

Kofeina i sukraloza jako markery skażenia wód powierzchniowych ściekami komunalnymi

Caffeine and sucralose as indicators of municipal wastewater contamination in surface waters

Ewa Wiśniowska^{1*} , Małgorzata Kryłów² 

¹ Wydział Infrastruktury i Środowiska, Politechnika Częstochowska

² Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Krakowska

* Kontakt / Correspondence: ewa.wisniowska@pcz.pl

Streszczenie:

W pracy omówiono właściwości kofeiny i sukralozy, ich stężenia w ściekach, efektywność usuwania w oczyszczalniach oraz koncentracje i przemiany w wodach powierzchniowych. Ustalono, że kofeina jest dobrym markerem świeżego zanieczyszczenia ściekami komunalnymi. Sukraloza natomiast ze względu na dużą trwałość w środowisku wodnym pozwala identyfikować skażenie długotrwałe lub historyczne. Ze względu na to markery te powinny być oznaczane równolegle. Zaproponowano schemat monitoringu skażenia oraz sposób interpretacji wyników. Proponowaną metodykę można zalecić jako uzupełnienie standardowego monitoringu jakości wód powierzchniowych służące identyfikacji źródeł skażenia.

Słowa kluczowe: kofeina, sukraloza, markery ścieków komunalnych, monitoring wód, oczyszczalnie ścieków, mikrozanieczyszczenia

Abstract:

The present study analyses the properties of caffeine and sucralose, their concentrations in wastewater, removal efficiency in treatment works, and their concentrations and transformations in surface waters. The study established that caffeine serves as an effective indicator of recent contamination by municipal wastewater. Conversely, sucralose, due to its high persistence in the aquatic environment, facilitates the identification of long-term or historical contamination. Consequently, a parallel analysis of these markers is necessary. A proposed scheme for monitoring contamination and a method for interpreting the results are presented. The proposed methodology can be recommended as a supplement to standard surface water quality monitoring for the identification of sources of contamination.

Keywords: caffeine, sucralose, municipal wastewater markers, water monitoring, wastewater treatment plants, micropollutants

1. Wprowadzenie

Podstawowymi wskaźnikami chemicznymi określającymi zawartość zanieczyszczeń organicznych w wodzie i ściekach są: chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT), biochemiczne pięciodobowe zapotrzebowanie na tlen (BZT₅) oraz ogólny węgiel organiczny (OWO). Wskaźniki te nie identyfikują poszczególnych związków organicznych, lecz opisują ich sumaryczne stężenie. Wartość ChZT stanowi miarę całkowitej zawartości związków organicznych, obejmując zarówno frakcję łatwo biodegradowalną, jak i substancje odporne na rozkład. Na wartość tego wskaźnika mogą ponadto wywierać wpływ niektóre związki nieorganiczne,

jak np. siarczki i azotyny. Do zalet ChZT zalicza się szybkość analizy i powtarzalność uzyskiwanych wyników [1]. Wartość BZT₅ odzwierciedla zawartość łatwo biodegradowalnych związków organicznych. Podobnie jak ChZT, BZT₅ też nie pozwala na identyfikację rodzaju związków organicznych obecnych w ściekach. Stosunek BZT₅/ChZT jest często wykorzystywany jako orientacyjny wskaźnik biodegradowalności ścieków [1, 2]. OWO jest sumarycznym wskaźnikiem określającym całkowitą ilość węgla związanego w związkach organicznych obecnych w próbce. Podobne wartości OWO mogą wynikać zarówno z obecności ścieków komunalnych, jak i naturalnej materii organicznej (np. substancji humusowych) czy spływów z terenów rolniczych [3].

Ze względu na krótki czas oznaczania oraz wyeliminowanie konieczności stosowania toksycznych odczynników, takich jak dwuchromian potasu i związki rtęci, OWO jest coraz częściej wykorzystywany jako alternatywa dla oznaczania ChZT.

Ograniczeniem wskaźników takich jak OWO, ChZT i BZT₅ jest ich brak specyficzności źródłowej – żaden z nich nie pozwala odróżnić zanieczyszczenia pochodzenia komunalnego od naturalnego czy przemysłowego.

W przypadku monitorowania stanu wód powierzchniowych określenie źródeł zanieczyszczeń jest istotne w celu ich eliminacji. Szczególnie istotne jest ustalenie źródeł skażenia ludzkimi fekaliami. Źróżłami takimi mogą być nie tylko odpływy z oczyszczalni, ale także przelewy burzowe, spływy z pól, wycieki ze zbiorników bezodpływowych, nieszczelności sieci kanalizacyjnych czy składowisk odpadów. Skażenie fekaliami tradycyjnie oceniano oznaczając bakterie wskaźnikowe, przede wszystkim z grupy coli (*Escherichia coli*) oraz enterokoki jelitowe (*Enterococcus spp.*). Obecność tych mikroorganizmów świadczy o zanieczyszczeniu kałem, jednak nie pozwala jednoznacznie rozróżnić, czy źródłem skażenia były ścieki komunalne, czy odchody zwierząt. Dodatkowym ograniczeniem klasycznych wskaźników bakterierynych jest ich stosunkowo szybka inaktywacja w środowisku wodnym pod wpływem czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych. W konsekwencji ich brak w próbie nie wyklucza wcześniejszego dopływu ścieków komunalnych. Wadę tę można zmniejszyć oznaczając uzupełniającą bardziej trwałe organizmy wskaźnikowe, takie jak somatyczne kolifagi, F-specyficzne kolifagi RNA oraz *Clostridium perfringens* [4].

