

**NOWE PODEJŚCIE DO MONITOROWANIA
ŚRODOWISKA: INTEGRACJA ANALIZY CELOWANEJ
ORAZ NIECELOWANEJ W OZNACZANIU ŚRODKÓW
BAKTERIOBÓJCZYCH I ICH PRODUKTÓW
TRANSFORMACJI
Z WYKORZYSTANIEM LC-MS/MS**

**A NEW APPROACH TO ENVIRONMENTAL MONITORING:
INTEGRATION OF TARGETED AND NON-TARGETED
ANALYSIS FOR THE DETERMINATION OF
ANTIMICROBIAL RESIDUES AND THEIR
TRANSFORMATION PRODUCTS USING LC-MS/MS**

Klaudia Stando¹, Sylwia Bajkacz^{1,2*}

¹ *Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział
Chemiczny, Politechnika Śląska, ul. B.Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice*
² *Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska, ul. B.Krzywoustego 8, 44-100
Gliwice*

**e-mail: sylwia.bajkacz@polsl.pl*

ABSTRACT	2
WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	4
WPROWADZENIE	5
1. Oczyszczalnie ścieków jako źródło zanieczyszczenia środowiska wodnego środkami bakteriobójczymi	7
1.1 Skuteczność usuwania środków bakteriobójczych w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków	7
1.2 Holistyczne podejście do monitorowania środków bakteriobójczych i genów oporności na antybiotyki	9
1.3. Fitoremediacja – zalety i ograniczenia w usuwaniu AMs ze środowiska wodnego	12
1.4 Fotokataliza jako obiecująca technologia czwartego stopnia oczyszczania ścieków z AMs	16
2. Zastosowanie analizy niecelowanej do oceny zanieczyszczenia środowiska	20
3. UWAGI KOŃCOWE	22
PODZIĘKOWANIE	23
PIŚMIENNICTWO CYTOWANE	24

Prof. dr. hab. inż. Sylwia Bajkacz

W 2008 r. otrzymała tytuł magistra inżyniera na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej, w 2012 r. stopień doktora chemii w tej samej jednostce, w 2016 r. stopień doktora habilitowanego, a w 2026 r. tytuł profesora. Pracuje w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej. Zainteresowania badawcze: chromatografia cieczowa, spektrometria mas, leki, ich metabolity, produkty transformacji, związki polifenolowe, metody przygotowania próbek, chemia biomedyczna, chemia środowiskowa, analiza śladowa. Od 2016 roku wiodącym tematem badawczym jest monitoring wybranych mikrozanieczyszczeń oraz ich produktów transformacji w środowisku. Dorobek obejmuje blisko 100 publikacji z listy JCR, kilkanaście rozdziałów w monografiach naukowych, sumaryczny Impact Factor przekraczający 436 oraz raz indeks H równy 30. Wyniki badań prezentowała podczas licznych konferencji krajowych i międzynarodowych. Kierowała projektami badawczymi i uczestniczyła w przedsięwzięciach finansowanych m.in. przez NCN, NCBiR i MNiSW, rozwijając jednocześnie współpracę z ośrodkami naukowymi oraz partnerami z otoczenia gospodarczego. Jej osiągnięcia były wielokrotnie doceniane nagrodami i wyróżnieniami, m.in. Stypendium Ministra Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców, Nagrodą za najlepszą pracę doktorską w dziedzinie chemii analitycznej związaną z rozwojem technik rozdzielania, przyznaną przez Komitet Chemii Analitycznej PAN, Nagrodą Polskiego Towarzystwa Chemicznego za Osiągnięcie Naukowe oraz Medalem im. prof. Kazimierza Bartła za wybitne osiągnięcia w nauce. Prof. Sylwia Bajkacz znalazła się również w prestiżowym gronie Top 2% najbardziej wpływowych badaczy na świecie.



 <https://orcid.org/0000-0002-9021-5376>

Dr inż. Klaudia Stando

Dr inż. Klaudia Stando w 2025 roku obroniła rozprawę doktorską pt. „Opracowanie i zastosowanie nowych procedur analitycznych do oznaczania wybranych zanieczyszczeń oraz produktów ich transformacji w środowisku”, realizowaną pod opieką prof. dr hab. inż. Sylwii Bajkacz w dyscyplinie nauki chemiczne. Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na wdrażaniu nowoczesnych metod analitycznych jako standardu monitorowania środowiska ze szczególnym uwzględnieniem zanieczyszczeń farmaceutycznych. Jest autorką i współautorką 17 publikacji naukowych z listy JCR, których łączny IF wynosi 81,135 (zgodnie z bazą OMEGA Politechniki Śląskiej) oraz dwóch monografii (opublikowanych przez wydawnictwo PWN oraz Springer Nature). Jej h-indeks wynosi 11 (wg Google Scholar, 2026). Dotychczasowy dorobek naukowy został doceniony I miejscem w konkursie im. Jana Binkiewicza w ramach Stypendium dla wybitnych absolwentów Szkoły Doktorskiej, a rozprawa doktorska zajęła III miejsce w konkursie Konsorcjum PROGRES 3. Obecnie zajmuje się zagadnieniami związanymi z eko-projektowaniem opakowań, oceną migracji zanieczyszczeń z opakowań do żywności oraz analizą śladu węglowego w kontekście wymagań zrównoważonego rozwoju.



 <https://orcid.org/0000-0002-6823-241X>

ABSTRACT

The sustainable development of society necessitates particular attention to the protection of the natural environment and water resources. Currently used analytical methods for screening environmental samples are limited to a relatively narrow group of selected chemical compounds, including pesticides, selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons, water disinfection by-products, selected monomers, per- and polyfluoroalkyl substances, and selected inorganic compounds. In cases where indications suggest the presence of other contaminants, it is possible to extend the scope of the standard screening analysis; however, in practice, this is relatively rare.

Scientific studies from different regions of the world clearly indicate the presence of antimicrobial agents and their transformation products in the environment. These compounds are also detected in European countries, which may be attributed, among other factors, to the limited efficiency of conventional wastewater treatment processes for the removal of bioactive compounds. The continued reliance on standard screening procedures in environmental monitoring, despite the availability of highly sensitive analytical techniques such as liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS), may result in an incomplete assessment of the actual extent of environmental contamination, as compounds outside the predefined analytical scope may remain undetected.

The aim of this review is to discuss current approaches to the monitoring of antimicrobial agents and their transformation products in the environment, considering their occurrence, transformation, and removal, with particular emphasis on the complementary roles of targeted and non-targeted analyses. The review focuses on antimicrobial agents in the aquatic environment, including their occurrence and fate in wastewater treatment processes and the limitations of conventional treatment methods. Alternative approaches for the removal of AMs, including phytoremediation and photocatalysis, are also discussed. The review further addresses comprehensive monitoring of AMs, their transformation products, and antibiotic resistance genes, and presents examples of targeted and non-targeted analyses applied to environmental monitoring in Poland.

Keywords: sustainable development, LC-MS/MS, antimicrobials, non-target analysis, micropollutants

Słowa kluczowe: zrównoważony rozwój, LC-MS/MS, środki bakteriobójcze, analiza niecelowana, mikrozanieczyszczenia

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

AMs	–	środki bakteriobójcze
CIP	–	ciprofloksacyna
CLR	–	klarytromycyna
DDA	–	akwizycja zależna od danych
DDD	–	dobowa dawka definiowana
EMS	–	wzmocnione skanowanie mas
ENF	–	enrofloksacyna
EPI	–	wzmocnione skanowanie jonów potomnych
FQs	–	fluorochinolony
GC	–	chromatografia gazowa
GPs	–	glikopeptydy
DIA	–	akwizycja niezależna od danych
LC	–	chromatografia cieczowa
LVF	–	lewofloksacyna
MET	–	metronidazol
MQs	–	makrolidy
MRM	–	tryb monitorowania wielu reakcji
MS	–	spektrometr mas
MS/MS	–	tandemowy spektrometr mas
NOR	–	norfloksacyna
SAs	–	sulfonamidy
SFD	–	sulfadiazyna
SFP	–	sulfapirydyna
SMX	–	sulfametoksazol
TC	–	tetracyklina
TCs	–	tetracykliny
TPs	–	produkty transformacji
TRI	–	trimetoprim
TWW	–	ścieki oczyszczone
TYL	–	tylozyna
UWW	–	ścieki nieoczyszczone

WPROWADZENIE

Spośród 17 opracowanych przez Organizację Narodów Zjednoczonych Celów Zrównoważonego Rozwoju, trzy bezpośrednio odnoszą się do stanu środowiska, w którym żyjemy: Cel 6 – zapewnienie dostępu do wody i warunków sanitarnych oraz zrównoważonego zarządzania nimi, Cel 14 – ochrona i zrównoważone użytkowanie oceanów, mórz i zasobów morskich oraz Cel 15 – ochrona, przywracanie oraz promowanie zrównoważonego użytkowania ekosystemów lądowych [1]. W ramach europejskiej polityki środowiskowej, ukierunkowanej m.in. na ograniczenie zanieczyszczenia wód, coraz większą uwagę poświęca się obecności mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym [2,3]. Laboratoria analityczne na całym świecie wdrażają strategie oparte na analizie celowanej i niecelowanej, wykorzystując sprzężenie chromatografii cieczowej lub gazowej z wysokorozdzielczą tandemową spektrometrią mas (LC/GC-HRMS) lub (LC/GC-MS/MS) do przesiewowego wykrywania zanieczyszczeń organicznych w złożonych próbkach o różnym charakterze.

Analiza celowana oraz niecelowana w kontekście chemii analitycznej to dwa odrębne, komplementarne podejścia do oznaczania zanieczyszczeń w próbkach o złożonej matrycy (żywność, tkanki, próbki środowiskowe). W analizie celowanej w pierwszej kolejności definiuje się listę związków objętych metodą analityczną. Następnie metoda jest opracowywana i poddawana walidacji w celu określenia jej parametrów użytkowych, ograniczeń oraz zakresu stosowalności. Z pomocą metody opartej na analizie celowanej, możliwe jest oznaczenie wybranych zanieczyszczeń w zdefiniowanej próbce środowiskowej, w określonym zakresie stężeń [4–6]. Analiza celowana dostarcza przede wszystkim danych ilościowych, co umożliwia porównywanie wyników otrzymanych z zastosowaniem tej samej metody oraz określanie limitów stężeń zanieczyszczeń w próbkach [4]. Analiza celowana jest najpowszechniej stosowanym podejściem do badań przesiewowych próbek środowiskowych, jednak ma istotne ograniczenia [7–9]. W jej ramach możliwe jest oznaczanie wyłącznie tych zanieczyszczeń, które zostały uwzględnione na etapie opracowywania metody analitycznej. W konsekwencji rutynowa analiza celowana nie pozwala na uwzględnienie nieznanymi wcześniej pochodnych ani produktów transformacji (TPs) tych związków. Ponadto opracowanie metody analitycznej wymaga dobrej znajomości kluczowych parametrów matrycy próbki, wpływających bezpośrednio na odzysk analitów [4,6].

