mg/l] OP TP	
SOK Uhowo												
2017.04.25	P1	7,68	1334	45	<MQL	9	6,3	6,4	1,4	1,5	0,082	0,158
	P2	7,12	1517	60	<MQL	79	12,1	12,9	52,0	53,4	0,107	0,267
	P3	7,11	3736	98	66	101	50,2	54,9	223,3	225,7	0,217	0,292
2017.05.16	P1	7,47	1398	22	<MDL	18	6,1	6,5	1,2	1,4	0,031	0,099
	P2	7,25	1495	36	40	83	11,7	12,1	48,6	48,8	0,082	0,191
	P3	7,06	3829	77	28	107	39,5	40,8	241,1	245,3	0,351	0,604
	P4	8,13	868	15	<MDL	18	7,6	8,2	54,7	56,1	0,849	2,432

MDL – granica wykrywalności metody; MQL – granica oznaczalności metody; „-”, brak danych

Tabela A5. Wartości EC₅₀ lub LD₅₀ dla badanych związków dla trzech poziomów troficznych (ryby, bezkręgowce, algi i sinice)

ECs	Ryby			Bezkręgowce			Algi i sinice		
	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło
MP	20,432	bd	[1]	7,3	C. dubia	[2]	6,8	V. fisheri	[3]
	63	O. latipes	[4]	22,4 (28h)	D. magna	[5]	91	P. subcapitata	[5]
	>50	bd	[6]	11,2 (2d)	D. magna	[5]	18,092	bd	[1]
				62	D. magna	[2]	80,0 (3d)	P. subcapitata	[7]
EP	34,3	bd	[1]	20-50 (1d)	D. magna	[5]	2,9	V. fisheri	[3]
				20-50 (2d)	D. magna	[5]	18	P. subcapitata	[5]
				18,7	bd	[1]	52	P. subcapitata	[7]
				34,0 (2d)	D. magna	[7]	4,6 (15min)	V. fisheri	[8]
PP	5,643	bd	[1]	2,5 (7d)	C. dubia	[2]	3,0 (5min)	V. fisheri	[3]
	4,9	O. latipes	[4]	1,3	C. dubia	[2]	15	P. subcapitata	[5]
	9,7	P. promelas	[4]	5,7 (7d)	C. dubia	[2]	36	P. subcapitata	[7]
				15,4	D. magna	[5]	0,26	V. fisheri	[8]

Tabela A5. cd.

ECs	Ryby			Bezkręgowce			Algi i sinice			
	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	
BP	68	S. trutta	[9]	1,9	bd	[7]	2,9 (5min)	V. fisheri	[3]	
	58	S. trutta	[9]	9,2	D. magna	[2]	1,2	V. fisheri	[8]	
	3,1	O. latipes	[4]	5,3	D. magna	[4]	0,0095 (72h)	P. subcapitata	[7]	
	7,3	P. promelas	[4]	3,1	O. latipes	[4]	2,8	V. fisheri	[4]	
BPh	15,2 (2d)	P. promelas	[10]	0,28	D. magna	[10]	6,86 (4d)	C. vulgaris	[10]	
	14,9	P. promelas	[10]	10,0 (2d)	D. magna	[10]	3,5 (3d)	P. subcapitata	[10]	
	15,3 (4d)	P. promelas	[10]	0,28 (1d)	D. magna	Kch	1,63	P. subcapitata	[11]	
BPh2	bd			5	D. japonica	[12]	8,24	P. phosphoreum	[12]	
				48,26	D. magna	[12]				
BPh3	0,62	bd	[1]	3,473	M. galloprovinciallis	[13]	0,014	I. galbana	[13]	
	0,290	bd	[14]	3,280	P. lividus	[13]	5,1 (4d)	bd	[15]	
		0,711				S. armata	[13]	0,251	S. pseudocostatum	[16]
		7,544				T. thermophila	[17]	5,1 (3d)	bd	[15]
		1,9 (2d)				D. magna	[14]			
4MBC	0,56	bd	[1]	0,587	M. galloprovinciallis	[13]	0,171	I. galbana	[16]	
		0,56	bd	[14]	0,854	P. lividus	[13]	0,048	bd	[15]
				0,193	S. armata	[13]	7,66 (3d)	D. subspicatus	[18]	
				5,125 (1d)	T. thermophila	[17]	11,27	S. cerevisiae	[19]	
DEET	14,9 (2d)	P. promelas	[10]	34,4	D. magna	[20]	3,5	P. subcapitata	[10]	
	15,2 (2d)	P. promelas	[10]	72,9	G. instriatum	[20]	6,86 (4d)	C. vulgaris	[10]	
	13,7	P. promelas	[10]	130,4	Photinus sp.	[21]	388	C. protothecoides	[22]	
	75,7 (4d)	P. promelas	[22]	75 (2d)	D. magna	[22]	4,1 (4d)	P. subcapitata	[20]	

Tabela A5. cd.

