

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ, ANALITYCZNEJ
I ELEKTROCHEMII

mgr inż. Klaudia Stando

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

**Opracowanie i zastosowanie nowych
procedur analitycznych do oznaczania
wybranych zanieczyszczeń oraz produktów
ich transformacji w środowisku**

Przewodnik po monotematycznym cyklu publikacji

**Development and application of new
analytical procedures for determining
selected pollutants and their
transformation products in the
environment**

Guide to a Thematic Series of Publications

Promotor: dr hab. inż. Sylwia Bajkacz, prof. PŚ

GLIWICE 2024

Rozprawa doktorska została przygotowana na podstawie dziewięciu powiązanych tematycznie artykułów o łącznym IF = 52,960 oraz łącznej sumie punktów MNiSW = 1170:

[P1] **Kokoszka (Stando), 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, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131189. **(IF=8,943; 140 pkt)**

[P2] **Kokoszka (Stando), 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. *Sci. Total. Environ.* **2022**, 808, 152114, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152114. **(IF=10,753; 200 pkt)**

[P3] **Stando, K.*;** Kasprzyk, P.; Felis, E.; Bajkacz, S. Heterogeneous Photocatalysis of Metronidazole in Aquatic Samples. *Molecules* **2021**, 26(24), 1-16, doi: 10.3390/molecules26247612. **(IF=4,927, 140 pkt)**

[P4] **Stando, K.;** Korzeniewska, E.; Felis, E.; Harnisz, M.; Buta 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, doi: 10.1038/s41598-022-22440-5. **(IF=4,996; 140 pkt)**

[P5] **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(14), 1–20, doi: 10.3390/molecules27144378. **(IF=4,927; 140 pkt)**

[P6] **Stando, K.*;** Czyż, A.; Gajda, M.; Felis, E.; Bajkacz, S.* Study of the Phytoextraction and Phytodegradation of Sulfamethoxazole and Trimethoprim from Water by *Limnobium laevigatum*. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, 19, 1-18, doi:10.3390/ijerph192416994. **(IF=4,614; 140 pkt)**

[P7] **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. *Enviro. Sci. & Pollution Res.* **2023**, 30, 112922–112942, doi: 10.1007/s11356-023-30146-y. **(IF=5,800; 100 pkt)**

[P8] **Stando, K.;** Grzybowski, M.; Byczek-Wyrostek, A.; Bajkacz, S.* Efficiency of phytoremediation and identification of biotransformation pathways of fluoroquinolones in the aquatic environment. *Int. J. Phytoremediation* **2023**, 26(7), 1027–1037, doi: 10.1080/15226514.2023.2288898. **(IF= 3,700; 100 pkt)**

[P9] **Stando, K.*;** Kopiec, M.; Pieszczyk, M.; Zogornik, P.; Kowalska, K.; Felis, E.; Bajkacz, S.* Degradation of fluoroquinolones and macrolides by solar light-driven heterogeneous photocatalysis – Proposed drug transformation pathways. *J. Photochem. Photobiol. A* **2024**, 453, 115651, doi: 10.1016/j.jphotochem.2024.115651. **(IF=4,300; 70 pkt)**

$$\sum_{IF (P1-P9)} = 52,960$$

$$\sum_{MNiSW (P1-P9)} = 1170$$

* – autor korespondencyjny

Cel pracy

Celem rozprawy doktorskiej było **opracowanie nowych metod analitycznych, użytecznych w badaniu obecności oraz stabilności szerokiej gamy środków bakteriobójczych i produktów ich degradacji w próbkach środowiskowych. Uzupełniono również lukę badawczą, dotyczącą losów oraz ścieżek transformacji AMs po wprowadzeniu do środowiska.** W ramach rozprawy doktorskiej:

- I. Opracowano warunki oznaczenia wybranych AMs w czterech rodzajach próbek środowiskowych (woda, ścieki, gleby, tkanki roślinne) z użyciem LC-ESI-MS/MS **[P1–P9]**.
- II. Opracowano procedury ekstrakcji wybranych AMs z czterech rodzajów próbek środowiskowych **[P1,P2,P4–P8]**.
- III. Scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne wybranych próbek środowiskowych i określono, które z nich mogą wpływać na odtwarzalność metody **[P2,P7]**.
- IV. Wykonano walidację opracowanych procedur analitycznych **[P1,P2,P4–P8]**.
- V. Przeprowadzono badania monitoringowe środowiska wodnego, w celu ustalenia źródeł wprowadzania AMs do środowiska oraz oceny ich rozpowszechnienia **[P1,P2]**.
- VI. Zbadano mobilność oraz biodostępność wybranych AMs weterynaryjnych po ich wprowadzeniu wraz z obornikiem do gleby w warunkach polowych **[P4,P5,P7]**.
- VII. Zbadano skuteczność usuwania AMs ze środowiska wodnego za pomocą dwóch metod oczyszczania – fotokatalizy oraz fitoremediacji – jako alternatywny dla tradycyjnej metody z użyciem osadu czynnego **[P3,P6,P8,P9]**.
- VIII. W każdej z badanych próbek środowiskowych zidentyfikowano obecne TPAs AMs i jeżeli było to możliwe, zaproponowano ich ścieżkę transformacji **[P1–P9]**.

Teza pracy

Sformułowano trzy główne tezy badawcze, których weryfikacja była celem rozprawy doktorskiej:

- (I) Środki bakteriobójcze są **powszechnym** zanieczyszczeniem środowiska, które w zależności od swoich właściwości fizykochemicznych wykazują zdolność do **migracji lub akumulacji** w wodach powierzchniowych, gruntowych oraz glebach.
- (II) **Po wprowadzeniu do środowiska środki bakteriobójcze ulegają transformacji** pod wpływem czynników biotycznych oraz abiotycznych. Powstałe produkty transformacji nie są **wykrywane w tradycyjnych badaniach przesiewowych** ze względu na brak informacji o ich strukturze oraz właściwościach fizykochemicznych.
- (III) Powszechnie stosowane w Polsce **metody oczyszczania ścieków** z użyciem osadu czynnego **nie są wystarczające**, aby w pełni usunąć pozostałości środków bakteriobójczych ze ścieków. **Ścieki oczyszczone odprowadzane do wód powierzchniowych są źródłem zarówno zanieczyszczeń farmaceutycznych, jak i ich produktów transformacji.**

1. Wprowadzenie teoretyczne

Leczenie chorób zakaźnych o podłożu bakteryjnym opiera się na stosowaniu środków bakteriobójczych (AMs; ang. antimicrobial agents), które eliminują bakterie lub hamują ich rozwój. Preparaty medyczne zawierające AMs są stosowane w celu zwalczania oraz zapobiegania chorobom zarówno w medycynie, jak i weterynarii, a główną różnicą pomiędzy nimi są dawki substancji aktywnych oraz czas trwania leczenia. Ponadto AMs były przez lata stosowane w hodowlach zwierząt gospodarskich oraz akwakulturze w celu zwiększenia wydajności produkcji produktów pochodzenia zwierzęcego (mięso, mleko, jaja) [1]. Głównymi źródłami wprowadzającymi AMs do środowiska są oczyszczalnie ścieków (WWTPs; ang. *wastewater treatment plants*) oraz spływy z pól rolnych nawożonych nawozami pochodzenia zwierzęcego. AMs po spożyciu nie są w pełni metabolizowane, a ich pozostałości są oznaczane w szerokim zakresie stężeń (ng/g – µg/g) w odchodach ludzi i zwierząt [2]. Odchody ludzkie są doprowadzane do WWTPs wraz z ściekami bytowymi, natomiast odchody zwierzęce są stosowane jako naturalny nawóz ze względu na wysoką zawartość węgla organicznego (OC; ang. *organic carbon*) oraz azotu [3].

AMs wprowadzone do gleby wraz z odchodami zwierzęcymi, w zależności od ich właściwości fizykochemicznych (rozpuszczalność, lotność, pK_a, logP), właściwości gleby (zawartości OC, pH, właściwości sorpcyjnych) oraz warunków środowiska (pora roku, temperatura, opady deszczu) mogą migrować w glebie lub akumulować się w środowisku. Ponadto AMs ulegają transformacjom na skutek działania biotycznych i abiotycznych czynników środowiskowych z utworzeniem produktów transformacji (TPs) [4,5]. Migracja AMs w glebie prowadzi do zanieczyszczania wód powierzchniowych i gruntowych. Po rozproszeniu AMs w środowisku, w zależności od ich biodostępności, mogą one wpływać na wzrost i kondycję roślin, wywoływać stres oksydacyjny, hamować fotosyntezę oraz akumulować się w ich tkankach [6]. Stabilność AMs w środowisku lądowym może wahać się od kilku godzin do wielu miesięcy, w zależności od właściwości fizykochemicznych leków oraz czynników środowiskowych [7].

Zrzuty ścieków oczyszczonych (TWW) do rzek są głównym źródłem wprowadzania AMs do środowiska wodnego. W zależności od stosowanej w WWTPs technologii oczyszczania ścieków oraz właściwości fizykochemicznych AMs, mogą one: (I) zostać usunięte częściowo lub całkowicie, (II) pozostać w niezmienionej formie, (III) ulegać transformacjom z utworzeniem TPs [8,9]. Rodzaj, ilość oraz stężenie AMs w ściekach nieoczyszczonych (UWW) doprowadzanych do WWTPs zależą od pory roku, jej lokalizacji, klimatu oraz źródeł, z których one pochodzą (miejskie, szpitalne, przemysłowe) [10,11]. Po wprowadzeniu AMs do środowiska wodnego, pomimo ich niskiego stężenia (ng/l – mg/l) oraz dużego rozproszenia w wodzie, wpływają one na negatywnie kondycję organizmów wodnych (ich zachowanie, rozwój, płodność) [12].

W Polsce najpowszechniej stosowana jest technologia oczyszczania ścieków oparta na osadzie czynnym (AS; ang. *activated sludge*). Oczyszczanie ścieków z zastosowaniem AS z mikrozanieczyszczeń AMs nie jest skuteczne, ponieważ zależy ono od składu populacji mikroorganizmów osadu czynnego, parametrów procesu (temperatury, czasu retencji osadu,

typu bioreaktora) oraz składu doprowadzanych UWW [13]. AMs mogą w znacznym stopniu wpływać na skład zbiorowisk bakterii w AS, promując wzrost gatunków o wyższej tolerancji na zanieczyszczenia farmaceutyczne i ograniczając wzrost bardziej wrażliwych organizmów [14]. Skuteczność oczyszczania ścieków z użyciem AS jest silnie uzależniona od temperatury otoczenia. Spadek temperatury otoczenia spowalnia procesy metaboliczne mikroorganizmów oraz zmniejsza tempo ich wzrostu, co zmniejsza skuteczność usuwania AMs [14,15]. Głównymi mechanizmami regulującymi usuwanie AMs przez AS są adsorpcja i biodegradacja [13]. Skuteczność usuwania zależy od właściwości fizykochemicznych AMs (rozpuszczalność w wodzie, logP, pK_a), gatunków stosowanych mikroorganizmów oraz warunków pracy bioreaktora (temperatura, obecność jonów metali, pH) [13].

Ze względu na niewystarczającą skuteczność obecnie stosowanych biologicznych metod oczyszczania ścieków, priorytetowym wyzwaniem jest opracowanie nowych rozwiązań. W ramach rozprawy doktorskiej skupiono się na dwóch metodach oczyszczania ścieków, które uznano za przyjazne środowisku i ekonomiczne – fitoremediacji oraz fotokatalizie heterogenicznej. Fitoremediacja wykorzystuje naturalne mechanizmy rośliny (fitoekstrakcję, fitoakumulację, fitostabilizację, fitodegradację, fitowolatylicację) do pobierania i akumulowania w tkankach roślinnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych [16]. Wszystkie rośliny są zdolne do pobierania zanieczyszczeń wraz ze składnikami odżywczymi z gleby oraz wody, natomiast nie każdy gatunek jest odpowiedni do fitoremediacji. Do oczyszczania środowiska metodą fitoremediacji stosowane są rośliny charakteryzujące się szybkim tempem wzrostu, szerokim zakresem tolerancji na zmienne warunki środowiskowe, odpornością na stres biotyczny oraz abiotyczny, zdolnością do pobrania zanieczyszczeń w szerokim zakresie stężeń, łatwością w uprawie i zbiorze oraz dużą biomasą [17,18]. Po pobraniu zanieczyszczeń przez roślinę, są one odkładane w wakuolach lub apoplazmie w formie pierwotnej lub metabolitu [19]. Do fitoremediacji AMs z wody oraz ścieków najczęściej stosowane są rośliny wolnopływające lub z ekosystemów mokradłowych. Skuteczność usuwania AMs z wody metodą fitoremediacji zależy głównie od ich rodzaju, stężenia oraz biodostępności, a także od gatunku rośliny [20].