W ostatnich latach coraz większe znaczenie zyskują także molekularne metody identyfikacji źródeł skażenia fekalnego, określane jako MST (Microbial Source Tracking). Wykorzystują one markery genetyczne związane z mikrobiotą jelitową określonych gospodarzy, w tym markery charakterystyczne dla zanieczyszczeń pochodzenia ludzkiego [5].

Jako alternatywa lub uzupełnienie analizy wskaźników mikrobiologicznych skażenia kałem ludzkim wykorzystywany jest także koprostanol (5 β -cholestan-3 β -ol). Związek ten powstaje w przewodzie pokarmowym większości ssaków w wyniku mikrobiologicznej redukcji cholesterolu. Znaczna część cholesterolu docierającego do jelita grubego ulega przekształceniu do koprostanolu, który następnie jest wydalany z kałem. Ze względu na wysoką trwałość, zwłaszcza w osadach dennych, koprostanol może utrzymywać się w środowisku przez długi czas, dzięki czemu stanowi cenny wskaźnik zarówno aktualnego, jak i historycznego oddziaływania ścieków komunalnych. Należy jednak podkreślić, że koprostanol może być również produkowany przez inne ssaki, dlatego jego oznaczanie nie pozwala na jednoznaczną identyfikację źródła skażenia. W celu zwiększenia wiarygodności interpretacji często wykorzystuje się również stosunki stężeń koprostanolu do innych steroli i stanoli kałowych [6].

Poza wskaźnikami sumarycznymi i mikrobiologicznymi, do oceny skażenia ściekami komunalnymi wykorzystywane są parametry nieorganiczne, jak azot amonowy lub fosforany. Podwyższone stężenie azotu amonowego w wodach powierzchniowych, zwłaszcza przy jednocześnie niskich stężeniach azotanów, może świadczyć o niedawnym dopływie ścieków surowych lub niedostatecznie oczyszczonych [1]. Fosforany występujące w wodach

powierzchniowych mogą pochodzić zarówno ze źródeł rolniczych, jak i komunalnych. W zlewniach silnie zurbanizowanych podwyższone stężenie związków fosforu jest najczęściej związane z dopływem ścieków komunalnych, zawierających produkty metabolizmu człowieka, resztki żywności oraz związki fosforu pochodzące z detergentów [1, 7].

Do chemicznych wskaźników obecności ścieków bytowych zalicza się również związki powierzchniowo czynne, przede wszystkim anionowe surfaktanty, takie jak liniowe alkilobenzenosulfoniany (LAS) stosowane w detergentach, oraz produkty ich biodegradacji. Jako uzupełniające markery ścieków komunalnych wykorzystywane są również bor i jego związki także pochodzące z detergentów, środków czystości i innych produktów gospodarstwa domowego [1, 8, 9].

Przedstawiony przegląd wskazuje, że klasyczne wskaźniki fizykochemiczne i mikrobiologiczne są przydatne do oceny stopnia zanieczyszczenia wód, jednak ich wykorzystanie do jednoznacznej identyfikacji ścieków komunalnych jako źródła skażenia jest ograniczone. W związku z tym coraz większą uwagę poświęca się mikrozanieczyszczeniom o charakterze antropogenicznym, które powszechnie występują w ściekach bytowych. Znaczenie tej grupy zanieczyszczeń zostało podkreślone w znowelizowanej dyrektywie dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych, która wprowadza obowiązek monitorowania oraz stopniowego ograniczania emisji wybranych mikrozanieczyszczeń pochodzących ze ścieków komunalnych [10]. Do zakresu wskaźników dla ścieków komunalnych nie wprowadzono jednak takich związków jak kofeina czy sukraloza, a stanowiłyby one przydatne markery, gdyż ze względu na wysoką specyficzność źródłową i niską granicę oznaczalności, umożliwiają wykrywanie nawet niewielkich domieszek ścieków komunalnych w wodach powierzchniowych.

Celem niniejszego opracowania jest ocena przydatności kofeiny i sukralozy jako markerów skażenia ściekami komunalnymi oraz wykazanie, że związki te mogą stanowić wartościowe uzupełnienie rutynowo stosowanych wskaźników skażenia wód fekaliami. Mogą być też przydatne w monitoringu pracy oczyszczalni ścieków. W szczególności analizowana jest możliwość ich wykorzystania do identyfikacji dopływu nie w pełni oczyszczonych ścieków komunalnych do wód powierzchniowych.

2. Charakterystyka kofeiny i sukralozy

2.1. Kofeina

Kofeina zalicza się do grupy metyloksantyn, pochodnych puryny zawierających trzy grupy metylowe przy atomach azotu pierścienia ksantynowego. Związek ten charakteryzuje się umiarkowaną hydrofilowością i dobrą rozpuszczalnością w wodzie. W zakresie pH typowym dla wód naturalnych kofeina występuje głównie w postaci obojętnej, co w połączeniu z niską wartością współczynnika podziału oktanol-woda powoduje, że pozostaje przede wszystkim w fazie wodnej. Wykazuje ograniczoną sorpcję na osadach dennych i materii zawieszanej oraz charakteryzuje się stosunkowo dużą mobilnością w środowisku wodnym [11]. W organizmie człowieka kofeina ulega intensywnemu metabolizmowi, w wyniku czego jedynie około 1–3% przyjętej dawki jest wydalane z moczem w postaci niezmienionej. Do ścieków komu-

nalnych kofeina i jej metabolity trafiają przede wszystkim wraz z moczem i kałem, a dodatkowo również wskutek wylewania resztek napojów zawierających kofeinę do kanalizacji. W środowisku wodnym kofeina charakteryzuje się stosunkowo wysoką podatnością na biodegradację. W wodach powierzchniowych czas półtrwania kofeiny wynosi zazwyczaj od kilku do kilkunastu dni, zależnie od warunków środowiskowych. Związek ten jest również skutecznie usuwany w procesach zaawansowanego utleniania, takich jak ozonowanie oraz oddziaływanie promieniowaniem UV [12–14]. Głównym źródłem kofeiny w wodach powierzchniowych są ścieki komunalne. Może ona także być wprowadzana do nich wraz z odciekami ze składowisk odpadów komunalnych oraz ze spływami z terenów zurbanizowanych podczas opadów deszczu [12].