ECs	Ryby			Bezkręgowce			Algi i sinice		
	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło
4tOP	8,54	O. mykiss rainbow trout	[23]	0,47 (1d)	D. magna	[24]	0,107	M. aeruginosa	[25]
	6,61	C. carpio	[23]	0,28 (2d)	C. dubia	[24]	1,86	S. capricornutum	[25]
	0,007	Brown trout (S. trutta)	[9]	0,008 (7d)	C. dubia	[24]			
4NP	0,128	bd	[26]	0,18	D. magna	Kch	0,0563	S. capricornutum	[26]
	0,17	bd	[1]	0,22 (2d)	C. dubia	[24]	0,197	bd	[1]
				0,38 (1d)	D. magna	[24]	0,3-5,5	M. aeruginosa	[27]
				0,085	D. magna	[26]	0,87-0,98	S. subspicatus	[27]
TCS	0,26	P. promelas	[28]	10 (1d)	T. thermophila	[29]	0,228 (16h)	V. fischeri	[29]
	0,37	L. macrochirus	[28]	0,391(4d)	D. magna	[28]	0,0045	S. capricornutum	[28]
	0,35	O. mykiss	[30]	0,00022	C. dubia	[30]	0,0007	S. subspicatus	[28]
				0,250 (10d)	H. azteca	[30]	0,001	Anabaena flosaquae	[28]
DCF	7,8 (3h)	D. rerio (embryos)	[31]	22	D. magna	[32]	3,8 (5min)	V. fischeri	[3]
	532	D. rerio (embryos)	[32]	0,52	D. magna	[33]	0,0213	V. fischeri	[34]
	10,1	D. rerio (embryos)	[35]	15,8	T. battagliai	[36]	72 (3d)	D. subspicatus	[37]
				41	T. platyurus	[38]	16	P. subcapitana	[38]
CTZ	> 29	bd	Kch	0,1	D. magna	Kch	0,098	bd	Kch
E1	0,000088	Brown trout (S. trutta)	[9]	0,604	S. purpuratus, L. anamesus	[39]	8,740	bd	ECOSAR
	3,834	bd	ECOSAR	2,184	bd	ECOSAR			
	0,000021	D. rerio	[40]						

Tabela A5. cd.

ECs	Ryby			Bezkręgowce			Algi i sinice		
	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło
E2	0,0097	O. mykiss rainbow trout	[23]	0,014	S. purpuratus, L. anamesus	[39]	4,299	bd	ECOSAR
	0,0336	C. carpio	[23]	1,129	bd	ECOSAR			
	0,000015	Brown trout (S. trutta)	[9]						
	0,0000056	D. rerio	[40]						
DSB	0,097	Pimephales promelas	[41]	0,180	D. magna	[41]	0,330	Selenastrum capricornutum	[41]
BPA	5,25	D. rerio (embryos)	[42]	0,96 (3d)	Coperpod	[43]	68,15	C. polykrikoides	[44]
	1,60 (7d)	O. latipes	[45]	10,2 (2d)	D. magna	Kch	2,5	S. capricornutum	[46]
	7,42	O. mykiss rainbow trout	[23]	1,02 (4d)	H. diversicolor	[47]	44,8 (5d)	C. mexicana	[48]
	6,08	C. carpio	[23]	0,227	S. purpuratus, L. anamesus	[39]	39,8 (5d)	C. vulgaris	[48]
DMP	56	Rainbow trout	[43]	246 (10d)	Blackworm	[43]	42,7	S. capricornutum	[49]
	121	Fathead minnow	[43]	68,2 (10d)	Midge	[43]	313	C. pyrenoidosa	[49]
	50	Blue gill sunfish (juvenile)	[43]	68,6	Mysid shrimp	[43]	26,1	S. costatum	[49]
	29	Sheepshead Minnows	[50]	45,9	Daphnia magna	[50]	0,119	Vibrio fischeri	[51]
	39 (3d)	Fathead minnow	[50]	33	Daphnia magna	[52]	331 (3d)	Closterium lunula	[53]
DEP	12	Rainbow trout (juvenile)	[43]	102 (10d)	Blackworm	[43]	500	V. fischeri	[54]
	16,8	Fathead minnow (juvenile)	[43]	31	Midge	[43]	283,1	Vibrio qinghaiensis sp	[55]

