

Identyfikacja farmaceutyków w odciekach składowiskowych – screening test

Identification of pharmaceuticals in landfill leachates – screening test

RAFAŁ NOWAK, MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA

DOI 10.36119/15.2025.11.8

Obecnie wielu badaczy zajmuje się identyfikacją źródeł zanieczyszczenia środowiska wodnego farmaceutykami oraz oceną poziomu skażenia wód. Aktualizacja Dyrektywy ściekowej dotycząca oczyszczania ścieków obejmuje między innymi monitorowanie stężenia wybranych farmaceutyków. Zakres analiz ogranicza się jednak do oznaczania 12 związków, ale w ściekach identyfikowane są także inne związki aktywne z tej grupy mikrozanieczyszczeń. Celem badań była identyfikacja farmaceutyków w odciekach pobranych z przykładowego składowiska. Oznaczenie jakościowo-ilościowe prowadzono z wykorzystaniem cieczowej chromatografii z detektorem MS/MS. W analizie jakościowej zidentyfikowano występowanie 88 związków należących do różnych grup związków aktywnych: niesteroidowe leki przeciwzapalne, przeciwdrgawkowe, pochodne benzodiazepiny, antybiotyki, opioidowe przeciwbólowe, przeciwpasożytnicze, cytostatyki, -blokery, hormony androgenne, jodowe środki kontrastowe i inne. W analizie ilościowej poszczególnych związków wykazano zróżnicowane stężenia: od mniejszego od granicy oznaczalności do 25 µg/dm³.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia, farmaceutyki, produkty ochrony osobistej, odcieki składowiskowe, składowiska odpadów komunalnych, LC-MS/MS

Currently, a number of researchers are involved in identifying sources of pharmaceutical contamination in the aquatic environment and assessing the level of contamination of water bodies. The update of the Wastewater Directive on wastewater treatment includes, among other things, the monitoring of concentrations of selected pharmaceuticals. However, the scope of analysis is limited to the determination of 12 compounds, but other active compounds from this group of micropollutants are also identified in wastewater. The aim of this study was to identify pharmaceuticals in landfill leachate collected from an example landfill site. Qualitative-quantitative determination was carried out using liquid chromatography with an MS/MS detector. The qualitative analysis identified the presence of 88 compounds belonging to different groups of active compounds: non-steroidal anti-inflammatory drugs, anticonvulsants, benzodiazepine derivatives, antibiotics, opioid analgesics, antiparasitics, cytostatics, -blockers, androgenic hormones, iodine contrast agents and others. Quantitative analysis of individual compounds showed varying concentrations: from less than the limit of quantification to 25 µg/dm³.

Keywords: micropollutants, pharmaceuticals, personal care products, landfill leachate, municipal solid waste landfills, LC-MS/MS

Wprowadzenie

Zgodnie z predykcją Organizacji Narodów Zjednoczonych, wytworzenie stałych odpadów komunalnych w skali globalnej wzrośnie z 2,3 miliarda ton w 2024 r. do 3,8 miliarda ton w roku 2050. W 2020 roku bezpośredni, globalny koszt gospodarki odpadami wynosił 252 miliardy dolarów. Analizując koszty ukryte związane z migracją zanieczyszczeń, które wpływają na pogarszanie się stanu zdrowia społeczeństw oraz zmiany klimatyczne, wynikające z niewłaściwych praktyk utylizacji odpadów, przewiduje się wzrost kosztów do 361 miliardów dola-

rów, a w roku 2050 r. może przekroczyć 640 miliardów dolarów [2].

Mikrozanieczyszczenia organiczne są specyficzną grupą związków chemicznych, występującą przeważnie w zróżnicowanych stężeniach praktycznie we wszystkich elementach środowiska. Ze względu na właściwości fizyko-chemiczne i możliwe oddziaływanie synergistyczne mogą wywierać toksyczny wpływ na organizmy wodne i glebowe. Spośród licznych rodzajów mikrozanieczyszczeń występujących w wodach, ściekach i odciekach składowiskowych można wyróżnić [8, 10, 16-19]: farmaceutyki (antybiotyki, leki przeciwbólowe, niesteroidowe leki

przeciwzapalne, hormony, opioidy, leki psychiatryczne), produkty higieny osobistej (filtry UV, substancje zapachowe, środki dezynfekujące i konserwujące), pestycydy i herbicydy, mikroplastiki (MPs), substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS) – „wieczne chemikalia”, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB) i inne. Zgodnie z definicją podaną przez amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (EPA) farmaceutyki i produkty ochrony osobistej (PPCPs – pharmaceuticals and personal care products) to grupa związków chemicznych obejmująca leki (na receptę oraz dostępne bezpośrednio),

dr inż. Rafał Nowak <https://orcid.org/0000-0002-3543-7363> rafal.nowak@pcz.pl,

prof. dr hab. inż. Maria Włodarczyk-Makuła <https://orcid.org/0000-0002-3978-2420> m.wlodarczyk-makula@pcz.pl – Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, Katedra Sieci i Instalacji Sanitarnych.