Fotokataliza heterogeniczna to jedna z metod należących do zaawansowanych procesów utleniania (AOPs; *ang. advanced oxidation processes*), które charakteryzują się wysoką skutecznością usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody oraz ścieków. Proces ten polega na wykorzystaniu reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni fotokatalizatora, w wyniku których generowane są silnie reaktywne rodniki hydroksylowe. Rodniki hydroksylowe inicjują i przyspieszają usuwanie zanieczyszczeń organicznych, co prowadzi do ich częściowej lub całkowitej mineralizacji. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie fotokatalizy heterogenicznej zależy od rodzaju i stężenia katalizatora, pH, temperatury procesu, rodzaju oraz stężenia zanieczyszczenia, ilości rozpuszczonego tlenu oraz parametrów źródła światła [21]. Jako fotokatalizator w procesie fotokatalizy heterogenicznej najczęściej stosowane są tlenki metali o charakterze półprzewodnikowym (jak np. TiO₂, ZnO, WO₃, ZrO₂), pojedynczo, w postaci mieszanin lub kompozytów [22]. Pomimo dużej liczby procedur fotodegradacji AMs opisanych w literaturze, porównanie skuteczności ich usuwania przez różne fotokatalizatory jest utrudnione, ze względu na zróżnicowane warunki prowadzenia procesu [23–25]. Skuteczność usuwania AMs z różnych grup leków (beta-laktamów (β-Ls), fluorochinolonów

(FQs), tetracyklin (TCs), sulfonamidów (SAs)) może być bliska 100% przy odpowiednio dobranych parametrach procesu [23,26]. Całkowite usunięcie AMs z wody nie jest równoznaczne z ich pełną mineralizacją. Konieczne jest również wyznaczenie stopnia mineralizacji próbki, ponieważ uwzględnia on możliwość powstawania produktów transformacji (TPs) w procesie oczyszczania.

Światowa Organizacja Zdrowia (WHO; *ang. World Health Organization*) w 2015 roku opracowała globalny plan działania w sprawie zatrzymania zjawiska lekooporności bakterii, w którym postulowano ograniczenie niewłaściwego stosowania AMs u ludzi oraz zwierząt [27]. Do tej pory w obowiązującym prawie polskim i europejskim nie jest wymagane przeprowadzanie badań monitoringowych wód i gleb pod kątem zanieczyszczenia AMs. Sporządzane od 2015 przez komisję UE listy obserwowanych substancji sugerują monitoring wybranych AMs (amoksycylina (AMOX), ciprofloksacyna (CIP), sulfametoksazol (SMX), trimetoprim (TRI), klindamycyna (CLD), ofloksacyna, cefaleksyna), jednak nie stanowią one formalnych dokumentów prawnych, które nakładałyby bezpośredni nakaz monitorowania wymienionych w niej związków. Jest to niewystarczające w kontekście zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego państw, który zakłada zminimalizowanie wpływu działalności ludzkiej na środowisko oraz troskę o dostępność zasobów naturalnych dla przyszłych pokoleń. Rodzaj oraz stężenie AMs w ciekłych próbkach środowiskowych zależy od umiejscowienia geograficznego punktu poboru próbki oraz jego charakterystyki demograficznej, dostępności do systemów kanalizacji miejskiej oraz częstości stosowania leków w danym regionie [28,29]. AMs są również obecne w stałych próbkach środowiskowych (gleby, osady, obornik, tkanki roślinne) w szerokim zakresie stężeń (ng/kg – µg/kg) [30–32]. Głównymi czynnikami wpływającymi na rozproszenie AMs w glebie są ich zdolności sorpcyjne, stabilność oraz biodostępność dla roślin [33].

Do oznaczania śladowych ilości AMs w próbkach środowiskowych powszechnie stosowana jest chromatografia cieczowa (LC) sprzężona z tandemowym (MS/MS) lub wysokorozdzielczym spektrometrem mas (HRMS). Zastosowanie spektrometru mas jako detektora pozwala osiągnąć niskie granice wykrywalności (ng/l lub ng/g), wysoką czułość oraz selektywność metody. Do ekstrakcji AMs z próbek ciekłych najczęściej stosuje się ekstrakcję do fazy stałej (SPE) [34–36]. Najistotniejszymi parametrami wpływającymi na efektywność SPE są: rodzaj oraz masa sorbentu, pH próbki oraz rodzaj i ilość rozpuszczalnika zastosowanego do kondycjonowania i elucji sorbentu. Ekstrakcja AMs ze stałych próbek środowiskowych (gleba, obornik, tkanki roślinne) wymaga bardziej złożonych procedur, ze względu na (I) ich duże rozproszenie w środowisku, (II) niskie stężenia (ng/kg – µg/kg) oraz (III) interakcje AMs z materią organiczną zawartą w próbkach [37]. W pierwszym etapie do ekstrakcji AMs z próbek stałych stosowane są techniki takie jak ekstrakcja ciało stałe-ciecz (SLE), ekstrakcja cieczą pod ciśnieniem lub ekstrakcja QuEChERS. Następnie otrzymany ekstrakt jest oczyszczany i wzbogacany w AMs, najczęściej przy zastosowaniu SPE [38,39]. Pomimo dużej liczby procedur opisanych w literaturze, ich odtworzenie w warunkach laboratoryjnych jest trudne, a czasem niemożliwe. Brak pełnych informacji o charakterystyce próbki wykorzystanej do opracowania metody analitycznej, brak kluczowych informacji w opisie metodologicznym oraz korzystanie z innego sprzętu laboratoryjnego lub odczynników niż te wskazane w metodzie, znacząco ograniczają zakres stosowalności metody analitycznej.

Ponadto opracowanie procedury jednoczesnej ekstrakcji AMs o różnych właściwościach fizykochemicznych (polarność, rozpuszczalność, log P, pK_a) wymaga kompromisu w doborze warunków eksperymentalnych, który pozwoli na uzyskanie dużej ilości informacji o składzie jakościowym oraz ilościowym próbki. Z tego powodu odzysk poszczególnych AMs może różnić się pomiędzy sobą nawet o 40% [37,38].

Większość dostępnych publikacji przeglądowych dotyczących losów AMs w środowisku nie uwzględnia kwestii powstawania ich TP_s. Po wprowadzeniu do środowiska AMs ulegają transformacjom na skutek działania czynników biotycznych (rozkład mikrobiologiczny) oraz abiotycznych (hydroliza, fotoliza) [40]. Oznaczenie TP_s AMs z zastosowaniem analizy celowanej (TA; *ang. targeted analysis*) jest możliwe tylko wtedy, gdy zostały one ujęte w zakresie metody analitycznej. Do identyfikacji TP_s o nieznannej strukturze i właściwościach fizykochemicznych konieczne są badania nieukierunkowane, w których w ramach jednej analizy możliwe jest zebranie informacji o wszystkich zanieczyszczeniach obecnych w próbce, bez konieczności posiadania informacji o jej składzie i pochodzeniu. Analiza niecelowana (NTA; *ang. non-targeted analysis*) przeprowadzana jest głównie z użyciem chromatografii cieczowej lub gazowej sprzężonej z MS/MS lub HRMS. Otrzymane w ramach NTA wyniki mają charakter jakościowy, a ich interpretacja polega na porównaniu uzyskanego widma masowego z widmami referencyjnymi dostępnymi w bazach chemicznych oraz literaturze naukowej [41]. Na ilość związków wykrywanych w NTA mają wpływ rodzaj próbki, warunki ekstrakcji, pH, warunki chromatograficzne, typ spektrometru mas oraz zastosowany tryb jonizacji [42]. Z tej przyczyny, aby wykorzystać pełen potencjał NTA w identyfikacji TP_s AMs konieczna jest znajomość ograniczeń metody oraz przyjęcie odpowiednich założeń i kryteriów umożliwiających selekcję otrzymanych danych.

Do badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej wybrano 22 AMs (amoksycylina (AMOX), ampicylina (AMP), ciprofloksacyna (CIP), doksycyklina (DOX), enrofloksacyna (ENF), klarytromycyna (CLR), klindamycyna (CLD), lewofloksacyna (LVF), metronidazol (MET), oksytetracyklina (OTC), sulfadiazyna (SFD), sulfamerazyna (SFR), sulfametazyna (SFM), sulfametizol (SFH), sulfametoksazol (SMX), sulfapirydyna (SFP), sulfatiazol (SFT), sulfizoksazol (SFX), tetracyklina (TC), trimetoprim (TRI), tylozyna (TYL), wankomycyna (VAN)) z 7 grup leków. Wybór AMs wykonano na podstawie raportu WHO na temat nadzoru nad spożyciem antybiotyków w latach 2016 – 2018 [43], wyników badań przesiewowych środowiska [44–47] oraz analizy spożycia leków [48,49] na terenie Polski.

2. Omówienie wyników

2.1 Wydzielanie i oznaczanie wybranych środków bakteriobójczych oraz ich produktów transformacji w próbkach środowiskowych

W ramach badań realizowanych na potrzeby rozprawy doktorskiej opracowano 4 metody ekstrakcji wybranych AMs z ciekłych próbek środowiskowych (wody gruntowe, wody powierzchniowe, ścieki) z użyciem SPE [P1,P2,P6,P8] oraz 7 metod ekstrakcji AMs ze stałych próbek środowiskowych (gleba, tkanki roślinne) z zastosowaniem dwuetapowej ekstrakcji SLE-SPE [P4-P8]. Dobór parametrów SPE obejmował: rodzaj sorbentu oraz jego masę, pH próbki, rodzaj oraz objętość rozpuszczalników stosowanych do elucji i rozpuszczania pozostałości próbki po etapie odparowania oraz jeśli to było konieczne materiał oraz wymiar filtra strzykawkowego.

We wszystkich opracowanych procedurach ekstrakcji AMs z próbek ciekłych metodą SPE zastosowano sorbent OASIS HLB (500 mg, 6 ml) [P1,P2,P6,P8]. Istotnym parametrem wpływającym na retencję AMs z grup TCs, FQs, SAs oraz MQs na sorbencie było pH próbki. Zakwaszenie próbki do pH w zakresie 3 – 4 zminimalizowało prawdopodobieństwo zmiany formy jonowej przez AMs oraz zmniejszyło potencjalne straty analitów. Skuteczność elucji AMs z sorbentu zależy głównie od ich formy jonowej oraz interakcji grup funkcyjnych z sorbentem. Najwyższą skuteczność elucji SAs, MQs oraz TCs z sorbentu uzyskano po zastosowaniu MeOH. Inaczej było w przypadku FQs, których skuteczność elucji z sorbentu była wyższa po zastosowaniu 0,1% kwasu octowego w MeOH (62 – 97%) [P8], w porównaniu do MeOH (53 – 71%) [P2]. Ostatecznie w metodach ekstrakcji 14 AMs z różnych grup leków z próbek ścieków oraz wód powierzchniowych przeprowadzono elucję MeOH, ze względu na konieczność otrzymania wysokiego odzysku wszystkich analitów (51 – 102%), a nie wyłącznie FQs [P2]. Ekstrakty z próbek wód oraz ścieków bezpośrednio przed analizą LC-MS/MS były filtrowane w celu uzyskania jednolitych, klarownych roztworów [P1,P2].