2.2. Sukraloza

Sukraloza jest syntetycznym słodzikiem, trójchlorową pochodną sacharozy, w której trzy grupy hydroksylowe zostały zastąpione atomami chloru. Jest dopuszczona w Unii Europejskiej do obrotu i spożycia jako E955. Sukraloza jest dodawana do napojów oraz żywności o obniżonej kaloryczności; bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie [15]. Równocześnie jest związkiem silnie hydrofilowym, niepodatnym na jonizację i słabo sorbującym się na zawiesinach [16]. Sukraloza charakteryzuje się bardzo wysoką trwałością w środowisku oraz niską podatnością na biodegradację i rozkład fizykochemiczny. Wynika to przede wszystkim z zastąpienia trzech grup hydroksylowych atomami chloru, co uniemożliwia rozpoznawanie cząsteczki przez enzymy hydrolityczne rozkładające naturalne cukry, a jednocześnie zwiększa trwałość wiązań chemicznych. W konsekwencji sukraloza jest odporna na typowe procesy biodegradacji oraz większość procesów utleniania stosowanych w oczyszczaniu ścieków, w tym ozonowanie w standardowych warunkach eksploatacyjnych [15]. Ze względu na wysoką hydrofilowość oraz niewielkie powinowactwo do materii organicznej związek pozostaje niemal wyłącznie w fazie wodnej [17]. Dodatkowo sukraloza praktycznie nie jest metabolizowana w organizmie człowieka i jest wydalana głównie w postaci niezmienionej (85–95%) z moczem i kałem [18]. W wodach naturalnych nie ulega istotnej biodegradacji ani hydrolizie w zakresie typowych wartości pH. Także jej fotodegradacja zachodzi powoli. W efekcie może przemieszczać się na znaczne odległości, przenikać do wód podziemnych oraz utrzymywać się w środowisku przez wiele miesięcy. Dzięki temu jest uznawana za jeden z najbardziej wiarygodnych chemicznych markerów dopływu ścieków komunalnych, także o charakterze długotrwałym lub historycznym [17].

3. Stężenia kofeiny i sukralozy w ściekach oraz wodach powierzchniowych

Analiza dostępnych danych wskazuje, że stężenia kofeiny w ściekach surowych są zazwyczaj do dwóch rzędów wielkości wyższe niż w ściekach oczyszczonych. Jednocześnie obserwuje się znaczne zróżnicowanie zarówno stężeń, jak i efektywności usuwania tego związku, wynikające z różnic w składzie ścieków, zastosowanej technologii oczyszczania oraz warunków eksplo-

atacyjnych oczyszczalni. W badaniach Buerge i wsp. przeprowadzonych w sześciu szwajcarskich oczyszczalniach ścieków stężenia kofeiny w ściekach surowych wynosiły 7–73 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast w oczyszczonych 0,03–9,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, przy skuteczności usuwania na poziomie 81–99,9% [12]. Nieco niższą efektywność usuwania (około 67%) uzyskali Gómez i wsp. w komunalnej oczyszczalni ścieków w Hiszpanii, gdzie średnie stężenia kofeiny wynosiły w ściekach surowych 6,17 i 2,02 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w oczyszczonych [19]. Również Santos i wsp. analizując cztery oczyszczalnie w Sewilli, wykazali stosunkowo duże zróżnicowanie skuteczności usuwania (44–75%), które wiąжали przede wszystkim z obciążeniem hydraulicznym, czasem zatrzymania ścieków oraz sezonową zmiennością ich składu [20]. Znacznie wyższą (> 88%) skuteczność usuwania kofeiny uzyskiwano w nowoczesnych układach biologicznych, np. oczyszczalniach wykorzystujących proces A_2O [21]. W pięciu portugalskich oczyszczalniach komunalnych Silva i wsp. oznaczyli 26–46 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ kofeiny w ściekach surowych oraz 0,084–8,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w ściekach oczyszczonych, uzyskując skuteczność usuwania przekraczającą 82% [22]. Podobnie wysoką skuteczność (>95%) odnotowano w dużej oczyszczalni As-Samra w Jordani, obsługującej ponad 3 mln równoważnych mieszkańców [23]. W ściekach oczyszczonych z oczyszczalni ścieków w Bandung w Indonezji stężenie kofeiny wynosiło 12,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [24]. Kofeina była wykrywana we wszystkich próbkach ścieków oczyszczonych z wyżej wymienionych oczyszczalni. Podsumowując można stwierdzić, że w większości klasycznych oczyszczalni ścieków kofeina jest skutecznie usuwana, a efektywność tego procesu zazwyczaj przekracza 80–90%. Jednocześnie związek ten jest obecny w niewielkich stężeniach w większości próbek ścieków oczyszczonych, które mogą wnosić do odbiorników znaczny jej ładunek. Ze względu na powszechną obecność kofeiny w ściekach komunalnych i jej dużą podatność na biodegradację, związek ten należy uznać za dobry marker świeżego skażenia wody ściekami komunalnymi. Ponadto można stwierdzić, że stopień rozkładu kofeiny poniżej 80% może być sam w sobie wskaźnikiem zakłóceń pracy oczyszczalni ścieków.