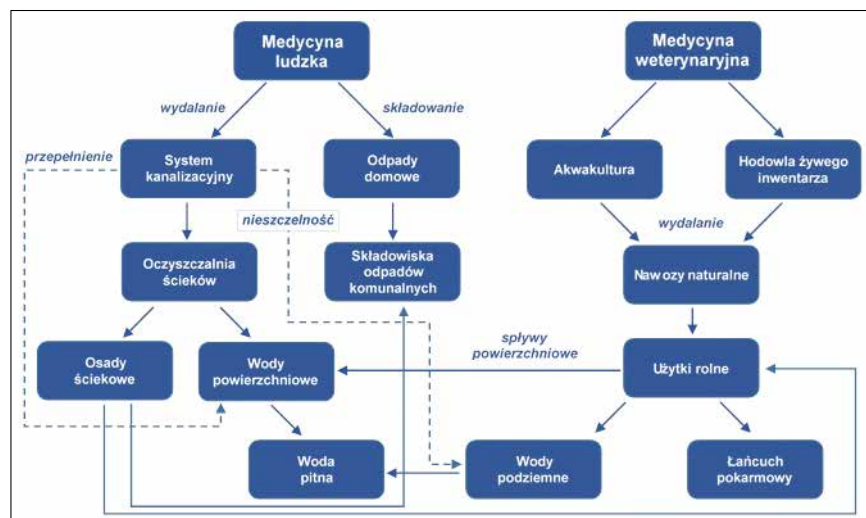
a także preparaty/substancje niemedyczne wykorzystywane przez konsumentów do zabiegów pielęgnacyjnych (substancje zapachowe, filtry UV, środki myjące) [7]. Potencjalnymi źródłami PPCPs w środowisku mogą być [14]: ścieki z zakładów farmaceutycznych, ścieki szpitalne, odpływy z toalet oraz ze zdeponowanych na składowiska przeterminowanych lub nieużytych leków. Potencjalny mechanizm migracji PPCPs do wód powierzchniowych, gruntowych oraz gleby przedstawiono na rys. 1.

Pozostałości środków farmaceutycznych i kosmetycznych, jako nowo pojawiające się zanieczyszczenia (EC – emerging contaminants), stanowią jedno z największych wyzwań w gospodarce wodno-ściekowej. Ze względu na odporność na rozkład biologiczny oraz właściwości chemiczne, usuwanie w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków w większości przypadków nie jest zadowalająca [24]. Klasykne systemy oczyszczania, oparte na procesach mechanicznych, biologicznych oraz chemicznych dwu – lub

Obecność farmaceutyków w odciekach

Obecność farmaceutyków w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych została potwierdzona i opisana w licznych pracach naukowych [9, 11, 15, 25]. Zdaniem Sun i in. [22] jednym z powodów obecności w odciekach składowiskowych farmaceutyków jest brak skutecznych technik recyklingu i przetwarzania niewykorzystanych oraz przeterminowanych medykamentów. Z tego powodu część z nich jest składowana w sposób niewłaściwy jako odpady komunalne. Naukowcy wskazują także, że niektóre związki farmaceutyczne są odprowadzane na składowiska wraz z resztkami żywnościowymi. Wśród nich wymieniają kofeinę – obecną w wielu rodzajach napojów oraz substancje hormonalne – występujące w śladowych ilościach w pozostałościach wyrobów jajecznych, przetworów mlecznych, produktach mięsnych i rybnych. Przykładowe dane z Chin wskazują, że w odciekach pobranych z 73 składowisk odpadów komunalnych wykryto obecność 52 farmaceutyków. Stężenie 42 związków mieściło się w szerokim przedziale: od 1 ng/dm^3 do 1 mg/dm^3 . Wśród wykrytych związków dominowały kofeina, linkomycyna i paracetamol. Zaobserwowano, że ich stężenia malały wraz z wiekiem składowiska, natomiast wzrastała obecność związków hydrofobowych [22].