Opracowanie metody ekstrakcji AMs z próbek stałych rozpoczęto od odtworzenia i modyfikacji procedur opisanych w literaturze naukowej. Pomimo, że odzysk AMs ze stałych próbek środowiskowych opisanych w literaturze był na akceptowalnym poziomie (>80%), to nie udało się zaadaptować żadnej z nich do próbek gleb, dla których odzysk 11 z 14 AMs był poniżej 54%. Postawiono hipotezę, w której stwierdzono, że problemy z odtwarzalnością metod ekstrakcji AMs z próbek gleb wynikają z różnic we właściwościach fizykochemicznych próbek gleb (zawartość OC, zawartość minerałów, pH). W celu ustalenia czynników powodujących znaczne straty AMs po zastosowaniu metody SLE-SPE do próbek gleb, wyznaczono odzysk AMs dla pojedynczych etapów procedury przygotowania próbki: (1) SLE, (2) rozpuszczanie pozostałości po SLE, (3) SPE, (4) odparowanie próbki [P4,P7]. Kluczowym etapem procedury ekstrakcji AMs z próbek gleb okazał się etap SPE, gdzie zaobserwowano największe straty analitów. Obecność składników matrycowych gleby (kwasy humusowe, fluwonowe, materia organiczna) znacząco obniża odzysk AMs na etapie SPE, co najprawdopodobniej związane jest z dezaktywacją sorbentu OASIS HLB [P4]. Problem ten

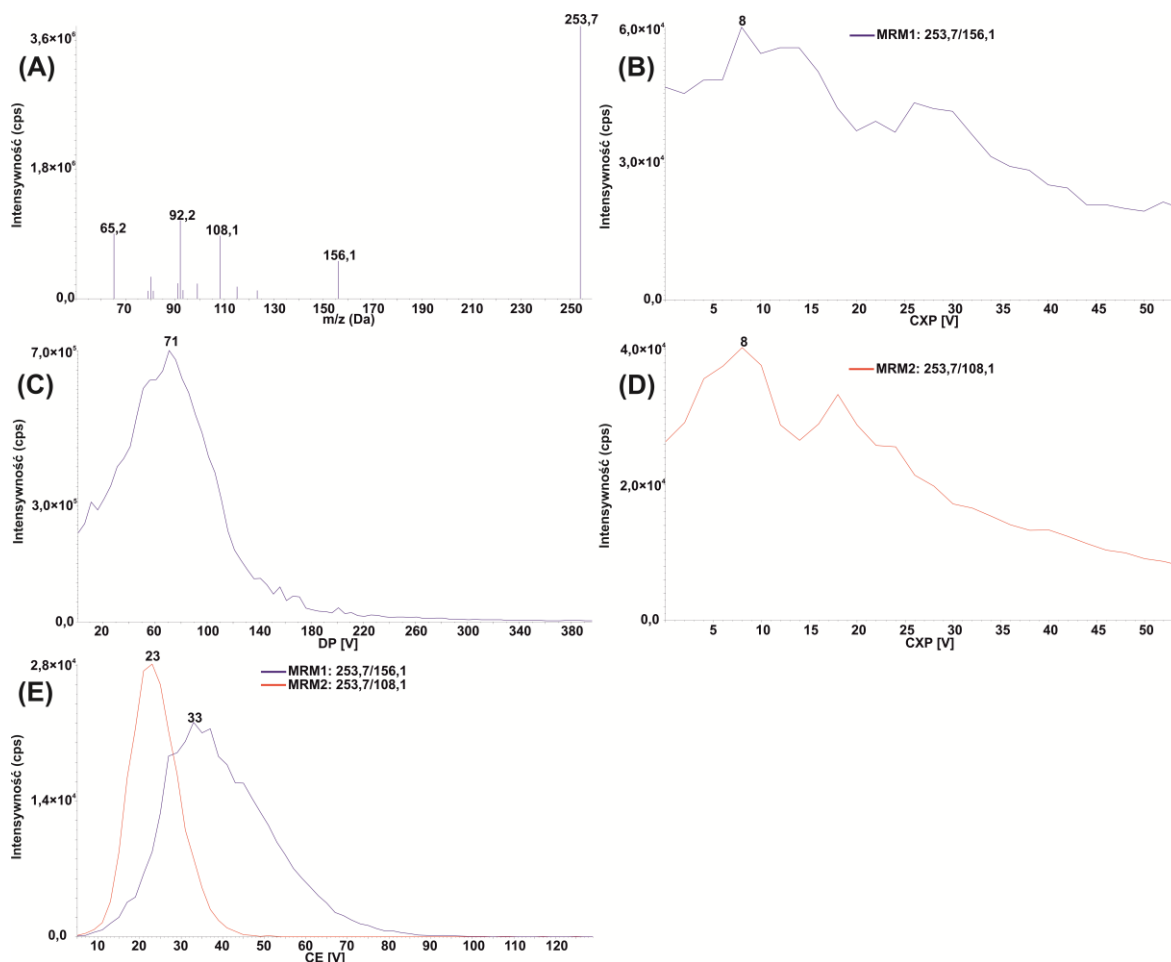
rozwiązano stosując dodatkowy sorbent o charakterze anionowymiennym (OASIS WAX), który zatrzymywał składniki matrycowe gleby. Końcowy odzysk procedury ekstrakcji 14 AMs z próbek gleby wzbogaconej obornikiem z użyciem dwuetapowej metody SLE-SPE był w zakresie 57 – 95% [P4].

Zaobserwowana zależność pomiędzy składnikami matrycy gleby, a odzyskiem AMs w procedurze ich wydzielania z użyciem SLE-SPE, pozwoliła na sformułowanie kolejnej tezy badawczej: problemy z odtwarzalnością procedur ekstrakcji AMs wynikają z błędnego założenia, że można traktować je jako uniwersalne dla różnego rodzaju próbek gleb bez uwzględnienia ich charakterystyki [P7]. Głównym celem badań opisanych w P7 było ustalenie, w jaki sposób składniki matrycowe gleby (OC, pH, minerały zawarte w glebie) wpływają na odzysk SAs na etapie ich ekstrakcji metodą SLE-SPE. Składniki nieorganiczne zawarte w glebie (Al^{3+} , Ca^{2+} oraz Mg^{2+}) oraz jej pH nie miały znaczącego wpływu na skuteczność ekstrakcji SAs. Zaobserwowano, że obecność jonów Na^+ oraz K^+ ma negatywny wpływ na skuteczność ekstrakcji SAs, ponieważ zwiększają siłę ich wiązania do gleby [P7]. Największy wpływ na odzysk SAs miała zawartość OC w glebie. Zaobserwowano, że zwiększenie zawartości OC w glebie powodowało znaczący spadek odzysku SAs [P7]. Ekstrakcję SAs z gleby również przeprowadzono metodą SLE-SPE, jednakże zrezygnowano z zastosowania dodatkowego sorbentu OASIS WAX, aby dokładnie określić wpływ OC na dezaktywację złoża OASIS HLB. Najwyższy odzysk SAs otrzymano, gdy zawartość OC w próbce była <1% (81 – 110%). Wraz ze wzrostem OC o 1% odzysk SAs spadał: 42 – 80% ($1 \leq OC \leq 2\%$), 31 – 69% ($2 \leq OC \leq 3\%$) oraz 20 – 50% ($3\% \leq OC$) [P7].

W zależności od gatunku rośliny, jej morfologii oraz charakteru prowadzonych badań, wyróżniono trzy typy matryc roślinnych (liście, korzenie, cała roślina), dla których opracowano metody ekstrakcji wybranych AMs [P5,P6,P8]. Ekstrakcję wybranych AMs z każdej z wymienionych matryc prowadzono metodami SLE oraz SLE-SPE. Zauważono, że na skuteczność ekstrakcji AMs z próbek liści mogą negatywnie wpływać składniki matrycowe (lignina, celuloza, białka, flawonoidy, taniny, barwniki), powodując żelowanie się próbki. Nie zaobserwowano tego efektu w przypadku próbek korzenia roślin. W ramach rozprawy doktorskiej opracowano metody ekstrakcji wybranych AMs z czterech gatunków roślin – pietruszki zwyczajnej (*Petroselinum crispum*) [P5], limnobium rozłogowego (*Limnobium laevigatum*) [P6], rzodkwi japońskiej (*Raphanus sativus var. longipinnatus*) oraz rzęsy wodnej (*Lemna minor L.*) [P8] – których parametry zostały dobrane tak, aby zapewnić jak najwyższy odzysk wybranych analitów.

Oznaczenie wybranych 22 AMs we wszystkich rodzajach próbek środowiskowych (wody, ścieki, gleby, tkanki roślinne) przeprowadzono z użyciem LC-MS/MS pracującego w trybie monitorowania reakcji następczych (MRM; ang. *multiple reactions monitoring mode*) [P1-P9]. W ramach rozprawy doktorskiej opracowano cztery metody oznaczania wybranych AMs w próbkach środowiskowych. Dobór parametrów charakterystycznych dla związku (dwa przejścia jon prekursorowy – jon produktu, potencjał rozgrupowania klastrów (DP), energia kolizji (CE), potencjał wyjścia z komory zderzeń (CXP)) przeprowadzono metodą strzykawkową, pojedynczo dla każdego ze związków (Rysunek 1). Do separacji mieszanin AMs wybrano kolumny Zorbax SB-C3 (150 mm × 3,0 mm, 5 μm) oraz Kinetex F5 (100 × 2,1

mm; 1,7 μm), dla których uzyskano dobrą rozdzielczość związków o zbliżonej strukturze i właściwościach fizykochemicznych. We wszystkich opracowanych metodach w skład fazy ruchomej wchodziły dwa rozpuszczalniki – 0,1% kwas mrówkowy w H_2O oraz ACN. Optymalizację parametrów źródła jonów (ciśnienie gazu kurtynowego (CUR), temperatura (TEM), ciśnienie gazu rozpraszającego (GS1), ciśnienie gazu osuszającego (GS2), ciśnienie gazu w komorze kolizyjnej (CAD) oraz napięcie źródła jonów (IS)) wykonano za pomocą analizy przepływowo-strzykawkowej (FIA; *ang. flow injection analysis*).



Rysunek 1. Dobór parametrów charakterystycznych dla analitu metodą strzykawkową na przykładzie SMX; (A) widmo fragmentacyjne SMX, wykresy intensywności w funkcji (B, D) CXP, (C) DP oraz (E) CE dla dwóch przejść jon prekursora (m/z 253,7) – jon produktu (m/z 156,1 oraz m/z 108,1).

Każda z opracowanych procedur analitycznych została zwalidowana. W ramach testów walidacyjnych wyznaczono dokładność, precyzję, selektywność, liniowość, efekt matrycowy (ME), granicę wykrywalności (LOD), granicę oznaczalności (LOQ) oraz odzysk (R) metody analitycznej. W tabeli 1 zestawiono parametry walidacyjne opracowanych metod analitycznych. Otrzymane parametry walidacyjne były porównywalne z wartościami podanymi w literaturze, dlatego stwierdzono, że są one odpowiednie do analizy próbek środowiskowych.

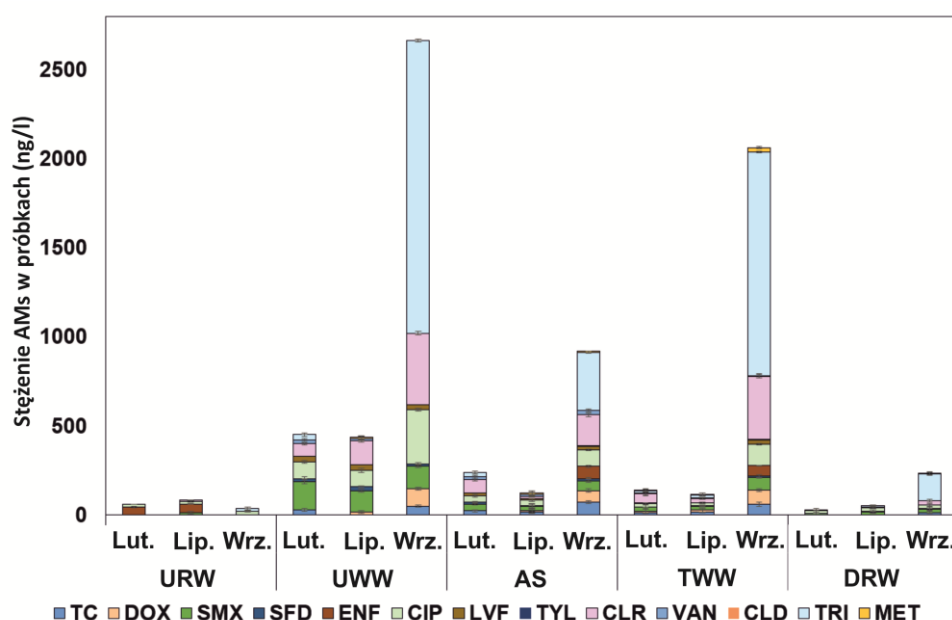
Tabela 1. Opracowane oraz zwalidowane procedury do oznaczania AMs w próbkach ciekłych oraz stałych z użyciem LC-MS/MS

