

Sezonowe wahania zawartości substancji promieniochronnych, farmaceutyków i środków odurzających w ściekach komunalnych i środowisku wodnym

Seasonal variations in the content of UV-filters, pharmaceutical substances and intoxicants in municipal sewage and surface waters

Streszczenie:

W artykule zwrócono uwagę na problem zagrożenia środowiska substancjami promieniochronnymi, farmaceutykami i środkami odurzającymi w ściekach komunalnych i wodach powierzchniowych. W opracowaniu dokonano przeglądu literatury odnośnie przyczyn sezonowych zmian stężenia takich substancji. Wyniki pokazały znaczne różnice w poziomie stężenia substancji odurzających między poszczególnymi porami roku. Stężenie filtrów UV było znacznie wyższe w miesiącach letnich. Wyższe stężenie leków zaobserwowano zimą, co może być powiązane z większym spożyciem oraz ograniczoną penetracją wody przez promienie słoneczne (niewystarczająca fotodegradacja). Zaobserwowano również podwyższoną obecność narkotyków podczas telewizyjnych transmisji ważnych wydarzeń sportowych. Próbkę badane były głównie za pomocą chromatografii cieczowej.

Abstract:

In this paper the problem of seasonal variations in the occurrence of pharmaceutical substances, UV-filters and intoxicants in municipal sewage and surface waters are discussed. This paper reviews the literature about the causes of seasonal changes in the concentration of such substances. The results showed a significant difference in the use of intoxicants between the investigated seasons. The UV-filter concentration was much higher in the summer months. The concentration of pharmaceuticals was much higher in the winter months, which could be associated with higher consumption, and limited penetration of water by sunlight (insufficient photodegradation). An increase in the use of narcotics during TV transmissions of major sporting events was observed. The sample analyses were performed primarily using liquid chromatography.

Słowa kluczowe: farmaceutyki, narkotyki, filtry UV, wody powierzchniowe, ścieki, zanieczyszczenia

Keywords: pharmaceuticals, narcotics, UV-filters, surface water, sewage, pollutants

Wstęp

Substancje promieniochronne, zwane filrami UV, używane są w produktach kosmetycznych już od kilkudziesięciu lat. Obejmują one substancje organiczne i nieorganiczne posiadające zdolność do absorbowania szkodliwego promieniowania ultrafioletowego oraz chronienia ludzkiej skóry przed szkodliwym działaniem tego promieniowania. Filtry nieorganiczne, zwane także fizycznymi (ZnO, TiO_2), działają głównie przez odbijanie promieni UV, a filtry organiczne, zwane też chemicznymi, pochłaniają promienie UV poprzez absorpcję fotonu i powrót do stanu podstawowego za pośrednictwem termicznego uwolnienia

zaabsorbowanej energii [1, 2]. Ze względu na coraz szersze zastosowanie filtrów UV w kosmetykach zwrócono uwagę na ich obecność w ściekach oraz wpływ na środowisko naturalne. Zebrane dane naświetliły fakt, iż filtry UV akumulują się w osadach ściekowych, w organizmach żywych, bioakumulują się w tkance tłuszczowej ryb, mogą też być wchłaniane przez ludzką skórę. Do tej pory pojawiło się wiele badań i publikacji potwierdzających obecność substancji promieniochronnych w wodach powierzchniowych na całym świecie [3, 4], brakuje jednak publikacji mówiących o rocznych i czasowych wahaniami stężenia filtrów UV.