Tabela A5. cd.

ECs	Ryby			Bezkręgowce			Algi i sinice		
	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło	EC ₅₀ /LD ₅₀ ^a (mg/L)	Badany organizm	Źródło
DEP	16,7	Blue gill sunfish (juvenile)	[43]	7,59	Mysid shrimp	[43]	16	S. capricornutum	[50]
	48	Carp spp.	[43]	52	D. magna	[52]	835 (15min)	Vibrio fischeri	[56]
	17	P. promelas	Kch	86	D. magna	[50]	400 (16h)	P. phosphoreum	Kch
DPP	1,3	Gymnodinium breve	Kch			bd	0,9	G. breve	[49]
							1,3	G. breve	[49]
DIBP	0,9 (3d)	P. promelas	[49]	10.0 (2d)	D. magna	[56]	2,52	Pseudokirchneriella subcapitata	[56]
	0,9	bd	Kch	6.78 (2d)	D. magna	[56]	>7,4 (15min)	Vibrio fischeri	[56]
	3 (3d)	bd	Kch	3 (3d)	N. spinipes	Kch	1	algi	Kch
DBP	1,6	Rainbow trout (juvenile)	[43]	2,48 (10d)	Blackworm	[43]	15,3 (3d)	S. obliquus	[57]
	1,54	Fathead minnow (juvenile)	[43]	2,64 (10d)	Midge	[43]	3,14 (3d)	C. pyrenoidosa	[57]
	0,48	Blue gill sunfish (juvenile)	[43]	4,0 (2d)	C. plumosus	[49]	0,4 (10d)	S. capricornutum	[49]
	1,6	O. mykiss	[49]	3,4 (2d)	D. magna	[49]	1,2 (3d)	S. subspicatus	[49]
	0,48	Bluegill L. macrochirus	[50]	1,64	D. magna	[49]	0,0032	G. breve	[49]
DEHP	0,16	fathead minnow	[50]	0,003 (1d)	D. magna	[56]	0,003	V. fischeri	[56]
	>0,32	rainbow trout	[50]	0,003 (2d)	D. magna	[56]	>0,10 (96h)	P. subcapitata	[50]
	>0,17	Sheepshead Minnows	[50]	>0,16 (2d)	D. magna	[50]	0,32	A. aeruginosa	[50]

^a wartości EC₅₀ (najmniejsze) wybrane do obliczenia RQ pogrubiono; bd – brak danych; Kch – Karta charakterystyki; ECOSAR - Skomputeryzowany program opracowany przez US EPA, który szacuje toksyczność dla organizmów wodnych