Głównym założeniem analizy niecelowanej jest identyfikacja wszystkich zanieczyszczeń obecnych w próbce środowiskowej, bez konieczności posiadania

informacji dotyczących jej pochodzenia ani potencjalnych punktowych źródeł zanieczyszczeń [4]. Zarówno w analizie celowanej, jak i niecelowanej stosuje się wysokorozdzielcze (HRMS) lub tandemowe (MS/MS) spektrometry mas sprzężone z chromatografią cieczową (LC) lub gazową (GC). Ze względu na wysoką czułość detektorów mas możliwe jest rejestrowanie sygnałów odpowiadających tysiącom związków w ramach jednej analizy. W analizie niecelowanej nie przeprowadza się klasycznej walidacji metody. Zamiast tego określa się parametry akwizycji danych, takie jak zakres mas oraz minimalna intensywność sygnału [10,11]. Prawidłowy dobór wskazanych parametrów w dużej mierze zależy od doświadczenia analityka przeprowadzającego analizę. Największym ryzykiem na etapie przetwarzania danych jest otrzymanie wyników fałszywie dodatnich lub ujemnych [12]. Końcowym etapem analizy niecelowanej jest interpretacja zarejestrowanych widm masowych. Stosuje się w tym celu dwa podejścia: pierwsze polega na wykorzystaniu dostępnych baz danych związków chemicznych oraz na identyfikacji na podstawie stopnia zgodności widma z widmem wzorcowym [13]. Drugie, wymagające znacznego nakładu czasu i doświadczenia, obejmuje retrospektywną analizę widm masowych oraz identyfikację pojedynczych sygnałów bez odniesienia do wcześniej zdefiniowanej listy analitów [13].

Warto podkreślić, że praktyczne i rutynowe wdrożenie metod opartych na analizie niecelowanej w komercyjnych laboratoriach analitycznych stanowi istotny przełom aplikacyjny w obszarze bezpieczeństwa żywności oraz metabolomiki [14–16]. Analiza niecelowana jest metodą pierwszego wyboru do przesiewania próbek materiałów syntetycznych oraz środowiskowych pod kątem obecności substancji per- i polifluoroalkilowych [17] oraz badań migracji zanieczyszczeń z opakowań do żywności [18]. W praktyce analitycznej stosuje się podejście hybrydowe obejmujące zarówno analizy celowane, jak i niecelowane [16]. W analizie niecelowanej stosuje się również podejścia ilościowe oparte na porównaniu intensywności sygnałów ze standardami wewnętrznymi, co pozwala na wstępną ocenę poziomów zanieczyszczeń [19]. Z kolei w dziedzinie medycyny analiza niecelowana wykorzystywana jest do identyfikacji markerów chorobowych oraz badań mechanizmów procesów biologicznych [14,20]. Przykładem komercyjnego wykorzystania analizy niecelowanej w metabolomice jest działalność firmy metaSysX GmbH, która oferuje kompleksową analizę danych oraz modelowanie matematyczne w badaniach metabolitów [21]. Przedstawione przykłady zastosowań analizy niecelowanej wskazują na jej szerokie możliwości aplikacyjne, stale rosnące znaczenie oraz użyteczność. Jednakże wciąż istnieją obszary, w których analiza niecelowana mogłaby znaleźć zastosowanie, lecz nie została jeszcze wdrożona w rutynowej praktyce.

Jednym z przykładów są badania przesiewowe próbek środowiskowych (wód i gleb) oraz ścieków i nawozów odzwierzęcych jako potencjalnych źródeł zanieczyszczeń. Od lat 40. XX wieku obserwuje się stałą tendencję wzrostową zużycia środków bakteriobójczych (AMs), która przyczynia się do powstawania szczepów bakterii lekoopornych [22]. Zgodnie z raportem Światowej Organizacji Zdrowia spożycie tych związków w latach 2019–2021 w Polsce utrzymywało się powyżej średniej europejskiej wynoszącej 16,4–20,0 dobowych dawek definiowanych (DDD) na 1000 mieszkańców, osiągając poziom 18,5–23,6 DDD/1000 mieszkańców [23]. Związki te są również powszechnie stosowane w weterynarii – w 2017 r. ich globalne zużycie u zwierząt gospodarskich wyniosło 93 309 ton, a do 2030 r. ma wzrosnąć o 11,5%, do 104 079 ton [24]. Pomimo szerokiego zakresu substancji priorytetowych i substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego wyszczególnionych w ustawie z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne, wśród monitorowanych zanieczyszczeń nie uwzględniono AMs ani ich TPów [25]. Analogiczna sytuacja dotyczy monitorowania jakości gleb, gdzie kontroluje się m.in. wybrane metale, cyjanki, węglowodory alifatyczne, aromatyczne i chlorowane, środki ochrony roślin oraz wybrane rozpuszczalniki organiczne, natomiast nie uwzględnia się pozostałości AMs [26]. W świetle dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2024/3019 dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych, wprowadzającej obowiązek eliminacji pozostałości farmaceutyków w ramach czwartego stopnia oczyszczania, szczególnego znaczenia nabiera opracowanie narzędzi analitycznych umożliwiających bieżący monitoring tych substancji w ściekach [27]. Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie roli analizy niecelowanej w ocenie jakości próbek środowiskowych w kontekście monitorowania pozostałości AMs. Omówione zostanie również zagadnienie powstawania TPów tych związków w środowisku, które obecnie w dużej mierze pozostają poza zakresem standardowych metod analitycznych. W pracy zostaną także przeanalizowane główne zalety, ograniczenia oraz wyzwania związane z zastosowaniem analizy niecelowanej w badaniach próbek środowiskowych.

1. Oczyszczalnie ścieków jako źródło zanieczyszczenia środowiska wodnego środkami bakteriobójczymi

1.1 Skuteczność usuwania środków bakteriobójczych w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków

Oczyszczanie ścieków jest złożonym procesem, w którym najczęściej stosuje się kombinację różnych technologii opartych na odmiennych mechanizmach działania, takich jak procesy mechaniczne, chemiczne, biologiczne oraz termiczne. Wybór zastosowanych technologii zależy przede wszystkim od składu doprowadza-

nych ścieków oraz wymaganej jakości końcowych oczyszczonych ścieków, determinowanej ich dalszym przeznaczeniem, np. zrzutem do wód powierzchniowych, wykorzystaniem do irygacji gleb lub produkcją biogazu [28]. Naturalne jest zatem, że technologia skuteczna wobec jednego rodzaju zanieczyszczeń może nie wykazywać takiej samej efektywności w przypadku innych grup związków. Należy jednak podkreślić, że żadna z powszechnie stosowanych technologii oczyszczania ścieków nie była projektowana z myślą o selektywnym usuwaniu AMs, lecz przede wszystkim o redukcji ogólnej zawartości zanieczyszczeń organicznych [29].

Jedną z najpowszechniej stosowanych w Polsce technologii oczyszczania ścieków jest proces biologiczny z wykorzystaniem osadu czynnego. Jego skuteczność w usuwaniu AMs jest jednak ograniczona. Związki te ulegają jedynie częściowej biodegradacji lub przechodzą przez system oczyszczania w formie niezmienionej. Skład osadu czynnego nigdy nie jest stały, w populacji dominują gatunki najlepiej zaadaptowane do warunków środowiskowych, a co się z tym wiąże, do składu doprowadzonych ścieków [30]. AMs obecne w nieoczyszczonych ściekach wpływają na strukturę społeczności mikroorganizmów w osadzie czynnym, sprzyjając rozwojowi gatunków o podwyższonej tolerancji na ich obecność [31]. Ponadto, aktywność mikrobiologiczna jest zależna od temperatury i spada wraz z jej obniżeniem [32]. Wykazano, że wybrane antybiotyki z grup sulfonamidów (SAs), tetracyklin (TCs), glikopeptydów (GPs) oraz fluorochinolonów (FQs), obecne w ściekach oczyszczonych w stężeniach poniżej 1 µg/L, mogą hamować procesy nityfikacji, denityfikacji oraz proces anammox, co prowadzi do obniżenia efektywności biologicznego usuwania azotu w procesie oczyszczania [33].

W procesach oczyszczania ścieków z użyciem osadu czynnego głównymi mechanizmami odpowiadającymi za usuwanie AMs są adsorpcja i biodegradacja. Biodegradacja AMs może przebiegać całkowicie – poprzez ich pełną mineralizację do CO₂ i H₂O lub niecałkowicie, z utworzeniem TPś na drodze reakcji metabolicznych mikroorganizmów [32]. W jednym z badań zauważono, że początkowe stężenie trimetoprimu (TRI) w nieoczyszczonych ściekach wpływa na kinetykę jego usuwania oraz na liczbę i rodzaj powstających TPś w procesie oczyszczania z użyciem osadu czynnego [34]. Badania degradacji sulfometoksazolu (SMX) w reaktorze ze złożem w postaci zawiesiny bakterii redukujących siarczanę wykazały, że pierwszym etapem jego usuwania była sorpcja na osadzie zgodna z kinetyką pierwszego rzędu, a następnie desorpcja i powolna biodegradacja [35]. Taki sam mechanizm degradacji zaobserwowano w procesie usuwania tetracykliny (TC) ze ścieków, przy zastosowaniu reaktora wypełnionego osadem w formie granulatu zawierającego bakterie nityfikujące [36]. W związku z tym, usuwanie

AMs z użyciem osadu czynnego można traktować jako złożony proces adsorpcji powierzchniowej AMs i dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej [35,36].

1.2 Holistyczne podejście do monitorowania środków bakteriobójczych i genów oporności na antybiotyki

W latach 2018–2022, w ramach projektu „Lekooporność drobnoustrojów środowiskowych w perspektywie podejścia holistycznego »Jedno Zdrowie«” (nr 2017/27/B/NZ9/00267), finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, przeprowadzono kompleksowe badania nad występowaniem i losami środowiskowymi AMs w systemie oczyszczania ścieków komunalnych [37]. Projekt obejmował monitoring stężeń związków macierzystych, ich TPś oraz genów antybiotykooporności w ściekach po procesie oczyszczania. Próbkę ścieków na różnych etapach oczyszczania pozyskiwano z oczyszczalni ścieków w Olsztynie, które po procesie oczyszczania odprowadzane są do pobliskiej rzeki Łyna.