W ostatnich latach obecność spożywaną przez człowieka farmaceutyków i substancji odurzających (zwanych dalej lekami i narkotykami) w środowisku wodnym została uznana za istotny problem. Duże obawy powoduje fakt, iż wszystkie narkotyki, jak i spora grupa leków są substancjami uzależniającymi oraz silnie aktywnymi biologicznie [5-7]. Kolejnym niepokojącym czynnikiem jest fakt, iż zarówno leki, jak i narkotyki nie są zażywane pojedynczo, lecz najczęściej wspólnie z innymi lekami i substancjami aktywnymi. Większość z nich jest przyswajana przez organizm ludzki w niewielkim stopniu, a do kanalizacji trafiają bezpośrednio w niezmienionej postaci lub jako metabolity, np. oznacza się mniejsze ilości kokainy niż benzoekogniny, która jest jej głównym metabolitem [8]. Obecność farmaceutyków i narkotyków w wodach powierzchniowych niesie ze sobą liczne udokumentowane skutki dla ekosystemów wodnych oraz potencjalne efekty uboczne dla zdrowia ludzkiego. Mimo, iż obecność omawianych substancji stała się czołowym tematem badań w obrębie mikrozanieczyszczeń wód, brakuje opracowań ukazujących sezonowe różnice w ilościowym udziale wymienionych zanieczyszczeń.

Cel

Celem pracy jest przegląd najnowszej literatury i systematyzacja wiedzy na temat tymczasowych i sezonowych zmian w poziomie zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego w ściekach i wodach powierzchniowych, poznanie źródeł oraz przyczyn zmian stężeń substancji promieniochronnych, farmaceutyków oraz środków odurzających.

Przegląd wyników badań

Zanieczyszczenia wód substancjami promieniochronnymi można podzielić na dwa rodzaje: stałe i okresowe. Stałe zanieczyszczenie jest przedmiotem badań od kilku lat. Spowodowane jest coraz szerszym zastosowaniem filtrów UV w kosmetykach, np. w szamponach, kremach, balsamach. Produkty te są używane przez cały rok, a zanieczyszczenie nimi stale rośnie. Zanieczyszczenie okresowe, spowodowane jest natomiast głównie przez kremy i balsamy do opalania używane przeważnie latem, najczęściej na plażach.

Obecność okresowego wzrostu mikrozanieczyszczeń stała się w ostatnich latach przedmiotem badań i opracowań naukowych w wielu krajach. Jedne z pierwszych takich badań przeprowadzono w Hiszpanii. Sprawdzano poziom wybranych substancji promieniochronnych (BP-4, BP-3, 4MBC, PDT) w wodach powierzchniowych na terenie całego kraju. Największe stężenie w rzekach odnotowano dla filtru BP-4 i wynosiło 849 ngL^{-1} w sezonie letnim. Stężenie pozostałych filtrów UV plasowało się w przedziale $20\text{-}168 \text{ ngL}^{-1}$, natomiast w miesiącach zimowych

stężenie żadnego ze związków nie przekraczało 50 ngL^{-1} [9]. Należy zauważyć, iż stężenie filtrów w surowych ściekach było kilkukrotnie wyższe (tab. 1). Również niemieckie badania przeprowadzone we Frankfurcie nad Menem udowodniły, że najwyższe stężenie filtrów UV można obserwować latem, podczas gdy zimą stężenie większości z nich spada do poziomu niewykrywalnego przez aparaturę badawczą [10]. Letni wzrost stężeń może wahać się w zależności od kraju, pogody i zaludnienia od kilku do kilkuset procent. Takie porównawcze testy wykonano w Szwajcarii, gdzie zestawiono wyniki z kwietnia oraz lipca czterech substancji promieniochronnych. Dla BP-4 stężenie wynosiło 720 ngL^{-1} w kwietniu i 7700 ngL^{-1} w lipcu, dla OC odpowiednio 133 ngL^{-1} i 11700 ngL^{-1} , 4-MBC – 560 ngL^{-1} i 6500 ngL^{-1} oraz dla EHMC – 480 ngL^{-1} i 1888 ngL^{-1} [11].