AMs	Matryca	Faza stacjonarna	Faza ruchoma	LOD/LOQ	Liniiowość (R ²)	CV [%]	RE [%]	ME [%]	Odzysk [%]	Publikacja
8 SAs: SMX, SFD, SFP, SFM, SFT, SFR, SFH, SFX	woda powierzchniowa	Kinetex F5 (100 × 2,1 mm; 1,7 μm)	Elucja gradientowa: A: 0,1% FA w H ₂ O B: ACN Natężenie przepływu: 0,3 ml/min	LOD: 0,03 – 0,27 ng/l LOQ: 0,1– 0,8 ng/l	0,9953 – 0,9984	1,4 – 7,3	-9,1 – 5,8	0,5 – 12,4	43 – 108	[P1]
	gleba			LOD: 0,3 ng/g LOQ: 1,0 ng/g	0,9890 – 0,9959	0,3 – 15,0	-31,0 – 30,0	-6,4 – 36,0	20 – 110	[P7]
16 AMs: AMOX, AMP, TC, OTC, DOX, SMX, SFD, CIP, LVF, ENF, MET, TRI, VAN, TYL, CLR, CLD	ścieki, woda powierzchniowa, woda gruntowa	Zorbax SB-C3 (150 × 3,0 mm, 5 μm)	Elucja gradientowa: A: 0,1% FA w H ₂ O B: ACN Natężenie przepływu: 1,0 ml/min	LOD: 0,1 – 0,3 ng/l LOQ: 0,2 – 1,0 ng/l	0,9946 – 0,9998	1,5 – 7,5	-7,8 – 7,3	1,5 – 11,2	51 – 102	[P2,P3]
	gleba			LOD: 0,2 ng/g LOQ: 0,5 ng/g	0,9946 – 0,9997	1,1 – 7,8	-6,3 – 6,3	2,9 – 10,3	57 – 95	[P4]
	tkanki roślinne			LOD: 0,3 – 1,6 ng/g LOQ: 0,3 – 1,6 ng/g	0,9858 – 0,9988	1,2 – 9,6	0,4 – 11,4	-11,3 – 11,3	46 – 97 (liść) 45 – 95 (korzeń)	[P5]
SMX, TRI	woda	Kinetex Core-Shell C18 (75 × 2,1 mm, 2,6 μm)	Elucja izokratyczna: A: 0,1% FA w H ₂ O B: ACN A:B (80:20; v/v) Natężenie przepływu: 0,6 ml/min	LOD: 0,4 – 7,0 ng/l LOQ: 1,3 – 10 ng/l	0,9992 – 0,9998	3,5 – 7,4	-6,5 – 6,4	1,5 – 7,8	74 (SMX) 70 (TRI)	[P6]
	tkanki roślinne			LOD: 0,3 ng/g LOQ: 1,0 ng/g	0,9953 – 0,9970	4,30 – 7,04	1,1 – 3,6	-4,0 – 5,3	63 (SMX) 60 (TRI)	
CIP, ENF, LVF	woda	Kinetex F5 (75 × 2,1 mm; 2,6 μm)	Elucja izokratyczna: A: 0,1% FA w H ₂ O B: ACN A:B (85:15; v/v) Natężenie przepływu: 0,6 ml/min	LOD: 0,3 ng/l LOQ: 1,0 ng/l	0,9993 – 0,9998	1,2 – 8,0	1,3 – 6,5	-4,3 – 1,6	62 – 97	[P8,P9]
	tkanki roślinne			LOD _{liść} : 0,6 ng/g LOD _{korzeń} : 1,6 ng/g LOQ _{liść} : 2,0 ng/g LOQ _{korzeń} : 5,0 ng/g	0,9985 – 0,9998	0,1 – 6,2	1,1 – 10,1	-11,7 – 10,5	78 – 113 (korzeń) 52 – 99 (liść)	

ACN – acetonitryl, AMOX – amoksycylina, AMP – ampicylina, CIP – ciprofloksacyna, CLD – klindamycyna, CLR – klarytromycyna, CV – współczynnik zmienności, DOX – doksycyklina, ENF – enrofloksacyna, LOD – granica wykrywalności, LOQ – granica oznaczalności, LVF – lewofloksacyna, ME – efekt matrycowy, MeOH – metanol, MET – metronidazol, OTC – oksytetracyklina, RE – błąd względny, SFD – sulfadiazyna, SFH – sulfametizol, SFM – sulfametazyna, SFP – sulfapyrydyna, SFR – sulfamerazyna, SFT – sulfatiazol, SFX – sulfizoksazol, SMX – sulfametoksazol, TC – tetracyklina, TRI – trimetoprim, TYL – tylozyna, VAN – wankomycyna.

2.2 Środki bakteriobójcze w środowisku wodnym: metody analityczne w identyfikacji źródeł wprowadzania oraz rozpowszechnienia

Ustalenie źródeł wprowadzania AMs do środowiska wodnego oraz ich rozpowszechnienia w środowisku było przedmiotem badań przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej. **Celem pierwszego z badań była ocena efektywności usuwania 14 wybranych AMs w procesie oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego oraz identyfikacja ich TPs [P2].** Próbki ścieków nieoczyszczonych (UWW), z bioreaktora (AS), oczyszczonych (TWW) oraz wodę z przylegającej do oczyszczalni rzeki z punktu przed (URW) i za miejscem zrzutu TWW (DRW) pobierano w okresie od lutego do września 2019 roku. Na rysunku 2 przedstawiono zmiany stężenia wybranych AMs w próbkach ścieków na różnych etapach oczyszczania.



Rysunek 2. Stężenie wybranych AMs w próbkach ścieków zebranych na różnych etapach oczyszczania oraz wody rzecznej (URW – woda rzeczna przed punktem zrzutu ścieków, UWW – ścieki nieoczyszczone, AS – ścieki z bioreaktora, TWW – ścieki oczyszczone, DRW – woda rzeczna za punktem zrzutu ścieków) [P2]. © 2021 Elsevier B.V. all rights reserved.

W UWW wykryto 13 spośród 16 wybranych AMs, a ich stężenie było najwyższe w próbkach pobranych we wrześniu (11,4 – 1643,7 ng/l). W próbkach UWW zebranych w lipcu oraz lutym stężenie AMs było zdecydowanie niższe, w zakresach odpowiednio: 2,4 – 163,1 ng/l oraz 1,4 – 160,2 ng/l [P2]. Wahania sezonowe stężenia AMs w UWW dotyczyły leków z grup TCs, FQs oraz MQs. Stężenie SAs (SMX i SFD) w UWW było na podobnym poziomie we wszystkich próbkach, co sugeruje stałe zapotrzebowanie na te leki przez cały rok. Metoda oczyszczania ścieków za pomocą osadu czynnego była nieskuteczna w usuwaniu pozostałości MQs (TYL, CLR). Stężenie TYL w UWW i TWW było na podobnym poziomie przez cały rok, natomiast skuteczność usuwania CLR była w zakresie od 11 – 82% [P2]. SAs zostały wykryte zarówno w DRW (2,5 – 19,2 ng/l), co sugeruje że są one stabilne w środowisku

wodnym i mogą się w nim akumulować [P2]. **Z tej przyczyny celem kolejnych badań było przeprowadzenie badań przesiewowych wód powierzchniowych, aby określić stopień rozpowszechnienia 8 wybranych SAs (SMX, SFD, SFP, SFM, SFT, SFR, SFH, SFX) w środowisku [P1].**

Do badań przesiewowych wybrano sztuczne zbiorniki wodne na terenie Sosnowca (Jezioro Stawiki), Katowic (Jezioro Borki) oraz Tychów (Jezioro Paprocany), potok Jamna przepływający przez centrum, tereny wiejskie Mikołowa oraz ujście wody pitnej w miejscowości Psary. Decyzja o wyborze punktów poboru próbek wody została podjęta na podstawie przeznaczenia zbiornika (rekreacja, ekoturystyka, kontrola powodzi), długości czasu retencji wody, umiejscowienia punktowych źródeł zanieczyszczeń, które wpływają na zwiększone prawdopodobieństwo akumulacji SAs w środowisku. W próbkach wód z Mikołowa oraz Tychów wykryto 3 spośród 8 wybranych SAs (SMX, SFD, SFP). W zależności od umiejscowienia punktu poboru próbki stężenia SAs były w zakresie od <LOQ (<0,1 ng/l) do maksymalnie 75,8 ng/l [P1]. Najczęściej wykrywanym związkiem był SMX, który wykryto zarówno w Jeziorze Paprocany (max. 75,8 ng/l), jak i Potoku Jamna (max. 34,1 ng/l) [P1]. Punkty poboru próbek wody na obszarze Potoku Jamna zostały rozmieszczone w taki sposób, aby odzwierciedlić różny profil gospodarowania odpadami ciekłymi przez człowieka: teren leśny, teren miejski oraz teren wiejski. Zauważono, że najwyższe stężenia SAs oznaczono w punkcie poboru umiejscowionym na terenie wiejskim, co można tłumaczyć częściowym brakiem dostępu do kanalizacji miejskiej.

Produkty transformacji AMs zostały wykryte we wszystkich rodzajach próbek środowiskowych [P1,P2]. TPs AMs były zarówno doprowadzane do WWTPs wraz z UWW, jak i powstawały bezpośrednio w procesie oczyszczania ścieków z użyciem osadu czynnego. TPs SMX oraz SFD były obecne we wszystkich próbkach wód powierzchniowych pobranych na terenie Śląska. TPs leków z grupy SAs zostały wykryte również w próbkach wody, w których nie wykryto macierzystego związku. Sugeruje to, że długi czas retencji hydraulicznej sprzyja akumulacji zarówno SAs, jak i ich TPs w środowisku wodnym.

2.3 Losy środków bakteriobójczych w glebie – metody analityczne w ocenie mobilności oraz dostępności dla roślin

Drogi wprowadzania AMs do gleby zostały szczegółowo omówione w literaturze, w której jako główne źródło zanieczyszczeń wskazano obornik zwierzęcy [3,50]. Jednakże, losy AMs po wprowadzeniu do środowiska, a zwłaszcza ich zdolność do akumulacji oraz biodostępność pozostają w znacznym stopniu niewyjaśnione. Przeprowadzono badania polowe, których **celem była ocena mobilności, stabilności oraz biodostępności 4 AMs weterynaryjnych (DOX, ENF, SMX, TYL) po wprowadzeniu ich do rolniczego ekosystemu hydrogeologicznego, w którego skład wchodziły wody gruntowe, gleby oraz rośliny uprawne [P4,P5].** Doświadczenie przeprowadzono od maja do września 2019 roku w warunkach środowiskowych na polach rolniczych o powierzchni 4 m². Pola nawożono jednym z dwóch rodzajów obornika zwierzęcego (drobiowy lub bydłowy) wzbogaconego

mieszaniną 4 wybranych AMs (DOX, ENF, SMX, TYL), a następnie wysiano nasiona pietruszki zwyczajnej. **Równolegle przeprowadzono badania monitoringowe gleb pod kątem zanieczyszczenia 10 najpowszechniej stosowanymi AMs (TC, OTC, CIP, LVF, MET, CLR, TRI, CLD, VAN, SFD), co pozwoliło na ocenę ich rozpowszechnienia i zdolności do akumulacji w środowisku.**

Pomimo że pola uprawne wykorzystane w badaniach terenowych nie były nigdy nawożone nawozami pochodzenia zwierzęcego, w wodach gruntowych wykryto śladowe ilości SMX (13,2 – 90,8 ng/l). W próbkach gleby pobranych przed nawożeniem obornikiem oraz w próbkach obornika nie wykryto żadnego z 4 wybranych AMs **[P4]**. W wodach gruntowych zebranych w ostatnim dniu eksperymentu (133 dzień) nie wykryto DOX, TYL oraz ENF, pomimo ich wprowadzenia do gleby wraz z obornikiem zwierzęcym. Zaobserwowano, że stężenie DOX, TYL oraz SMX w glebie spada w miarę upływu czasu (21 – 93 %), a ich ubytek zależał od rodzaju zastosowanego obornika zwierzęcego. Stężenie ENF w glebie utrzymywało się na stałym poziomie przez cały okres trwania eksperymentu, niezależnie od rodzaju zastosowanego obornika. Sugeruje to, że ubytek DOX, TYL oraz ENF był głównie związany z pobieraniem przez rośliny oraz procesami ich degradacji w glebie, a nie wymywaniem przez opady deszczowe. Zarówno w próbkach wód gruntowych, jak i w glebie wykryto 7 dodatkowych AMs (OTC, TRI, SFD, CLR, CLD, MET, CIP), których nie wprowadzono do gleby wraz z obornikiem. Ich rozmieszczenie w profilu gleby było losowe, a stężenie zbyt niskie, aby wyciągnąć wnioski o źródłach ich pochodzenia i losach w środowisku **[P4]**. W próbkach pietruszki (liściu, korzeniu) zebranej po 133 dniach wegetacji wykryto wyłącznie 4 AMs, które zostały wprowadzone wraz z obornikiem **[P5]**. W liofilizowanych tkankach roślinnych na najwyższym poziomie stężeń oznaczono ENF (13,4 – 29,3 ng/g), następnie DOX (2,1 – 14,0 ng/g) oraz SMX (2,3 – 6,8 ng/g), natomiast stężenie TYL było niższe niż 1,0 ng/g **[P5]**. Tendencję do akumulacji AMs w wybranych tkankach rośliny zaobserwowano wyłącznie dla ENF, która gromadziła się w liściach oraz DOX, która odkładała się głównie w korzeniach. Kluczowe wnioski z badań **P4** oraz **P5** dotyczące wpływu OC na mobilność AMs w środowisku oraz stabilności tej grupy związków po wprowadzeniu do środowiska były podstawą do sformułowania koncepcji kolejnych badań.