Kofeina ponadto obecna jest także w ściekach ze zbiorników bezodpływowych oraz tych odprowadzanych do odbiorników z przelewów burzowych. Odpływy ze zbiorników bezodpływowych charakteryzują się stężeniami kofeiny od kilkudziesięciu do kilkuset $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, a więc porównywalnymi lub wyższymi niż w ściekach surowych. Przykładowo w Szkocji stwierdzono stężenie kofeiny w bezpośrednim odpływie ze zbiornika bezodpływowego na poziomie 200 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [25], natomiast w USA na poziomie nieprzekraczającym 80 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [26]. W odniesieniu do przelewów burzowych Madoux-Hummary i wsp. wykazali, że podczas opadów kofeina obecna w ściekach bytowych jest rozcieńczana przez wody opadowe. Autorzy ci monitorowali przez rok dwa przelewy burzowe w Montrealu. Stwierdzona mediana stężeń kofeiny odprowadzanych podczas deszczów przelewami mieściła się w zakresie 0,3–4,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [27].

Wysoka skuteczność usuwania kofeiny w oczyszczalniach ścieków powoduje, że jej obecność w wodach powierzchniowych jest najczęściej związana z dopływem ścieków surowych, niedostatecznie oczyszczonych lub zrzutami z przelewów burzowych. Z tego względu analiza stężeń kofeiny w wodach powierzchniowych znajduje szerokie zastosowanie w identyfikacji antropoge-

nicznych źródeł zanieczyszczeń oraz ocenie oddziaływania ścieków komunalnych na środowisko wodne.

Stężenia kofeiny w wodach powierzchniowych są dobrze udokumentowane, a ich zakres jest znacząco niższy niż w surowych ściekach komunalnych, od 0,006 do 8,5 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wartości te są zależne od stopnia antropopresji, efektywności pracy oczyszczalni ścieków, obecności przelewów burzowych oraz warunków hydrologicznych [12]. W wodach powierzchniowych z terenów o niewielkiej antropopresji stężenia kofeiny są bardzo niskie ($< 0,002 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), czego przykładem są wysokogórskie jeziora w Szwajcarii [12]. W wodach odbierających ścieki nieoczyszczone stężenie kofeiny wyraźnie wzrasta osiągając lokalnie nawet kilka lub więcej $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [12, 28]. Obserwowane są zwiększone stężenia kofeiny poniżej miejsc zrzutu ścieków komunalnych jak w przypadku rzeki Lis w Portugalii [29]. Buerge i wsp. wykazali, że kofeina dobrze odzwierciedla antropogeniczne obciążenie wód ściekami komunalnymi, lecz jej użyteczność jako markera zależy od warunków lokalnych i czasu, jaki upłynął od dopływu ścieków [12]. Z tego względu kofeina jest przydatna jako marker aktualnego lub niedawnego skażenia ściekami komunalnymi, natomiast gorzej nadaje się do identyfikacji oddziaływania długotrwałego lub historycznego. W badaniach monitoringowych zasadne jest łączenie jej oznaczeń z bardziej trwałymi markerami antropogenicznymi. Szczególnie znaczenie ma tutaj sukraloza, która w przeciwieństwie do kofeiny wykazuje wysoką trwałość środowiskową i może wskazywać na obecność ścieków komunalnych nawet wtedy, gdy kofeina została już rozłożona. Sukraloza tylko w niewielkim stopniu ulega rozkładowi podczas oczyszczania ścieków. Wyniki analiz wskazują, że sukraloza występuje w porównywalnych stężeniach w ściekach surowych i oczyszczonych. Przykładowo badania przeprowadzone w Szwecji przez Brorström-Lundén i wsp. wykazały obecność sukralozy w ściekach surowych w stężeniach od 3,5 do 7,9 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, natomiast w ściekach oczyszczonych od 1,8 do 10,8 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [30]. Oznacza to, że klasyczne procesy oczyszczania usuwały jedynie niewielką część tego związku, a w części badanych oczyszczalni stężenia w odpływie były nawet wyższe niż w ściekach surowych. Podobne wyniki uzyskali Scheurer i wsp. w dwóch niemieckich oczyszczalniach [31]. Zjawisko to potwierdzili także Subedi i Kannan, którzy w dwóch komunalnych oczyszczalniach ścieków w stanie Nowy Jork oznaczyli średnie stężenia sukralozy wynoszące 29,4 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w ściekach surowych oraz 29,6 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ w ściekach oczyszczonych, przy średniej skuteczności usuwania poniżej 2% [32]. Wyniki te są zgodne z najnowszym globalnym przeglądem Li i wsp. obejmującym dane z 24 oczyszczalni, który wykazał, że sukraloza należy do najsłabiej usuwanych sztucznych słodzików w oczyszczalniach ścieków, a jej skuteczność usuwania nie przekracza 10% [33]. Torres i wsp. wykazali, że sukraloza praktycznie nie ulega biodegradacji ani w warunkach tlenowych, ani beztlenowych, nawet po kilkudziesięciu dniach, co wskazuje, że niewielka skuteczność usuwania tego związku wynika przede wszystkim z jego właściwości, a nie z niedoskonałości technologii oczyszczania [34]. Badania prowadzone przez Guo i wsp. w Shenzhen wykazały, że niewielka podatność sukralozy na rozkład biologiczny powoduje jej obecność nie tylko w ściekach oczyszczonych, ale również w wodach estuarialnych

i przybrzeżnych. Autorzy obserwowali stopniowy spadek stężenia tego związku wraz z odległością od miejsca zrzutu ścieków, jednak związek pozostawał łatwo wykrywalny nawet po znacznym rozcieńczeniu, co potwierdza jego wysoką trwałość i przydatność jako markera ścieków komunalnych [35]. W ściekach ze zbiorników bezodpływowych stężenie sukralozy było porównywalne do oznaczanego w ściekach komunalnych, tj. 6–98 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [36]. Dane na temat stężeń tego związku w ściekach z przelewów burzowych są niedostępne. Biorąc jednak pod uwagę wysoką trwałość sukralozy można oczekiwać, że związek ten będzie obecny również w tego rodzaju ściekach, a jego stężenie będzie zależało przede wszystkim od stopnia ich rozcieńczenia wodami opadowymi.