Yu i in. [26] zwracają uwagę, że obecność w odciekach farmaceutyków innych, niż pochodzenia antybiotykowego (głównie przeciwwzapalnych i sercowo-naczyniowych) stanowi wysokie zagrożenie środowiskowe. Naukowcy prowadzili doświadczenia z wykorzystaniem odcieków składowiskowych, określając stężenia ponad sześćdziesięciu związków, w tym 45 związków zaliczanych do antybiotyków (16 sulfonamidów – SA, 6 makrolidów – ML, 13 chinolonów – QL, 5 tetracyklin – TC oraz 5 innych), a także 21 leków przeciwwzapalnych, przeciwpasożytniczych i przeciwhiperlikemicznych. Badacze wykazali, że zanieczyszczenia nie zaliczane do antybiotyków występowały w znacznie wyższych stężeniach, niż antybiotyków, przy medianie stężeń wynoszącej odpowiednio $1,74\text{ }\mu\text{g/dm}^3$ i 527 ng/dm^3 , a więc w zakresie od 2 do 4 rzędów wielkości. Naukowcy wykazali, że w kontekście oceny środowiskowej nie powinno pomijać się badań nad obecnością leków nieantybiotykowych w odciekach składowiskowych. Wskazali również na zróżnicowanie w odciekach poziomu



Rys. 1.

Mechanizm uwalniania farmaceutyków i produktów higieny osobistej do środowiska [6]

Fig. 1. Mechanism of release of pharmaceuticals and personal care products into the environment [6]

Według danych branżowych [13] Polska, pod względem wielkości sprzedaży oraz konsumpcji farmaceutyków, zajmuje 5. miejsce w Unii Europejskiej, natomiast uwzględniając ich wytwarzanie, Polska jest na 10. miejscu, co odpowiada ok. 1% ogólnej produkcji leków we Wspólnocie.

Z uwagi na wzrastającą liczbę leków, migracja tych mikrozanieczyszczeń powinna być obiektem częstszych badań, szczególnie w odniesieniu do odcieków składowiskowych. Bardzo często niewykorzystane leki oraz opakowania po farmaceutykach, zamiast do punktu selektywnej zbiórki odpadów komunalnych, wraz z innymi odpadami komunalnymi są kierowane na składowiska. Wskutek infiltracji opadów atmosferycznych przez bryłę odpadów poszczególne składniki preparatów farmaceutycznych są wymywane do odcieków. Odcieki nawet w wysokim stopniu oczyszczone mogą zawierać ich pozostałości. Ponadto w przypadku rozszczelnienia warstw ochronnych medykamenty mogą przedostawać się wraz z odciekami do gleby i wód, stwarzając zagrożenie środowiskowe [6].

trzystopniowych, nie są wystarczające w przypadku usuwania tego rodzaju mikrozanieczyszczeń. Stężenia niektórych związków, takich jak: ibuprofen, diklofenak, karbamazepina, fluoksetyna, paraben czy bisfenol mogą być na tym samym poziomie w ściekach surowych i oczyszczonych. Z tego względu konieczne jest stosowanie czwartego stopnia oczyszczania ścieków, który obejmuje zaawansowane procesy technologiczne, takie jak: adsorpcja, zaawansowane procesy utleniania (AOPs) i/lub filtracja membranowa. Dodatkowe procesy jednostkowe pozwalają w znaczący sposób obniżyć stężenia PPCPs w oczyszczanych ściekach [4]. Problem występowania farmaceutyków w środowisku wodnym znalazł odzwierciedlenie w europejskich regulacjach prawnych. Nowelizacja Dyrektywy ściekowej jednoznacznie wskazuje na konieczność stosowania czwartego stopnia oczyszczania [5]. Wprowadza się obowiązek monitorowania stężeń wybranych farmaceutyków w ściekach oczyszczonych i w wodach powierzchniowych, co jest kluczowe dla ograniczenia ilości tego typu mikrozanieczyszczeń w ekosystemach wodnych.

zanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego w zależności od lokalizacji poboru próbek do badań i pochodzenia odcieków.

