

Dystrybucja i mechanizm migracji farmaceutyków w systemach oczyszczania ścieków

Distribution and migration of pharmaceuticals in wastewater treatment systems

MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA, KATARZYNA KUSZ

DOI: 10.17512/INSTAL.2026.09.07

Globalny wzrost konsumpcji środków farmaceutycznych generuje znaczny ładunek farmaceutyków wprowadzanych do systemów kanalizacyjnych. W konwencjonalnych komunalnych oczyszczalniach ścieków, opartych o technologię osadu czynnego, które zaprojektowane były do usuwania makroskładników, skuteczność usuwania względem mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych jest niewystarczająca. Związki te identyfikuje się w ściekach oczyszczonych, co stwarza zagrożenie dla organizmów wodnych. Zmiany Dyrektywy ściekowej (UE) 2024/3019 zobowiązują oczyszczalnie ścieków do wdrożenia zaawansowanego, czwartego stopnia oczyszczania, który powinien zapewnić co najmniej 80-procentową redukcję mikrozanieczyszczeń. Implementacja tych wymagań do krajowego porządku prawnego, opartego na Ustawie – Prawo wodne, wymaga analizy losów farmaceutyków w całym cyklu oczyszczania. Praca obejmuje analizę poszczególnych właściwości fizykochemicznych wybranych farmaceutyków (z uwzględnieniem wymienionych w Dyrektywie 2024/3019) wraz z oceną możliwych ścieżek ich migracji i dystrybucji pomiędzy fazę ciekłą i stałą w zróżnicowanej jakościowo matrycy, jaką są ścieki komunalne. Ocena ta może być podstawą planowania systemów monitoringu oraz doboru technologii czwartego stopnia oczyszczania.

Słowa kluczowe: farmaceutyki, ścieki, dyrektywa ściekowa, migracja mikrozanieczyszczeń, właściwości fizykochemiczne

The global increase in drug consumption is generating a significant load of pharmaceutical substances discharged into sewage systems. Conventional municipal wastewater treatment plants based on activated sludge technology, designed primarily to remove macronutrients, are insufficiently effective in removing pharmaceutical micropollutants. These compounds are identified in treated wastewater, posing a threat to aquatic organisms. Amendments to the Urban Wastewater Treatment Directive (EU) 2024/3019 require wastewater treatment plants to implement advanced quaternary treatment systems that ensure at least an 80% reduction in micropollutants. Transposing these requirements into national law, rooted in the Polish Water Law, requires analysis of the fate of pharmaceutical substances throughout the treatment cycle. This study analyzes the individual physicochemical properties of selected pharmaceuticals (including those listed in Directive 2024/3019), accompanied by an assessment of their migration pathways and phase distribution between the liquid and solid phases within the qualitatively diverse matrix of municipal wastewater. This evaluation provides a basis for designing monitoring frameworks and selecting appropriate quaternary treatment technologies.

Keywords: pharmaceuticals, wastewater, Wastewater Directive, migration of micropollutants, physicochemical properties

Wprowadzenie

Farmaceutyki zaliczane są do grupy substancji wysokiego ryzyka (CEC – contaminants of emerging concern). Odgrywają kluczową rolę terapeutyczną w medycynie i weterynarii, jednak odnotowuje się ich negatywne oddziaływanie na organizmy występujące w ekosystemach wodnych [1]. Skład substancji jest ustalany w sposób gwarantujący wysoką aktywność biologiczną oraz szeroki zakres efektów klinicznych [2]. Należy przy tym podkreślić, że produkty

farmaceutyczne, poza substancją czynną, zawierają szereg substancji pomocniczych (np. konserwanty, barwniki), pomijanych obecnie w procedurach monitorujących. Ich objętość znacznie przewyższa ilość samej substancji aktywnej, a wprowadzane do ścieków lub odbiorników, mogą modyfikować swoje właściwości, ulegać przemianom i stanowić realne zagrożenie dla biocenozy środowiska wodnego [3]. Powszechne stosowanie produktów leczniczych w medycynie i weterynarii prowadzi do ich ciągłego dopływu do systemów

kanalizacyjnych i oczyszczalni ścieków. Wprowadzane są więc substancje czynne, substancje pomocnicze oraz metabolity powstające w wyniku wielokierunkowych przemian [2]. Należy podkreślić, że niektóre substancje ulegają retransformacji i w procesie tym z metabolitów odtwarzają się formy wyjściowe. W konsekwencji stężenie związków biologicznie czynnych w ściekach oczyszczonych może być wyższe niż w surowych, co stanowi stałe, dodatkowe obciążenie dla ekosystemów wodnych [4,5]. Należy także uwzględnić

prof. dr hab. inż. Maria Włodarczyk-Makuła ORCID: 0000-0002-3978-2420; Katarzyna Kusz, Politechnika Częstochowska, Wydział Infrastruktury i Środowiska, ul. Dąbrowskiego 73, 42-201 Częstochowa, Autor korespondencyjny: e-mail: m.wlodarczyk-makula@pcz.pl; k_kusz@vp.pl

Data zgłoszenia: 27.08.26. Data przyjęcia: 12.09.2026. Data publikacji: 22.09.2026

wzajemne interakcje między tymi związkami, co może mieć wpływ na modyfikację pierwotnych właściwości fizykochemicznych, w tym także zmiany powinowactwa zanieczyszczeń względem fazy stałej (zawiesiny i osadu czynnego).