1. Kuzmanović M, Ginebreda A, Petrović M, Barceló D. Risk assessment based prioritization of 200 organic micropollutants in 4 Iberian rivers. *Sci Total Environ*, 2015; 503–504: 289–99.
2. Terasaki M, Abe R, Makino M, Tatarazako N. Chronic toxicity of parabens and their chlorinated by-products in *Ceriodaphnia dubia*: Chronic Toxicity Of Parabens And Their Chlorinated By-Products. *Environ Toxicol*, 2015; 30(6): 664–73.
3. Adame A, Rocha FRP. A multi-pumping flow system for acute toxicity bioassay using the *Vibrio fischeri* bacteria. *Anal Methods*, 2014; 6(18): 7367–73.
4. Molins-Delgado D, Díaz-Cruz MS, Barceló D. Ecological risk assessment associated to the removal of endocrine-disrupting parabens and benzophenone-4 in wastewater treatment. *J Hazard Mater*, 2016; 310: 143–51.
5. Madsen T, Buchardt Boyd H, Nylén D, Rathmann Pedersen A, Petersen GI, Simonsen F. Environmental and Health Assessment of Substances in Household Detergents and Cosmetic Detergent Products. *Environ Proj Miljøprojekt*, 2001(615).
6. Carlsson C, Johansson A-K, Alvan G, Bergman K, Kühler T. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? *Sci Total Environ*, 2006; 364(1–3): 88–95.
7. Yamamoto H, Tamura I, Hirata Y, Kato J, Kagota K, Katsuki S i wsp. Aquatic toxicity and ecological risk assessment of seven parabens: Individual and additive approach. *Sci Total Environ*, 2011; 410–411: 102–11.
8. Terasaki M, Makino M, Tatarazako N. Acute toxicity of parabens and their chlorinated by-products with *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* bioassays. *J Appl Toxicol*, 2009; 29(3): 242–7.
9. Bjerregaard P, Hansen PR, Larsen KJ, Erratico C, Korsgaard B, Holbech H. Vitellogenin as a biomarker for estrogenic effects in brown trout, *salmo trutta*: laboratory and field investigations. *Environ Toxicol Chem*, 2008; 27(11): 2387.
10. Sun H-Q, Du Y, Zhang Z-Y, Jiang W-J, Guo Y-M, Lu X-W i wsp. Acute Toxicity and Ecological Risk Assessment of Benzophenone and N,N-Diethyl-3 Methylbenzamide in Personal Care Products. *Int J Environ Res Public Health*, 2016; 13(9): 925.
11. Aruoja V, Moosus M, Kahru A, Sihtmäe M, Maran U. Measurement of baseline toxicity and QSAR analysis of 50 non-polar and 58 polar narcotic chemicals for the alga *Pseudokirchneriella subcapitata*. *Chemosphere*, 2014; 96: 23–32.
12. Liu H, Sun P, Liu H, Yang S, Wang L, Wang Z. Acute toxicity of benzophenone-type UV filters for *Photobacterium phosphoreum* and *Daphnia magna*: QSAR analysis, interspecies relationship and integrated assessment. *Chemosphere*, 2015; 135: 182–8.
13. Paredes E, Perez S, Rodil R, Quintana JB, Beiras R. Ecotoxicological evaluation of four UV filters using marine organisms from different trophic levels *Isochrysis galbana*, *Mytilus galloprovincialis*, *Paracentrotus lividus*, and *Siriella armata*. *Chemosphere*, 2014; 104: 44–50.
14. Fent K, Kunz PY, Zenker A, Rapp M. A tentative environmental risk assessment of the UV-filters 3-(4-methylbenzylidene-camphor), 2-ethyl-hexyl-4-trimethoxycinnamate, benzophenone-3, benzophenone-4 and 3-benzylidene camphor. *Mar Environ Res*, 2010; 69: S4–6.
15. Brooke DN, Burns J. S, Croke M. J, Great Britain. UV-filters in cosmetics: prioritisation for environmental assessment. Bristol: Environment Agency, 2008.