Innym przykładem badań dotyczących obecności farmaceutyków w odciekach jest Jeram Sanitary Landfill w miejscowości Kapar (Malezja, aglomeracja Kuala Lumpur) [20]. Zgodnie z klasyfikacją dyrektywy UE 1999/31/WE [23] jest to składowisko odpadów niebezpiecznych, na którym nie są deponowane odpady farmaceutyczne w sposób bezpośredni. Jednak występują one tam jedynie incydentalnie od indywidualnych dostawców. Składowisko jest wyposażone w system drenażowy oraz instalację do odprowadzania i gromadzenia odcieków. Lokalny zakład unieszkodliwiania odcieków o wydajności 920 m³ na dobę, wyposażony jest między innymi w piaskowe złoża filtracyjne, moduły do mikrofiltracji oraz złoża filtracyjne z węglem aktywnym. Sapkota i Pariatamby [20] w przeprowadzonych badaniach analizowali odcieki surowe, pobierane z miejsc zrzutu odcieków do zbiornika odciekowego. Próbkę odcieków pobierane były do butelek ze szkła borokrzemowego a po odwirowaniu filtrowane przez bibułę Whatman 2,5 µm. Następnie prowadzono ekstrakcję metodą SPE i elucję metanolem. Tak przygotowane próbki poddawano analizie z wykorzystaniem chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas (LCMS-QTOF). Ogólnie przebadano 28 próbek odcieków, w których wykryto 1288 pozostałości farmaceutyków (PRs) (średnio 46,0 ± 35,7 na próbkę) oraz 5837 substancji chemicznych pochodzenia farmaceutycznego (PCs) (średnio 208,46 ± 102,38 na próbkę). Wykazano, że dominującymi związkami farmaceutycznymi były: amfetamina, karbamazepina, pentoksylina, nikotyna, lidokaina, diklofenak oraz gabapentyna. Badacze zwracają również uwagę na utrudnienia w szczegółowej analizie badanych próbek odcieków, z uwagi na szeroką gamę metabolitów i złożone interakcje pomiędzy innymi zanieczyszczeniami obecnymi w odciekach.

Kapelewska i in. [12] wskazują na wysokie stężenia bisfenolu A (2202 µg/dm³) i diklofenaku (108 µg/dm³) w odciekach składowiskowych. Z kolei Zhang i in. [28] zwracają uwagę, że spośród 112 wykrytych PPCPs prawie 40% udział stanowiły leki przeciwbólowe i przeciwgorączkowe, a największe stężenie w odciekach wynoszące 56,3 µg/dm³ osiągnął ibuprofen. W badaniach przeprowadzonych w Karolinie Północnej (USA), z wykorzystaniem 36 próbek odcieków pochodzących z 4

różnych składowisk odpadów komunalnych [1] spośród 13 analizowanych farmaceutyków wykryto 7. Stwierdzono obecność karbamazepiny i ibuprofenu we wszystkich analizowanych próbkach, a mediana stężeń wynosiła odpowiednio 45 i 14867 ng/dm³ w odciekach pochodzących z funkcjonujących składowisk oraz 100 i 3049 ng/dm³ w odciekach ze składowisk zamkniętych. Ponadto w odciekach wykryto etynyloestradiol (estrogen syntetyczny), paracetamol, bisfenol A, doksykliclinę (antybiotyk z grupy tetracyklin) oraz metforminę (stosowaną w leczeniu cukrzycy), a różnica stężeń między związkami przekraczała 5 rzędów wielkości.

Wyniki innych badań przeprowadzonych w Stanach Zjednoczonych wskazują, że szacunkowa średnia masa farmaceutyków w odciekach pochodzących ze wszystkich składowisk w USA osiąga poziom ładunku wynoszący rocznie dla karbamazepiny, gemfibrozylu i prymidonu odpowiednio 53, 151 i 128 kg/rok [3].

Przykładem bezpośredniego zagrożenia środowiskowego związanego z obecnością farmaceutyków i produktów higieny osobistej w odciekach są badania Ślósarczyk i Dąbrowskiej [21]. Celem ich pracy było określenie poziomu stężenia PPCPs w wodach gruntowych pobranych z ośmiu piezometrów zlokalizowanych na terenie i wokół zamkniętego składowiska komunalnego w Tychach (województwo śląskie) oraz ocena ryzyka środowiskowego ERA (ang. environmental risk assessment). Badania prowadzono w ciągu dwóch sezonów i zidentyfikowano 128 związków z grupy PPCPs, a także dodatkowo surfaktanty i fenole. Oceny ryzyka środowiskowego (ERA) dokonano przy użyciu wskaźników, takich jak: HR (horizontal ratio), RQ (risk quotient), PNEC (F) częstotliwości przekroczeń wartości progowej, PI (prioritisation index) oraz rankingu PBTr (trwałości, bioakumulacji, toksyczności). W wyniku przeprowadzonych doświadczeń w wodach gruntowych wykryto 54 różnych PPCPs, a ich całkowite stężenia wyniosły od 492 ng/dm³ do 3,23 mg/dm³. Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że najwyższe stężenia zanieczyszczeń występowały w piezometrze zlokalizowanym bezpośrednio pod dnem składowiska, a najniższe w oddalonym od składowiska odpadów, co potwierdziło jego negatywny wpływ na wody podziemne. Niskie wartości HR (poniżej 1) i wysokie RQ (powyżej 1) również wskazały na niekorzystne oddziaływanie środowiskowe. Analizując wskaźniki PI oraz PBTr uznano, że związkami o najwyższym ryzyku są: ibuprofen, bisfenol A, propyfenazon i sulfamerazylna.