Dyrektywa ściekowa (UE) 2024/3019 z dnia 27 listopada 2024r., nakłada na państwa członkowskie, w tym Polskę, obowiązek wdrożenia czwartego stopnia oczyszczania ścieków oraz wprowadza podwyższenie standardów w ramach trzeciego stopnia oczyszczania. W dokumencie uwzględnia się ochronę środowiska wodnego, rozszerzenie systemów odprowadzania i oczyszczania ścieków, monitorowanie mikrozanieczyszczeń istotnych dla zdrowia człowieka oraz bilans energetyczny oczyszczalni [6]. Wprowadzony obowiązek wdrożenia czwartego stopnia oczyszczania ścieków, ukierunkowany na eliminację mikrozanieczyszczeń, ma charakter bezwzględny dla wszystkich oczyszczalni o wielkości co najmniej 150 000 RLM, co uzasadniono dużym ładunkiem zanieczyszczeń odprowadzanym do odbiorników/środowiska wodnego. Dla aglomeracji o RLM co najmniej 10 000 wymaganie to będzie zależne od wyników oceny ryzyka środowiskowego i zdrowotnego [6]. Należy podkreślić, że obecne w ściekach mikrozanieczyszczenia obejmują kilkanaście tysięcy związków aktywnych, których pełna identyfikacja wykracza poza współczesne możliwości analityki laboratoryjnej. Z tego względu w Dyrektywie (UE) 2024/3019 wprowadzono konieczność monitorowania wytypowanych substancji wskaźnikowych, zgodnie z założeniami przedstawionymi we wniosku Komisji Europejskiej COM(2022) 541 final z dnia 31 października 2022 r. W w/w Dyrektywie wymieniono 12 związków wskaźnikowych, których stężenie powinno być kontrolowane w ściekach oczyszczonych, ujętych w dwie kategorie. W celu zapewnienia reprezentatywności wyników badań, spośród co najmniej sześciu wybranych substancji wskaźnikowych, przynajmniej połowa musi pochodzić z Kategorii I. Zgodność z wymaganym usunięciem w 80%-ach ocenia się na podstawie zbiorczego wskaźnika skuteczności, będącego średnią wyników uzyskanych dla wszystkich badanych mikrozanieczyszczeń. Dodatkowo wprowadzono zasadę Rozszerzonej odpowiedzialności producenta (EPR), zgodnie z którą producenci farmaceutyków i kosmetyków, stają się zobowiązani do pokrycia co najmniej 80% kosztów wdrożenia i eksploatacji technologii czwartego stopnia oczyszczania. We wcześniejszych badaniach oszacowano efektywność usunięcia w/w farmaceutyków oraz ryzyko niespełnienia warunków

wymienionych w Dyrektywie w odniesieniu do dużej oczyszczalni ścieków [7]. Wyniki badań wskazały, że w procesach biologicznych średnia efektywność usunięcia farmaceutyków zaliczonych do kategorii I wynosiła 70%, a zaliczonych do Kategorii II – 76%. W kontekście nadchodzących zmian prawnych kluczowe staje się rozpoznanie mechanizmów transportu tych związków w systemach kanalizacyjnych i oczyszczalniach ścieków.

Celem pracy była analiza wybranych właściwości fizykochemicznych (współczynniki podziału, stała dysocjacji, rozpuszczalność) mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych (z uwzględnieniem wymienionych w Dyrektywie 2024/3019) w układach technologicznych oczyszczalni ścieków, pozwalającą na wstępne oszacowanie ich dystrybucji pomiędzy fazę wodną a cząstki stałe tworzące osady ściekowe.