Badano również wahania zanieczyszczeń o charakterze stałym, np. zmiany dobowe. Z przeprowadzonych w Japonii badań wynika, iż największe stężenie substancji promieniochronnych w ściekach notuje się o godzinie 9 i 21, czasu lokalnego. Przykładem może być filtr HHCB, którego stężenie badano w godzinach: 9, 12, 15, 18, 21 a wyniki wynosiły odpowiednio: 1100, 970, 910, 850, 1500 ngL^{-1} . Taki rozkład wskazuje, iż najwięcej filtrów UV odprowadzanych jest do ścieków wraz z kosmetykami używanymi w trakcie porannej toalety przed wyjściem do pracy i szkoły oraz wieczorem przed snem [12].

Tab. 1. Stężenie filtrów promieniochronnych w surowych ściekach (ng L^{-1}). LOD wynosi $< 46 \text{ ng L}^{-1}$

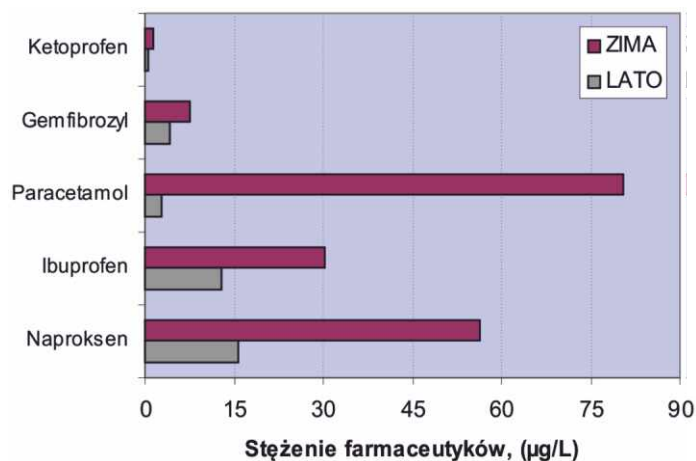
| Kraj | Substancja | Okres zimowy | Okres letni | Źródło |
|------------|------------|--------------|-------------|--------|
| Hiszpania | PDT | < LOD | < LOD | [9] |
| | PBSA | 223 | 2503 | |
| | BP-4 | 1237 | 1481 | |
| | BP-3 | < LOD | 168 | |
| | 4-MBC | < LOD | 122 | |
| Niemcy | EHMC | 0,2 | 5,9 | [10] |
| | OCR | 10 | 650 | |
| | B-MDM | 0 | 65 | |
| Szwajcaria | BP-3 | 720 | 7700 | [11] |
| | OC | 133 | 11 700 | |
| | 4-MBC | 560 | 6500 | |
| | EHMC | 480 | 18 800 | |
| Japonia | UV-328 | 149 | 4780 | [13] |
| | EHMC | 125 | 1040 | |

W przypadku farmaceutyków oraz narkotyków bardzo trudno zaobserwować i ustalić jakąś prawidłowość i okresowość zmian stężenia. Wpływ na ich obecność w wodach

powierzchniowych ma nie tylko zaludnienie i odsetek osób uzależnionych, ale również aura i położenie badanego obszaru w danej strefie klimatycznej [14, 15]. W badaniach prowadzonych w jednym z miasteczek studenckich w USA, przez cały rok akademicki monitorowano obecność sześciu substancji. Badane substancje zostały wybrane ze względu na łatwość przeprowadzania oznaczeń oraz z uwagi na konieczność zachowania lokalnych uwarunkowań społecznych. Wybrane do testów: azytromycyna i klarytromycyna były najczęściej przepisywanymi antybiotykami w Stanach Zjednoczonych, a roksytromycyna (nie przepisywana na terenie USA) miała być faktorem nielegalnego importu leków. Dwa narkotyki (metamfetamina i ecstasy) miały zweryfikować odsetek uzależnionych studentów, natomiast urobilin wybrano jako wskaźnik wydajności oczyszczania ścieków. Najwyższą obecność antybiotyków odnotowano w miesiącach zimowych (53 i 112 ngL⁻¹ dla azytromycyny i klarytromycyny), szczególnie w lutym, co wskazuje na możliwe powiązanie ze wzrostem zachorowań. Stężenie metamfetaminy wahało się od poziomu niewykrywalnego w miesiącach letnich, aż do 35 ngL⁻¹ [16-18].