W ramach poszerzenia informacji o losach AMs w środowisku przeprowadzono monitoring środowiska glebowego na terenie województwa Śląskiego. Celem badań było określenie zanieczyszczenia gleb z terenów miejskich oraz wiejskich przez 8 wybranych SAs (SMX, SFD, SFM, SFP, SFT, SFR, SFH, SFX) [P7]. Łącznie wybrano 27 miejsc poboru próbek, umiejscowionych na terenach miejskich i wiejskich w sześciu miejscowościach: Tychach, Katowicach, Sosnowcu, Dąbrowie Górniczej, Mikołowie oraz Przyłęku. Głównym kryterium wyboru miejsca poboru próbek gleb była zwiększona aktywność zwierząt domowych (wybiegi dla psów, wybiegi dla koni, parki miejskie) lub stosowanie nawozów organicznych pochodzenia zwierzęcego (pola rolne, pastwiska) na wskazanym obszarze. Najpowszechniej wykrywanymi związkami na terenach miejskich oraz polach rolnych umiejscowionych na obrzeżach miast były SMX (23 na 27 próbek gleb) oraz SFD (19 na 27 próbek gleb) **[P6]**. W glebach pobranych z wybiegów dla psów oraz pól rolnych oznaczono każdy z 8 wybranych SAs, a ich stężenie było w zakresach odpowiednio: 1,7 – 10,5 ng/g oraz 1,9 – 3,7 ng/g. Warto zauważyć, że stężenia SAs oznaczone w próbkach

pobranymi z wybiegów dla psów były wyższe niż w próbkach pobranych z pól rolnych. Oznacza to, że duża aktywność oraz rotacja psów, a także ograniczona przestrzeń użytkowa (300 – 2000 m²) przyczynia się do zwiększonej akumulacji AMs w glebach w miejscach dla nich wyznaczonych [P6]. W próbkach gleb pobranych z parków miejskich oznaczono wyłącznie SMX oraz SFD, a ich stężenie było poniżej 2,5 ng/g. Pomimo podobnej rotacji psów w parkach miejskich oraz wybiegach dla psów, powierzchnia parków jest zdecydowanie większa, co może tłumaczyć mniejszą ilość oraz niższe stężenia SAs w glebach.

2.4 Fitoremediacja oraz fotokataliza jako alternatywne metody oczyszczania wody z mikrozanieczyszczeń środkami bakteriobójczymi

Niska skuteczność oczyszczania UWW metodą osadu czynnego [P2] z AMs stanowiła podstawę do zaproponowania dwóch alternatywnych metod ich usuwania – fitoremediacji [P6,P8] oraz fotokatalizy heterogenicznej [P3,P9]. Obie zaproponowane metody są w założeniu ekologiczne, ekonomiczne oraz potencjalnie możliwe do wdrożenia na większą skalę w procesach oczyszczania ścieków oraz wód powierzchniowych. Ocenę skuteczności obu metod przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych dla wybranych AMs (MET, CIP, ENF, LVF, SMX, SFD, CLD, TYL).

Skuteczne usunięcie pozostałości AMs z wody z użyciem fotokatalizy heterogenicznej wymagało doboru odpowiedniego rodzaju fotokatalizatora, jego masy oraz intensywności promieniowania elektromagnetycznego. **Celem pierwszego z badań była ocena skuteczności usuwania MET z próbek wodnych z zastosowaniem różnych parametrów fotokatalizy heterogenicznej [P3]. Celem drugiego z badań było porównanie skuteczności usuwania wybranych AMs (CIP, ENF, LVF, TYL, CLR) w takich samych warunkach fotokatalitycznych [P9].** W obu badaniach wykorzystano 5 komercyjnie dostępnych fotokatalizatorów półprzewodnikowych (TiO₂-anataz, TiO₂-P25, ZnO, ZrO₂, WO₃). Najwyższą skuteczność usuwania MET z wody osiągnięto stosując TiO₂-P25 (90% po 60 min procesu). Obiecujące właściwości fotokatalityczne wykazywały również ZrO₂ oraz ZnO (80 – 90% po 90 minutach procesu) [P3]. Zmiana masy fotokatalizatora nie miała istotnego wpływu na skuteczność usuwania MET z wody. Stwierdzono, że oprócz rodzaju fotokatalizatora najistotniejszym parametrem wpływającym na skuteczność usuwania AMs z wody jest intensywność natężenia promieniowania elektromagnetycznego. Zmiana irradiancji w zakresie 500 – 1000 W/m² skracała czas całkowitego usunięcia MET z wody z 90 do 30 minut [P3]. Zastosowanie niższych wartości irradiancji (250 W/m²) umożliwiło jedynie częściowe usunięcie MET z wody (90% po 90 min procesu). Spośród 5 wybranych fotokatalizatorów skuteczność usuwania FQs (CIP, ENF, LVF) zaobserwowano dla TiO₂-P25, osiągającą ponad 90% po 3 – 5 min procesu. Wyłącznie trzy fotokatalizatory (TiO₂-P25, TiO₂-anataz oraz ZnO) wykazały aktywność fotokatalityczną i pozwoliły na usunięcie 25 – 53% CLR oraz 93 – 100% TYL z wody w 120 minutowym procesie fotokatalitycznym. Pomimo tego, że opracowane warunki fotokatalizy heterogenicznej (TiO₂-P25 (100 g/l), 500 W/m², 120 min) były odpowiednie do

usunięcia z wody 4 z 5 wybranych AMs (MET, CIP, ENF, LVF, TYL) to nie były wystarczające, aby w pełni usunąć CLR z wody [P3,P9]. Ponadto, po zastosowaniu opracowanej metody fotokatalitycznej do usuwania wybranych FQs oraz MQs z próbek TWW, zaobserwowano znaczący spadek skuteczności ich usuwania. Analiza zawartości OC w próbkach wody po procesie fotokatalizy wykazała, że 120 min nie jest wystarczającym czasem, aby osiągnąć pełną mineralizację AMs [P3,P9]. Spadek zawartości AMs w procesie fotokatalitycznym był związany z tworzeniem się ich TPs.

Skuteczność fitoremediacji wody zawierającej pozostałości wybranych 5 AMs (SMX, TRI, CIP, ENF, LVF) oceniono w badaniach z zastosowaniem dwóch gatunków roślin wolnopływających: limnobium rozłogowego (łac. *Limnobium laevigatum*) [P6] oraz rzęsy wodnej (łac. *Lemna minor*) [P8]. Skuteczność usuwania AMs zależała od czterech zjawisk – hydrolizy, fotolizy, sorpcji zanieczyszczeń przez roślinę oraz aktywności mikroorganizmów obecnych w strefie korzeniowej rośliny. Fitoremediację AMs prowadzono w warunkach laboratoryjnych przez 14 dni. Skuteczność usuwania SMX oraz TRI o początkowym stężeniu 1,0 µg/l, po 14 dniach fitoremediacji z użyciem limnobium rozłogowego wynosiła odpowiednio 96% oraz 75% [P6]. Usuwanie SMX było przede wszystkim wynikiem hydrolizy i/lub fotolizy w środowisku wodnym (83%), natomiast głównymi mechanizmami usuwania TRI było pobieranie przez roślinę oraz rozkład mikrobiologiczny w strefie korzeniowej (51 – 58%) [P6]. Otrzymane wyniki uznano za obiecujące, ponieważ obecność AMs w wodzie nie wpływała negatywnie na wzrost, rozwój rośliny oraz jej zdolność do pobierania, akumulowania oraz ich metabolizowania. Limnobium rozłogowe nie przejawiało zdolności do hiperakumulacji AMs, dlatego w kolejnym badaniu zdecydowano się na zastąpienie go rzęsą wodną. Skuteczność fitoremediacji wody z pozostałości CIP, ENF oraz LVF zbadano na dwóch poziomach stężeń, które odpowiadały średnim wartościom stężeń AMs w wodach powierzchniowych (1,0 µg/l; LCF) i TWW (10,0 µg/l; HCF) [P8]. Skuteczność usuwania FQs z wody po 14 dniach fitoremediacji była najwyższa dla ENF (96 (LCF) – 98% (HCF)), następnie LVF (86 (HCF) – 88% (LCF)), a najniższa dla CIP (72 (HCF) – 80% (LCF)) [P8]. Wraz ze wzrostem stężenia FQs w wodzie, ich stężenie w tkankach roślinnych również było wyższe. Rzęsa wodna wykazywała zdolność do hiperakumulacji CIP, dla której współczynnik bioakumulacji obliczony dla suchej masy rośliny (BAF_{DW}) był w zakresie 11,5 – 18,2 [P8]. BAF_{DW} dla pozostałych dwóch FQs były niższe (2,4 – 2,8 dla ENF; 1,4 – 7,8 dla LVF), ale nadal był to wynik zadowalający w porównaniu do literaturowych wartości BAF_{DW} innych gatunków roślin [51,52].

W tabeli 2 porównano skuteczność tradycyjnej metody oczyszczania ścieków z zastosowaniem osadu czynnego, fotokatalizy heterogenicznej oraz fitoremediacji w usuwaniu FQs (CIP, ENF, LVF) ze ścieków oraz wody. Skuteczność usuwania FQs ze ścieków była uzależniona od pory roku oraz stężenia tych związków w komunalnych ściekach bytowych (UWW). Wraz ze wzrostem stężenia FQs w UWW oraz spadkiem temperatury charakterystycznym dla okresu jesienno-zimowego, skuteczność ich usuwania spadała [P2]. Zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej z TiO_2 -P25 jako fotokatalizatora umożliwiło prawie całkowite usunięcie wybranych FQs z wody oraz TWW. Fotokataliza heterogeniczna, w której wykorzystano TiO_2 -P25 jako fotokatalizator oraz intensywności promieniowania 500 W/m² spowodowała prawie całkowite (~ 99%) usunięcie wszystkich FQs z wody oraz próbek ścieków, jednakże w zależności od składu matrycy zaobserwowano wydłużenie czasu procesu

z 15 min do 120 min [P6]. Efektywność fitoremediacji wody z pozostałości wybranych FQs w zależności od ich początkowego stężenia była w zakresie 72 – 98% [P8]. Jednak fitoremediacja jest procesem długim (14 dni) oraz wymagającym sprzyjających warunków środowiskowych do wzrostu i rozwoju rośliny, co jest jej poważnym ograniczeniem.

Tabela 2. Porównanie metod oczyszczania ścieków oraz wody z pozostałości FQs

Metoda oczyszczania	Metoda osadu czynnego	Fotokataliza heterogeniczna	Fitoremediacja
Warunki	Przepływ: 60 000 m ³ /doba BZT: 267 mg/l (UWW), 17 mg/l (TWW) CHZT: 382 mg/l (UWW), 173 mg/l (TWW) C _{FQs} : 9,5 – 306,7 ng/l	Katalizator: TiO ₂ -P25 (100 mg/l) Irradiancja: 500 W/m ² Czas: 120 min C _{FQs} : 1 mg/l	Roślina: <i>Lemma minor</i> Czas trwania: 14 dni C _{FQs} : 1 – 10 µg/l
E _{CIP} [%]	Ścieki: 60 – 82	Woda: 99 (15 min) Ścieki: 96 (120 min)	Woda: 72 – 80
E _{ENF} [%]	Ścieki: 15	Woda: 99 (15 min) Ścieki: 99 (120 min)	Woda: 96 – 98
E _{LVF} [%]	Ścieki: 8 – 100	Woda: 99 (15 min) Ścieki: 99 (120 min)	Woda: 86 – 88
TPs	+	+	+
Źródło	[P2]	[P9]	[P8]

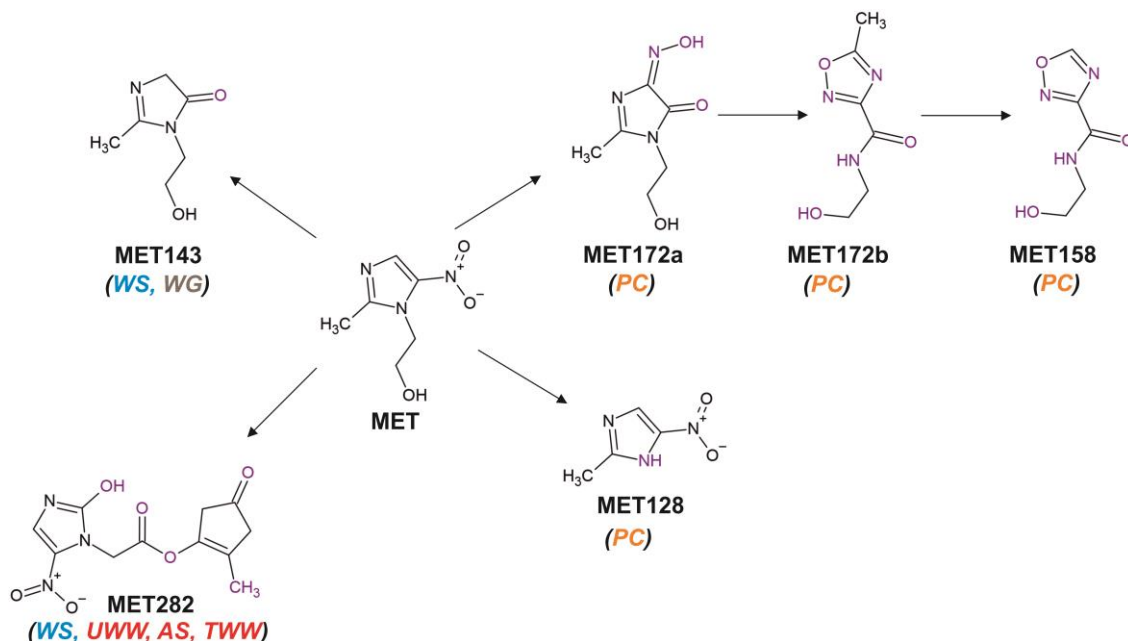
E – efektywność; TPs – produkty transformacji; BZT – biochemiczne zapotrzebowanie tlenu; CHZT – chemiczne zapotrzebowanie na tlen; C – stężenie początkowe AMs.