Charakterystyka farmaceutyków wymienionych w Dyrektywie 2024/3019

Spełnienie wyznaczonych wymagań związanych z usunięciem farmaceutyków opiera się na monitorowaniu substancji wskaźnikowych. Jak już wspomniano, podzielono je na dwie kategorie: Kategoria I obejmuje następujące związki biologicznie aktywne, określone jako substancje w przypadku których „oczyszczanie jest bardzo łatwe”: karbamazepina, diklofenak, metoprolol, wenlafaksyna, citalopram, klarytromycyna, amisulpryd, hydrochlorotiazyd, Kategoria II grupuje związki, które mogą być „łatwo usunięte”: kandesartan, irbesartan, benzotriazol, mieszanina 4-metylobenzotriazolu i 5-metylo-benzotriazolu. W kategorii II uwzględniono również benzotriazole, które nie są farmaceutykami, ale heterocyklicznymi związkami chemicznym o szerokim zastosowaniu, np. w produkcji kosmetyków, tworzyw sztucznych, inhibitorów korozji [8]. Natomiast pozostałe związki biologicznie aktywne z Kategorii II oraz Kategorii I mają następujące zastosowanie terapeutyczne [8]:

- Karbamazepina – lek przeciwdrgawkowy, stosowany głównie w leczeniu padaczki oraz bólu neuropatyczne.
- Diklofenak – niesteroidowy lek przeciwpalny (NLPZ), stosowany głównie w leczeniu bólu i stanów zapalnych związanych z różnymi schorzeniami.
- Metoprolol – z grupy beta-blokerów, stosowany głównie w leczeniu nadciśnienia tętniczego, dławicy piersiowej (ból w klatce piersiowej) oraz niewydolności serca.
- Wenlafaksyna – przeciwdepresyjny należący do grupy inhibitorów wychwy-

tu zwrotnego serotoniny i noradrenaliny (SNRI), stosowany głównie w leczeniu depresji oraz zaburzeń lękowych.

- Citalopram – z grupy selektywnych inhibitorów wychwytu zwrotnego serotoniny (SSRI), stosowany głównie w leczeniu depresji oraz zaburzeń lękowych.
- Klarytromycyna – antybiotyk makrolidowy, stosowany w leczeniu różnych zakażeń bakteryjnych
- Amisulpryd – z grupy atypowych leków przeciwpsychotycznych, stosowany głównie w leczeniu schizofrenii, ostrych epizodów psychotycznych, depresji oraz nudności i wymiotów pooperacyjnych.
- Hydrochlorotiazyd – z grupy diuretyków tiazydowych, stosowany głównie w leczeniu nadciśnienia tętniczego oraz obrzęków związanych z niewydolnością serca, chorobami wątroby lub nerek.
- Candesartan – z grupy blokerów receptorów angiotensyny II (ARB), stosowany głównie w leczeniu nadciśnienia tętniczego oraz niewydolności serca.
- Irbesartan – z grupy blokerów receptorów angiotensyny II (ARB), stosowany głównie w leczeniu nadciśnienia tętniczego oraz nefropatii cukrzycowej u pacjentów z cukrzycą typu 2.

Klasyfikacja farmaceutyków na podstawie lipofilowości

W celu dokonania oceny powinowactwa substancji do faz organicznej i wodnej przeanalizowano wartości wskaźników lipofilowości. Były to współczynniki takie jak: $\text{LogD}_{7,4}$, LogP , LogK_{ow} oraz XLogP3 , które określają lipofilowość cząsteczki chemicznej, będącą miarą powinowactwa do fazy lipidowej względem fazy wodnej [9]. Współczynniki LogP i LogKow to logarytm współczynnika podziału oktanol-woda (stosunek stężeń w stanie równowagi). Współczynniki te dotyczą niezjonizowanej formy cząsteczki. Współczynnik $\text{LogD}_{7,4}$ zależy od wartości pH i jest wyznaczany dla pH równego 7,4. Jest to wartość mieszcząca się w zakresie wartości pH odnotowywanej dla ścieków i wód powierzchniowych. Wskaźnik ten uwzględnia wszystkie formy cząsteczki: zjonizowane i niezjonizowane. Natomiast wartość współczynnika XLogP3 jest wyznaczana matematycznie na podstawie analizy wielokryterialnej właściwości i struktury związku chemicznego [10]. Należy dodać, że w ściekach komunalnych występują różne związki zaliczane do lipidów, które mogą stanowić 30-40% całkowitej wartości ChZT. Źródłem tych związków w ściekach są odpływy kuchenne, fekalia oraz ścieki z przemysłu spożywczego. Do grupy tej można zaliczyć

wyższe kwasy tłuszczowe (z rozpadu tłuszczów spożywczych, metabolizmu bakterii osadu czynnego), glicerydy (oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce), lipidy komórkowe (obumarłe komórki), sterole i steroidy (fekalia, kosmetyki), woski (kosmetyki), węglowodory (benzyny, oleje) [11, 12]. Wartości współczynników $\text{LogD}_{7,4}$, LogP , LogK_{ow} , XLogP3 dla różnych farmaceutyków, w tym dla dziesięciu wymienionych w dyrektywie, zestawiono w Tabeli 1.