Również badania prowadzone w Wielkiej Brytanii w obszarach miejskich pokazały pewną zależność między poziomem zanieczyszczeń a porą roku. Pomiar prowadzone przez okres 12 miesięcy jasno wskazały, iż w miesiącach zimowych rośnie zanieczyszczenie wód antybiotykami, środkami przeciwgorączkowymi, lekami na przeziębienie i grypę, a w miesiącach letnich wzrasta poziom zanieczyszczenia narkotykami, co ma silny związek ze zmianami spożycia tych substancji przez ludzi [19]. Reprezentatywnym przykładem jest benzoekognina, której stężenie jest bardzo wysokie w miesiącach wakacyjnych: czerwiec 25 ngL⁻¹, sierpień 18 ngL⁻¹. W roku szkolnym jej stężenie spada kilkukrotnie, a we wrześniu i styczniu zmniejsza się do poziomu poniżej 1 ngL⁻¹ [19].

Badania przeprowadzone w Kalifornii potwierdziły wpływ pory roku na zmiany w poziomie zanieczyszczenia wód (rys. 1). Poziom monitorowanych leków wahał się od kilkunastu µg/L⁻¹ latem do nawet 200-220 µg/L⁻¹ zimą [20]. Kolejną ciekawą korelację między zanieczyszczeniem wód a klimatem zauważono w krajach nordyckich. Badania prowadzone w Szwecji wykazały silne sezonowe wahania przepływu masowego leków w rzekach. Stężenie najczęściej wykrywanych beta – blokerów (atenolol, metoprolol i sotalol) latem nie przekracza 100 µg/L⁻¹, natomiast zimą ich poziom wrasta odpowiednio do 375 µg/L⁻¹, 154 µg/L⁻¹ oraz 210 µg/L⁻¹. Jeszcze większe wahania można odnotować dla karbamazepiny, od 470 µg/L⁻¹ latem do 2534 µg/L⁻¹ zimą [21]. Wartości te mogą mieć związek z temperaturą wody i ładunkiem chlorofilu. Najniższe poziomy leków występowały w miesiącach z najwyższą temperaturą wód oraz największym stężeniem chlorofilu [22].



Rys. 1. Średnie stężenia wybranych leków w ściekach z oczyszczalni ścieków komunalnych w Belgii w latach 2010-2011 [20]

Podczas przeprowadzania badań w Belgii skupiono się na tymczasowych wahaniami zawartości kokainy i jej głównego metabolitu w ściekach pochodzących z oczyszczalni ścieków, badania prowadzono w rejonach miejskich, ze szczególnym uwzględnieniem tygodniowego rozkładu zanieczyszczeń (tab. 2). Wyniki pochodzące z 30 stacji wykazały, iż największe stężenie narkotyków w ściekach odnotowuje się w weekendy, szczególnie w niedzielę, a najmniejsze w dni powszednie (najniższe w środy), [23].

Znaczne zmiany w stężeniach leków i narkotyków w ściekach mogą również pojawiać się w jeszcze krótszych przedziałach czasowych, np. jednodniowych, zwykle podczas wielkich telewizyjnych wydarzeń. Przykładem takich skupiających miliony widzów transmisji jest coroczny mecz o mistrzostwo w futbolu amerykańskim zawodowej ligi National Football League (NFL), Super Bowl. Zbadano, że podczas transmisji na terenie całych Stanów Zjednoczonych wzrasta poziom kilku farmaceutyków i narkotyków, np. atenonolu, karbamazepiny, morfiny, kokainy. Znacząco wzrasta poziom metamfetaminy i benzoekogniny [24].