W wodach powierzchniowych stężenia sukralozy są zróżnicowane od 0,06 do 18,0 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [17, 30, 33, 37]. Stężenia te są o jeden do dwa rzędy wielkości niższe niż w ściekach komunalnych. Związek ten jednak jest często wykrywany. Najwyższe stężenia zaobserwowano w bezpośrednim sąsiedztwie zrzutów ścieków komunalnych oraz na terenach zurbanizowanych. Ze względu na bardzo wysoką trwałość środowiskową i niewielką podatność na biodegradację sukraloza może utrzymywać się w wodach powierzchniowych przez długi czas, dzięki czemu jest uznawana za jeden z najbardziej wiarygodnych markerów długotrwałego oddziaływania ścieków komunalnych.

4. Kofeina i sukraloza jako markery skażenia wód powierzchniowych ściekami komunalnymi

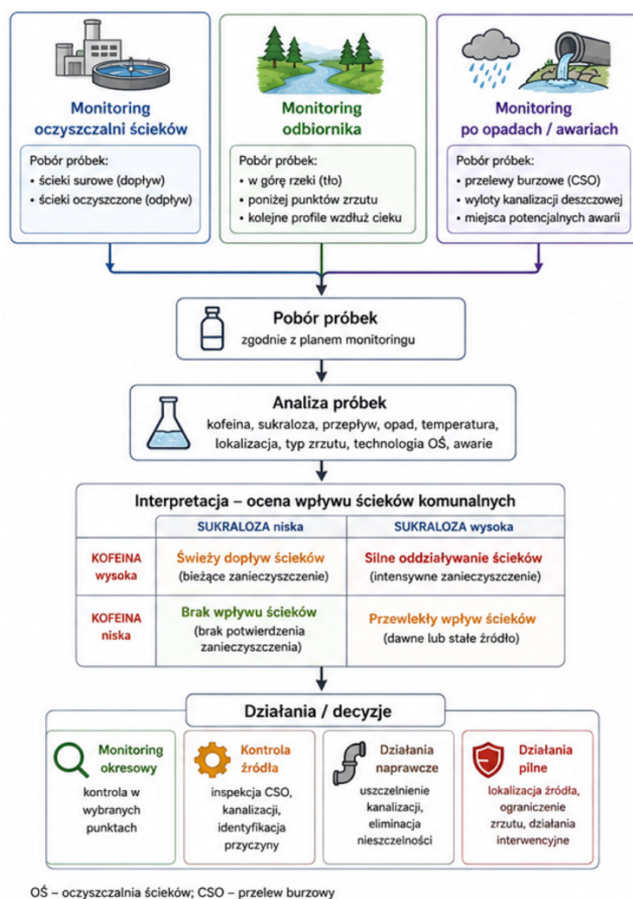
Analizując przydatność kofeiny i sukralozy jako markerów skażenia wód powierzchniowych ściekami komunalnymi, należy określić cechy, jakie powinien spełniać idealny wskaźnik. Powinien on charakteryzować się powszechnym występowaniem w ściekach komunalnych, znikomą obecnością lub jej brakiem w środowisku naturalnym, wysoką swoistością źródłową, łatwością oznaczania oraz odpowiednią trwałością w środowisku. Jednocześnie nie powinien ulegać znacznym przemianom chemicznym ani biologicznym, a jego stężenie powinno pozostawać w możliwie prostym związku z wielkością dopływu ścieków komunalnych [12, 17, 38]. Ani kofeina, ani sukraloza nie spełniają wszystkich wymagań stawianych idealnemu markerowi. Kofeina charakteryzuje się dużą swoistością dla świeżych ścieków komunalnych, jednak stosunkowo szybko ulega biodegradacji zarówno podczas oczyszczania ścieków, jak i w wodach powierzchniowych. Sukraloza wykazuje natomiast bardzo wysoką trwałość w środowisku i praktycznie nie jest usuwana w klasycznych biologicznych oczyszczalniach ścieków. Z tego względu odzwierciedla przede wszystkim długotrwałe lub historyczne oddziaływanie ścieków. Zasadne wydaje się zatem równoczesne oznaczanie obu związków, ponieważ dostarczają one komplementarnych danych o charakterze i czasie dopływu ścieków komunalnych do odbiornika [12, 31, 34].

Interpretacja uzyskanych wyników nie powinna się ponadto opierać wyłącznie na stężeniach kofeiny i sukralozy. Konieczne jest uwzględnienie warunków hydrologicznych, w szczególności przepływu, wielkości i czasu wystąpienia opadu atmosferycznego oraz czasu, jaki od niego upłynął. Istotne znaczenie mają również parametry technologiczne oczyszczalni ścieków.

Ważna jest także charakterystyka miejsca poboru próbek, obejmująca rodzaj odbiornika (rzeka, kanał deszczowy, zbiornik retencyjny), obecność przelewów burzowych, wylotów ścieków, infiltracji z nieszczelnych systemów kanalizacyjnych lub oddziaływania zbiorników bezodpływowych. Dopiero łączna analiza danych chemicznych, hydrologicznych i technologicznych pozwala na wiarygodną identyfikację źródeł skażenia ściekami komunalnymi [17, 27, 39].