Porównanie danych wykazało znaczne rozbieżności pomiędzy wskaźnikami lipofilowości podanymi dla substancji niezjonizowanych, a wartościami efektywnymi. Wprawdzie lipofilność jest wielkością stałą, ale w określonych warunkach, natomiast w zmieniających się warunkach środowiska, co jest cechą charakterystyczną dla strumienia ścieków, wartość ta może ulegać zmianom, szczególnie dla związków ulegających jonizacji.

U większości analizowanych substancji zmiana warunków środowiska do wartości pH wynoszącej 7,4 wywołuje jonizację cząsteczek. Formy zjonizowane, w większości, cechują się niższą lipofilowością niż obojętne.

Tabela 1. Wartości współczynników lipofilności $\text{LogD}_{7,4}$, LogP , LogK_{ow} , XLogP3 dla farmaceutyków [8, 13, 14].

Table 1. Values of the lipophilicity parameters $\text{LogD}_{7,4}$, LogP , LogK_{ow} and XLogP3 for pharmaceuticals [8, 13, 14].

Substancja czynna	$\text{LogD}_{7,4}$	LogP	LogK_{ow}	XLogP3
Klomipramina	4,09	5,19	5,24	5,2
Sertralina	3,53	5,51	4,97	4,8
Paroksetyna	0,99	2,53	3,53	3,5
Flukonazol	0,60	0,50	0,60	0,4
Sulfametoksazol	-0,49	0,89	0,87	0,9
Amoksylicyna	-1,25	0,87	0,68	-2,0
Doksepina	1,94	4,29	4,28	4,3
Citalopram	1,74	3,76	2,95	3,2
Fluoksetyna	0,31	4,05	4,15	4,0
Fluwoksamina	1,43	3,20	3,20	2,6
Amitriptylina	2,68	4,92	4,86	5,0
Diklofenak	1,29	4,51	4,50	4,4
Ibuprofen	0,85	3,97	3,56	3,5
Kandesartan	-0,64	6,10	4,27	4,1
Mianseryna	3,48	3,08	3,92	3,4
Meloksikam	-0,65	0,10	2,91	3,0
Karbamazepina	1,20	3,03	3,65	4,0
Wenlafaksyna	1,32	3,20	3,14	2,9
Klarytromycyna	2,76	3,16	3,14	3,2
Lewetiracetam	-0,78	-0,60	-0,78	-0,3
Pregabalina	-3,53	1,30	-0,62	-1,6
Gabapentyna	-3,00	1,25	-1,10	-1,1
Paracetamol	0,43	0,46	0,46	0,5
Atenolol	-1,26	0,16	0,20	0,2
Hydrochlortiazyd	-0,06	-0,07	-0,03	-0,1
Metoprolol	-0,72	2,15	1,88	1,9
Irbesartan	1,81	4,50	3,55	4,1
Amisulpryd	-0,80	1,06	1,24	1,5

Przykładowo dla kandesartanu obserwuje się zmianę wartości lipofilowości z LogP (cząsteczka obojętna) równego 6,1 na $\text{LogD}_{7,4}$ (cząsteczka zjonizowana) wynoszący -0,64. Substancje, których dotyczy to zjawisko, wykazują znikome powinowactwo sorpcyjne do fazy stałej tym samym praktycznie nie adsorbują się na cząstkach zawieszin osadu czynnego podczas biologicznego oczyszczania i w ściekach występują głównie w fazie ciekłej [15, 16, 17]. Dotyczy to większości farmaceutyków, w tym także tych, które są wymienione w Dyrektywie.

W związku z powyższym, do dalszej klasyfikacji mikrozanieczyszczeń przyjęto efektywny współczynnik podziału $\text{LogD}_{7,4}$. Podstawę analizy stanowiły dane dotyczące właściwości fizykochemicznych mikrozanieczyszczeń farmaceutycznych, pozyskane z ogólnodostępnych baz danych: PubChem, DrugBank, United States Environmental Protection Agency [8, 13, 14]. W strukturze badawczej kluczowe znaczenie przypisano następującym parametrom bazowym:

– Efektywny współczynnik podziału $\text{LogD}_{7,4}$ – określający rzeczywistą lipofilowość substancji przy $\text{pH} = 7,4$, uwzględniający stopień jonizacji. Dla klasyfikacji przyjęto następujące założenia:

$\text{LogD}_{7,4} < 1$ (substancje wysokohydrofilowe),

$1 < \text{LogD}_{7,4} < 3$ (średnia lipofilność),

$\text{LogD}_{7,4} > 3$ (substancje wysokolipofilowe). Przedział $1 < \text{LogD}_{7,4} < 3$ wyznacza obszar zrównoważonego podziału fazowego w którym substancje nie wykazują silnej hydrofilowości ($\text{LogD}_{7,4} < 1$), jak również wyraźnej tendencji do odkładania się w fazie stałej, typowej dla związków $\text{LogD}_{7,4} > 3$.