2.5 Ścieżki transformacji środków bakteriobójczych w środowisku

Identyfikację TPs wybranych 22 AMs przeprowadzono z użyciem LC-ESI-MS/MS w różnych trybach pracy detektora mas – MRM, wzmocnionego skanowania jonów potomnych (EPI; *ang. enhanced product ion*) oraz wzmocnionego skanowania MS (EMS; *ang. enhanced MS scan*) – oraz oprogramowania umożliwiającego inteligentną akwizycję danych (IDA; *ang. information-dependent acquisition*). Identyfikację TPs w próbkach środowiskowych przeprowadzono w czterech krokach: (I) przeprowadzono badania przesiewowe próbek w trybie pracy pseudo-MRM, (II) przeprowadzono analizę niecelowaną próbek w trybie EMS-IDA-EPI, (III) potwierdzono obecność TPs, które zostały zidentyfikowane w pierwszym kroku oraz (IV) wykonano analizę retrospektywną widm masowych w celu identyfikacji „nowych” TPs.

Wyznaczono ścieżki transformacji dla 17 z 22 wybranych AMs (MET, DOX, TC, OTC, TRI, CLR, TYL, LVF, ENF, CIP, SMX, SFR, SFD, SFM, SFP, SFT, SFX) 9 rodzajach próbek środowiskowych (UWW, TWW, AS, gleby, tkanki roślinne, wody powierzchniowe, wody gruntowe oraz wody po procesach fotokatalizy oraz fitoremediacji). **Zidentyfikowano łącznie 119 TPs we wszystkich próbkach środowiskowych.** Otrzymane wyniki opisane w P1-P9 pozwoliły stwierdzić, że do transformacji AMs może dochodzić zarówno po wprowadzeniu do środowiska macierzystego AMs, jak i na etapie oczyszczania ścieków niezależnie od wybranej metody. Niektóre TPs charakteryzują się większą stabilnością od macierzystych AMs ponieważ: (I) są odporne na działanie osadu czynnego [P2], działanie silnych utleniaczy [P3,P8] oraz (II) są obecne w środowisku wodnym, nawet gdy nie wykryto w próbce macierzystego leku [P1]. Brak pełnych informacji o źródłach wprowadzania AMs do

środowiska również utrudnia wyznaczenie ich ścieżek transformacji, ponieważ nie wiadomo czy zidentyfikowany TPs powstał bezpośrednio w środowisku, czy został do niego wprowadzony. Ponadto struktura chemiczna SAs oraz FQs jest zbliżona w obrębie danej grupy AMs, więc mogą one tworzyć takie same TPs. Stąd też, nie jest możliwe wskazanie czynnika, który spowodował transformację AMs oraz wskazanie miejsca i czasu, w którym do tej transformacji doszło wyłącznie na podstawie informacji o obecności lub braku TPs w próbce środowiskowej. Przykładową ścieżkę transformacji MET przedstawiono na rysunku 3.



Rysunek 3. Ścieżka transformacji MET w środowisku oraz w procesie fotodegradacji (WS – wody powierzchniowe, WG – wody gruntowe, UWW – ścieki nieoczyszczone, AS – ścieki z bioreaktora, TWW – ścieki oczyszczone, PC – fotokataliza).

Stwierdzono, że TPs AMs można podzielić na dwie kategorie: uniwersalne – obecne we wszystkich rodzajach próbek środowiskowych oraz specyficzne – charakterystyczne dla określonych rodzajów próbek lub procesów. Podział ten wydaje się być kluczowy dla skutecznej identyfikacji i monitorowania losów AMs w środowisku. Tradycyjne metody oczyszczania ścieków oparte na osadzie czynnym prowadzą do powstawania TPs odpornych na jego działanie, które następnie są wprowadzane do środowiska wraz z TWW [P2]. Powstawanie TPs zaobserwowano również w procesie fotokatalizy heterogenicznej, a ich ilość oraz rodzaj zależał od rodzaju zastosowanego fotokatalizatora [P9]. Zdolność do bioakumulacji TPs w roślinach stosowanych do fitoremediacji wody jest szczególnie obiecująca, ponieważ mogą być one stosunkowo łatwo zbierane i poddane procesom przetwarzania, co zapobiega ich ponownemu wprowadzeniu do środowiska [P6,P8].

Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wyników badań otrzymanych w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej, można z pełnym przekonaniem stwierdzić, że **zrealizowano wszystkie założone cele badawcze oraz udowodniono, że możliwa jest jednoczesna identyfikacja AMs oraz ich produktów transformacji z użyciem LC-MS/MS pracującego w różnych trybach pracy spektrometru mas**. Rozprawa poszerza dotychczasową wiedzę na temat źródeł uwalniania AMs oraz ich rozprzestrzeniania się w środowisku. W ramach rozprawy doktorskiej:

1. Z powodzeniem opracowano metody ekstrakcji dla 20 spośród 22 wybranych AMs z ciekłych oraz stałych próbek środowiskowych **[P1-P9]**.
2. Określono w jakim stopniu spływy z pól rolnych oraz zrzuty z oczyszczalni ścieków przyczyniają się do wprowadzania i rozpowszechniania pozostałości AMs w środowisku wodnym i lądowym **[P2,P4,P5]**.
3. Przeprowadzone badania monitoringowe środowiska wodnego oraz gleby potwierdziły, że AMs (a w szczególności SAs) są stabilne i mogą akumulować oraz rozprzestrzeniać się w środowisku, zarówno na terenach miejskich, jak i wiejskich **[P1,P7]**.
4. Potwierdzono, że losy AMs po wprowadzeniu do gleby są determinowane przez ich właściwości fizykochemiczne. W zależności od właściwości sorpcyjnych, rozpuszczalności w wodzie, stabilności na czynniki środowiskowe oraz biodostępności AMs mogą: (I) migrować w głąb profilu gleby wraz z opadami deszczowymi, (II) akumulować się w glebie lub (III) ulegać degradacji z utworzeniem TPów **[P4,P5]**.
5. Fotokataliza heterogeniczna była najskuteczniejszą metodą usuwania AMs z wody oraz ścieków nieoczyszczonych. Poważnym ograniczeniem fotokatalizy jest możliwość dezaktywacji katalizatora przez składniki matrycy ścieków, które mogą adsorbować się na jego powierzchni oraz hamować reakcje fotokatalityczne poprzez pochłanianie promieniowania świetlnego. Ponadto, zastosowanie łagodnych warunków fotokatalitycznych, symulujących średnią irradancję słoneczną w Polsce nie prowadzi do pełnej mineralizacji AMs w próbce **[P3,P9]**.
6. W procesie fitoremediacji zanieczyszczenia są usuwane głównie na skutek działania czynników biotycznych (pobieranie przez roślinę, rozkład mikrobiologiczny) oraz abiotycznych (fotoliza, hydroliza). To, który z czynników będzie dominujący zależy od właściwości fizykochemicznych AMs. Aby fitoremediacja była skuteczna, niezbędne jest zapewnienie optymalnych warunków wzrostu i rozwoju dla rośliny **[P6,P8]**.
7. Zidentyfikowano łącznie 119 TPów we wszystkich próbkach środowiskowych. Produkty transformacji AMs były obecne we wszystkich próbkach środowiskowych, w których wykryte zostały macierzyste leki. Mogą one być odporne na biologiczne oraz fotochemiczne metody oczyszczania ścieków lub powstawać w trakcie procesów oczyszczania. Do transformacji AMs dochodzi również po wprowadzeniu ich do gleby lub wody **[P1-P9]**.
8. Po pobraniu przez roślinę AMs podlegają przemianom metabolicznym z utworzeniem TPów, które tak jak macierzysty związek mogą podlegać dystrybucji tkankowej w roślinie i być przez nią akumulowane **[P5,P6,P8]**.

Bibliografia

1. Van Boeckel, T.P.; Brower, C.; Gilbert, M.; Grenfell, B.T.; Levin, S.A.; Robinson, T.P.; Teillant, A.; Laxminarayan, R. Global Trends in Antimicrobial Use in Food Animals. *Proc Natl Acad Sci U S A* 2015, 112, 5649–5654, doi:10.1073/pnas.1503141112.
2. Zha, Y.; Li, Q.; Liu, H.; Ge, Y.; Wei, Y.; Wang, H.; Zhang, L.; Fan, J.; Chen, Y.; Zhang, C.; et al. Occurrence and Ecological Risk Assessment of Antibiotics in Manure and the Surrounding Soil from Typical Chicken Farms in Hangzhou, China. *Front Environ Sci* 2023, 11, doi:10.3389/fenvs.2023.1241405.
3. Zhang, M.; He, L.Y.; Liu, Y.S.; Zhao, J.L.; Liu, W.R.; Zhang, J.N.; Chen, J.; He, L.K.; Zhang, Q.Q.; Ying, G.G. Fate of Veterinary Antibiotics during Animal Manure Composting. *Science of the Total Environment* 2019, 650, 1363–1370, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.09.147.
4. Wegst-Uhrich, S.R.; Navarro, D.A.; Zimmerman, L.; Aga, D.S. Assessing Antibiotic Sorption in Soil: A Literature Review and New Case Studies on Sulfonamides and Macrolides. *Chem Cent J* 2014, 8, 1.
5. Leal, R.M.P.; Alleoni, L.R.F.; Tornisielo, V.L.; Regitano, J.B. Sorption of Fluoroquinolones and Sulfonamides in 13 Brazilian Soils. *Chemosphere* 2013, 92, 979–985, doi:10.1016/j.chemosphere.2013.03.018.
6. Di Marco, G.; Gismondi, A.; Canuti, L.; Scimeca, M.; Volpe, A.; Canini, A. Tetracycline Accumulates in *Iberis Sempervirens* L. through Apoplastic Transport Inducing Oxidative Stress and Growth Inhibition. *Plant Biol* 2014, 16, 792–800, doi:10.1111/plb.12102.
7. Rabølle, M.; Spliid, N.H. Sorption and Mobility of Metronidazole, Olaquinox, Oxytetracycline and Tylosin in Soil. *Chemosphere* 2000, 40, 715–722, doi:10.1016/S0045-6535(99)00442-7.
8. Achermann, S.; Bianco, V.; Mansfeldt, C.B.; Vogler, B.; Kolvenbach, B.A.; Corvini, P.F.X.; Fenner, K. Biotransformation of Sulfonamide Antibiotics in Activated Sludge: The Formation of Pterin-Conjugates Leads to Sustained Risk. *Environ Sci Technol* 2018, 52, 6265–6274, doi:10.1021/acs.est.7b06716.
9. Kennedy Neth, N.L.; Carlin, C.M.; Keen, O.S. Emerging Investigator Series: Transformation of Common Antibiotics during Water Disinfection with Chlorine and Formation of Antibacterially Active Products. *Environ Sci Water Res Technol*. 2019, 5, 1222–1233, doi:10.1039/c9ew00182d.
10. Zhang, H.; Zou, H.; Zhao, L.; Li, X. Seasonal Distribution and Dynamic Evolution of Antibiotics and Evaluation of Their Resistance Selection Potential and Ecotoxicological Risk at a Wastewater Treatment Plant in Jinan, China. *Environmental Science and Pollution Research* 2023, 30, 44505–44517, doi:10.1007/s11356-023-25202-6.
11. Samrot, A. V.; Wilson, S.; Sanjay Preeth, R.S.; Prakash, P.; Sathiyasree, M.; Saigeetha, S.; Shobana, N.; Pachiyappan, S.; Rajesh, V.V. Sources of Antibiotic Contamination in Wastewater and Approaches to Their Removal—An Overview. *Sustainability (Switzerland)* 2023, 15.
12. Kovalakova, P.; Cizmas, L.; McDonald, T.J.; Marsalek, B.; Feng, M.; Sharma, V.K. Occurrence and Toxicity of Antibiotics in the Aquatic Environment: A Review. *Chemosphere* 2020, 251, doi:10.1016/j.chemosphere.2020.126351.
13. Oberoi, A.S.; Jia, Y.; Zhang, H.; Khanal, S.K.; Lu, H. Insights into the Fate and Removal of Antibiotics in Engineered Biological Treatment Systems: A Critical Review. *Environ Sci Technol* 2019, 53, 7234–7264, doi:10.1021/acs.est.9b01131.
14. 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, doi:10.1002/btpr.2708.
15. Zhou, H.; Li, X.; Xu, G.; Yu, H. Overview of Strategies for Enhanced Treatment of Municipal/Domestic Wastewater at Low Temperature. *Science of the Total Environment* 2018, 643, 225–237.
16. Bai, L.; Cao, C.; Wang, C.; Wang, C.; Zhang, H.; Jiang, H. Roles of Phytoplankton- and Macrophyte-Derived Dissolved Organic Matter in Sulfamethazine Adsorption on Goethite. *Environmental Pollution* 2017, 230, 87–95, doi:10.1016/j.envpol.2017.06.032.
17. Ghori, Z.; Iftikhar, H.; Bhatti, M.F.; Nasar-Um-Minullah; Sharma, I.; Kazi, A.G.; Ahmad, P. Phytoextraction: The Use of Plants to Remove Heavy Metals from Soil. In *Plant Metal Interaction: Emerging Remediation Techniques*; Elsevier Inc., 2015; pp. 361–384 ISBN 9780128031582.
18. 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.