Do wdrożenia monitoringu kofeiny i sukralozy rekomendować należałoby schemat przedstawiony na rys. 1 wykorzystujący kofeinę i sukralozę jako komplementarne markery ścieków komunalnych. W początkowym okresie monitoringu, obejmującym co najmniej 6–12 miesięcy, zaleca się równoczesne oznaczanie obu związków w ściekach surowych i oczyszczonych. Jednocześnie zaleca się rejestrowanie natężenia przepływu oraz danych meteorologicznych, w szczególności wielkości opadów atmosferycznych. Takie postępowanie umożliwia określenie zmienności sezonowej oraz ocenę wpływu warunków hydrologicznych na stężenia analizowanych markerów [39].

W przypadku monitoringu odbiorników ścieków rekomendowane jest wyznaczenie co najmniej jednego punktu referencyjnego zlokalizowanego powyżej miejsca zrzutu ścieków oraz dwóch punktów poniżej zrzutu - bezpośrednio za wylotem oraz w odległości około 0,5–1 km, umożliwiających ocenę rozcieńczenia i naturalnych procesów samooczyszczania. Jeżeli podejrzewa się infiltrację ścieków do środowiska gruntowo-wodnego, program monitoringu można uzupełnić o piezometrię zlokalizowaną zgodnie z kierunkiem przepływu wód podziemnych [17, 26]. Szczególną uwagę należy zwrócić na monitoring prowadzony po intensywnych opadach atmosferycznych. W takich sytuacjach wskazane jest wykonywanie serii próbek chwilowych, ponieważ to właśnie podczas epizodów opadów dochodzi do dopływu nieoczyszczonych ścieków komunalnych do odbiorników przez przelewy burzowe. Badania wykazały, że kofeina stanowi w takich sytuacjach czuły wskaźnik świeżego dopływu ścieków komunalnych [12, 27]. Raportowanie wyników oznaczeń powinno obejmować nie tylko wartości stężeń analizowanych związków, lecz również informacje umożliwiające ich prawidłową interpretację. Zaleca się podawanie granicy oznaczalności (LOQ), niepewności pomiaru, rodzaju pobranej próbki (próbka chwilowa lub średnia), natężenia przepływu, sumy opadów z ostatnich 24 lub 48 godzin, temperatury wody oraz przewodności elektrolitycznej właściwej, danych hydrologicznych i technologicznych. Znacząco zwiększa to wiarygodność identyfikacji źródeł skażenia ściekami komunalnymi oraz umożliwia porównywanie wyników uzyskiwanych w różnych programach monitoringowych [39].



Rys. 1. Proponowany schemat monitoringu kofeiny i sukralozy (opracowanie własne)

Fig. 1. Proposed monitoring scheme for caffeine and sucralose (developed by the authors)

Na podstawie spotykanych stężeń i właściwości omawianych markerów można zalecić uproszczony algorytm praktyczny interpretacji wyników (tab. 1). Proponowany algorytm ma charakter pomocniczy i nie wynika z obowiązujących przepisów prawa. Jego celem jest ułatwienie interpretacji wyników monitoringu poprzez równoczesne analizowanie obu markerów. Podstawowym założeniem algorytmu jest odmienne zachowanie obu związków. Kofeina ulega szybkiej biodegradacji zarówno podczas oczyszczania ścieków, jak i po przedostaniu się do odbiornika, dlatego jej obecność wskazuje przede wszystkim na świeży dopływ ścieków komunalnych.

Natomiast sukraloza charakteryzuje się wysoką trwałością w środowisku dzięki czemu stanowi wskaźnik długotrwałego lub historycznego oddziaływania ścieków komunalnych. Łącznie wyniki oznaczeń obu związków pozwalają zwiększyć wiarygodność identyfikacji źródła skażenia. Proponowany algorytm powinien być stosowany łącznie z analizą warunków hydrologicznych i technologicznych, co umożliwia wiarygodną ocenę źródła i charakteru skażenia ściekami komunalnymi.

Tabela 1. Uproszczony algorytm interpretacji wyników analizy kofeiny i sukralozy w wodach powierzchniowych (opracowanie własne na podstawie literatury [12, 17, 27, 31, 34])

Table 1. Simplified algorithm for interpreting the results of caffeine and sucralose analyses in surface waters (developed by the authors based on literature data [12, 17, 27, 31, 34])

Kofeina	Sukraloza	Najbardziej prawdopodobna interpretacja	Zalecenie
< LOQ	< LOQ	Brak potwierdzenia wpływu ścieków komunalnych	Kontynuacja monitoringu okresowego
> LOQ	< LOQ lub śladowa	Świeży dopływ ścieków komunalnych, możliwy przelew burzowy lub lokalne źródło zanieczyszczenia	Sprawdzić opady, przepływ, wyniki badań mikrobiologicznych oraz potencjalne źródła punktowe
< LOQ lub niska	stabilna, wyraźnie > LOQ	Długotrwały wpływ ścieków oczyszczonych, infiltracja z kanalizacji lub zbiorników bezodpływowych, historyczne skażenie	Analiza przestrzenna, monitoring piezometrów, ocena migracji zanieczyszczeń
Wysoka	Wysoka	Intensywny i ciągły wpływ ścieków komunalnych	Kontrola źródła, ponowny pobór próbek, analiza pracy oczyszczalni
Wyraźny wzrost po opadzie	Niewielkie zmiany	Dopływ ścieków z przelewów burzowych lub kanalizacji ogólnospławnej	Monitoring zdarzeniowy podczas kolejnych opadów

5. Wnioski

Przeprowadzony przegląd literatury wskazuje, że zarówno kofeina, jak i sukraloza należą do dobrych chemicznych markerów skażenia wód powierzchniowych ściekami komunalnymi. W przeciwieństwie do klasycznych wskaźników jakości ścieków, takich jak ChZT, BZT₅ czy OWO, umożliwiają one nie tylko potwierdzenie obecności ścieków komunalnych, lecz również dostarczają informacji o charakterze oraz czasie ich dopływu do odbiornika. Dodatkowo w porównaniu z klasycznymi wskaźnikami mikrobiologicznymi oba związki wykazują również większą stabilność analityczną.