Dyskusja

Analiza przytoczonych w artykule badań wskazuje duże wahania i zróżnicowania stężeń substancji promieniochronnych, farmaceutyków i środków odurzających w ściekach komunalnych i środowisku wodnym. Udowodniono również, że występujące wahania stężenia omawianych substancji mają charakter sezonowy. W przypadku filtrów UV oraz leków stosowanych podczas przeziębień i grypy, wahania mają najczęściej cykl roczny. Natomiast zmiany stężenia pozostałości narkotyków mogą bardzo różnić się od siebie w zależności od badanego regionu, poziomu urbanizacji i struktury społecznej mieszkańców na danym terenie.

Tab. 2. Wyniki stężenia benzoekogniny i kokainy z belgijskich oczyszczalni ścieków, próbki zbierane w niedziele (Nd) i środy (Śr) zimą 2007-2008 [23]

| Oczyszczalnia | Stężenie benzoekogniny (ng/L) | | Stężenie kokainy (ng/L) | |
|-----------------|-------------------------------|------|-------------------------|-----|
| | Nd | Śr | Nd | Śr |
| Aalst | 410 | 321 | 158 | 87 |
| Aartselaar | 286 | 152 | 101 | 58 |
| Antwerpen-noord | 248 | 139 | 100 | 59 |
| Antwerpen-zuid | 2130 | 350 | 693 | 158 |
| Beersel | 692 | 436 | 273 | 184 |
| Brugie | 196 | 73 | 61 | 28 |
| Brussel-noord | 1306 | 802 | 453 | 339 |
| Charleroi | 1297 | 1089 | 545 | 420 |
| Dendermonde | 578 | 545 | 218 | 159 |
| Destelbergen | 392 | 211 | 174 | 73 |
| Deurne | 1245 | 1136 | 394 | 606 |
| Genk | 863 | 196 | 363 | 141 |
| Gent | 918 | 327 | 350 | 125 |
| Herelbeke | 806 | 471 | 244 | 141 |
| Hasselt | 37 | 123 | 9 | 55 |
| Lauven | 832 | 462 | 321 | 238 |
| Liedekerke | 648 | 428 | 247 | 194 |
| Lokeren | 288 | 173 | 101 | 83 |
| Mechelen-noord | 1550 | 902 | 683 | 440 |
| Menen | 361 | 203 | 133 | 89 |
| Mol | 338 | 109 | 145 | 53 |
| Mons | 625 | 430 | 217 | 155 |
| Morkhoven | 171 | 160 | 67 | 101 |
| Mouscron | 228 | 231 | 73 | 44 |
| Nivelles | 515 | 250 | 133 | 94 |
| Roeselare | 231 | 168 | 110 | 68 |
| Sind-niklaas | 620 | 252 | 228 | 103 |
| Sind-truiden | 393 | 116 | 159 | 79 |
| Waver | 132 | 116 | 82 | 40 |
| Wulpen | 287 | 101 | 67 | 44 |

Największe wahania wszystkich badanych filtrów UV zostały zaobserwowane w dużych nadmorskich miejscowościach, popularnych kurortach odwiedzanych rocznie przez dziesiątki tysięcy turystów. Na półkuli północnej najwyższe stężenie substancji promieniochronnych odnotowuje się w lipcu i może ono być kilkaset razy wyższe niż zimą. We wszystkich strefach klimatycznych obserwuje się prawidłowość występowania najwyższych poziomów filtrów UV w najcieplejszych miesiącach, czyli szczycie sezonu wakacyjnego. Próbki zebrane do badań pochodziły zarówno z oczyszczalni ścieków, jak i z wód powierzchniowych, np. wód przybrzeżnych przylegających do ruchliwych plaż. W przypadku tych terenów do

