

## Grzegorz Siedlewicz

Badanie pozostałości leków w poszczególnych elementach środowiska a zwłaszcza w ekosystemach wodnych stanowi obecnie jedno z priorytetowych zadań chemii i ekotoksykologii środowiska. Przedmiotem szczególnego zainteresowania są pozostałości antybiotyków, ze względu na ich wysokie zużycie oraz aktywność biologiczną. Badania przeprowadzane na całym świecie wskazują, że pozostałości antybiotyków i ich metabolity nie są w pełni eliminowane w procesach oczyszczania ścieków. Związki te trafiają do środowiska wodnego w wyniku bezpośredniego zrzutu ścieków z oczyszczalni a następnie wraz ze spływem z wodami rzek do morskich wód przybrzeżnych. Obieg pozostałości antybiotyków w glebach i w lądowym środowisku wodnym staje się coraz lepiej poznany, jednakże losy pozostałości antybiotyków i innych farmaceutyków w środowisku morskim pozostają w dużym stopniu niezbadane. W przypadku Morza Bałtyckiego dostępnych jest bardzo niewiele danych dotyczących występowania pozostałości antybiotyków oraz ich losu w ekosystemie. Tymczasem powszechne stosowanie antybiotyków, szczególnie w weterynarii i stosunkowo wysoka odporność tych związków na degradację oraz naturalne uwarunkowania Morza Bałtyckiego (mała głębokość, duży obszar zlewni i słaba wymiana wód z Morzem Północnym) mogą powodować narażenie rejonów południowego Bałtyku na stały dopływ i akumulację tych związków, szczególnie w osadach dennych. Celem prezentowanej pracy doktorskiej było zweryfikowanie hipotezy mówiącej o narażeniu osadów dennych południowego Bałtyku i bytujących w nich mikroorganizmów na obecność zanieczyszczeń z grupy antybiotyków.

W ramach pracy doktorskiej opracowano i dokonano walidacji metodyki oznaczenia pozostałości antybiotyków z grupy tetracyklin, sulfonamidów, trimetoprimu i chinolonów dla zróżnicowanych, pod względem właściwości fizykochemicznych, osadów dennych południowego Bałtyku z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC- MS/ MS w trybie pracy MRM).

Stosując opracowaną metodykę oznaczono po raz pierwszy pozostałości antybiotyków należące do wymienionych grup w osadach dennych południowego Bałtyku.

Materiał do badań stanowiły próbki powierzchniowych osadów dennych pobranych z rejonu Zatoki i Głębi Gdańskiej, Zatoki Pomorskiej, Zalewu Szczecińskiego oraz wzdłuż wybrzeża Polski w rejonach ujść rzek w latach 2010-2013. Dodatkowo w rejonie Głębi Gdańskiej pobrany został rdzeń osadu.

W próbkach osadów wykryto, ze zróżnicowaną częstotliwością, 14 związków należących do pozostałości antybiotyków, w stężeniach rzędu od dziesiątych części ng do kilkudziesięciu  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. osadu. W pojedynczych próbkach stężenia dochodziły do 1000  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  s.m. osadu. Najczęściej wykrywanymi związkami były: sulfametoksazol zidentyfikowany w 58% badanych próbek, oksytetracyklina (48%), trimetoprim (45%), oraz sulfachloropirydazyna (32%). Wymienione pozostałości antybiotyków charakteryzowały również najwyższe wartości stężeń. Pozostałe związki wykrywane były w pojedynczych próbkach lub też były obecne w próbkach w stężeniach poniżej granicy wykrywalności metody (MDL). Zmierzone stężenia pozostałości antybiotyków charakteryzowały się znaczną zmiennością czasową i przestrzenną. Najwięcej analizowanych antybiotyków wykryto w osadach pobranych u ujścia Parsęty oraz w osadach z Zatoki Gdańskiej pobranych w pobliżu kolektora ściekowego z oczyszczalni Gdańsk „Wschód”. Najwyższe stężenia analizów zmierzono w osadach Zatoki Gdańskiej oraz Zalewu Szczecińskiego. Wyniki analiz statystycznych zależności stężeń oznaczonych pozostałości antybiotyków od parametrów środowiskowych wykazały, że istnieje statystycznie istotna korelacja pomiędzy stężeniami oksytetracykliny, trimetoprimu oraz sulfachloropirydazyny a zawartością frakcji drobnoziarnistej oraz materii organicznej w badanych osadach. Wysoko uwodnione osady bogate w materię organiczną i osady drobnodispersyjne charakteryzują się wyższymi stężeniami tych związków w porównaniu do osadów piaszczystych.

Badania procesów sorpcji oksytetracykliny do osadów bałtyckich pozwoliły na wyznaczenie równowagowych współczynników oraz izoterm sorpcji. Potwierdziły one, iż oksytetracyklina ulega sorpcji przez osady bałtyckie oraz że wydajność tego procesu jest większa w przypadku osadu mulistego w porównaniu do osadu piaszczystego. Obliczone wartości pseudo-współczynników podziału między osadem a wodę przydenną (P-PC) wskazują na zdolność trimetoprimu oraz sulfametoksazolu do akumulacji w osadach bałtyckich

Przeprowadzone badania wpływu oznaczonych pozostałości antybiotyków na wzrost bakterii wyizolowanych z osadów z Zatoki Gdańskiej wykazały, że w obecności antybiotyków (zarówno w wysokich jak i zbliżonych do mierzonych w środowisku stężeniach) następował spadek liczebności bakterii. Intensywność procesu była zależna od rodzaju związku i szczepu bakterii. Stwierdzono również, że mieszaniny związków oddziałują na mikroorganizmy silniej niż pojedyncze substancje.

Uzyskane wyniki wskazują, że osady południowego Bałtyku są zanieczyszczone związkami należącymi do pozostałości antybiotyków, co może powodować potencjalne zagrożenie dla bytujących tam organizmów.