

Edyta KUDLEK, Jolanta BOHDZIEWICZ, Mariusz DUDZIAK\*

## **ROZKŁAD WYBRANYCH ZWIĄZKÓW FARMACEUTYCZNYCH W PROCESIE UV BEZ I Z DODATKIEM TiO<sub>2</sub>**

Opracowanie skutecznej metody zapewniającej usunięcie związków farmaceutycznych i ich produktów rozkładu ma szczególne znaczenie ze względu na stały wzrost ich stężenia w środowisku wodnym. Nawet śladowe ilości tych związków aktywnych biologicznie mogą negatywnie oddziaływać na równowagę całego ekosystemu. W pracy oceniono efektywność oczyszczania roztworów modelowych zawierających niesteroidowy lek przeciwbólowy i przeciwzapalny (ibuprofen – IBU) oraz psychotropowy (karbamazepina - CBZ) w procesie naświetlania wody promieniami UV bez i z dodatkiem TiO<sub>2</sub> jako katalizatora procesu. Rozpatrywane procesy oceniono zarówno pod kątem usunięcia związków farmaceutycznych, jak i generowania ubocznych produktów ich utleniania oraz redukcji. Wykazano, że obecność TiO<sub>2</sub> wpłynęła korzystnie na wzrost stopnia usunięcia obu badanych farmaceutyków. Usunięcie w przypadku IBU wynosiło 82% a dla CBZ 62%. Ponadto stwierdzono, że w trakcie rozkładu CBZ, zarówno w procesie fotolizy jak i fotokatalizy powstają produkty uboczne pogarszające jakość toksykologiczną oczyszczanych roztworów wodnych.

### **1. WPROWADZENIE**

Brak regulacji prawnych wymuszających konieczność przestrzegania stężeń związków farmaceutycznych oraz innych mikrozanieczyszczeń organicznych wprowadzanych do środowiska wraz z odpływami ścieków skutkuje stałym wzrostem koncentracji tych związków w środowisku wodnym, w tym również w wodach powierzchniowych stanowiących źródło wody do picia [1]. Na europejskim rynku farmaceutycznym istnieje około 3 tys różnych specyfików w tym niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych, opioidowych leków przeciwbólowych i znieczulających, antybiotyków, β-blokerów,

---

\* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Konarskiego 18, 44-100 Gliwice.

hormonów, leków psychotropowych i regulatorów tłuszczu [2]. Konwencjonalne procesy oczyszczania ścieków oraz uzdatniania wody nie zapewniają całkowitego usuwania tego rodzaju zanieczyszczeń. Dlatego też coraz częściej proponuje się do tego celu zaawansowane procesy utleniania (z j. ang. Advanced Oxidation Processes – AOP), w których generowane są m.in. wysokoreaktywne rodniki hydroksylowe umożliwiające osiągnięcie zadowalających efektów rozkładu szerokiej gamy trudnobiodegradowalnych mikrozanieczyszczeń organicznych. Zastosowanie znajduje proces heterogenicznej fotokatalizy stanowiący połączenie utleniającego oddziaływania promieniowania UV i półprzewodnika jako katalizatora procesu [3]. Najpowszechniej stosowanym fotokatalizatorem jest dwutlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) ze względu na dużą dostępność, trwałość i brak toksycznego oddziaływania na środowisko [4].