Wykazano, że zamknięte i nieuszczelnione składowiska odpadów komunalnych stanowią zagrożenie dla wód podziemnych pod względem obecności mikrozanieczyszczeń organicznych, a warunki hydrogeologiczne sprzyjają ich długotrwałej obecności w warstwach wodonośnych, co stanowi istotne ryzyko środowiskowe.

W innych badaniach Yu i in. wskazują na sezonowe wahania stężeń PPCPs w odciekach, co ich zdaniem ma związek z ilością i intensywnością opadów atmosferycznych. Uzyskane przez nich wyniki uwiarygodniły wyraźne sezonowe zmiany liczby związków farmakologicznych w odciekach ze składowisk odpadów. Wyższe poziomy stężenia obserwowano w okresie zwiększonej intensywności opadów (od kwietnia do września), a stężenie wszystkich badanych PPCPs wynosiło średnio 17,0 µg/dm³. Natomiast od października do marca średnie stężenie badanych farmaceutyków nie przekroczyło 3,8 µg/dm³. Opady atmosferyczne odgrywają istotną rolę w wymywaniu PPCPs z odpadów komunalnych, a ulewne deszcze (opady w ilości 50-99,9 mm w ciągu doby) przyczyniają się do znaczącego wzrostu stężeń PPCPs w odciekach składowiskowych [27].

Celem badań opisanych w artykule była identyfikacja farmaceutyków w przykładowych odciekach pobranych ze składowiska zlokalizowanego w południowej Polsce.

Część doświadczalna

Przedmiotem doświadczeń były odcieki pobrane z wytypowanego miejskiego składowiska odpadów komunalnych, zlokalizowanego w południowej części Polski. Odcieki przeznaczone do badań pobrano ze zbiornika odciekowego. Jest to czynne składowisko, gdzie deponowanie odpadów prowadzone jest metodą nadpoziomą-pryzmową. Wiek składowiska określane jest jako dojrzały. Próbkę odcieków przeznaczoną do badań pobrano jako chwilową, zgodnie z normą PN-ISO 5667-10:2021-11 i przechowywano do momentu wykonania ekstrakcji matrycy organicznej. Identyfikację farmaceutyków wykonano w akredytowanym laboratorium. Metodyka oznaczania polegała na ekstrakcji SPE oraz oznaczaniu jakościowo-ilościowym z wykorzystaniem układu cieczowej chromatografii z podwójnym spektrometrem masowym tzw. układzie kwadropulowym LC-MS/MS. Metodyka analityczna była zgodna z zaleceniem EPA 1694:2007. Wartości LOQ były w zakresie od 1 do 100 ng/dm³.

Wyniki badań

W badanych odciekach zidentyfikowano jakościowo 88 związków, które są składnikami aktywnymi środków farmaceutycznych. Wśród nich występowały środki przeciwzapalne, pochodne benzopiazepin, antybiotyki, przeciwbólowe, hormony, przeciwpasożytnicze, β -blokery i inne. Stężenia poszczególnych związków były zróżnicowane. Oznaczone stężenia farmaceutyków w badanych odciekach składowiskowych przedstawiono w tabeli 1.

W analizowanych odciekach najwyższe stężenie wynoszące 22500 ng/dm³ odnotowano dla ketoprofenu. Wysokie stężenia uzyskano dla karbamazepiny (3880 ng/dm³), oksazepam (2820 ng/dm³), diklofenaku (2460 ng/dm³) oraz kwasu fenofibrynowego (2080 ng/dm³). Pozostałe farmaceutyki, w tym antybiotyki, hormony, cytostatyki i inne, wykryto w stężeniach poniżej 100 ng/dm³ lub poniżej poziomu granicy oznaczalności. Stężenie farmaceutyków, takich jak: diazepam, lamotrygina, bromazepam, zolpi-

dem, 10,11 dihydro-10,11 dihydroxy-5h-dibenzo(b,f)azepin, lorazepam, alprazolam, sulfamididina, erytromycyn, azithromycyn, lincomicyn, sulfamethizide, tramadol, niflumic acid, albendazole, levamisole, fenbandazole, ciprofloxacyn, cotinine, metronidazole, ifosfamide, alenolol, propranolol, sotalol, metoprolol, acebutalol, testosteron, taerbutalin, trichlorfon, ramipril, losartan, irbesartan, candasartan, valsartan, fluxetine, methotrexate, trimetazidina, nafronyl, buflomedil, parconazole nie przekraczało 5 ng/dm³. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że w odciekach składowiskowych występują duże ilości niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLP), co jest zbieżne z doniesieniami literaturowymi. Badania potwierdziły obecność w odciekach związków o dużej trwałości środowiskowej, a tym samym wysokim zagrożeniu dla biocenozy wodnej. Dalsze doświadczenia powinny być ukierunkowane na opracowanie wytycznych procesowych zapewniających skuteczne usuwanie oraz wyjaśnienie mechanizmów odpowiedzialnych za wymywanie związków farmaceutycznych przez infiltrujące wody opadowe.