Należy zwrócić uwagę na ograniczenia związane z przyjęciem sztywnych granic podziału, które pomijają ciągły charakter procesu. W konsekwencji związki o wartościach granicznych mogą zostać zaklasyfikowane do odmiennych kategorii. Dodatkowo układ woda-oktanol jest modelem uproszczonym, nie uwzględnia wszystkich rodzajów występujących oddziaływań, jak np. przyciągania ładunków elektrycznych.

– Stała dysocjacji kwasowo-zasadowej pK_a – określa stopień, w jakim cząsteczki związków rozpadają się na jony w stanie równowagi chemicznej (informuje o sile danego kwasu lub zasady w roztworze wodnym).

– Rozpuszczalność w wodzie – wyznaczana w stałej temperaturze (25°C).

– Wydalanie w postaci niezmienionej – procentowy wskaźnik dawki leku usuniętej z organizmu w pierwotnej strukturze

chemicznej. Wysokie wartości wskazują, że związki te trafiają do kanalizacji głównie w postaci niezmienionej (macierzystej). Większość substancji ulega przemianom w organizmie i do kanalizacji przenikają głównie w formie metabolitów.

Grupa I: Substancje o wysokim wskaźniku lipofilności – silne powinowactwo do fazy stałej

Do grupy I przypisano związki o wysokim wskaźniku lipofilności, charakteryzujące się silnym powinowactwem do fazy stałej (niepolarna). W tabeli 2 zestawiono przykładowe związki o wysokim powinowactwie do fazy stałej (osadu). W tej kategorii nie znalazły się farmaceutyki wymienione w Dyrektywie co oznacza, że związki te są słabo sorbowalne na zawieszinach, dobrze rozpuszczalne w wodzie i prawdopodobnie będą występować głównie w formie rozpuszczonej. Małe wartości wydalania świadczą o przemianach w organizmie i emisję metabolitów do ścieków.

Grupa II: Związki o umiarkowanej lipofilności – dystrybucja dwufazowa

Grupa II obejmuje substancje o średnim wskaźniku lipofilności, charakteryzujące się powinowactwem zarówno do niepolarniej fazy stałej zawartej w ściekach jak i fazy wodnej. W tabeli 3 zestawiono farmaceutyki przypisane do Grupy II. Wykazują zrównoważony podział między fazę ciekłą a stałą – charakteryzując się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, przy jednoczesnym zachowaniu zdolności do częściowego wiązania z materią organiczną. Do grupy tej należy citalopram, wenlafaksyna i klarytromycyna wymienione w Dyrektywie w Kategorii I. Można przypuszczać, że te związki aktywne będą występować zarówno w ściekach oczyszczonych jak i osadach wydzielonych podczas oczyszczania ścieków. W ściekach występują zarówno jako pozostałości w formie niezmienionej oraz w postaci zmetabolizowanej w organizmie człowieka.

Grupa III: Związki o umiarkowanej lipofilności – silne powinowactwo do fazy wodnej

Do Grupy III zaliczono związki, które w środowisku o wartości pH na poziomie 7,4 występują w formie anionowej (pK_a kwasowe mniejsze od 7) lub niezjonizowanej. W tabeli 4 zestawiono dane dotyczące farmaceutyków, które posiadają ograniczoną zdolność wiązania z ujemnie naładowanymi cząstkami stałymi, co sprawia, że dominują w fazie wodnej.

Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne substancji Grupa I [8, 13, 14]
Table 2. Physicochemical properties of substances in Group I [8, 13, 14]

Substancja czynna	pKa (kwasowe)	pKa (zasadowe)	LogD _{7,4}	Rozpuszczalność [mg/L]	Wydalanie w postaci niezmienionej [%]
Klomipramina	-	8,44	4,09	14,4	<8
Sertralina	-	8,83	3,53	45,9	12-14
Mianseryna	13,3	7,56	3,48	232	<1

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne substancji Grupa II [8, 13, 14]
Table 3. Physicochemical properties of substances in Group II [8, 13, 14]

Substancja czynna	pKa (kwasowe)	pKa (zasadowe)	LogD _{7,4}	Rozpuszczalność [mg/L]	Wydalanie w postaci niezmienionej [%]
Doksepina	-	9,76	1,94	31,9	3
Citalopram	-	8,46	1,74	10-33	22-33
Fluwoksamina	-	8,22	1,43	7,34	2
Amitryptylina	-	9,54	2,68	4,5	2
Wenlafaksyna	14,8	9,24	1,32	230	5
Klarytromycyna	13,1	7,31	2,76	217	30

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne substancji Grupy III [8, 13, 14]
Table 4. Physicochemical properties of substances in Group III [8, 13, 14]

Substancja czynna	pKa (kwasowe)	pKa (zasadowe)	LogD _{7,4}	Rozpuszczalność [mg/L]	Wydalanie w postaci niezmienionej [%]
Diclofenak	4,13	-2,25	1,29	4,47	<1
Karbamazepina	9,51	-0,49	1,20	152	<1
Irbesartan	4,59	5,57	1,81	<1	<2

Ze względu na kwasowe pKa = 9,51, karbamazepina przy środowiskowym pH równym 7,4 pozostaje w przeważającej mierze cząsteczką niezjonizowaną, co kwalifikuje ją do Grupy III.