16. Petersen K, Heiaas HH, Tollefsen KE. Combined effects of pharmaceuticals, personal care products, biocides and organic contaminants on the growth of *Skeletonema pseudocostatum*. *Aquat Toxicol*, 2014; 150: 45–54.
17. Gao L, Yuan T, Zhou C, Cheng P, Bai Q, Ao J i wsp. Effects of four commonly used UV filters on the growth, cell viability and oxidative stress responses of the *Tetrahymena thermophila*. *Chemosphere*, 2013; 93(10): 2507–13.
18. ECHA. Proposal for identification of a Substance of very high concern on the Basis of the criteria set out in reach Article 57. <https://echa.europa.eu/documents/10162/a9e12f40-872c-4096-8141-f379b57f2037>. Niemcy: , 2016.
19. Schmitt C, Oetken M, Dittberner O, Wagner M, Oehlmann J. Endocrine modulation and toxic effects of two commonly used UV screens on the aquatic invertebrates *Potamopyrgus antipodarum* and *Lumbriculus variegatus*. *Environ Pollut*, 2008; 152(2): 322–9.
20. Martinez E, Vélez SM, Mayo M, Sastre MP. Acute toxicity assessment of N,N-diethyl-m-toluamide (DEET) on the oxygen flux of the dinoflagellate *Gymnodinium instriatum*. *Ecotoxicology*, 2016; 25(1): 248–52.
21. Swale DR, Sun B, Tong F, Bloomquist JR. Neurotoxicity and Mode of Action of N,N-Diethyl-Meta-Toluamide (DEET). *PLoS ONE*, 2014; 9(8): e103713.
22. Costanzo SD, Watkinson AJ, Murby EJ, Kolpin DW, Sandstrom MW. Is there a risk associated with the insect repellent DEET (N,N-diethyl-m-toluamide) commonly found in aquatic environments? *Sci Total Environ*, 2007; 384(1–3): 214–20.
23. Segner H, Navas J., Schäfers C, Wenzel A. Potencies of estrogenic compounds in in vitro screening assays and in life cycle tests with zebrafish in vivo. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2003; 54(3): 315–22.
24. Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, Parrella A. Toxicity on crustaceans and endocrine disrupting activity on *Saccharomyces cerevisiae* of eight alkylphenols. *Chemosphere*, 2006; 64(1): 135–43.
25. Baptista MS, Stoichev T, Basto MCP, Vasconcelos VM, Vasconcelos MTSD. Fate and effects of octylphenol in a *Microcystis aeruginosa* culture medium. *Aquat Toxicol*, 2009; 92(2): 59–64.
26. Stasinakis AS, Mermigka S, Samaras VG, Farmaki E, Thomaidis NS. Occurrence of endocrine disrupters and selected pharmaceuticals in Aisonas River (Greece) and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environ Sci Pollut Res*, 2012; 19(5): 1574–83.
27. Wang J, Xie P, Guo N. Effects of nonylphenol on the growth and microcystin production of *Microcystis* strains. *Environ Res*, 2007; 103(1): 70–8.
28. Orvos DR, Versteeg DJ, Inauen J, Capdevielle M, Rothenstein A, Cunningham V. Aquatic toxicity of triclosan. *Environ Toxicol Chem*, 2002; 21(7): 1338–49.
29. Carbajo JB, Perdígón-Melón JA, Petre AL, Rosal R, Letón P, García-Calvo E. Personal care product preservatives: Risk assessment and mixture toxicities with an industrial wastewater. *Water Res*, 2015; 72: 174–85.
30. Bedoux G, Roig B, Thomas O, Dupont V, Le Bot B. Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environ Sci Pollut Res*, 2012; 19(4): 1044–65.

31. Brandhof E-J van den, Montforts M. Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2010; 73(8): 1862–6.
32. Ginebreda A, Muñoz I, Alda ML de, Brix R, López-Doval J, Barceló D. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environ Int*, 2010; 36(2): 153–62.
33. Du J, Mei C-F, Ying G-G, Xu M-Y. Toxicity Thresholds for Diclofenac, Acetaminophen and Ibuprofen in the Water Flea *Daphnia magna*. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2016; 97(1): 84–90.
34. Wiczerzak M, Kudłak B, Namieśnik J. Study of the effect of residues of pharmaceuticals on the environment on the example of bioassay Microtox®. *Monatshefte Für Chem - Chem Mon*, 2016; 147(8): 1455–60.
35. Nassef M, Kim SG, Seki M, Kang IJ, Hano T, Shimasaki Y i wsp. In ovo nanoinjection of triclosan, diclofenac and carbamazepine affects embryonic development of medaka fish (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, 2010; 79(9): 966–73.
36. Schmidt W, O'Rourke K, Hernan R, Quinn B. Effects of the pharmaceuticals gemfibrozil and diclofenac on the marine mussel (*Mytilus* spp) and their comparison with standardized toxicity tests. *Mar Pollut Bull*, 2011; 62(7): 1389–95.
37. Santos LHMLM, Gros M, Rodriguez-Mozaz S, Delerue-Matos C, Pena A, Barceló D i wsp. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: Identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *Sci Total Environ*, 2013; 461–462: 302–16.
38. Kosma CI, Lambropoulou DA, Albanis TA. Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment. *Sci Total Environ*, 2014; 466–467: 421–38.
39. Roepke TA, Snyder MJ, Cherr GN. Estradiol and endocrine disrupting compounds adversely affect development of sea urchin embryos at environmentally relevant concentrations. *Aquat Toxicol*, 2005; 71(2): 155–73.
40. Van den Belt K, Berckmans P, Vangenechten C, Verheyen R, Witters H. Comparative study on the in vitro/in vivo estrogenic potencies of 17 β -estradiol, estrone, 17 α -ethynylestradiol and nonylphenol. *Aquat Toxicol*, 2004; 66(2): 183–95.
41. Sanderson H, Johnson DJ, Wilson CJ, Brain RA, Solomon KR. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicol Lett*, 2003; 144(3): 383–95.
42. Chan WK, Chan KM. Disruption of the hypothalamic-pituitary-thyroid axis in zebrafish embryo–larvae following waterborne exposure to BDE-47, TBBPA and BPA. *Aquat Toxicol*, 2012; 108: 106–11.
43. Mathieu-Denoncourt J, Wallace SJ, Solla SR de, Langlois VS. Influence of Lipophilicity on the Toxicity of Bisphenol A and Phthalates to Aquatic Organisms. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2016; 97(1): 4–10.
44. Ebenezer V, Ki J-S. Evaluation of the sub-lethal toxicity of Cu, Pb, bisphenol A and polychlorinated biphenyl to the marine dinoflagellate *Cochlodinium polykrikoides*. *ALGAE*, 2012; 27(1): 63–70.