Tabela 1. Identyfikacja farmaceutyków w odciekach składowiskowych
Table 1. Identification of pharmaceuticals in landfill leachates

Lp.	Farmaceutyk	Grupa	Stężenie poszczególnych związków, ng/dm ³
1.	Diclofenac	NLPZ (niesteroidowe leki przeciwzapalne)	2460
2.	Ketoprofen	NLPZ (niesteroidowe leki przeciwzapalne)	22500
3.	Carbamazepine	Przeciwdrgawkowe	3880
4.	Gabapentin	Przeciwdrgawkowe	<100
5.	Epoxykarbamazepine	Pochodne BDZ (Przeciwdrgawkowe)	<68
6.	Sulfametazazole	Przeciwbakteryjne	<68
7.	Trimethoprim	Przeciwbakteryjne	<10
8.	Sulfamerazine	Przeciwbakteryjne	<50
9.	Penicillin	Antybiotyki	<50
10.	Roxytromycyn	Antybiotyki makrolidowe	<20
11.	Spiramycyn	Antybiotyki makrolidowe	<20
12.	Doxyclyne	Antybiotyki tetracyklinowe	<50
13.	Oxytetracycline	Antybiotyki tetracyklinowe	<100
14.	Tetracycline	Antybiotyki tetracyklinowe	<100
15.	Chlortetracycline	Antybiotyki tetracyklinowe	<100
16.	Clindamycyn	Antybiotyki z grupy linkozamidów	<20
17.	Amoxicilline	Antybiotyki B-laktamowe	<1000
18.	Tylosin	Antybiotyki makrolidowe (u zwierząt)	<20
19.	Fenofibric acid	Leki hipolipemizujące	2080
20.	Clofibrate	Leki hipolipemizujące	<50
21.	Fenofibrat	Leki hipolipemizujące	<10
22.	Oxazepam	Anksjolityk	2820
23.	Paracetamol	Przeciwbólowe/ przeciwozgorączkowe	<100
24.	O-Desmethyltramadol	Opioidowe przeciwbólowe	<10
25.	Ofloxacin	Fluorochinolony	<10
26.	Danofloxacin	Fluorochinolony	<20
27.	Enrofloxacin	Fluorochinolony	<20
28.	Ivermectine	Przeciwpasożytnicze	<100
29.	Triclabendazole	Przeciwpasożytnicze	<10
30.	Moxidectim	Przeciwpasożytnicze(u zwierząt)	<100
31.	Dicyclanil	Przeciwpasożytnicze(u zwierząt)	<10
32.	Paraxanthine	Stymulanty OUN	<50
33.	Caffeine	Stymulanty OUN	<10
34.	Ofloxacin	Fluorochinolony	<10
35.	Atenolol acid	B – blokery	<10
36.	Norethisterone	Hormon androgeny	<20
37.	Progesterone	Hormon androgeny	<20
38.	Androstenedione	Hormon androgeny	<10
39.	Androsterone	Hormon androgeny	<100
40.	Allrenogest	Hormon androgeny(u zwierząt)	<20
41.	Levonorgestrel	Progestageny	<20
42.	Amplodipine	Antagoniści wapnia(hipotensyjne)	<10
43.	Fluvoxamine	SRRI (inhibitory wychwytu zwrotnego serotoniny) przeciwdepresyjne	<10
44.	Omeprazole	IPP (inhibitory pompy protonowej)	<20
45.	Clotrimazole	Leki przeciwgrzybicze (pochodna imidazolu)	<10
46.	Iohexol	Środki kontrastowe	<50
47.	S-Iopamidol	Środki kontrastowe	<100

Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały obecność 88 farmaceutyków w odciekach ze składowiska. Stężenia poszczególnych związków były zróżnicowane: od granicy wykrywalności do 25 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Mikrozanieczyszczenia farmaceutyczne stanowią obecnie wyzwanie dla gospodarki wodno-ściekowej w kontekście ochrony środowiska i zdrowia publicznego. W związku z obserwowanym wzrostem konsumpcji farmaceutyków, związki te stają się poważnym zagrożeniem środowiskowym. Ich obecność w składowanych odpadach może powodować wzrost ryzyka zanieczyszczenia wód powierzchniowych i podziemnych. W Dyrektywie ściekowej wymienia się jedynie 11 farmaceutyków, a oczyszczone odcieki, mogą zawierać także inne związki, nieobjęte zaleceniami. Może to prowadzić do wzrostu lekooporności drobnoustrojów naturalnie bytujących w wodach. W ocenie autorów zasadne jest stałe monitorowanie stężeń PPCPs w odciekach oraz podjęcie działań na rzecz wzrostu świadomości społeczeństwa związanego z zagrożeniem wynikającym z nieprawidłowej utylizacji leków. Dalsze prowadzenie badań w tym zakresie, jest celowe i niezbędne dla opracowania i podjęcia działań zmierzających do ograniczenia liczby środków farmaceutycznych na składowiskach oraz migracji do środowiska.

Pracę wykonano w ramach subwencji statutowej Politechniki Częstochowskiej Wydziału Infrastruktury i Środowiska