W badaniach przeprowadzonych przez D. Rolbieckiego i współpracowników wyizolowano 284 szczepy bakterii z rodzaju *Klebsiella* z próbek wody rzecznej, oraz ścieków pobranych na różnych etapach oczyszczania. U 90,7% z nich potwierdzono obecność genów odpowiedzialnych za oporność na β -laktamy, a 17,4% wykazywało zdolność do wytwarzania karbapenemaz [38]. W ramach kolejnych, rozszerzonych badań W. Zieliński przy zastosowaniu metagenomiki przeanalizował całkowite DNA (metagenom) wyizolowane z próbek ścieków oraz wody rzecznej i wykrył w ściekach geny kodujące oporność na 18 klas antybiotyków, m.in. TCs, makrolidy (MQs), linkozamidy, streptograminy, beta-laktamy, SAs, aminoglikozydy, chloramfenikol, bacytracynę oraz geny oporności na wieloleki [39]. Ze względu na wykrycie tak licznych i istotnych klinicznie genów lekooporności, w ramach równoległych badań uznano, że najodpowiedniejszą metodą analizy pozostałości AMs w próbkach ścieków będzie połączenie analizy celowanej oraz niecelowanej z użyciem różnych trybów pracy LC-MS/MS.

W celowanych badaniach przesiewowych wybrano 16 najpowszechniej stosowanych AMs w Polsce, należących do grup TCs, SAs, MQs oraz FQs [40,41]. Spośród 16 wybranych AMs, 13 wykryto zarówno w próbkach ścieków nieoczyszczonych, jak i w wodzie rzecznej pobranej poniżej punktu zrzutu ścieków oczyszczonych. Stężenia AMs w próbkach ścieków nieoczyszczonych mieściły się w zakresie od 1,4 do 1643,7 ng/L, w zależności od rodzaju AMs, i wykazywały zmienność w zależności od miesiąca pobrania próbki [42]. Wahania sezonowe dotyczyły głównie AMs z grup TCs, FQs i MQs, natomiast stężenia SAs w ściekach nieoczyszczonych nie wykazywały istotnych zmian sezonowych [42]. W tabeli 1

zestawiono stężenia AMs oznaczone w próbkach ścieków zebranych w polskiej oczyszczalni ścieków z wynikami uzyskanymi w innych krajach.

Tabela 1. Zestawienie stężeń AMs w próbkach ścieków oczyszczonych i nieoczyszczonych w zależności od regionu pobrania próbek [43].

Table 1. Concentrations of AMs in treated and untreated wastewater samples by sampling region [43].

Grupa AMs	Region świata	Rodzaj próbki	Zawartość	Źródło
TCs, SAs, MQs, FQs	Olsztyn (Polska, Europa)	UWW (zima/lato/jesień)	TCs: <26,2 ng/L / <16,4 ng/L / 49,0 – 97,9 ng/L SAs: 16,2 – 160,2 ng/L / 21,8 – 118,8 ng/L / 11,4 – 126,1 ng/L MQs: <69,3 ng/L / < 136,1 ng/L / <401,7 ng/L FQs: 30,8 – 95,3 ng/L / 32,5 – 92,1 ng/L / 28,0 – 306,7 ng/L	[42]
		TWW (lato/jesień/zima)	TCs: 7,4 – 11,07 ng/L / 11,0 – 14,7 ng/L / 60,1 – 78,7 ng/L SAs: 1,2 – 25,7 ng/L / 3,3 – 22,2 ng/L / 8,5 – 69,4 ng/L MQs: 1,3 – 55,8 ng/L / 1,2 – 24,3 ng/L / <355,1 ng/L FQs: <19,6 ng/L / 16,0 ng/L / 25,7 – 120,0 ng/L	
SAs	Barcelona (Hiszpania, Europa)	UWW	2,15 – 855 ng/L	[44]
		TWW	1,88 – 302 ng/L	
FQs, MQs	Teheran (Iran, Azja)	UWW	FQs: 0,7062 – 0,7962 µg/L MQs: 0,0433 – 0,1595 µg/L	[45]
		TWW	FQs: 0,2487 – 0,2950 µg/L MQs: 0,0144 – 0,2333 µg/L	
FQs, MQs, TCs	Chiny (Azja)	UWW (lato/zima)	FQs: 58 – 2030 ng/L / 20 – 265 ng/L MQs: <122 ng/L / 109 – 181 ng/L TCs: 6,7 – 34 ng/L / 101 – 132 ng/L	[46]
FQs, MQs, TCs	Chiny (Azja)	TWW (lato/zima)	FQs: 11 – 2730 ng/L / 4 – 224 ng/L MQs: 18 – 75 ng/L / 26 – 166 ng/L	[46]

FQs, MQs, TCs	Chiny (Azja)	TWW (lato/zima)	TCs: 1,8 – 12,0 ng/L / 24 – 127 ng/L	[46]
FQs, TCs, SAs	Ghana (Afryka)	UWW	TCs: 4,3 – 233 ng/L FQs: 47 – 2371 ng/L SAs: 242 – 7194 ng/L	[47]
		TWW	TCs: 2,4 – 49 ng/L B-Ls: 1,3 – 345 ng/L FQs: 27 – 882 ng/L SAs: 103 – 320 ng/L	
SAs, FQs	Afryka (różne regiony)	UWW	SAs: 0,71 – 59,3 ng/L FQs: 0,16 – 0,27 ng/L	[48]
		TWW	SAs: 0,05 – 4,09 ng/L FQs: <0,07 ng/L	

SAs – sulfonamidy, FQs – fluorochinolony, TCs – tetracykliny, MQs – makrolidy, UWW – ścieki nieoczyszczone, TWW – ścieki oczyszczone

Przedstawione w tabeli 1 dane jednoznacznie wskazują, że obecnie stosowane technologie oczyszczania ścieków nie zapewniają skutecznego usuwania zanieczyszczeń w postaci AMs. We wszystkich analizowanych lokalizacjach – niezależnie od regionu świata, pory roku czy rodzaju próbki – stężenia TCs, SAs, MQs i FQs w ściekach oczyszczonych pozostają na poziomie porównywalnym lub jedynie nieznacznie niższym niż w ściekach nieoczyszczonych. Świadczy o ich znacznej trwałości i niewystarczającej degradacji podczas konwencjonalnego oczyszczania.

Jak wspomniano, w badaniach ścieków z olsztyńskiej oczyszczalni zastosowano również analizę niecelowaną z wykorzystaniem różnych trybów pracy LC-MS/MS w celu wykrycia TPów wybranych AMs. Zastosowanie łączonego trybu pseudo-monitorowania wielu reakcji (pseudo-MRM) w oparciu o zbudowaną bazę 300 związków umożliwiło identyfikację znanych-nieznanych (*ang. known-unknown*) TPów. Ponadto badanie przesiewowe dopełniono poprzez zastosowanie połączonych trybów wzmocnionego skanowania mas oraz wzmocnionego skanowania jonów potomnych (EMS-EPI) do identyfikacji nieznanych-nieznanych (*ang. unknown-unknown*) TPów w próbkach ścieków na różnych etapach oczyszczania oraz wody rzecznej [42]. W analizie niecelowanej zidentyfikowano łącznie 33 TPów, powstałe w wyniku reakcji utleniania, redukcji, hydroksylacji oraz otwarcia pierścienia [42]. Trzydzieści spośród 33 TPów wykryto we wszystkich próbkach ścieków, co wskazuje na ich wysoką stabilność w warunkach procesu oczyszczania [42]. Zastosowane podejście badawcze miało szczególny charakter, ponieważ pobranie próbek na różnych etapach oczyszczania umożliwiło rozróżnienie TPów wprowadzanych do

oczyszczalni wraz ze ściekami od tych powstających *in situ* w trakcie procesów oczyszczania z użyciem osadu czynnego. Otrzymane wyniki wskazują, że TPś niewykrywane w standardowych badaniach przesiewowych są obecne w ściekach oczyszczonych, a następnie jest odprowadzane do środowiska [42]. Zastosowanie analizy niecelowanej staje się tym bardziej możliwe, że można ją sprzęgnąć z uczeniem maszynowym, dzięki któremu Yu Han wraz z zespołem wykryli i sklasyfikowali 399 TPś farmaceutyków, a także zidentyfikowali 110 szlaków ich przemian, przewyższając tym samym możliwości tradycyjnych metod przesiewowych [49]. Ponadto wykazali oni, że TPś środków przeciwdrobnoustrojowych stanowiły najliczniejszą grupę wśród zidentyfikowanych związków (17,0%), a dla 49 z nich przewidziano wyższą toksyczność niż dla związków macierzystych [49]. Z kolei E. Eysseric i współpracownicy do nieukierunkowanej analizy farmaceutyków w ściekach zastosowali technikę LC-MS/MS z dwoma podejściami do zbierania danych: akwizycję zależną od danych (DDA), wykorzystaną do wyszukiwania w bibliotekach widm MS² oraz do tworzenia sieci molekularnych oraz akwizycję niezależną od danych (DIA), zastosowaną do uzyskiwania dodatkowych widm MS² dla jonów o niższej intensywności i wsparcia grupowania związków na podstawie wspólnych fragmentów widm [50]. W badaniach zidentyfikowano 149 farmaceutyków w ściekach z sześciu oczyszczalni, w tym związki macierzyste i TPś z pięciu grup antybiotyków: cefalosporyn, FQs, MQs, linkomycyn i SAs [50].

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że implementacja analizy niecelowanej, wsparta nowoczesnymi narzędziami analitycznymi umożliwiającymi szybką analizę dużych zbiorów danych (np. uczenie maszynowe, w tym sieci neuronowe) jest nie tylko osiągalna, ale staje się niezbędnym narzędziem rzetelnej oceny ryzyka związanego z obecnością AMs w środowisku. Rutynowe stosowanie analizy niecelowanej pozwala na skuteczne wykrywanie, śledzenie i przeciwdziałanie wprowadzaniu AMs oraz ich TPś do środowiska.

1.3. Fitoremediacja – zalety i ograniczenia w usuwaniu AMs ze środowiska wodnego

Ograniczenia konwencjonalnych systemów oczyszczania skłaniają do poszukiwania alternatyw, które mogłyby skutecznie uzupełnić tradycyjne procesy mechaniczno-biologiczne. Fitoremediacja stanowi alternatywną metodę oczyszczania wód i ścieków z zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Po pobraniu przez roślinę zanieczyszczeń mogą one podlegać różnym procesom, takim jak akumulacja w tkankach roślinnych, uwalnianie do atmosfery w postaci lotnych

związków, immobilizacja w strefie korzeniowej lub na powierzchni korzeni czy też enzymatyczna transformacja do związków o mniejszej toksyczności [51]. Przypuszcza się, że metabolizm zanieczyszczeń organicznych w roślinach pełni funkcję mechanizmu obronnego, prowadzącego do obniżenia toksyczności związków macierzystych [52,53]. Końcowo, substancja macierzysta i jej metabolit lub koniugat charakteryzują się różnymi właściwościami fizykochemicznymi, aktywnością biologiczną oraz toksycznością [52]. W tabeli 2 przedstawiono efektywność usuwania wybranych AMs przez różne gatunki roślin.