zwiększenia zanieczyszczenia przyczynić się może również piaszczysty charakter nawierzchni. Piasek ma kontakt z zabezpieczoną filtrem skórą, np. podczas zabaw dzieci czy w trakcie popularnych plażowych gier. Duże zanieczyszczenie mogą generować także wycieki kosmetyków przeciwsłonecznych z pojemników w porzuconych „na dziko” odpadach. Filtry przedostają się wtedy do wód nie tylko podczas kąpieli w morzu, ale zostają również wypłukane z zanieczyszczonego nimi piasku przez większe fale i deszcze. Dlatego ważnym elementem w zmniejszeniu zanieczyszczenia jest dbanie o czystość na plażach oraz gruntowne usuwanie śmieci i nielegalnych wysypisk zarówno w trakcie sezonu wakacyjnego, jak i po wyjeździe turystów, zanim zaczną się deszczowe miesiące. Skutecznym sposobem ochrony środowiska wodnego może być zmiana składu kosmetyków zawierających substancje promieniochronne. Należy zmniejszyć procentowy udział filtrów chemicznych i zastąpić je składnikami naturalnymi. Substancje takie jak: olejek z awokado, olejek z jojoby, masło shea, juglon z orzecha włoskiego, wyciąg z arniki górskiej, wyciąg z korzenia tarczycy bajkalskiej, genisteina z soi, melanina, witaminy C i E oraz kwas ferulowy posiadają zdolność absorbowania promieni UVA i UVB. Substancje te badane pojedynczo wykazują właściwości ochronne równe SPF 2-5, przy stężeniu ok. 2-3%, jednakże w połączeniu z mineralnymi filtrami mogą skutecznie zastąpić chemiczne środki promieniochronne [25]. Taka zmiana miałaby korzystny wpływ na poprawienie jakości wód.

W przypadku leków i narkotyków sytuacja jest bardziej złożona, zmiany stężenia mają różne przedziały czasowe. Największe wahania zaobserwowano w dużych skupiskach miejskich oraz ośrodkach akademickich. Najwyższe stężenie leków przeciwbólowych i przeciwgorączkowych, jak i antybiotyków odnotowano w sezonie zimowym, co ma silny związek ze szczytem zachorowań na przeziębienie i grypę. W miesiącach letnich odnotowano najniższy poziom badanych substancji.

Niewielkie, ale zauważalne zmiany w poziomie występowania pozostałości leków psychoaktywnych i przeciwdepresyjnych w wodach mogą wskazywać na większą skłonność ludzi do stanów depresyjnych podczas jesienno-zimowych miesięcy, co przekłada się na większe spożycie leków przeciwdepresyjnych.

Czynniki psychologiczne i społeczne mają również duży wpływ na wahania zanieczyszczenia środowiska wodnego pozostałościami narkotyków. Zwiększone spożycie tych substancji w weekendy może mieć związek z chęcią odreagowania tygodnia pracy/szkoły. Większy poziom metabolitów substancji odurzających w sezonie letnim może wskazywać na działanie podobnego mechanizmu w czasie wakacji, kiedy zarówno młodzież, jak i dorośli chcą odpocząć i zrelaksować się.

W dokonanym przeglądzie literatury przytoczone badania oddziaływania szkodliwych zanieczyszczeń pochodzących z leków, filtrów UV oraz środków odurzających przeprowadzono na planktonie, rafach koralowych oraz rybach. Brak natomiast opracowań, w których w sposób jednoznaczny wykazano szkodliwość omawianych mikro-zanieczyszczeń na zdrowie człowieka. Ponieważ głównymi dostawcami zanieczyszczeń do środowiska wodnego są ścieki, należy wprowadzić nowsze, bardziej wydajne technologie oczyszczania. W celu skutecznej eliminacji problemu należy połączyć działania środowiska naukowego, samorządów oraz ustawodawców. Naukowcy powinni dokładniej zbadać losy omawianych substancji w ściekach i przeciwdziałać ich przedostawaniu się do wód powierzchniowych. Następnie samorzady mające w opiece oczyszczalnie ścieków powinny stale nadzorować ich efektywność i monitorować sezonowe zagrożenia, a ustawodawcy powinni wprowadzić odpowiednie normy prawne i określić dopuszczalne maksymalne stężenia mikro-zanieczyszczeń w wodach.