Przegląd wyników prowadzonych badań wykazał, że kofeina jest związkiem skutecznie usuwanym w biologicznych oczyszczalniach ścieków, a efektywność jej eliminacji najczęściej przekracza 80–90%. W konsekwencji obecność podwyższonych stężeń kofeiny w wodach powierzchniowych świadczy przede wszystkim o świeżym dopływie ścieków komunalnych, pochodzących z przelewów burzowych, awarii kanalizacji, nieszczelnych systemów kanalizacyjnych lub zrzutów ścieków niedostatecznie oczyszczonych. Z kolei sukraloza charakteryzuje się bardzo wysoką trwałością w środowisku i praktycznie nie ulega biodegradacji podczas klasycznego oczyszczania ścieków. Dzięki temu stanowi wiarygodny marker długotrwałego lub historycznego oddziaływania ścieków komunalnych na środowisko wodne.

6. Literatura

[1] Miksch K., Sikora J., (red.) (2010). *Biotechnologia ścieków*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa

[2] Pluciennik-Koropczuk, E., Jakubaszek, A., Myszograj, S., & Uszakiewicz, S. (2017). COD Fractions in Mechanical-Biological Wastewater Treatment Plant. *Civil and Environmental Engineering Reports*, 24(1), 207–217. <https://doi.org/10.1515/ceer-2017-0015>

[3] Hilke I. (2015) *General principles for the quantification of Total Organic Carbon (TOC) in environmental solid and liquid samples*. Technical Reports 30, Max-Planck-Institut für Biogeochemie, Jena, Germany.

[4] Health Canada. (2023). *Guidelines for Canadian Recreational Water Quality: Indicators of Fecal Contamination*. Ottawa, Canada.

[5] Ahmed, W., Hughes, B., & Harwood, V. (2016). Current status of marker genes of bacteroides and related taxa for identifying sewage pollution in environmental waters. *Water*, 8(6), 231. <https://doi.org/10.3390/w8060231>

[6] Kriaa, A., Bourgin, M., Mkaouar, H., Jablaoui, A., Akermi, N., Soussou, S., Maguin, E., & Rhimi, M. (2019). Microbial reduction of cholesterol to coprostanol: an old concept and new insights. *Catalysts*, 9(2), 167. <https://doi.org/10.3390/catal9020167>

[7] Jasiewicz, C., & Baran, A. (2006). Rolnicze źródła zanieczyszczenia wód–biogeny. *Journal of Elementology*, 11(3).

[8] Ying, G. (2005). Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, 32(3), 417–431. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.07.004>

[9] Buszka, P. M., Fitzpatrick, J. A., Watson, L. R., & Kay, R. T. (2007). Evaluation of ground-water and boron sources by use of boron stable-isotope ratios, tritium, and selected water-chemistry constituents near Beverly Shores, north-western Indiana, 2004. In *Scientific Investigations Report*. <https://doi.org/10.3133/sir20075166>

[10] Directive (EU) 2024/3019 of the European Parliament and of the Council of 27 November 2024 concerning urban wastewater treatment (recast) <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/2024/3019/oj> (dostęp 3.07.2026)

[11] NCBI National Library of Medicine NCBI, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Caffeine> (dostęp 3.07.2026)

[12] Buerge, I. J., Poiger, T., Müller, M. D., & Buser, H. (2003). Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environmental Science & Technology*, 37(4), 691–700. <https://doi.org/10.1021/es020125z>

[13] Rosal, R., Rodríguez, A., Perdígón-Melón, J. A., Petre, A., García-Calvo, E., Gómez, M. J., Agüera, A., & Fernández-Alba, A. R. (2009). Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, 44(2), 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.004>

[14] Summers, R. M., Louie, T. M., Yu, C., Gakhar, L., Louie, K. C., & Subramanian, M. (2012). Novel, highly specific N-Demethylases enable bacteria to live on caffeine and related purine alkaloids. *Journal of Bacteriology*, 194(8), 2041–2049. <https://doi.org/10.1128/jb.06637-11>

[15] Tollefsen, K. E., Nizzetto, L., & Huggett, D. B. (2012). Presence, fate and effects of the intense sweetener sucralose in the aquatic environment. *The Science of the Total Environment*, 438, 510–516. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.060>