Tabela 2. Zestawienie efektywności fitoremediacji wybranych AMs przez różne gatunki roślin [43].

Table 2. Removal efficiency of selected AMs via phytoremediation using different plant species [43].

Gatunek rośliny	Związek	Stężenie początkowe AMs [$\mu\text{g/L}$]	Czas [dni]	Efektywność fitoremediacji [%]	Źródło
<i>Limnobium laevigatum</i> (Humb. & Bonpl. ex Willd.) Heine	SMX	1,0	7	87	[54]
		1,0	14	96	
	TRI	1,0	7	71	
		1,0	14	75	
<i>Lemna minor</i> L.	CIP	1	4	50	[55]
			9	61	
			14	80	
		10	4	23	
			9	51	
			14	72	
	ENF	1	4	60	
			9	87	
			14	96	
		10	4	32	
			9	82	
			14	98	
	LVF	1	4	26	
			9	53	
			14	88	
		10	4	40	
			9	83	
			14	86	
<i>Lythrum salicaria</i> L.	10 SAs (mieszanina)	500	32	44 (ΣSAs)	[56]
<i>Ruellia simplex</i> C.Wright	10 SAs (mieszanina)	500	32	46 (ΣSAs)	

<i>Acorus calamus</i> L.	10 SAs (mieszanina)	500	32	49 (Σ SAs)	
<i>Cyperus papyrus</i> L.	10 SAs (mieszanina)	500	32	57 (Σ SAs)	
<i>Thalia dealbata</i> Fraser	10 SAs (mieszanina)	500	32	50 (Σ SAs)	
<i>Pistia stratiotes</i> L.	CIP	10	7	70	[57]
<i>Brassica</i> × <i>juncea</i> (L.) Czern.	TC	5000 – 225 000	24	71	[58]

SMX – sulfometoksazol, TRI – trimetoprim, TC – tetracyklina, CIP – ciprofloksacyna, SAs – sulfonamidy, ENF – enrofloksacyna, LVF – lewofloksacyna

Przedstawione w tabeli 2 wyniki wskazują, że na skuteczność fitoremediacji wpływają zarówno gatunek rośliny, jak i początkowe stężenie AMs w wodzie pobieranej przez roślinę. W przypadku mieszanin 10 sulfonamidów (SAs) o stężeniu 500 µg/L efektywność po 32 dniach wahała się od 44,5% (*Lythrum salicaria*) do 56,9% (*Cyperus papyrus*), co potwierdza istotny wpływ gatunku rośliny [56]. W badaniach dotyczących fitoremediacji SMX z udziałem *Limnobium laevigatum* wykazano, że proces ten opiera się na dwóch mechanizmach: fotodegradacji i hydrolizie AMs w wodzie oraz sorpcji roślinnej. Całkowita efektywność fitoremediacji SMX po 14 dniach wynosiła 96,0%, z czego 83,3% przypisano fotodegradacji i hydrolizie związku macierzystego, natomiast 12,2% stanowiła akumulacja w tkankach roślinnych [54]. Odminną sytuację zaobserwowano w przypadku trimetoprimu (TRI), dla którego efektywność fitoremediacji wyniosła 75,4%, przy czym 38,0% związku zostało zaabsorbowane przez roślinę. Fitoremediacja może być również skutecznie stosowana do usuwania AMs z grupy FQs. Zastosowanie *Pistia stratiotes* umożliwiło usunięcie około 70% AMs przy początkowym stężeniu 10 µg/L w ciągu 10 dni [57]. Należy jednak podkreślić, że gatunek ten jest uznawany za inwazyjny w warunkach europejskich, co ogranicza możliwość jego praktycznego wykorzystania. Bardziej kompleksowe badania przeprowadzono z wykorzystaniem *Lemna minor*, oceniając skuteczność usuwania trzech FQs (CIP, ENF i LVF) przy dwóch poziomach stężenia początkowego. Wraz ze wzrostem stężenia poszczególnych FQs obserwowano spadek zdolności *Lemna minor* do ich akumulacji, jednak całkowita efektywność fitoremediacji pozostawała wysoka i wyniosła od 72% dla CIP do 98% dla ENF [55].

Możliwość zastosowania fitoremediacji w usuwaniu AMs ze ścieków potwierdzają również badania prowadzone w warunkach terenowych. W 2016 roku Huiyu Dong z zespołem porównał skuteczność usuwania 19 AMs ze ścieków w czterech procesach: z wykorzystaniem osadu czynnego, biofilmu mikrobiologicznego, mokradła hydrofitowego oraz stawu stabilizacyjnego [59]. Osad czynny i mokradła hydrofitowe były efektywniejsze w usuwaniu AMs niż

pozostałe metody, przy czym skuteczność zależała od rodzaju AMs i pory roku. W przypadku mokradeł hydrofitowych na efektywność usuwania wpływały m.in. sorpcja na podłożu, pobieranie zanieczyszczeń przez rośliny oraz dłuższy czas retencji hydraulicznej [59]. W 2011 roku M. Hijosa-Valsero i współpracownicy przeprowadzili w warunkach terenowych badania porównujące skuteczność usuwania AMs z grupy SAs, TCs, β -laktamów, MQs oraz TRI ze ścieków miejskich przez mokradła hydrofitowe obsadzone odpowiednio *Typha angustifolia* L. lub *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud [60]. W zależności od rodzaju AMs oraz gatunku rośliny zastosowanej w systemie hydrofitowym skuteczność usuwania AMs wynosiła: 59–87% dla SAs, 65–96% dla TRI, 47–79% dla TCs, 6–45% dla β -laktamów oraz 11–64% dla MQs. W przypadku niektórych AMs mokradła hydrofitowe charakteryzowały się wyższą skutecznością usuwania niż konwencjonalne oczyszczanie z wykorzystaniem osadu czynnego [60]. Badania w warunkach terenowych nad usuwaniem antybiotyków z wykorzystaniem mokradeł hydrofitowych przeprowadzili również w 2016 roku J. Chen i współpracownicy, stosując gatunki *Thalia dealbata* oraz *Iris tectorum* Maxim. do oczyszczania ścieków bytowych z pozostałości MQs i SAs [61]. Skuteczność usuwania SAs wynosiła 11,1–100%, natomiast MQs 67,2 – 100%. Podkreślono, że istotnym czynnikiem wpływającym na efektywność usuwania była konstrukcja systemu, determinująca sposób przepływu ścieku przez złożę. Należy zauważyć, że przytoczone badania terenowe koncentrowały się przede wszystkim na ocenie efektywności usuwania zanieczyszczeń z wykorzystaniem analizy celowanej, a nie na pełnym przesiewowym monitoringu składu chemicznego próbek, obejmującym również potencjalne produkty ich transformacji [61].

Analiza niecelowana stanowi istotne uzupełnienie oceny możliwości wykorzystania fitoremediacji do usuwania AMs ze środowiska wodnego. W dwóch niezależnych badaniach K. Stando i współpracownicy zidentyfikowali 9 produktów transformacji SMX oraz 6 produktów transformacji TRI powstałych podczas 14-dniowego eksperymentu fitoremediacji z wykorzystaniem *Limnobium laevigatum*, a także 23 produkty transformacji FQs w eksperymencie z użyciem *Lemna minor* [54,55]. Analiza niecelowana umożliwiła określenie mechanizmów i czasu powstawania TPów oraz ich dystrybucji w tkankach roślin. Otrzymane wyniki wskazują, że skuteczność fitoremediacji nie powinna być oceniana wyłącznie na podstawie efektywności usuwania związków macierzystych, ponieważ ten parametr nie uwzględnia powstawania ich TPów. Kompleksowa ocena efektywności fitoremediacji powinna zatem obejmować zarówno oznaczanie związków macierzystych, jak i przesiewową analizę niecelowaną umożliwiającą identyfikację

TPs oraz ocenę stopnia mineralizacji AMs zachodzącej podczas procesu oczyszczania.

1.4 Fotokataliza jako obiecująca technologia czwartego stopnia oczyszczania ścieków z AMs

Fotokataliza heterogeniczna stanowi jedną z najbardziej obiecujących metod umożliwiających usuwanie zarówno AMs, jak i ich TPs z wody oraz ścieków bytowych [62]. W procesie fotokatalizy stosuje się półprzewodnikowe fotokatalizatory, które absorbują promieniowanie świetlne, inicjując reakcje fotodegradacji, pozostając przy tym w niezmienionej formie [63]. Mechanizm usuwania zanieczyszczeń opiera się na generowaniu silnie reaktywnych form tlenu, takich jak anionorodnik ponadtlenkowy ($O_2^{\bullet-}$), rodnik wodoronadtlenkowy ($HO_2^{\bullet}$) oraz rodnik hydroksylowy ($\bullet OH$), w wyniku procesów fotokatalitycznych zachodzących na powierzchni fotokatalizatora. Powstające rodniki nieselektywnie utleniają związki organiczne do CO_2 i H_2O , co stanowi istotną przewagę tej metody w porównaniu z oczyszczaniem biologicznym ścieków oraz fitoremediacją, ograniczonymi m.in. przez aktywność biologiczną AMs i ich TPs.

Największym wyzwaniem w adaptacji fotokatalizy heterogenicznej do usuwania AMs z wód i ścieków jest dobranie optymalnych parametrów procesu, takich jak dawka fotokatalizatora, pH mieszaniny reakcyjnej, temperatura, stężenie tlenu w układzie oraz parametry źródła promieniowania, a także właściwy wybór samego fotokatalizatora [64]. W tabeli 3 porównano skuteczność usuwania AMs przy zastosowaniu różnych warunków fotokatalizy heterogenicznej.

Tabela 3. Porównanie skuteczności usuwania AMs przy zastosowaniu fotokatalizy heterogenicznej [43].

Table 3. Comparison of AM removal efficiency using heterogeneous photocatalysis [43].