Wnioski

1. Roczne wahania filtrów UV w środowisku wodnym spowodowane są wzmożonym używaniem tych substancji w okresach letnich, ze szczególnym uwzględnieniem balsamów i kremów do opalania stosowanych na plaży.
2. Wyższe stężenia farmaceutyków obserwuje się zimą, co ma związek z większą zachorowalnością w tym okresie oraz ograniczoną penetracją wody przez promienie słoneczne (niewystarczająca fotodegradacja), których dostęp ograniczony jest przez zalegający lód i śnieg oraz krótszy dzień.
3. Obniżenie stężenia leków w miesiącach letnich może być wynikiem wyższej temperatury wody, większej ilości chlorofilu oraz optymalnymi warunkami dla sprawnego działania procesów adsorpcji, bioakumulacji, fotodegradacji i biotransformacji.
4. W okresie letnim odnotowuje się wyższe stężenie narkotyków w środowisku wodnym, co może mieć związek ze zwiększonym spożyciem tych substancji przez młodzież podczas wakacji.
5. Spore wahania spożywanych substancji odurzających można zaobserwować również w trakcie tygodnia, co spowodowane jest współczesnym stylem życia. Najniższe stężenie obserwowane jest w środę, czyli w środku tygodnia pracy, a najwyższe stężenie występuje w niedzielę, podczas weekendowej przerwy.
6. Zanieczyszczenie środowiska wodnego substancjami promieniochronnymi, farmaceutykami i substancjami odurzającymi przejawia tendencję wzrostową. Wydaje się więc konieczne zwiększenie intensywności badań odnośnie ich wpływu na zdrowie człowieka.

Objaśnienie skrótów

LOD najmniejsze zaobserwowane stężenie
 PDT Sól monosodowa kwasu 2,2'-(1,4-fenyleno)bis (1H-benzimidazolo-4,6-disulfonowego)
 PBSA kwas 2-fenylenobenzimidazolo-5-sulfonowy
 BP-4 kwas 2-hydroksy-4- metoksybenzofenono-5-sulfonowy
 BP-32-hydroksy-4-metoksybenzofenon
 4-MBC 4-metylobenzylideno kamfora
 EHMC4-metoksybenzofenon 2-etyloheksylu
 OCoktokrylen
 HHCB1,3,4,6,7,8-heksahydro-4,6,6,7,8,8-heksametylindeno[5,6-c]piran
 UV-328 benzotriazol
 SPF stopień ochrony przeciwsłonecznej (ang. Sun Protection Factor)

LITERATURA

- [1] Reisch M.S., New-wave sunscreens: Active ingredient makers are frustrated by the long list of sunscreens and UV-A testing protocols that are still awaiting FDA decisions, *Chem. Eng. News* 2005, 83, 18-22.
- [2] Giokas D.L., Salvador A., Chisvert A., UV filters: From sunscreens to human body and the environment, *Trends in Analytical Chemistry* 2007, 26, 360-374.
- [3] Fent K., Zenker A., Rapp M., Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland, *Environmental Pollution* 2010, 158, 1817-1824.
- [4] Kaiser D., Sieratowicz A., Zielke H., Oetken M., Hollert H., Oehlmann J., Ecotoxicological effect characterisation of widely used organic UV filters, *Environ. Pollution* 2012, 163, 84-90.
- [5] Bendz D., Paxéus N.A., Ginn T.R., Loge F.J., Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden, *Journal of Hazardous Materials* 2005, 122, 195-204.
- [6] Comeau F., Surette C., Brun G.L., Losier R., The occurrence of acidic drugs and caffeine in sewage effluents and receiving waters from three coastal watersheds in Atlantic Canada, *Science of the Total Environment* 2008, 396, 132-146.
- [7] Weigel S., Kuhlmann J., Hühnerfuss H., Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea, *The Science of the Total Environment* 2002, 295, 131-141.
- [8] Huerta-Fontela M., Galceran M.T., Ventura F. Stimulatory drugs of abuse in surface waters and their removal in a conventional drinking water treatment plant, *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42, 6809-16.
- [9] Rodil R., Quintana J.B., López-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S., Prada-Rodríguez D., Multiclass Determination of Sunscreen Chemicals in Water Samples by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 2008, 80, 1307-1315.
- [10] Kaiser D., Wappelhorst O., Oetken M., Oehlmann J., Occurrence of widely used organic UV filters in lake and river sediments, *Environ. Chem.* 2012, 9, 139-147.
- [11] Balmer M.E., Buser H.R., Müller M.D., Poiger T., Occurrence of the Organic UV Filter Compounds BP-3, 4-MBC, EHMC, and OC in Wastewater, Surface Waters, and in Fish from Swiss Lakes, BUWAL Project: 3189.041.01.14, Raport końcowy 2004.