Farmaceutyki, jako związki chemiczne o znacznej trwałości i potencjalnie toksycznym oddziaływaniu na ekosystemy, wywierają określone skutki biologiczne na organizmy żywe zależne od rodzaju danej grupy specyfików [5]. W badaniach przeprowadzonych przez Pomati i in. [6] wykazano wpływ ibuprofenu na wzrost wybranych gatunków bakterii i grzybów. Stężenie tego leku w zakresie od 1 do  $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  powoduje hamowanie wzrostu rzęsy wodnej *Lemna minor* po upływie 7 dni [7]. Takie samo stężenie ibuprofenu powoduje stymulację wzrostu organizmów fotosyntetyzujących, a mianowicie cyanobakterii *Synechocystis sp.* [7]. W badaniach prowadzonych na ryżance japońskiej (*Oryzias latipes*) poddanej sześciotygodniowej ekspozycji na różne stężenia leku wykazano znaczny wzrost masy wątroby ryb oraz zwiększoną produkcję jaj, przy równoczesnym zmniejszeniu liczby tarł w tygodniu [8]. Schnell i in. [9] stwierdzili, że ibuprofen w połączeniu z innymi związkami farmaceutycznymi może powodować zaburzenia w trakcie namnażania komórek w ludzkich komórkach embrionalnych. Zahamowanie proliferacji komórek zaobserwowano dla stężeń znacznie przekraczających stężenia środowiskowe tego leku niemiej jednak związki farmakologiczne ulegają w środowisku licznym przemianom, w wyniku których powstają niejednokrotnie ich metabolity o wyższej toksyczności niż związek macierzysty. Toksyczny wpływ hydroksylowych metabolitów ibuprofenu wykazany został również w badaniach przeprowadzonych przez Marco-Urrea i in. [10].

W licznych badaniach [11-13] potwierdzone zostało również toksyczne oddziaływanie leków psychotropowych w tym karbamazepiny. Chen i in. [14] wykazali niekorzystny wpływ tego związku na małże poddane 30 dniowej ekspozycji na stężenia w przedziale wartości od  $0,5$  do  $50 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Ponadto wykazano, że stężenia środowiskowe tego farmaceutyku mogą wywoływać stres oksydacyjny obserwowany u organizmów wodnych [14]. W badaniach przeprowadzonych przez Li i in. [15] zaobserwowano upośledzenie systemu antyoksydacyjnego plemników ryb. Testy toksyczności chronicznej przeprowadzone przez Ferrari i in. [16] na skorupiakach słodkowodnych *Ceriodaphnia dubia* poddanych 7 dniowej ekspozycji na karbamazepinę pozwoliły na wyznaczenie stężenia NOEC tego leku na poziomie  $25 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ .

Potencjalny toksyczny charakter oraz rosnące z roku na rok spożycie różnych specyfików farmakologicznych przez społeczeństwo stwarzają konieczność prowadzenia badań nad ich usuwaniem ze strumieni wodnych.

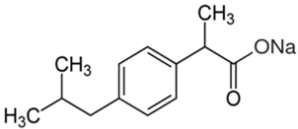
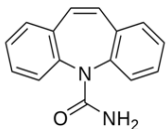
W pracy oceniono efektywność oczyszczania roztworów modelowych zawierających niesteroidowe leki przeciwbólowe i przeciwzapalne – ibuprofen (IBU) oraz leki psychotropowe – karbamazepina (CBZ) w procesie naświetlania wody promieniami UV bez i z dodatkiem nanocząsteczek dwutlenku tytanu jako katalizatora procesu (proces fotokatalizy). W celu określenia skuteczności procesu zastosowano analizę chromatograficzną HPLC (UV), poprzedzoną ekstrakcją do fazy stałej SPE. Efektywność procesów oceniono zarówno pod kątem rozkładu związków farmaceutycznych (metoda chromatograficzna), jak i generowania ubocznych produktów ich rozkładu stosując metodę pośrednią tj. ocenę inhibicji bioluminescencji charakteryzującej poszczególne roztwory poprocesowe, wyznaczaną za pomocą biotestu MICROTOX<sup>®</sup>.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. APARATURA, MATERIAŁY I ODCZYNNIKI

Wzorce niesteroidowego leku przeciwbólowego i przeciwzapalnego w postaci soli sodowej ibuprofenu (IBU) o czystości > 98% i leku psychotropowego - karbamazepiny (CBZ) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (tab.1). Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu ( $TiO_2$ ) firmy Degussa oznaczony symbolem P25.