AMs (stężenie)	Katalizator (stężenie)	Parametry procesowe	Skuteczność usuwania AMs [%]	TPs (liczba)	Reakcje transformacji macierzystego AMs	Źródło
MET (1 µg/L)	TiO ₂ -P25 + PbS (1:1 w/w; 50 mg/L)	Lampa ksenonowa 1500 W Czas: 90 min	86,3% (iradiancja: 250 W/m ² ; czas: 90 min) 100% (iradiancja: 500 W/m ² ; czas: 75 min) 100% (iradiancja: 750 W/m ² ; czas: 60 min) 100%)	4	- Odszczepienie grupy hydroksyetylowej; - Odszczepienie grupy metylowej; - Przegrupowanie pierścienia.	[65]

			(irradiacja: 1000 W/m ² ; czas: 35 min)			[65]
CIP	TiO ₂ -A (100 mg/L) TiO ₂ -P25 (100 mg/L) ZnO (100 mg/L) ZrO ₂ (100 mg/L) WO ₃ (100 mg/L)	Lampa ksenonowa 1500 W Irradiacja: 500 W/m ² Czas: 15 - 120 min	60% (ZrO ₂) - 100 % (TiO ₂ -P25) 15 min	TP _{SCIP} : 6	- oderwanie / rozszczerpienie / utlenienie pierścienia piperazynowego lub cyklopropylowego; - hydroksylacji; - utlenienie; - otwarcie pieścienia piperazynowego;	[66]
ENF			90% (ZrO ₂) – 100 % (TiO ₂ -P25) 15 min	TP _{SENF} : 2 TP _{SCIP+ENF} : 9		
LVF			85% (WO ₃) – 100 % (TiO ₂ -P25) 15 min	6	- hydroksylacja; - dekarboksylacja; - odłączenie grupy metylowej; - rozerwanie pierścienia piperazynowego;	
TYL			78,4% (WO ₃) – 100% (TiO ₂ -P25) 120 min	5	- hydroliza/rozerwanie wiązania C-O; - redukcja grupy aldehydowej;	
CLR			18,7% (ZrO ₂) - 53,1% (TiO ₂ -A) 120 n	5	- utlenianie; - odczepienie grupy metylowej; - utrata pierścienia kładynozy;	
TC (10 – 80 mg/L)	Ag ₃ PO ₄ /NP-CQD /rGH (0,2 g/L)	Światło widzialne Czas: 60 min pH ~7	94,5%	12	- przegrupowanie pierścienia; - odwodornienie; -utlenienie; - hydroksylacja pierścieni aromatycznych; - dealkilacja; - rozerwania wiązania C-N.	[67]
	NP-CQD/Ag ₃ PO ₄ (0,2 g/L)		80,0%			
	Ag ₃ PO ₄ (0,2 g/L)		75,0%			
SMX (100 μM)	TiO ₂ -P25 (0,1 g/L)	Lampa UVA Temperatura: 25°C pH=3 λ> 324 nm dla UVA λ> 400 nm dla VIS Czas: 60 min	>90%	3 TPs	- hydroksylacja pierścienia aromatycznego; - rozszczerpienie wiązania sulfonamidowego;	[68]
MET (50 mg/L)	TiO ₂ -P25 (1,5 g/L)	Lampa UV-C 100 W	77%	7 TPs	- przegrupowanie pierścienia metronidazolu;	[69]

		Temperatura: 20°C Irradiancja: 6,5 mW cm ⁻² pH=7 Czas: 120 min			- utlenianie pierścienia; - kondensacja/ addycja;	
CIP (10 mg/L)	g-C ₃ N ₄ /BiVO ₄ (1 g/L)	Lampa halogenowa 500 W Czas: 180 min	39,6%	3 TP's	- substytucja fluoru przez grupę hydroksylową; -dekarboksylacja; - rozerwanie wiązania C=C; - odszczepienie pierścienia piperazyнового.	[70]
	C ₃ N ₄ /BiVO ₄ @RGO 1,2 wt, % (1 g/L)		84,3%			

CIP – ciprofloksacyna, CLR- klarytromycyna, TYL – tylozyna, TC – tetracyklina, SMX – sulfametoksazol;
ENF – enrofloksacyna; LVF – lewofloksacyna; MET – metronidazol;

W tabeli 3 uwzględniono wyłącznie prace, w których autorzy równolegle stosowali analizę niecelowaną w celu identyfikacji produktów transformacji AMs powstających w trakcie procesu oczyszczania. Połączenie analizy celowanej, której końcowym wynikiem jest efektywność usuwania AMs wyrażona jako procentowy ubytek substancji macierzystej w czasie, z analizą niecelowaną oraz pomiarem stopnia mineralizacji stanowi najbardziej obiektywne podejście badawcze do oceny efektywności procesu. Należy zauważyć, że niezależnie od rodzaju katalizatora jego stężenie zazwyczaj nie przekracza 1,5 g/L. Zbyt mała jego ilość może prowadzić do niepełnej degradacji zanieczyszczeń, natomiast zbyt duża powoduje wzrost mętności układu i ograniczenie penetracji promieniowania świetlnego, co również obniża efektywność procesu [71]. Efektywność usuwania AMs może być regulowana poprzez zmianę pH mieszaniny reakcyjnej. Choć korekta pH często skraca czas degradacji związku macierzystego, w warunkach przemysłowych jest to rozwiązanie kosztowne, ponieważ wymaga zarówno dodawania reagentów w celu obniżenia lub podwyższenia pH, jak i jego późniejszej korekty do wartości pH=7 [68]. Najpowszechniej stosowanym katalizatorem półprzewodnikowym do usuwania AMs w z grup FQs, MQs oraz SAs w procesie fotokatalizy był TiO₂ w formie anatazu (TiO₂-A) lub komercyjnie dostępnej mieszaniny anatazu z rutylenem w stosunku 70:30 lub 80:20 (TiO₂-P25 Degussa) [65]. Jednakże pasmo wzbronione TiO₂ wynosi około 3,2 eV, co odpowiada konieczności wzbudzenia promieniowaniem o długości fali $\lambda < 380$ nm. W konsekwencji proces fotokatalityczny zachodzący wyłącznie pod wpływem światła widzialnego nie jest możliwy, ponieważ TiO₂ nie ulega efektywnemu wzbudzeniu w tym zakresie spektralnym [72]. Z tego względu rozwijane są różne modyfikacje fotokatalizatorów, takie jak domieszkowanie, tworzenie struktur heterogenicznych oraz modyfikacja powierzchni, prowadzące do

obniżenia efektywnej szerokości pasma wzbronionego i/lub poprawy separacji nośników ładunku [67,70]. Badania nad doбором optymalnych parametrów fotokatalitycznych do degradacji MET z zastosowaniem sześciu katalizatorów ($\text{TiO}_2\text{-A}$, $\text{TiO}_2\text{-P25}$, ZnO , WO_3 , ZrO_2 , PbS) oraz ich mieszanin wykazały, że zmiany masy katalizatora w zakresie 50–200 mg/L nie mają istotnego wpływu na efektywność usuwania związku, natomiast zarówno rodzaj katalizatora, jak i zmiany irradiancji w zakresie 250–1000 W/m² mają istotny wpływ na przebieg procesu [65].

Analiza niecelowana stanowi istotne narzędzie oceny czystości próbek po procesach oczyszczania. Jak przedstawiono w tabeli 3, niezależnie od rodzaju fotokatalizatora we wszystkich badanych układach wykryto TP's powstałe w wyniku reakcji hydroksylacji, rozszczepienia, przegrupowania oraz otwarcia pierścienia, a także dekarboksylacji i rozszczepienia wiązań C–N i C–O. W badaniach z 2024 r. K. Stando wraz z zespołem przeprowadzili kompleksowe porównanie skuteczności usuwania 3 FQs (CIP, ENF, LVF) oraz 2 MQs (TYL, CLR) w próbkach wód i ścieków oczyszczonych, łącząc analizę celowaną z analizą niecelowaną LC-MS/MS oraz oceną stopnia mineralizacji próbek. Wykazano, że w warunkach fotolizy całkowite usunięcie macierzystych form wszystkich 3 FQs zachodziło w ciągu 15 min, natomiast po zastosowaniu fotokatalizatora czas ten skracał się do 3 min [66]. Jednocześnie analiza niecelowana wykazała obecność łącznie 23 TP's FQs w próbkach po 15 min. Oznacza to, że całkowite usunięcie FQs określone na podstawie analizy celowanej nie odzwierciedla rzeczywistego stopnia eliminacji zanieczyszczeń, co potwierdzają wartości stopnia mineralizacji, wynoszące 11,3–35,8% dla CIP, 12,7–64,7% dla ENF oraz 15,1–24,2% dla LVF. Wydłużenie czasu fotokatalizy prowadziło do wzrostu stopnia mineralizacji do 49,7–60,1% dla CIP, 49,9–78,6% dla ENF oraz 48,1–64,1% dla LVF, w zależności od rodzaju zastosowanego fotokatalizatora [66].

Przedstawione wyniki wskazują, że ocena skuteczności procesu wyłącznie na podstawie zaniku macierzystych AMs może prowadzić do błędnych wniosków dotyczących rzeczywistego stopnia usunięcia zanieczyszczeń. Produkty transformacji powstające podczas fotokatalizy mogą wykazywać aktywność biologiczną oraz toksyczność porównywalną lub nawet wyższą niż związki macierzyste [73]. Ponadto w przypadku oczyszczania rzeczywistych próbek ścieków należy uwzględnić obecność mieszaniny wielu AMs i ich TP's, których oddziaływanie może prowadzić do efektów addytywnych, synergistycznych lub antagonistycznych [74]. Z tego względu kompleksowa ocena efektywności nowego fotokatalizatora oraz optymalizacja parametrów procesu powinny obejmować nie tylko analizę celowaną, lecz również analizę niecelowaną umożliwiającą iden-

tyfikację TP, określenie stopnia mineralizacji próbki oraz w miarę możliwości, ocenę toksyczności próbek przed i po procesie oczyszczania.

2. LC-MS/MS w ocenie zanieczyszczenia środowiska – przegląd badań prowadzonych w Polsce

W 2019 roku w Polsce przeprowadzono badania terenowe mające na celu ocenę mobilności czterech wybranych AMs (SMX, TYL, DOX, ENF) po ich wprowadzeniu do gleby. Pomimo braku wcześniejszego nawożenia gleby obornikiem zwierzęcym, w glebie oraz wodach gruntowych przed rozpoczęciem eksperymentu wykryto obecność siedmiu AMs należących do grup TCs, SAs oraz MQs [75]. Ich obecność wskazuje na wcześniejszą migrację tych związków w środowisku z nieokreślonych źródeł. W ramach badań wykazano, że skład matrycy glebowej, w szczególności zawartość węgla organicznego, ma istotny wpływ na mobilność AMs w środowisku. Ponadto pozostałości AMs mogą utrzymywać się w glebie przez długi czas oraz być pobierane przez rośliny uprawne [75,76]. W analizie nieukierunkowanej wykryto 16 TP, wszystkich 4 AMs wprowadzonych do gleby oraz 14 produktów transformacji SMX, ENF i DOX w tkankach pietruszki (*Petroselinum crispum* (Mill.) Fuss) uprawianej na tym stanowisku [75,76]. Wyniki te wskazują, że wraz z żywnością do organizmu człowieka mogą trafiać nie tylko AMs, lecz także ich TP.