19. Puglisi, I.; Lo Cicero, L.; Lo Piero, A.R. The Glutathione S-Transferase Gene Superfamily: An in Silico Approach to Study the Post Translational Regulation. *Biodegradation* 2013, 24, 471–485, doi:10.1007/s10532-012-9604-3.
20. Tai, Y.; Fung-Yee Tam, N.; Ruan, W.; Yang, Y.; Yang, Y.; Tao, R.; Zhang, J. Specific Metabolism Related to Sulfonamide Tolerance and Uptake in Wetland Plants. *Chemosphere* 2019, 227, 496–504, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.04.069.
21. 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, doi:10.2478/v10216-011-0036-5.
22. Ameta, R.; Solanki, M.S.; Benjamin, S.; Ameta, S.C. Photocatalysis. In *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*; Elsevier Inc., 2018; pp. 135–175 ISBN 9780128105252.
23. Nguyen, T.T.; Nam, S.N.; Son, J.; Oh, J. Tungsten Trioxide (WO₃)-Assisted Photocatalytic Degradation of Amoxicillin by Simulated Solar Irradiation. *Sci Rep* 2019, 9, 1–18, doi:10.1038/s41598-019-45644-8.
24. El-Kemary, M.; El-Shamy, H.; El-Mehasseb, I. Photocatalytic Degradation of Ciprofloxacin Drug in Water Using ZnO Nanoparticles. *J Lumin* 2010, 130, 2327–2331, doi:10.1016/j.jlumin.2010.07.013.
25. Hu, L.; Flanders, P.M.; Miller, P.L.; Strathmann, T.J. Oxidation of Sulfamethoxazole and Related Antimicrobial Agents by TiO₂ Photocatalysis. *Water Res* 2007, 41, 2612–2626, doi:10.1016/j.watres.2007.02.026.
26. Beheshti, F.; M. A. Tehrani, R.; Khadir, A. Sulfamethoxazole Removal by Photocatalytic Degradation Utilizing TiO₂ and WO₃ Nanoparticles as Catalysts: Analysis of Various Operational Parameters. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2019, 16, 7987–7996, doi:10.1007/s13762-019-02212-x.
27. World Health Organization Global Action Plan on Antimicrobial Resistance; WHO: Geneva, 2015; ISBN 9789241509763.
28. García-Galán, M.J.; Díaz-Cruz, M.S.; 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, 355–366, doi:10.1016/j.talanta.2009.12.009.
29. 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, doi:10.1016/j.jclepro.2019.119677.
30. Gros, M.; Mas-Pla, J.; Boy-Roura, M.; Geli, I.; Domingo, F.; Petrović, M. Veterinary Pharmaceuticals and Antibiotics in Manure and Slurry and Their Fate in Amended Agricultural Soils: Findings from an Experimental Field Site (Baix Empordà, NE Catalonia). *Science of the Total Environment* 2019, 654, 1337–1349, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.11.061.
31. Kim, H.R.; Park, S.B.; Kim, S.C. Monitoring of Antibiotics in the Soil and Sediment Near at the Animal Feeding Operation and Wastewater Treatment Plant. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer* 2017, 50, 285–292, doi:10.7745/kjssf.2017.50.4.285.
32. Ho, Y.B.; Zakaria, M.P.; Latif, P.A.; Saari, N. Simultaneous Determination of Veterinary Antibiotics and Hormone in Broiler Manure, Soil and Manure Compost by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *J Chromatogr A* 2012, 1262, 160–168, doi:10.1016/j.chroma.2012.09.024.
33. Albero, B.; Tadeo, J.L.; Escario, M.; Miguel, E.; Pérez, R.A. Persistence and Availability of Veterinary Antibiotics in Soil and Soil-Manure Systems. *Science of the Total Environment* 2018, 643, 1562–1570, doi:10.1016/j.scitotenv.2018.06.314.
34. Rossmann, J.; Schubert, S.; Gurke, R.; Oertel, R.; Kirch, W. Simultaneous Determination of Most Prescribed Antibiotics in Multiple Urban Wastewater by SPE-LC-MS/MS. *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2014, 969, 162–170, doi:10.1016/j.jchromb.2014.08.008.
35. 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, 6712–6719, doi:10.1016/j.chroma.2011.07.071.
36. Gros, M.; Petrović, M.; Barceló, D. Development of a Multi-Residue Analytical Methodology Based on Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS) for Screening and Trace Level Determination of Pharmaceuticals in Surface and Wastewaters. *Talanta* 2006, 70, 678–690, doi:10.1016/j.talanta.2006.05.024.

37. Bian, K.; Liu, Y.H.; Wang, Z.N.; Zhou, T.; Song, X.Q.; Zhang, F.Y.; He, L.M. Determination of Multi-Class Antimicrobial Residues in Soil by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. *RSC Adv* 2015, 5, 27584–27593, doi:10.1039/c4ra13919d.
38. Yi, X.; Bayen, S.; Kelly, B.C.; Li, X.; Zhou, Z. Improved Detection of Multiple Environmental Antibiotics through an Optimized Sample Extraction Strategy in Liquid Chromatography-Mass Spectrometry Analysis. *Anal Bioanal Chem* 2015, 407, 9071–9083, doi:10.1007/s00216-015-9074-7.
39. Liu, X.; Liu, Y.; Xu, J.R.; Ren, K.J.; Meng, X.Z. Tracking Aquaculture-Derived Fluoroquinolones in a Mangrove Wetland, South China. *Environmental Pollution* 2016, 219, 916–923, doi:10.1016/j.envpol.2016.09.011.
40. Kiki, C.; Rashid, A.; Wang, Y.; Li, Y.; Zeng, Q.; Yu, C.P.; Sun, Q. Dissipation of Antibiotics by Microalgae: Kinetics, Identification of Transformation Products and Pathways. *J Hazard Mater* 2020, 387, doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121985.
41. Nguyen, P.Y.; Carvalho, G.; Reis, M.A.M.; Oehmen, A. A Review of the Biotransformations of Priority Pharmaceuticals in Biological Wastewater Treatment Processes. *Water Res* 2021, 188, 116446, doi:10.1016/j.watres.2020.116446.
42. Black, G.; Lowe, C.; Anumol, T.; Bade, J.; Favela, K.; Feng, Y.-L.; Knolhoff, A.; Mceachran, A.; Nuñez, J.; Fisher, C.; et al. Exploring Chemical Space in Non-Targeted Analysis: A Proposed ChemSpace Tool. *Anal Bioanal Chem* 2023, 415, 35–44, doi:10.1007/s00216-022-04434-4.
43. World Health Organization WHO Report on Surveillance of Antibiotic Consumption 2016-2018 Early Implementation; Geneva, 2018; ISBN 9789241514880.
44. Łukaszewicz, P.; Kumirska, J.; Białk-Bielińska, A.; Dołzonek, J.; Stepnowski, P. Assessment of Soils Contamination with Veterinary Antibiotic Residues in Northern Poland Using Developed MAE-SPE-LC/MS/MS Methods. *Environmental Science and Pollution Research* 2017, 24, 21233–21247, doi:10.1007/s11356-017-9757-z.
45. Kasprzyk-Hordern, B.; Dinsdale, R.M.; Guwy, A.J. Multi-Residue Method for the Determination of Basic/Neutral Pharmaceuticals and Illicit Drugs in Surface Water by Solid-Phase Extraction and Ultra Performance Liquid Chromatography-Positive Electrospray Ionisation Tandem Mass Spectrometry. *J Chromatogr A* 2007, 1161, 132–145, doi:10.1016/j.chroma.2007.05.074.
46. Łukaszewicz, 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, 1697–1707, doi:10.1007/s00216-017-0815-7.
47. Wagil, M.; Kumirska, J.; Stolte, S.; Puckowski, A.; Maszkowska, J.; Stepnowski, P.; Białk-Bielińska, A. 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, 1006–1013, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.06.082.
48. 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, 483–489, doi:10.1016/j.ijid.2007.12.014.
49. 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, doi:10.1007/s00267-019-01174-7.
50. Marutescu, L.G.; Jaga, M.; Postolache, C.; Barbuceanu, F.; Milita, N.M.; Romascu, L.M.; Schmitt, H.; de Roda Husman, A.M.; Sefeedpari, P.; Glaeser, S.; et al. Insights into the Impact of Manure on the Environmental Antibiotic Residues and Resistance Pool. *Front Microbiol* 2022, 13, doi:10.3389/fmicb.2022.965132.
51. Yan, Y.; Deng, Y.; Li, W.; Du, W.; Gu, Y.; Li, J.; Xu, X. Phytoremediation of Antibiotic-Contaminated Wastewater: Insight into the Comparison of Ciprofloxacin Absorption, Migration, and Transformation Process at Different Growth Stages of *E. Crassipes*. *Chemosphere* 2021, 283, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131192.
52. Yan, Y.; Pengmao, Y.; Xu, X.; Zhang, L.; Wang, G.; Jin, Q.; Chen, L. Migration of Antibiotic Ciprofloxacin during Phytoremediation of Contaminated Water and Identification of Transformation Products. *Aquatic Toxicology* 2020, 219, doi:10.1016/j.aquatox.2019.105374.

Dorobek naukowy

Publikacje:

1. Płonka, J.; Górny, A.; **Kokoszka (Stando), K.**; Barchanska, H. Metabolic profiles in the course of the shikimic acid pathway of *Raphanus sativus* var. *longipinnatus* exposed to mesotrione and its degradation products. *Chemosphere* **2020**, *245*, 125616, doi:10.1016/j.chemosphere.2019.125616. **(IF=7,086; 140 pkt, TOP10)**
2. Bajkacz, S.; Adamczewska, P.; **Kokoszka (Stando), K.**; Kycia-Stocka, E.; Sochacki, A.; Felis, E. Supramolecular Solvent-Based Microextraction of Selected Anticonvulsant and Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs from Sediment Samples. *Molecules* **2020**, *25*, 1–20, doi:10.3390/molecules25235671. **(IF=4,411; 140 pkt)**
3. **Kokoszka (Stando), K.**; Kobus, A.; Bajkacz, S. Optimization of a method for extraction and determination of residues of selected antimicrobials in soil and plant samples using HPLC-UV-MS/MS. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2021**, *18*, 1–14, doi:10.3390/ijerph18031159. **(IF=4,614; 140 pkt)**
4. Buta, M.; Korzeniewska, E.; Harnisz, M.; Hubeny, J.; Zieliński, W.; Rolbiecki, D.; Bajkacz, S.; Felis, E.; **Kokoszka (Stando), K.** *Sci. Total. Environ.* Microbial and chemical pollutants on the manure-crops pathway in the perspective of “One Health” holistic approach. *Sci. Total Environ.* **2021**, *785*, 147411, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147411. **(IF=10,753; 200 pkt, TOP10)**
5. **Kokoszka (Stando), 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, doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131189. **(IF=8,943; 140 pkt, TOP10)**
6. Płonka, J.; Barchanska, H.; **Kokoszka (Stando), K.**; Krzyżanowska, A. Effect of herbicide stress on the content of tyramine and its metabolites in Japanese radish sprouts (*Raphanus sativus*). *J. Food Compost. Anal.* **2021**, 104301, doi:10.1016/j.jfca.2021.104301. **(IF=4,520; 100 pkt)**
7. **Kokoszka (Stando), 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. *Sci. Total. Environ.* **2022**, *808*, 152114, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.152114. **(IF=10,753; 200 pkt)**
8. **Stando, K.**; Kasprzyk, P.; Felis, E.; Bajkacz, S. Heterogeneous Photocatalysis of Metronidazole in Aquatic Samples. *Molecules* **2021**, *26*(24), 1-16, doi: 10.3390/molecules26247612. **(IF=4,927, 140 pkt)**
9. **Stando, K.**; Korzeniewska, E.; Felis, E.; Harnisz, M.; Buta 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, doi: 10.1038/s41598-022-22440-5. **(IF=4,996; 140 pkt, TOP10)**
10. **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*(14), 1–20, doi: 10.3390/molecules27144378. **(IF=4,600; 140 pkt)**
11. **Stando, K.**; Czyż, A.; Gajda, M.; Felis, E.; Bajkacz, S. Study of the Phytoextraction and Phytodegradation of Sulfamethoxazole and Trimethoprim from Water by *Limnobium laevigatum*. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *19*, 1-18, doi:10.3390/ijerph192416994. **(IF=4,614; 140 pkt)**
12. Hasija, V.; Singh, P.; Thakur, S.; **Stando, K.**; Nguyen, V.; Le, Q.; Alshehri, S.; Ahamad, T.; Wu, K.; Raizada, P. Oxygen doping facilitated N-vacancies in g-C₃N₄ regulates electronic band gap structure for trimethoprim and Cr (VI) mitigation: Simulation studies and photocatalytic degradation pathways. *Appl. Mater. Today* **2022**, *29*, 101676, doi:10.1016/j.apmt.2022.101676. **(IF=8,300; 140 pkt)**
13. Wolak, I.; Bajkacz, S.; Harnisz, M.; **Stando, K.**; Męciak, M.; Korzeniewska, E. Digestate from Agricultural Biogas Plants as a Reservoir of Antimicrobials and Antibiotic Resistance Genes-Implications for the Environment. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *19*, 1–18, doi:10.3390/ijerph20032672. **(20 pkt)**

14. **Stando, K.**; Wilk, J.; Jakóbiak-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. *Enviro. Sci. & Pollution Res.* **2023**, 30, 112922–112942, doi: 10.1007/s11356-023-30146-y. (IF=5,800; 100 pkt)
15. **Stando, K.**; Grzybowski, M.; Byczek-Wyrostek, A.; Bajkacz, S. Efficiency of phytoremediation and identification of biotransformation pathways of fluoroquinolones in the aquatic environment. *Int. J. Phytoremediation* **2023**, 26(7), 1027–1037, doi: 10.1080/15226514.2023.2288898. (IF= 3,700; 100 pkt)
16. **Stando, K.**; Kopiec, M.; Pieszczyk, M.; Zogornik, P.; Kowalska, K.; Felis, E.; Bajkacz, S. Degradation of fluoroquinolones and macrolides by solar light-driven heterogeneous photocatalysis – Proposed drug transformation pathways; *J. Photochem. Photobiol. A*; **2024**; 453; 115651; doi: 10.1016/j.jphotochem.2024.115651. (IF=4,300; 70 pkt)

$$\sum_{IF} = 92,317$$

$$\sum_{MNI\&SW} = 2050$$

h-index = 7 (wg. google scholar oraz bazy Scopus)

Monografie:

1. Bajkacz, S.; **Kokoszka (Stando), K.** Analiza niecelowana jako narzędzie do poszukiwania produktów przemian ksenobiotyków w środowisku. *Bioanalitika tom 2, nowe strategie analityczne i rozwiązania aparaturowe*; Staneczko-Baranowska, I., Buszewski, B., Eds.; PWN: Warszawa, **2020**; pp. 643–660, ISBN: 978-83-01-21282-7.
2. Bajkacz, S.; **Stando, K.** Non-targeted analysis as a tool for searching transformation products. *Handbook of Bioanalytics*; Staneczko-Baranowska, I., Buszewski, B., Eds.; Springer Nature: Szwajcaria, **2022**; pp. 1–23, ISBN: 978-3-030-63957-0.

Komunikaty ustne (wygłoszone osobiście):

1. **K. Kokoszka (Stando), S. Bajkacz, wystąpienie ustne:** „New analytical tools for the determination of anthropogenic pollutants in the environmental samples”. National Scientific Conference „Understand the Science” IV Edition, (26 września 2020), konferencja międzynarodowa (on-line).
2. **K. Kokoszka (Stando), S. Bajkacz, wystąpienie ustne:** „Analiza niecelowana jako narzędzie do identyfikacji produktów transformacji wybranych farmaceutyków w środowisku”, e-Zjazd Wiosenny SSPTChem 2021, 27–29 maja 2021, konferencja krajowa (on-line).
3. **K. Kokoszka (Stando), S. Bajkacz, wystąpienie ustne:** „Oznaczanie pozostałości środków bakteriobójczych oraz identyfikacja ich produktów transformacji w środowisku wodnym”. 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego (Łódź, 13–17 września 2021), konferencja krajowa.
4. **K. Stando, S. Bajkacz, E. Felis, M. Harnisz, E. Korzeniewska, wystąpienie ustne:** „LC-MS/MS w badaniach akumulacji i degradacji wybranych leków weterynaryjnych w glebie oraz tkankach pietruszki”. XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, PoKoChA 2022 (Łódź, 19–23 czerwca 2022), konferencja krajowa.

Prezentacje posterowe (prezentowane osobiście):

1. J. Płonka, **K. Kokoszka (Stando), poster:** „Metabolity wtórne w procesie detoksyfikacji rośliny potraktowanej herbicydami”. Aktualne problemy chemii analitycznej: XIII Seminarium naukowe, (Katowice, 17 maja 2019), konferencja krajowa.
2. **K. Kokoszka (Stando), W. Zieliński, E. Korzeniewska, E. Felis, M. Harnisz, S. Bajkacz, poster:** „Analysis of pharmaceutical residues and their transformation products in groundwater and

municipal sewage samples". QUO VADIS Life Sciences (Opole, 23–27 czerwca 2021), konferencja międzynarodowa (on-line). **(poster został wyróżniony w kategorii za najlepszy poster)**

3. **K. Kokoszka (Stando)**, S. Bajkacz, **poster**: „Development of a method for extraction and determination of residues of selected antimicrobials in soil and plant tissues”. QUO VADIS Life Sciences (Opole, 23–27 czerwca 2021), konferencja międzynarodowa (on-line), konferencja krajowa.
4. **K. Stando**, J. Wilk, S. Bajkacz, **poster**: „Occurrence of transformation products of sulfonamides in environmental water samples from urbanized areas of Silesia, Poland”. 5th Symposium on Biotransformations for Pharmaceutical and Cosmetic Industry (Kroczyce, 13–15 czerwca, 2022), konferencja krajowa.
5. **K. Stando**, S. Bajkacz, E. Felis, M. Harnisz, E. Korzeniewska, **poster**: „Distribution and degradation of antimicrobials in the soil-water system”. 5th Symposium on Biotransformations for Pharmaceutical and Cosmetic Industry (Kroczyce, 13–15 czerwca, 2022), konferencja krajowa.
6. **K. Stando**, S. Bajkacz, P. Kasprzyk, E. Felis, **poster**: „Zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej do oczyszczania wody z pozostałości metronidazolu”. XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, PoKoChA 2022 (Łódź, 19–23 czerwca 2022), konferencja krajowa.
7. **K. Stando**, A. Czyż, M. Gajda, E. Felis, S. Bajkacz, **poster**: „Zastosowanie Limnobium Laevigatum do fitoremediacji wody zanieczyszczonej sulfametoksazolem oraz trimetoprimem”. Zjazd Zimowy SMPTChem 2022 (Opole, 10 grudzień 2022), konferencja krajowa.

Współautorstwo wykładów, komunikatów i prezentacji posterowych:

1. N. Kuźnik, M. Wysocka-Gajda, M.M. Tomczyk, K. Bakalorz, A. Buchcik, M. Marczyk, **K. Kokoszka (Stando)**, **wystąpienie ustne**: „Środki kontrastowe do obrazowania magnetyczno-rezonansowego”. II Seminarium Ogólnoakademickie Metody fizykochemiczne w badaniach naukowych, (Sosnowiec, 23 kwietnia 2018), konferencja krajowa.
2. J. Wilk, **K. Stando**, S. Bajkacz, **poster**: „Porównanie występowania wybranych sulfonamidów w środowisku wodnym i w glebie na terenach miejskich województwa śląskiego”. Zjazd Zimowy SMPTChem 2022 (Opole, 10 grudzień 2022), konferencja krajowa.
3. A. Kicińska, **K. Stando**, S. Bajkacz, **poster**: „Rozkład tetracykliny w procesach inicjowanych światłem słonecznym”. Zjazd Wiosenny SMPTChem 2023 (Chęciny, 3–7 maja 2023), konferencja krajowa.
4. J. Wilk, **K. Stando**, A. Grabowska, S. Bajkacz, **poster**: „Zastosowanie procesów inicjowanych światłem do usuwania deksametazonu z roztworów wodnych”. XVI Konferencja Naukową „Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka (Częstochowa, 18–20 września 2024), konferencja krajowa.
5. J. Wilk, **K. Stando**, S. Bajkacz, **poster**: „Opracowanie metod ekstrakcji i oznaczania leków antybakteryjnych w próbkach środowiskowych”. XIII Polska Konferencja Chromatograficzna (Katowice, 25–28 czerwca 2023), konferencja krajowa.
6. J. Wilk, **K. Stando**, A. Grabowska, S. Bajkacz, **poster**: „Zastosowanie LC-MS/MS w ocenie stopnia degradacji farmaceutyków w ciekłych próbkach modelowych”. Zjazd Zimowy SMPTChem 2023 (Łódź, 9 grudnia 2023), konferencja krajowa.
7. A. Kicińska, **K. Stando**, S. Bajkacz, **poster**: „Rozkład mikrozanieczyszczeń w procesach inicjowanych światłem słonecznym – identyfikacja produktów degradacji”. Zjazd Zimowy SMPTChem 2023 (Łódź, 9 grudnia 2023), konferencja krajowa.
8. A. Kicińska, **K. Stando**, E. Felis, S. Bajkacz, **wystąpienie ustne**: „Fotodegradacja tetracyklin w procesach inicjowanych światłem słonecznym”. I Warszawskie Sympozjum Chemiczne „w ProbUWce” (Warszawa, 27–28 kwietnia 2024), konferencja krajowa.

9. S. Bajkacz, **K. Stando**, J. Wilk, E. Korzeniewska, M. Harnisz, E. Felis, **wystąpienie ustne**: „Antibiotic residues in the environment”. XIV Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Chromatografia Jonowa i Techniki Pokrewne 2024 (Katowice, 9–10 kwietnia 2024), konferencja międzynarodowa.
10. S. Bajkacz, **K. Stando**, E. Felis, M. Harnisz, E. Korzeniewska, **wystąpienie ustne**: „Losy środków bakteriobójczych w ekosystemach rolniczych”. 66. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, PTChem 2024 (Poznań, 15–20 września 2024), konferencja krajowa.

Projekty badawcze

1. Kierownik w projekcie (maj 2020 – styczeń 2021): „Oznaczanie antybiotyków sulfonamidowych w próbkach wód powierzchniowych”, Badania statutowe, młodzi naukowcy (BKM-542/RCH-1/2020; 04/010/BKM20/0130).
2. Kierownik w projekcie (maj 2021 – styczeń 2022): „Badania wpływu procesów fotokatalitycznych na stabilność wybranych farmaceutyków”, Badania statutowe, młodzi naukowcy (BKM-516/RCH1/2021; 04/010/BKM21/1023).
3. Kierownik w projekcie (maj 2022 – styczeń 2023): „Zastosowanie fitoremediacji do oczyszczania wód z pozostałości środków bakteriobójczych”, Badania statutowe, młodzi naukowcy (BKM-593/RCH1/2022; 04/010/BKM22/1046).
4. Kierownik w projekcie (17 maja 2022 – 16 listopada 2023): „Zastosowanie fitoremediacji do oczyszczania wód z pozostałości niesteroidowych leków przeciwzapalnych”, Grant na rozpoczęcie działalności naukowej w nowej tematyce badawczej (IDUB: 32/014/SDU/10-22-38).
5. Wykonawca w projekcie (październik 2019 – sierpień 2022): „Lekooporność drobnoustrojów środowiskowych w perspektywie podejścia holistycznego "Jedno Zdrowie", Projekt OPUS 14 finansowany przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) (2017/27/B/NZ9/00267).