- [16] Jenner, & Smithson, A. (1989). Physicochemical properties of the sweetener sucralose. *Journal of Food Science*, 54(6), 1646–1649. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1989.tb05179.x>
- [17] Oppenheimer, J., Eaton, A., Badruzzaman, M., Haghani, A. W., & Jacangelo, J. G. (2011). Occurrence and suitability of sucralose as an indicator compound of wastewater loading to surface waters in urbanized regions. *Water Research*, 45(13), 4019–4027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.05.014>
- [18] Roberts, A., Renwick, A., Sims, J., & Snodin, D. (2000). Sucralose metabolism and pharmacokinetics in man. *Food and Chemical Toxicology*, 38, 31–41. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(00\)00026-0](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(00)00026-0)
- [19] Gómez, M., Bueno, M. M., Lacorte, S., Fernández-Alba, A., & Agüera, A. (2006). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66(6), 993–1002. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.07.051>
- [20] Santos, J., Aparicio, I., Callejón, M., & Alonso, E. (2008). Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 1509–1516. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.073>
- [21] He, K., Echigo, S., Asada, Y., & Itoh, S. (2018). Determination of caffeine and its metabolites in wastewater treatment plants using Solid-Phase extraction and liquid Chromatography–Tandem mass spectrometry. *Analytical Sciences*, 34(3), 349–353. <https://doi.org/10.2116/analsci.34.349>
- [22] Silva, S., Cardoso, V. V., Duarte, L., Carneiro, R. N., & Almeida, C. M. M. (2021). Characterization of Five Portuguese Wastewater Treatment Plants: Removal Efficiency of Pharmaceutical Active Compounds through Conventional Treatment Processes and Environmental Risk. *Applied Sciences*, 11(16), 7388. <https://doi.org/10.3390/app11167388>
- [23] Al-Mashaqbeh, O., Alsafadi, D., Dalahmeh, S., Bartelt-Hunt, S., & Snow, D. (2019). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plant in Jordan. *Water*, 11(10), 2004. <https://doi.org/10.3390/w11102004>
- [24] Astuti, M. P., Notodarmojo, S., Priadi, C. R., & Padhye, L. P. (2022). Contaminants of emerging concerns (CECs) in a municipal wastewater treatment plant in Indonesia. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(8), 21512–21532. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23567-8>
- [25] Ramage, S., Camacho-Muñoz, D., & Petrie, B. (2018). Enantioselective LC-MS/MS for anthropogenic markers of septic tank discharge. *Chemosphere*, 219, 191–201. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.007>
- [26] SAGE PublicationsSage CA: Los Angeles, CA. (n.d.). Occurrence of Pharmaceuticals and Consumer Product Chemicals in Raw Wastewater and Septic Tank Effluent from Single-Family Homes - Kathleen E. Conn, Kathryn S. Lowe, Jörg E. Drewes, Christiane Hoppe-Jones, Maria B. Tucholke, 2010. Sage Journals. <https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1089/ees.2009.0364>
- [27] Madoux-Humery, A., Dorner, S., Sauvé, S., Aboulfadl, K., Galarneau, M., Servais, P., & Prévost, M. (2013). Temporal variability of combined sewer overflow contaminants: Evaluation of wastewater micropollutants as tracers of fecal contamination. *Water Research*, 47(13), 4370–4382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.04.030>
- [28] Busse, L., & Nagoda, C. (2015). *Detection of caffeine in the streams and rivers within the San Diego region*. Surface Water Ambient Monitoring Program
- [29] Paíga, P., Ramos, S., Jorge, S., Silva, J. G., & Delerue-Matos, C. (2019). Monitoring survey of caffeine in surface waters (Lis River) and wastewaters located at Leiria Town in Portugal. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(32), 33440–33450. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06168-w>
- [30] Brorström-Lundén E., Svenson A., Viktor T., Woldegiorgis A., Remberger M., Kaj L., Dye C., Bjerke A., Schlabach M. (2008). *Measurements of Sucralose in the Swedish Screening Program 2007*. Part I: Sucralose in Surface Waters and STP Samples. IVL Report B1769, IVL Swedish Environmental Research Institute, Stockholm
- [31] Subedi, B., & Kannan, K. (2014). Fate of artificial sweeteners in wastewater treatment plants in New York State, U.S.A. *Environmental Science & Technology*, 48(23), 13668–13674. <https://doi.org/10.1021/es504769c>
- [32] Guo, W., Li, J., Liu, Q., Shi, J., & Gao, Y. (2021). Tracking the fate of artificial sweeteners within the coastal waters of Shenzhen city, China: From wastewater treatment plants to sea. *Journal of Hazardous Materials*, 414, 125498. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125498>
- [33] Scheurer, M., Brauch, H., & Lange, F. T. (2009). Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(6), 1585–1594. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2881-y>
- [34] Torres C.I., Ramakrishna S., Chiu C., Nelson K.G., Wasterhoff K., Krajmalik-Brown R. (2015). Fate of sucralose during wastewater treatment, *Environmental Engineering Science* 28(5). 325–331. <https://doi.org/10.1089/ees.2010.0227>
- [35] Li, J., Li, X., Li, Y., Liu, H., & Wang, Q. (2025). Artificial sweeteners in wastewater treatment plants: A systematic review of global occurrence, distribution, removal, and degradation pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 494, 138644. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2025.138644>
- [36] Robertson, W., Stempvoort, V., Spoelstra, J., Brown, S., & Schiff, S. (2015). Degradation of sucralose in groundwater and implications for age dating contaminated groundwater. *Water Research*, 88, 653–660. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.051>
- [37] Fu, K., Wang, L., Wei, C., Li, J., Zhang, J., Zhou, Z., & Liang, Y. (2019). Sucralose and acesulfame as an indicator of domestic wastewater contamination in Wuhan surface water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 189, 109980. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109980>
- [38] Glassmeyer, S. T., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Cahill, J. D., Zaugg, S. D., Werner, S. L., Meyer, M. T., & Kryak, D. D. (2005). Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination. *Environmental Science & Technology*, 39(14), 5157–5169. <https://doi.org/10.1021/es048120k>
- [39] Verlicchi, P., & Ghirardini, A. (2019). Occurrence of micropollutants in wastewater and evaluation of their removal efficiency in treatment trains: the influence of the adopted sampling mode. *Water*, 11(6), 1152. <https://doi.org/10.3390/w11061152>