Wzmoczone zainteresowanie rozpowszechnieniem AMs w środowisku na terenie Polski obserwuje się od początku drugiej dekady XXI w., jednak początkowo badania te opierały się wyłącznie na analizie celowanej. W 2014 r. opublikowano badania dotyczące występowania trzech FQs w wodach rzecznych oraz tkankach ryb pobranych z rzek Reda i Gościcina. Najczęściej wykrywaną substancją była NOR, w zakresie stężeń 30,2–442,8 ng/L [77]. CIP oznaczono w 5 próbkach wody, przy czym maksymalne stężenie wynosiło 2745 ng/L. ENF wykryto również w 5 próbkach w zakresie 18–248,7 ng/L. W tkankach ryb FQs stwierdzono jedynie w pojedynczej próbce, gdzie oznaczono 48,1 ng/g NOR oraz 36,7 ng/g CIP [77]. W 2016 r. zespół z Instytutu Oceanologii Polskiej Akademii Nauk ocenił występowanie pozostałości 9 SAs, TRI oraz ENF w osadach dennych polskiej strefy przybrzeżnej, w 10 stanowiskach rozmieszczonych wzdłuż linii brzegowej [78]. Najczęściej wykrywanym związkiem był SMX (7/10 próbek), w zakresie stężeń 2,3–419,2 ng/g, przy czym najwyższe wartości odnotowano w rejonie ujść rzek Parsęta i Świna [78]. Jedynie w 1 z 12 próbek stwierdzono obecności analizowanych AMs, co wskazuje na ich szerokie rozpowszechnienie w badanym obszarze. W 2017 r. zespół naukowców z Uniwersytetu Gdańskiego opracował metodę LC-MS/MS umożliwiającą analizę celowaną trzech wybranych TC w próbkach gleb. W ramach

analizy przesiewowej wykryto pozostałości TC oraz oksytetracykliny w glebach pobranych z dwóch miejscowości w północnej Polsce (Saduny, Karłowo) w zakresie stężeń 11,7–14,5 µg/kg [79]. Źródło tych zanieczyszczeń nie zostało jednoznacznie określone; wskazywano jedynie na możliwość ich pochodzenia z obornika zwierzęcego.

W latach 2021–2023 zespół prof. Sylwii Bajkacz z Politechniki Śląskiej przeprowadził kompleksowe badania przesiewowe próbek wód powierzchniowych oraz gleb pobranych na obszarze wybranych miast Górnego Śląska w celu oceny rozpowszechnienia SAs w środowisku oraz ich TPś. Badania obejmowały zarówno analizę celowaną ośmiu wybranych SAs z wykorzystaniem LC-QTRAP w trybie monitorowania wielu reakcji (MRM), jak i analizę niecelowaną z zastosowaniem trybu EMS-DIA-EPI. Możliwość zmiany trybów pracy detektora mas bez konieczności modyfikacji warunków chromatograficznych pozwalała na uzyskanie kompleksowej informacji analitycznej dla jednej próbki w czasie 20 min, co stanowi relatywnie krótki czas analizy przy jednoczesnym zastosowaniu strategii analizy celowanej i niecelowanej [80]. Próbkę wód powierzchniowych pobierano ze zbiorników na terenie Katowic, Sosnowca, Tychów, Mikołowa oraz Psar. Obecność pozostałości SMX, sulfadiazyny (SFD) oraz sulfapirydyny (SFP) stwierdzono wyłącznie w próbkach z Tychów i Mikołowa. Najczęściej wykrywanym związkiem był SMX, obecny w próbkach z potoku Jamna ($\leq 34,1$ ng/L) oraz jeziora Paprocany ($\leq 75,8$ ng/L) [80]. W ramach analizy niecelowanej wykryto 12 produktów transformacji SAs, które – co istotne – były obecne we wszystkich 15 próbkach, niezależnie od obecności związku macierzystego. Ze względu na wspólny rdzeń strukturalny sulfonamidów wykryte TPś mogą pochodzić zarówno z analizowanych, jak i nieobjętych analizą związków, a ich obecność może również wskazywać na wysoką stabilność w środowisku [80]. W drugim z badań próbki gleb pobrano z 27 punktów zlokalizowanych na terenie Tychów, Katowic, Sosnowca, Dąbrowy Górniczej, Mikołowa oraz Przyłuku, przy czym kryterium wyboru stanowisk była aktywność zwierząt domowych wolno wychodzących lub stosowanie nawozów odzwierzęcych. W próbkach gleb wykryto wszystkie 8 SAs objętych analizą celowaną, a najczęściej oznaczanymi związkami były SMX (9 próbek) oraz SFD (10 próbek) [81]. W glebach pobranych z wybiegów dla psów odnotowano wyższe stężenia SAs (1,7–10,5 ng/g) niż w glebach rolniczych nawożonych obornikiem (1,9–3,7 ng/g), co wskazuje na obecność antropogenicznych źródeł zanieczyszczenia gleb również w środowisku miejskim [81]. Produkty transformacji SAs były obecne w 24 z 27 próbek gleb, przy czym największą ich liczbę wykryto w próbkach gleb rolnych (20 TPś) oraz próbkach z wybiegów dla psów (15 – 17 TPś). Na podstawie przedstawionych wyników, można stwierdzić, że połączenie analizy celowanej wraz

z niecelowaną jest niezbędne dla pełnej oceny rozpowszechnienia oraz stabilności AMs w środowisku.

3. UWAGI KOŃCOWE

Analiza danych literaturowych wskazuje, że metody oparte wyłącznie na analizie celowanej mogą być niewystarczające do kompleksowej oceny występowania, rozpowszechnienia oraz migracji AMs w środowisku. W dziedzinach chemii leków oraz analizy żywności zastosowanie analizy niecelowanej stanowi uznaną strategię analityczną umożliwiającą poszerzenie zakresu identyfikowanych związków i produktów ich transformacji. Zastosowanie zintegrowanego podejścia łączącego analizę celowaną i niecelowaną w rutynowych badań środowiskowych przyniosłoby istotne korzyści, umożliwiając identyfikację nowych i nieoczekiwanych produktów transformacji AMs, lepsze rozpoznanie ich losu środowiskowego oraz wykorzystanie uzyskanych informacji do sukcesywnego rozszerzania zakresu analitów objętych monitoringiem środowiskowym. Analizę celowaną i niecelowaną można prowadzić z wykorzystaniem tego samego sprzętu analitycznego, stosując różne tryby akwizycji danych: śledzenie przejść jonów prekursor $\rightarrow$ produkt (dla analizy celowanej), skanowanie w szerokim zakresie m/z (dla analizy niecelowanej) oraz rejestrację widm MS/MS po fragmentacji jonów prekursorowych (dla identyfikacji strukturalnej).

Samodzielne zastosowanie analizy niecelowanej z wykorzystaniem technik LC-MS/MS i GC-MS/MS wiąże się z pewnymi ograniczeniami. Stężenie TPów w próbkach środowiskowych może być zbyt niskie, aby możliwe było ich wykrycie. Ponadto, na etapie przygotowania próbki mogą zostać utracone TPów, których właściwości fizykochemiczne nie pozwalają na ich wydajne wyodrębnienie w zastosowanej procedurze przygotowania próbki. Produkty transformacji mogą również koeluować w układzie chromatograficznym, w wyniku czego ich widma mas mogą nakładać się na siebie, co utrudnia ich interpretację. Uzyskanie sygnału analitycznego nie zawsze pozwala na jednoznaczną identyfikację wykrytego związku, szczególnie w przypadku braku wzorca referencyjnego lub wystarczających danych dotyczących jego widma masowego. Wymienione ograniczenia wskazują na korzyści wynikające z komplementarnego zastosowania analizy celowanej i niecelowanej. Analiza celowana umożliwia czułą i ukierunkowaną detekcję znanych analitów, podczas gdy analiza niecelowana poszerza zakres uzyskiwanych informacji o potencjalnie nieoczekiwane związki i TPów.

Połączone zastosowanie analizy celowanej i niecelowanej obejmuje różne etapy oceny występowania i transformacji AMs w środowisku, od bieżącego monitorowania ścieków w oczyszczalniach, przez ocenę stanu wód powierzchni-

wych po zrzucie ścieków, w tym rzek i jezior, po ocenę skuteczności konwencjonalnych i alternatywnych metod ich usuwania. Podejście to może być wykorzystywane zarówno do monitorowania postępu oczyszczania ścieków na poszczególnych etapach procesu, jak i do oceny stanu wód powierzchniowych po ich zrzucie. Ponadto połączenie obu strategii stanowi istotny element oceny efektywności oczyszczania wody i ścieków z zastosowaniem zarówno metod konwencjonalnych (osad aktywny), jak i alternatywnych (fitoremediacja, fotokataliza), ponieważ umożliwia jednocześnie monitorowanie zaniku macierzystych AMs oraz powstawania ich TP. Zarówno badania przeprowadzone w rzeczywistych warunkach oczyszczania ścieków, jak i badania prowadzone w skali laboratoryjnej potwierdzają, że niezależnie od zastosowanej metody oczyszczania spadek stężenia AMs nie jest wystarczającym wskaźnikiem potwierdzającym skuteczność procesu ich usuwania. Przytoczone badania nad fitoremediacją oraz fotokatalizą prowadzone w warunkach laboratoryjnych wskazują, że spadkowi stężenia AMs w procesie oczyszczania towarzyszyło powstawanie ich TP.

Istotnym aspektem dalszego rozwoju analizy niecelowanej jest postęp w zakresie narzędzi do przetwarzania i interpretacji danych. Jednym z istotnych ograniczeń tej strategii była czasochłonna, retrospektywna interpretacja widm masowych, wymagająca analizy danych na poszczególnych etapach identyfikacji. Obecnie rozwój narzędzi obliczeniowych, w tym metod uczenia maszynowego, oraz automatyzacja przetwarzania danych MS pozwalają na znacznie sprawniejszą analizę dużych zbiorów danych, skracając czas ich interpretacji i zwiększając efektywność identyfikacji potencjalnych zanieczyszczeń oraz produktów ich transformacji. Postęp ten sprzyja szerszemu wykorzystaniu analizy niecelowanej jako uzupełnienia analizy celowanej, umożliwiając bieżące rozszerzanie zakresu monitorowanych zanieczyszczeń o nowo identyfikowane związki i ich TP.