Grupa IV: Związki hydrofilowe i zjonizowane

Grupa obejmuje substancje o niskim wskaźniku lipofilności. Substancje zestawione w tabeli 5 to substancje wysoce polarne, silnie zjonizowane lub bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Praktycznie nie ulegają sorpcji na cząstkach stałych, występują niemal wyłącznie w fazie ciekłej, stanowiąc zanieczyszczenia o najwyższej mobilności i zasięgu transportu w rzekach. Związki o ujemnym lub bardzo niskim wskaźniku lipofilności (np. amisulprid, hydrochlorotiazyd) są trudniej usuwalne w procesie sorpcji.

Podsumowanie

W Tabeli 6 zestawiono wartości stałych dysocjacji kwasowo-zasadowej pKa oraz współczynników lipofilności dla farmaceutyków wskaźnikowych wymienionych w Dyrektywie (UE) 2024/3019 wraz z opisem wpływu odczynu środowiskowego na formę występowania oraz mechanizmu prawdopodobnej dystrybucji i migracji w procesie oczyszczania ścieków.

Na podstawie zaproponowanej klasyfikacji można przypuszczać, że farmaceutyki takie jak karbamazepina, diklofenak, amisulpryd, hydrochlorotiazyd mogą występować głównie w formie rozpuszczonej. Karbamazepina ponadto nie jest podatna na rozkład biochemiczny.

Tabela 5. Właściwości fizykochemiczne substancji Grupy IV [8, 13, 14]
Table 5. Physicochemical properties of substances in Group IV [8, 13, 14]

Substancja czynna	pKa (kwasowe)	pKa (zasadowe)	LogD _{7,4}	Rozpuszczalność [mg/L]	Wydalanie w postaci niezmienionej [%]
Meloksykam	3,35	4,01	-0,65	154	<2
Lewetiracetam	12,6	-0,75	-0,78	1 040 000	69
Pregabalina	4,15	10,50	-3,53	11 300	90
Paracetamol	9,86	1,72	0,43	14 000	<5
Atenolol	13,9	8,79	-1,26	13 300	50
Hydrochlorotiazyd	8,86	-4,08	-0,06	722	95
Metoprolol	13,9	9,93	-0,72	1 000	<1
Paroksetyna	-	9,97	0,99	8,53	3
Flukonazol	11,0	2,26	0,60	3,9	8
Sulfametoksazol	6,0	1,39	-0,49	34,9	3
Amoksycylina	4,42	7,63	-1,25	10,7	70-78
Fluoksetyna	-	11,3	0,31	1,7	5-10
Ibuprofen	4,66	-	0,85	21	1
Kandesartan	1,76	5,3	-0,64	7,71	>90
Gabapentyna	4,09	10,30	-3,00	100 000	100
Amisulpryd	13,2	9,42	-0,80	<1	20

Wyniki badań, które prowadzono wcześniej wykazały, że stopień usunięcia tego związku w części biologicznej oczyszczalni był najniższy spośród oznaczanych związków i nie przekraczał 55% [7]. Odmienne zachowywał się citalopram, który występując w formie kationowej był łatwo sorbowany na cząstkach zawieszin ujemnie naładowanych. Podczas biologicznego oczyszczania wykazano 80%-e usunięcie tego związku głównie w wyniku sorpcji na cząstkach osadu czynnego. Pozostałe związki, wymienione w Dyrektywie (metoprolol, wenlafaksyna, citalopram, klarytromycyna, kandesartan, irbesartan), wykazują słabe powinowactwo do cząstek stałych w związku z tym mogą występować w formie zaadsorbowanej jak i w formie rozpuszczonej w fazie wodnej [7].