- [12] Nakata H., Shinoara R., Concentrations of Benzotriazole UV Stabilizers and Polycyclic Musks in Wastewater Treatment Plant Samples in Japan W: Isobe T., Nomiya K., Subramanian A., Tanabe S. (red.) *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry — Environmental Specimen Bank*, Terrapub 2010, 51–59.
- [13] Kameda Y., Kiura K., Miyazaki M., Occurrence and profiles of organic sun-blocking agents in surface waters and sediments in Japanese rivers and lakes, *Environmental Pollution* 2011, 159, 1570–1576.
- [14] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R.M., Guwy, A.J., The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water Research* 2008, 42, 3498–3518.
- [15] Postigo, C., Lopez de Alda, M.J., Barcelo, D., Fully automated determination in the low nanogram per liter level of different classes of drugs of abuse in sewage water by online solid-phase extraction–liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 2008, 80, 3123–3134.
- [16] Loganathan B., Phillips M., Mowery H., Jones-Lepp T.L., Contamination profiles and mass loadings of macrolide antibiotics and illicit drugs from a small urban wastewater treatment plant, *Chemosphere* 2009, 75, 70–77.
- [17] Petrovic, M., Gros, M., Barcelo, D., Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography–quadrupole-time of flight mass spectrometry, *J. Chromatogr.* 2006, 1124, 68–81.
- [18] Pedrouzo M., Reverte, S., Borrull, F., Pocurull, E., Marce, R., Pharmaceutical determination in surface and wastewaters using high-performance liquid chromatography–(electrospray)–mass spectrometry, *J. Sep. Sci.* 2007, 30, 297–303.
- [19] Baker D.R., Kasprzyk-Hordern B., Spatial and temporal occurrence of pharmaceuticals and illicit drugs in the aqueous environment and during wastewater treatment: New developments, *Science of the Total Environment* 2013, 454–455, 442–456.
- [20] Yu Y., Wu L., Chang A.C., Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants, *Science of the Total Environment* 2013, 442, 310–316.
- [21] Daneshvar A., Svanfelt J., Kronberg L., Prévost M., Weyhenmeyer G.A., Seasonal variations in the occurrence and fate of basic and neutral pharmaceuticals in a Swedish river–lake system, *Chemosphere* 2010, 80, 301–309.
- [22] Veach A.M., Bernot M.J., Temporal variation of pharmaceuticals in an urban and agriculturally influenced stream, *Science of the Total Environment* 2011, 409, 4553–4563.
- [23] van Nuijs A.L.N., Pecceu B., Theunis L., Dubois N., Charlier C., Jorens P.G., Bervoets L., Blust R., Neels H., Covaci A., Spatial and temporal variations in the occurrence of cocaine and benzoylecgonine in waste- and surface water from Belgium and removal during wastewater treatment, *Water Research* 2009, 43, 1341–1349.
- [24] Gerrity D., Trenholm R.A., Snyder S.A., Temporal variability of pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater and the effects of a major sporting event, *Water Research* 2011, 45, 5399–5411.
- [25] Rokicki P., Naturalne filtry UV, dostępny w: http://www.doz.pl/czytelnia/a1270-Naturalne_filtry_UV [pobrano 22.08.2013].