PODZIĘKOWANIE

Niniejszy artykuł został opracowany na podstawie wyników badań przedstawionych w rozprawie doktorskiej pt. Opracowanie i zastosowanie nowych procedur analitycznych do oznaczania wybranych zanieczyszczeń oraz produktów ich transformacji w środowisku, autorstwa dr inż. Klaudii Stando, obronionej w 2025 roku na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej.

Autorka dziękuje Pani prof. dr hab. inż. Ewie Felis z Politechniki Śląskiej oraz jej zespołowi, a także Pani prof. dr hab. inż. Ewie Korzeniewskiej wraz z zespołem z Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie, za wieloletnią

współpracę oraz wsparcie merytoryczne w trakcie realizacji badań stanowiących podstawę rozprawy doktorskiej, a tym samym niniejszej publikacji.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] United Nations Organization. The 17 goals. United Nations Department of Economic and Social Affairs 2015. <https://sdgs.un.org/goals> (accessed June 17, 2026).
- [2] European Commission. New law strengthening water protection in EU enters into force 2026. https://environment.ec.europa.eu/news/stricter-rules-protecting-water-eu-enter-force-2026-05-11_en (accessed August 29, 2026).
- [3] European Commission. Urgent measures are needed to address environmental contamination by veterinary antibiotics, new research suggests 2025. https://environment.ec.europa.eu/news/urgent-measures-are-needed-address-environmental-contamination-veterinary-antibiotics-new-research-2025-02-24_en (accessed August 29, 2026).
- [4] Ballin NZ, Laursen KH. To target or not to target? Definitions and nomenclature for targeted versus non-targeted analytical food authentication. *Trends Food Sci Technol* 2019;86:537–43. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.09.025>.
- [5] Faulh-Hassek C. Quo vadis non-targeted wine analysis? *BIO Web Conf* 2019;12:02030. <https://doi.org/10.1051/bioconf/20191202030>.
- [6] Bajkacz S, Kokoszka K. Analiza niecelowana jako narzędzie do poszukiwania produktów przemian ksenobiotyków w środowisku. In: Staneczko-Baranowska I, Buszewski B, editors. *Bioanalitika*. 1st ed., Warszawa: PWN; 2020, p. 643–60.
- [7] Deyerling D, Schramm KW. Integrated targeted and non-targeted analysis of water sample extracts with micro-scale UHPLC-MS. *MethodsX* 2015;2:399–408. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2015.10.002>.
- [8] Nurmi J, Pellinen J. Multiresidue method for the analysis of emerging contaminants in wastewater by ultra performance liquid chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2011;1218:6712–9. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.07.071>.
- [9] Li W, Dai X, Pu E, Bian H, Chen Z, Zhang X, et al. HLB-MCX-Based Solid-Phase Extraction Combined with Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for the Simultaneous Determination of Four Agricultural Antibiotics (Kasugamycin, Validamycin A, Ningnanmycin, and Polyoxin B) Residues in Plant-Origin Foods. *J Agric Food Chem* 2020;68:14025–37. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c04620>.
- [10] Singer HP, Wössner AE, McDardell CS, Fenner K. Rapid Screening for Exposure to “non-Target” Pharmaceuticals from Wastewater Effluents by Combining HRMS-Based Suspect Screening and Exposure Modeling. *Environ Sci Technol* 2016;50:6698–707. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03332>.
- [11] Llorca M, Lucas D, Ferrando-Climent L, Badia-Fabregat M, Cruz-Morató C, Barceló D, et al. Suspect screening of emerging pollutants and their major transformation products in wastewaters treated with fungi by liquid chromatography coupled to a high resolution mass spectrometry. *J Chromatogr A* 2016;1439:124–36. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.10.077>.
- [12] Wang C-H, Lee Y-T, Huang P-L, Chu Y-H. Application of Non-Target Analysis by High-Resolution Mass Spectrometry. *FFTC-KU International Workshop on Risk Management* 2015.
- [13] Bletsou AA, Jeon J, Hollender J, Archontaki E, Thomaidis NS. Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 2015;66:32–44. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.009>.
- [14] Naz S, Vallejo M, García A, Barbas C. Method validation strategies involved in non-targeted metabolomics. *J Chromatogr A* 2014;1353:99–105. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.071>.
- [15] Tengstrand E, Rosén J, Hellenäs KE, Åberg KM. A concept study on non-targeted screening for chemical contaminants in food using liquid chromatography-mass spectrometry in combination with

- a metabolomics approach. Anal Bioanal Chem 2013;405:1237–43. <https://doi.org/10.1007/s00216012-6506-5>.
- [16] Nerín C, Bourdoux S, Faust B, Gude T, Lesueur C, Simat T, et al. Guidance in selecting analytical techniques for identification and quantification of non-intentionally added substances (NIAS) in food contact materials (FCMS). Food Additives and Contaminants - Part A 2022;39:620–43. <https://doi.org/10.1080/19440049.2021.2012599>.
- [17] Eurofins. A Deeper Look at PFAS: Eurofins' Non-Targeted Approach. Eurofins USA © 2025. <https://www.eurofinsus.com/environment-testing/resources/recent-news/a-deeper-look-at-pfas-eurofins-non-targeted-approach/> (accessed June 17, 2026).
- [18] ILSI Europe Report Series. An Overview of Approaches for Analysing NIAS from different FCMS. Bryssels: 2023.
- [19] Kato LS, Conte-Junior CA. Safety of plastic food packaging: The challenges about non-intentionally added substances (NIAS) discovery, identification and risk assessment. Polymers (Basel) 2021;13. <https://doi.org/10.3390/polym13132077>.
- [20] Heffernan AL, Gómez-Ramos MM, Gaus C, Vijayasarathy S, Bell I, Hof C, et al. Non-targeted, high resolution mass spectrometry strategy for simultaneous monitoring of xenobiotics and endogenous compounds in green sea turtles on the Great Barrier Reef. Science of the Total Environment 2017;599–600:1251–62. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.016>.
- [21] metaSysX. Metabolomics Analysis. MetaSysX Service 2026. <https://metasysx.com/metabolomics-service/> (accessed June 20, 2026).
- [22] Davies J. Where have all the antibiotics gone? Canadian Journal of Infectious Diseases and Medical Microbiology 2006;17:287–90.
- [23] World Health Organization. WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption 2016–2018 early implementation. Geneva: 2018. <https://doi.org/Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO>.
- [24] Tiseo K, Huber L, Gilbert M, Robinson TP, Van Boeckel TP. Global trends in antimicrobial use in food animals from 2017 to 2030. Antibiotics 2020;9:1–14. <https://doi.org/10.3390/antibiotics9120918>.
- [25] Sejm Rzeczypospolitej Polskiej. Ustawa z dnia 20 lipca 2017 r. – Prawo wodne. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polski 2017.
- [26] Ministerstwo Środowiska. Rozporządzenie z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. Dziennik Ustaw Rzeczypospolitej Polskiej 2016.
- [27] Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej. Directive (EU) 2024/3019 concerning urban wastewater treatment. Official Journal of the European Union 2024.
- [28] Ghernaout D. Increasing Trends Towards Drinking Water Reclamation from Treated Wastewater. World Journal of Applied Chemistry 2018;3:1. <https://doi.org/10.11648/j.wjac.20180301.11>.
- [29] Englande AJ, Krenkel P, Shamas J. Wastewater Treatment & Water Reclamation. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier; 2015. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409548-9.09508-7>.
- [30] Schroeder ED. Water Resources. In: Robert A. Meyers, editor. Encyclopedia of Physical Science and Technology 3rd edition, 2001, p. 721–51.
- [31] Kruglova A, Mikola A, Gonzalez-Martinez A, Vahala R. Effect of sulfadiazine and trimethoprim on activated sludge performance and microbial community dynamics in laboratory-scale membrane bioreactors and sequencing batch reactors at 8°C. Biotechnol Prog 2019;35:1–8. <https://doi.org/10.1002/btpr.2708>.
- [32] Oberoi AS, Jia Y, Zhang H, Khanal SK, Lu H. Insights into the Fate and Removal of Antibiotics in Engineered Biological Treatment Systems: A Critical Review. Environ Sci Technol 2019;53:7234–64. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01131>.
- [33] Roose-Amsaleg C, Laverman AM. Do antibiotics have environmental side-effects? Impact of synthetic antibiotics on biogeochemical processes. Environmental Science and Pollution Research 2016;23:4000–12. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4943-3>.

- [34] Jewell KS, Castronovo S, Wick A, Falås P, Joss A, Ternes TA. New insights into the transformation of trimethoprim during biological wastewater treatment. *Water Res* 2016;88:550–7. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.026>.
- [35] Jia Y, Khanal SK, Zhang H, Chen GH, Lu H. Sulfamethoxazole degradation in anaerobic sulfate-reducing bacteria sludge system. *Water Res* 2017;119:12–20. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.040>.
- [36] Shi YJ, Wang XH, Qi Z, Diao MH, Gao MM, Xing SF, et al. Sorption and biodegradation of tetracycline by nitrifying granules and the toxicity of tetracycline on granules. *J Hazard Mater* 2011;191:103–9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.048>.
- [37] Ewa Korzeniewska. Lekooporność drobnoustrojów środowiskowych w perspektywie podejścia holistycznego “Jedno Zdrowie” OPUS 14 (nr. 2017/27/B/NZ9/00267). Narodowe Centrum Nauki 2017. https://projekty.ncn.gov.pl/index.php?projekt_id=393572 (accessed June 20, 2026).
- [38] Rolbiecki D, Harnisz M, Korzeniewska E, Buta M, Hubeny J, Zieliński W. Detection of carbapenemase-producing, hypervirulent *Klebsiella* spp. in wastewater and their potential transmission to river water and WWTP employees. *Int J Hyg Environ Health* 2021;237. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2021.113831>.
- [39] Zieliński W, Hubeny J, Buta-Hubeny M, Rolbiecki D, Harnisz M, Pauksto Ł, et al. Metagenomics analysis of probable transmission of determinants of antibiotic resistance from wastewater to the environment – A case study. *Science of the Total Environment* 2022;827. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.154354>.
- [40] Dziurda D, Polak S, Skowron A, Kuschill-Dziurda J, Brandys J. Analysis of non-hospital antibacterial pharmacotherapy in Poland. *International Journal of Infectious Diseases* 2008;12:483–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijid.2007.12.014>.
- [41] Rogowska J, Zimmermann A, Muszyńska A, Ratajczyk W, Wolska L. Pharmaceutical Household Waste Practices: Preliminary Findings from a Case Study in Poland. *Environ Manage* 2019;64:97–106. <https://doi.org/10.1007/s00267-019-01174-7>.
- [42] Kokoszka K, Zieliński W, Korzeniewska E, Felis E, Harnisz M, Bajkacz S. Suspect screening of antimicrobial agents transformation products in environmental samples development of LC-QTrap method running in pseudo MRM transitions. *Science of the Total Environment* 2022;808:152114. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.152114>.
- [43] Stando K. Opracowanie i zastosowanie nowych procedur analitycznych do oznaczania wybranych zanieczyszczeń oraz produktów ich transformacji w środowisku. Politechnika Śląska, 2025.
- [44] Garcia-Galán MJ, Díaz-Cruz MS, Barceló D. Determination of 19 sulfonamides in environmental water samples by automated on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry (SPE-LC-MS/MS). *Talanta* 2010;81:355–66. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.12.009>.
- [45] Mirzaei R, Mesdaghinia A, Hoseini SS, Yunesian M. Antibiotics in urban wastewater and rivers of Tehran, Iran: Consumption, mass load, occurrence, and ecological risk. *Chemosphere* 2019;221:55–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.12.187>.
- [46] Dan A, Zhang X, Dai Y, Chen C, Yang Y. Occurrence and removal of quinolone, tetracycline, and macrolide antibiotics from urban wastewater in constructed wetlands. *J Clean Prod* 2020;252. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119677>.
- [47] Azanu D, Styryshave B, Darko G, Weissner JJ, Abaidoo RC. Occurrence and risk assessment of antibiotics in water and lettuce in Ghana. *Science of the Total Environment* 2018;622–623:293–305. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.287>.
- [48] Madikizela LM, Tavengwa NT, Chimuka L. Status of pharmaceuticals in African water bodies: Occurrence, removal and analytical methods. *J Environ Manage* 2017;193:211–20. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.02.022>.
- [49] Han Y, Hu L-X, Liu T, Dong L-L, Liu Y-S, Zhao J-L, et al. Discovering transformation products of pharmaceuticals in domestic wastewaters and receiving rivers by using non-target screening and machine learning approaches. *Science of The Total Environment* 2024;948:174715. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.174715>.