Uwzględniając właściwości farmaceutyków, w Dyrektywie (UE) 2024/3019 rekomenduje się łączenie metod adsorpcyjnych z zaawansowanym utlenianiem (ozonowaniem) [15, 16]. Połączenie tych procesów może zapewnić częściowy rozkład tych trudno rozkładalnych związków lub/i wydzielenie ich ze strumienia ścieków w postaci zaadsorbowanej na cząstkach osadów ściekowych. Należy jednak podkreślić, że w procesach utleniania powstają pochodne, których toksyczność może być większa niż związków podstawowych. Dlatego konieczne byłoby wprowadzenie badań toksyczności roztworów poprocesowych wobec wskaźnikowych organizmów wodnych. Sorpcja natomiast nie jest procesem zapewniającym rozkład farmaceutyków, a jedynie separację ze ścieków. Pozostaje problem ze sposobem regeneracji



Tabela 6. Wartości pKa i współczynniki lipofilności dla leków markerowych wymienionych w dyrektywie (UE) 2024/3019 [8, 13, 14]
Table 6. pKa values and lipophilicity coefficients for marker pharmaceuticals listed in Directive (EU) 2024/3019 [8, 13, 14]

Nazwa	Typ substancji	pKa (kwasowe)	pKa (zasadowe)	LogD _{7,4}	LogP	LogK _{ow}	XLogP3	Powinowactwo do cząsteczek stałych
Kategoria I								
Karbamazepina	Neutralna	9,51	-0,49	1,20	2,77	2,45	2,5	Brak jonizacji w pH=7,4; cząsteczka obojętna, umiarkowana lipofilowość, migruje głównie w fazie wodnej, jest oporny na biodegradację.
Diklofenak	Słaby kwas	4,13	–	1,29	4,51	4,51	4,4	Spadek lipofilowości przez całkowitą jonizację do anionu; odpychanie elektrostatyczne od ujemnie naładowanych cząstek osadów co utrudnia sorpcję.
Metoprolol	Słaba zasada	13,90	9,93	-0,72	2,15	1,88	1,9	Protonowanie do kationu i spadek do LogD poniżej 0; silnie hydrofilowy, ładunek dodatni umożliwia słabą sorpcję kationową.
Wenlafaksyna	Słaba zasada	14,80	9,24	1,32	3,04	3,20	2,9	Jonizacja do kationu; dwójsty charakter (umiarkowany + ładunek dodatni), sprzyjający podziałowi między fazę wodną a cząstkę stałą.
Citalopram	Słaba zasada	–	8,46	1,74	3,76	2,95	3,2	Protonowanie grupy aminowej do kationu, ładunek dodatni ułatwia wiązanie z ujemnie naładowanymi cząstkami osadu czynnego.
Klarytromycyna	Makrolid (zasadowy)	13,10	7,31	2,76	3,16	3,16	3,2	Częściowe protonowanie w pH=7,4; zachowuje umiarkowaną lipofilowość (LogD=2,76), sprzyja sorpcji na osadach.
Amisulpryd	Słaba zasada	13,20	9,42	-0,80	1,06	1,10	1,5	Całkowite protonowanie do kationu (LogD=-0,80); cząsteczka wysoce hydrofilowa, migruje głównie w fazie ciekłej.
Hydrochlortiazyd	Słaby kwas	8,86	-4,08	-0,06	-0,07	-0,07	-0,1	Częściowa deprotonacja do anionu; brak powinowactwa do osadu z powodu hydrofilowości i ujemnego ładunku.
Kategoria II								
Kandesartan	Kwasy organiczne	1,76	5,30	-0,64	6,10	2,28	4,1	Znaczny spadek lipofilowości z LogP=6,10 do LogD=-0,64 przez anionizację; ujemny ładunek uniemożliwia sorpcję.
Irbesartan	Słaby kwas	4,59	5,57	1,81	4,50	6,00	4,1	Deprotonowanie do anionu w pH=7,4; odpychanie elektrostatyczne ogranicza sorpcję na osadzie ściekowym

sorbentów lub ich przetwarzaniem w produkt bezpieczny dla środowiska [17, 18, 19].

W pracy wykazano, że dystrybucja i mechanizm migracji farmaceutyków w oczyszczalniach ścieków są ściśle determinowane przez zależności pomiędzy wartościami wskaźników lipofilowości (LogD_{7,4}) stałej dysocjacji (pKa) oraz rozpuszczalności według których wyodrębniono cztery odrębne grupy. Związki z Grupy I (LogD_{7,4}>3) są efektywnie usuwane z fazy ciekłej poprzez adsorpcję na cząstkach osadu czynnego, co prowadzi do ich akumulacji w osadach ściekowych. Z kolei zachowanie substancji z Grupy II (zasady LogD_{7,4}: 1–3) jest trudna do jednoznacznego ustalenia, gdyż mogą migrować w formie rozpuszczonej lub/i zaadsorbowanej na osadzie czynnym. Dotyczyłoby to trzech farmaceutyków z grupy związków wymienionych w Dyrektywie (citalopram, wenlafaksyna, klarytromycyna). Odmienne zachowują się mikrozanieczyszczenia ujęte w Grupie III (substancje o odczynie kwaśnym lub neutralnym, LogD_{7,4}: 1–3) oraz Grupy IV (LogD_{7,4}<1), które ze względu na brak powinowactwa do cząstek stałych (osadu czynnego), znajdując się niemal całkowicie w fazie wodnej. Należy podkreślić, że do tych grup należy większość farmaceutyków wymienionych w Dyrektywie, tzn.: karbamazepina, diklofenak, irbesartan do grupy III oraz amisulpryd, hydrochlortiazyd metoprolol, kandesartan do grupy IV.