LITERATURA

- [1] Adaryani A.R., Keen O., Occurrence of pharmaceuticals and plasticizers in leachate from municipal landfills of different age, *Waste Management* 2022, 141, 1-7, ISSN 0956-053X, doi.org/10.1016/j.wasman.2022.01.023.
- [2] Beyond an Age of Waste – Turning Rubbish into a Resource, *Global Waste Management Outlook 2024*, United Nations Environment Programme 2024, ISBN: 978-92-807-4129-2, doi.org/10.59117/20.500.11822/44939.
- [3] Clarke B.O., Anumol T., Barlaz M., Snyder S.A., Investigating landfill leachate as a source of trace organic pollutants, *Chemosphere* 2015, 127, 269-275, ISSN 0045-6535, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.030.
- [4] Dominguez E., Ferre M., Moya-Llamas M.J., Ortuño N., Prats D., Removal of Indicator Micropollutants Included in Directive (EU) 2024/3019 Using Nanofiltration and Reverse Osmosis. *Water* 2025, 17(9), 1269, doi.org/10.3390/w17091269.
- [5] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2024/3019 z dnia 27 listopada 2024 r. dotycząca oczyszczania ścieków komunalnych, Dz.U. L 12.12.2024.
- [6] Ebele A.J., Abdallah M. A.-E., Harrad S., Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment, *Emerging Contaminants* 2017, 3, 1, 1-16, ISSN 2405-6650, doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004.
- [7] Environmental Protection Agency (EPA), Contaminants of Emerging Concern (CECs) in Fish: Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs), Office of Water 4305T, EPA-820-F-13-004, 2013.
- [8] Gewurtz S.B., Auyeung A.S., Teslic S., Smyth S.A., Pharmaceuticals and personal care products in Canadian municipal wastewater and biosolids: occurrence, fate, and time trends 2010-2013 to 2022, *Environmental Science and Pollution Research* 2025, 32, 5022-5039, doi.org/10.1007/s11356-025-36007-0.
- [9] Goukeh M.N., Ssekimpi D., Asefaw B.K., Zhang Z., Occurrence of per- and polyfluorinated substances, microplastics, pharmaceuticals and personal care products as emerging contaminants in landfill leachate: A review, *Total Environment Engineering* 2025, 3, 100019, ISSN 2950-631X, doi.org/10.1016/j.teengi.2025.100019.
- [10] Gunnarsdóttir M.J., Andradóttir H.Ó., Ólafsdóttir K., Hlödversdóttir Á.Ó., Kallenborn R., Ræder E.M., in: PFAS in drinking water, wastewater and surface water in Reykjavik, Iceland, *Environmental Science: Advances* 2025, DOI: 10.1039/d5va00054h.
- [11] Han Y., Hu L.-X., Liu T., Liu J., Wang Y.-Q., Zhao J.-H., Liu Y.-S., Zhao J.-L., Ying G.-G., Non-target, suspect and target screening of chemicals of emerging concern in landfill leachates and groundwater in Guangzhou, South China, *Science of The Total Environment* 2022, 837, 155705, ISSN 0048-9697, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155705.
- [12] Kapelewska J., Kotowska U., Karpińska J., Kowalczyk D., Arciszewska A., Świryo A., Occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of emerging organic contaminants in leachates, groundwaters and wastewaters, *Microchemical Journal* 2018, 137, 292-301, ISSN 0026-265X, doi.org/10.1016/j.microc.2017.11.008.
- [13] Kwartalnik Branżowy, Produkcja podstawowych wyrobów farmaceutycznych, 2q25 (230), PKD 21, Analizy Sektorowe, 19 czerwca 2025.
- [14] Lu M.-Ch., Chen Y.Y., Chiou M.-R., Chen M.Y., Fan H.J., Occurrence and treatment efficiency of pharmaceuticals in landfill leachates, *Waste Management*, 2016, 55, 257-264, doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.029.
- [15] Mukherjee T., Pal S., Chapter 5 – Emerging environmental contaminants: Fate at landfill sites and in leachate, Editor(s): Singh R., Mohapatra S., Jong M.-Ch., In *Waste And The Environment: Underlying Burdens And Management Strategies*, Solid Waste Management for Resource-Efficient Systems, 85-113, Elsevier 2024, ISBN 9780443237751, doi.org/10.1016/B978-0-443-23775-1.00009-6.
- [16] Nowak R., Występowanie mikroplastików (MPs) w odciekach ze składowisk odpadów komunalnych, *Instal* 10/2025.
- [17] Qin Z.H., Siddiqui M.A., Xin X., Mou J.H., Varjani S., Chen G., Lin C.S.K., Identification of microplastics in raw and treated municipal solid waste landfill leachates in Hong Kong, China. *Chemosphere* 2024, 351, 141208, doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141208.
- [18] Rashid S.S., Liu Y.-Q., Comparison of life cycle toxicity assessment methods for municipal wastewater treatment with the inclusion of direct emissions of metals, PPCPs and EDCs, *Science of The Total Environment* 2021, 756, 143849, ISSN 0048-9697, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143849.
- [19] Sabba F., Kassar Ch., Zeng T., Mallick S.P., Downing L., McNamara P., PFAS in landfill leachate: Practical considerations for treatment and characterization, *Journal of Hazardous Materials* 2025, 481, 136685, ISSN 0304-3894, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136685.
- [20] Sapkota, B., Pariatamby, A., Pharmaceutical residues and chemicals in landfill leachate from a sanitary landfill in Malaysia: non-target analysis and records of health and environmental hazards. *Environ Sci Pollut* 2025, Res 32, 13782-13802, doi.org/10.1007/s11356-025-36496-z.
- [21] Ślószarczyk K., Dąbrowska D., A closed municipal landfill as a source of emerging contaminants in adjacent groundwater: pharmaceuticals and personal care products occurrence and environmental risk assessment, *Journal of Hydrology* 2025, 654, 132829, ISSN 0022-1694, doi.org/10.1016/j.jhydrol.2025.132829.
- [22] Sun Y., Wang Y.X., Liu Q.Y., Li S., Sui Q., He X.S., Jiang Z.W., National evaluations of pharmaceutical and personal care products in Chinese landfill leachate: non-negligible socio-economic and rainfall status, *Waste Management* 2025, 205, 115031, doi.org/10.1016/j.wasman.2025.115031.
- [23] UE 1999/31/WE, Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 r. w sprawie składowania odpadów.
- [24] Włodarczyk-Makuła M., Tchórzewska-Cieślak B., Rak J. R., Risk assessment method for pharmaceuticals removal in treated wastewater – challenges of new Directive (EU) on urban wastewater treatment, *Science of The Total Environment* 2025, 996, 180141, ISSN 0048-9697, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.180141.
- [25] Xu Y., Li D., Yuan Y., Fang F., Xi B., Tan W., Antibiotic resistance occurrence and ecological impact in landfill leachate: A review on compound effect of antibiotics and non-antibiotics, *Emerging Contaminants* 2025, 11, 3, 100508, ISSN 2405-6650, doi.org/10.1016/j.emcon.2025.100508.
- [26] Yu X., Lyu S., Zhao W., Guo Ch., Xu J., Sui Q., A picture of pharmaceutical pollution in landfill leachates: Occurrence, regional differences and influencing factors, *Waste Management* 2024, 184, 20-27, doi.org/10.1016/j.wasman.2024.05.019.
- [27] Yu X., Sui Q., Lyu S., Zhao W., Wu D., Yu G., Barcelo D., Rainfall Influences Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products in Landfill Leachates: Evidence from Seasonal Variations and Extreme Rainfall Episodes, *Environ. Sci. Technol.* 2021, 55, 8, 4822-4830, doi.org/10.1021/acs.est.0c07588.
- [28] Zhang L.-H., Li J.-N., Li Y.-H., Min X.-Z., Kong D.-Y., Han Y., Jiang Ch., Xiao H., Liang B., Zhang Z.-F., Tracing residual patterns and microbial communities of pharmaceuticals and personal care products from 17 urban landfills leachate in China, *Journal of Hazardous Materials* 2024, 477, 135295, ISSN 0304-3894, doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135295.