- [50] Eysseric E, Gagnon C, Hewitt LM, Smyth SA. Assessing the performance of weak and strong ion exchange solid-phase extraction and data mining tools to identify congeners and transformation products in municipal wastewaters by non-targeted analysis. *Anal Bioanal Chem* 2026. <https://doi.org/10.1007/s00216-026-06423-3>.
- [51] Kafle A, Timilsina A, Gautam A, Adhikari K, Bhattarai A, Aryal N. Phytoremediation: Mechanisms, plant selection and enhancement by natural and synthetic agents. *Environmental Advances* 2022;8. <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2022.100203>.
- [52] Bártíková H, Skálová L, Stuchlíková L, Vokřál I, Vaněk T, Podlipná R. Xenobiotic-metabolizing enzymes in plants and their role in uptake and biotransformation of veterinary drugs in the environment. *Drug Metab Rev* 2015;47:374–87. <https://doi.org/10.3109/03602532.2015.1076437>.
- [53] Zhang JJ, Yang H. Metabolism and detoxification of pesticides in plants. *Science of the Total Environment* 2021;790. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148034>.
- [54] Stando K, Czyż A, Gajda M, Felis E, Bajkacz S. Study of the Phytoextraction and Phytodegradation of Sulfamethoxazole and Trimethoprim from Water by *Limnobia laevigata*. *Int J Environ Res Public Health* 2022;19. <https://doi.org/10.3390/ijerph192416994>.
- [55] Stando K, Grzybowski M, Byczek-Wyrostek A, Bajkacz S. Efficiency of phytoremediation and identification of biotransformation pathways of fluoroquinolones in the aquatic environment. *International Journal of Phytoremediation* n.d.
- [56] Chen J, Liu SS, He LX, Cheng YX, Ye P, Li J, et al. The fate of sulfonamides in the process of phytoremediation in hydroponics. *Water Res* 2021;198. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117145>.
- [57] Masiyambiri V, Yaou Balarabe B, Adjama I, Moussa H, Illiassou Oumarou MN, Iro Sodo AM. A Study of the Phytoremediation Process Using Water Lettuce (*Pistia Stratiotes*) in the Removal of Ciprofloxacin. *American Journal of Life Science and Innovation* 2023;2:1–8. <https://doi.org/10.54536/ajlsi.v2i1.1092>.
- [58] Gahlawat S, Gauba P. Phytoremediation of aspirin and tetracycline by brassica juncea. *Int J Phytoremediation* 2015;18:929–35. <https://doi.org/10.1080/15226514.2015.1131230>.
- [59] Dong H, Yuan X, Wang W, Qiang Z. Occurrence and removal of antibiotics in ecological and conventional wastewater treatment processes: A field study. *J Environ Manage* 2016;178:11–9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.04.037>.
- [60] Hijosa-Valsero M, Fink G, Schlüsener MP, Sidrach-Cardona R, Martín-Villacorta J, Ternes T, et al. Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. *Chemosphere* 2011;83:713–9. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.004>.
- [61] Chen J, Ying GG, Wei XD, Liu YS, Liu SS, Hu LX, et al. Removal of antibiotics and antibiotic resistance genes from domestic sewage by constructed wetlands: Effect of flow configuration and plant species. *Science of the Total Environment* 2016;571:974–82. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.085>.
- [62] Curti M, Bahnemann DW, Mendive CB. Mechanisms in Heterogeneous Photocatalysis: Titania under UV and Visible Light Illumination. Elsevier Ltd.; 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803581-8.03800-5>.
- [63] Augugliaro V, Bellardita M, Loddo V, Palmisano G, Palmisano L, Yurdakal S. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2012;13:224–45. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.04.003>.
- [64] Bodzek M, Rajca M. Photocatalysis in the treatment and disinfection of water. Part I. Theoretical backgrounds. *Ecological Chemistry and Engineering S* 2012;19:489–512. <https://doi.org/10.2478/v10216-011-0036-5>.
- [65] Stando K, Kasprzyk P, Felis E, Bajkacz S. Heterogeneous photocatalysis of metronidazole in aquatic samples. *Molecules* 2021;26:1–16. <https://doi.org/10.3390/molecules26247612>.
- [66] Stando K, Zogornik P, Kopiec M, Pieszczyk M, Kowalska K, Felis E, et al. Degradation of fluoroquinolones and macrolides by solar light-driven heterogeneous photocatalysis – Proposed drug

- transformation pathways. *J Photochem Photobiol A Chem* 2024;453. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2024.115651>.
- [67] Chen Z, Li X, Xu Q, Tao Z, Yao F, Huang X, et al. Three-dimensional network space Ag₃PO₄/NP-CQDs/rGH for enhanced organic pollutant photodegradation: Synergetic photocatalysis activity/stability and effect of real water quality parameters. vol. 390. Elsevier B.V.; 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124454>.
- [68] Hu L, Flanders PM, Miller PL, Strathmann TJ. Oxidation of sulfamethoxazole and related antimicrobial agents by TiO₂ photocatalysis. *Water Res* 2007;41:2612–26. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.026>.
- [69] Tran ML, Fu CC, Juang RS. Removal of metronidazole and amoxicillin mixtures by UV/TiO₂ photocatalysis: an insight into degradation pathways and performance improvement. *Environmental Science and Pollution Research* 2019;26:11846–55. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04683-4>.
- [70] Samsudin MFR, Sufian S. Hybrid 2D/3D g-C₃N₄/BiVO₄ photocatalyst decorated with RGO for boosted photoelectrocatalytic hydrogen production from natural lake water and photocatalytic degradation of antibiotics. *J Mol Liq* 2020;314:113530. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113530>.
- [71] Nguyen TT, Nam SN, Son J, Oh J. Tungsten Trioxide (WO₃)-assisted Photocatalytic Degradation of Amoxicillin by Simulated Solar Irradiation. *Sci Rep* 2019;9:1–18. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45644-8>.
- [72] Tong AYC, Braund R, Warren DS, Peake BM. TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals - A review. *Central European Journal of Chemistry* 2012;10:989–1027. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0049-7>.
- [73] Trovó AG, Nogueira RFP, Agüera A, Sirtori C, Fernández-Alba AR. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: Persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere* 2009;77:1292–8. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.09.065>.
- [74] Rueda-Marquez JJ, Levchuk I, Fernández Ibañez P, Sillanpää M. A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters. *J Clean Prod* 2020;258. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.
- [75] Stando K, Korzeniewska E, Felis E, Harnisz M, Buta-Hubeny M, Bajkacz S. Determination of antimicrobial agents and their transformation products in an agricultural water-soil system modified with manure. *Sci Rep* 2022;12:17529. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22440-5>.
- [76] Stando K, Korzeniewska E, Felis E, Harnisz M, Bajkacz S. Uptake of Pharmaceutical Pollutants and Their Metabolites from Soil Fertilized with Manure to Parsley Tissues. *Molecules* 2022;27:1–20. <https://doi.org/10.3390/molecules27144378>.
- [77] Wagil M, Kumirska J, Stolte S, Puckowski A, Maszkowska J, Stepnowski P, et al. Development of sensitive and reliable LC-MS/MS methods for the determination of three fluoroquinolones in water and fish tissue samples and preliminary environmental risk assessment of their presence in two rivers in northern Poland. *Science of the Total Environment* 2014;493:1006–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.082>.
- [78] Siedlewicz G, Borecka M, Białk-Bielińska A, Sikora K, Stepnowski P, Pazdro K. Determination of antibiotic residues in southern Baltic Sea sediments using tandem solid-phase extraction and liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Oceanologia* 2016;58:221–34. <https://doi.org/10.1016/j.oceano.2016.04.005>.
- [79] Łukasiewicz P, Białk-Bielińska A, Dołzonek J, Kumirska J, Caban M, Stepnowski P. A new approach for the extraction of tetracyclines from soil matrices: application of the microwave-extraction technique. *Anal Bioanal Chem* 2018;410:1697–707. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0815-7>.
- [80] Kokoszka K, Wilk J, Felis E, Bajkacz S. Application of UHPLC-MS/MS method to study occurrence and fate of sulfonamide antibiotics and their transformation products in surface water in highly urbanized areas. *Chemosphere* 2021;283:131189. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131189>.
- [81] Stando K, Wilk J, Jakóbk-Kolon A, Felis E, Bajkacz S. Application of UHPLC-MS/MS method to monitor the occurrence of sulfonamides and their transformation products in soil in Silesia, Poland.

Environmental Science and Pollution Research 2023;30:112922–42. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30146-y>.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 lipca 2026 r.