W przypadku braku procesów czwartego stopnia oczyszczania ścieków pozostają w ściekach oczyszczonych i migrują bezpośrednio do odbiorników wodnych. Zaproponowana klasyfikacja pozwala na wstępne oszacowanie dystrybucji zanieczyszczeń pomiędzy fazę wodną, a cząstki stałe zawiesziny tworzące osady ściekowe.

Może stanowić podstawę planowania systemów monitoringu oraz doboru technologii czwartego stopnia oczyszczania wpisując się tym samym w realizację wymagań zawartych w Dyrektywie (UE) 2024/3019 z dnia 27 listopada 2024 r. dotyczącej oczyszczania ścieków komunalnych.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach subwencji statutowej Politechniki Częstochowskiej

Literatura

[1] Włodarczyk-Makula, M. Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2024.
[2] Białk-Bielińska, A., Caban, M. Leki w środowisku – zagrożenia i wyzwania. Uniwersytet Gdański, Gdańsk 2024.
[3] Autzen Virtanen, A., Lakio, S., Madi, A., Siven, M., Scoping review to identify data needs and environmental hotspots for future LCA Studies: Insights into pharmaceutical excipients and processes, European Journal of Pharmaceutical Sciences 219 (2026) 107453, <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2026.107453>
[4] IOS-PIB. Leki w naszych wodach – najnowsze fakty. www.ios.edu.pl, data wejścia na stronę: 08.03.2026.
[5] Rosińska, A. Emerging pollutants wyzwaniem dla gospodarki wodno-ściekowej. Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2022.
[6] Dyrektywa (UE) 2024/3019 w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, Parlament Europejski i Rada Unii Europejskiej, 2024.
[7] Włodarczyk-Makula M., Tchórzewska-Cieślak B., Rak J., Risk assessment method for pharmaceuticals removal in treated wastewater – challenges of new Directive (EU) on urban wastewater treatment, Science of the Total Environment, 996, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.180141>
[8] National Center for Biotechnology Information (NCBI). PubChem Database. www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, data wejścia na stronę: 08.03.2026.
[9] Kempirńska, D., Chmiel, T., Kot-Wasik, A., Mróz, A., Mazerska, Z., Namieśnik, J. State of the art and

prospects of methods for determination of lipophilicity of chemical compounds. Trends in Analytical Chemistry 2019, 113, 54–73, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.011>
[10] Cheng, T., Zhao, Y., Li, X., Lin, F., Xu, Y., Zhang, X., Li, Y., Wang, R., Lai, L. Computation of octanol-water partition coefficients by guiding an additive model with knowledge. Journal of Chemical Information and Modeling 2007, 47(6), 2140–8, <https://doi.org/10.1021/ci700257y>
[11] Zhu F., Wu X., Zhao L., Liu X., Qi J., Wang X., Wang J., Lipid profiling in sewage sludge, Water Research, 116, 2017, 149–158, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.032>
[12] Liu S., Luo T., Liu G.-H., Xu X., Shao Y., Qi L., Wang H., Characterization and reutilization potential of lipids in sludges from wastewater treatment processes, Scientific Reports, 10, 2020, 12997, <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69855-6>
[13] DrugBank Online. www.drugbank.com, data wejścia na stronę: 08.03.2026.
[14] United States Environmental Protection Agency (EPA) Online www.epa.gov, data wejścia na stronę: 05.08.2026.
[15] European Parliament. Plenary sessions: Newsletter 25–26 March 2026 (Ref. 20260323BRI38810). European Parliament Press Service, Brussels 2026.
[16] CEHTRA. Urban Wastewater Treatment Directive (UWWTD 2): Anticipating a new framework for obligations and pollutant treatment in Europe. CEHTRA, 2026.
[17] Domínguez, E., Ferre, M., Moya-Llams, 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, <https://doi.org/10.3390/w17091269>
[18] Čelić, M., Zafra-Navarro, F., Gros, M., Petrovic, M., Farré, M.J. A multifactorial prioritization strategy for micropollutants in wastewater: Enhancing Indicator selection for effective monitoring and risk management. Environmental Chemistry and Ecotoxicology 2026, 8, 1356–1365, <https://doi.org/10.1016/j.ecneco.2026.02.005>
[19] Mommert, U. The EU Urban Wastewater Directive and its implications. Life Science Nord Magazin, 2026. Online: www.lifesciencenord.de/magazin/en/the-eu-urban-wastewater-directive-and-its-implications, data wejścia na stronę: 05.08.2026.