45. Chikae M, Ikeda R, Hasan Q, Morita Y, Tamiya E. Effect of alkylphenols on adult male medaka: plasma vitellogenin goes up to the level of estrous female. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2003; 15(1): 33–6.
46. Tišler T, Krel A, Gerželj U, Erjavec B, Dolenc MS, Pintar A. Hazard identification and risk characterization of bisphenols A, F and AF to aquatic organisms. *Environ Pollut*, 2016; 212: 472–9.
47. Liu Y, Tam NFY, Guan Y, Yasojima M, Zhou J, Gao B. Acute toxicity of nonylphenols and bisphenol A to the embryonic development of the abalone *Haliotis diversicolor supertexta*. *Ecotoxicology*, 2011; 20(6): 1233–45.
48. Ji M-K, Kabra AN, Choi J, Hwang J-H, Kim JR, Abou-Shanab RAI i wsp. Biodegradation of bisphenol A by the freshwater microalgae *Chlamydomonas mexicana* and *Chlorella vulgaris*. *Ecol Eng*, 2014; 73: 260–9.
49. Staples CA, Adams WJ, Parkerton TF, Gorsuch JW, Biddinger GR, Reinert KH. Aquatic toxicity of eighteen phthalate esters. *Environ Toxicol Chem*, 1997; 16(5): 875–91.
50. Adams WJ, Biddinger GR, Robillard KA, Gorsuch JW. A summary of the acute toxicity of 14 phthalate esters to representative aquatic organisms. *Environ Toxicol Chem*, 1995; 14(9): 1569–74.
51. Rasmussen G, Fremmersvik G, Olsen RA. Treatment of creosote-contaminated groundwater in a peat/sand permeable barrier—a column study. *J Hazard Mater*, 2002; 93(3): 285–306.
52. LeBlanc GA. Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). *Bull Environ Contam Toxicol*, 1980; 24(5): 684–91.
53. Yan H, Pan G. Increase in biodegradation of dimethyl phthalate by *Closterium lunula* using inorganic carbon. *Chemosphere*, 2004; 55(9): 1281–5.
54. Kapanen A, Stephen JR, Brüggemann J, Kiviranta A, White DC, Itävaara M. Diethyl phthalate in compost: Ecotoxicological effects and response of the microbial community. *Chemosphere*, 2007; 67(11): 2201–9.
55. Ding K, Lu L, Wang J, Wang J, Zhou M, Zheng C i wsp. In vitro and in silico investigations of the binary-mixture toxicity of phthalate esters and cadmium (II) to *Vibrio qinghaiensis* sp-Q67. *Sci Total Environ*, 2017; 580: 1078–84.
56. Jonsson S, Baun A. Toxicity of mono- and diesters of o-phthalic esters to a crustacean, a green alga and a bacterium. *Environ Toxicol Chem*, 2003; 22(12): 3037.
57. Gu S, Zheng H, Xu Q, Sun C, Shi M, Wang Z i wsp. Comparative toxicity of the plasticizer dibutyl phthalate to two freshwater algae. *Aquat Toxicol*, 2017; 191: 122–30.