Tabela 1. Przykładowy chromosom

Związek farmaceutyczny	Sól sodowa ibuprofenu	Karbamazepina
Wzór strukturalny		
Wzór sumaryczny	$C_{13}H_{17}O_2Na$	$C_{16}H_{12}N_2O$
Masa molowa, g/mol	228,26	236,30

W badaniach wykorzystano ponadto metanol o czystości > 99,8% i acetonitryl o czystości > 99,5% firmy POCH. W trakcie ekstrakcji do fazy stałej (SPE) stosowano kolumnienki jednorazowe Supelclean<sup>™</sup> ENVI-8 o objętości 6 cm<sup>3</sup> (1,0 g) firmy Supelco i komorę ciśnieniową SPE firmy Supelco.

## 2.2. BADANE PRÓBKKI

W pracy użyto roztworów wodnych sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem wzorców ibuprofenu i karbamazepiny o stężeniu  $1,0 \text{ mg/dm}^3$ .

Odczyn wód korygowano do wartości pH równej 7 przy użyciu  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ HCl}$  lub  $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}$ .

Roztwory wodne poddano w pierwszym etapie badań procesowi UV, a w kolejnym po wcześniejszym wprowadzeniu katalizatora ( $\text{TiO}_2$ ) procesowi fotokatalitycznego utleniania w różnym czasie tj. 5, 10, 15, 30, 45 oraz 60 min.

## 2.3. OZNACZENIE FARMACEUTYKÓW W PRÓBKACH WODY

Oznaczenie badanych związków farmaceutycznych przeprowadzono przy wykorzystaniu analizy jakościowo-ilościowej farmaceutyków techniką chromatografii HPLC (UV).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC analitów z próbek wody o objętości  $20 \text{ cm}^3$  (pH = 7) wydzielano badane farmaceutyki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE) w kolumnkach wypełnionych złożem oktylosilanowym ( $\text{C}_8$ ). Złoże przed ekstrakcją przemywano  $5 \text{ cm}^3$  metanolu oraz kondycjonowano  $5 \text{ cm}^3$  wody zdejonizowanej o pH = 7. Następnie podawano na kolumnkę ekstrakcyjną próbkę badanej wody. Po zakończonej ekstrakcji złoże osuszano przez 5 min pod próżnią. Ekstrakt eluowano  $3 \text{ cm}^3$  metanolu, poddawano osuszaniu pod strumieniem azotu, a następnie rozpuszczano w  $100 \mu\text{l}$  metanolu i poddawano analizie chromatograficznej.

Do oznaczeń wykorzystano wysokosprawny chromatograf cieczerw HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali  $\lambda = 220 \text{ nm}$ ) wyposażony w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu  $5 \mu\text{m}$ . Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitrylu/woda w proporcjach 85:15 (v/v).

## 2.4. PROCES UV I PROCES UV Z DODATKIEM $\text{TiO}_2$

Proces UV bez (fotoliza) i z dodatkiem  $\text{TiO}_2$  (fotokataliza) prowadzono w laboratoryjnym reaktorze porcjowym firmy Heraeus, wyposażonym w średniociśnieniową rtęciową lampę zanurzeniową o mocy 150 W, umieszczoną w płaszczu chłodzącym wykonanym ze specjalnego szkła Duran 50, pozwalającego na odcięcie prążków widma promieniowania poniżej  $< 300 \text{ nm}$ . Mieszanina reakcyjna naświetlana była zatem promieniowaniem o długościach fal odpowiadających promieniowaniu z zakresu UV-A oraz światła widzialnego. Chłodzenie lampy zapewniało utrzymanie stałej temperatury prowadzenia procesu na poziomie  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Do napowietrzania układu użyto pompkę napowietrzającą o wydajności  $0,25 \text{ cm}^3$  powietrza na 1 h, co zapewniało dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu do układu oraz utrzymywanie katalizatora

w zawieszeniu w całej objętości roztworu oraz zabezpieczają przed zjawiskiem rekombinacji [17]. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły przez 60 min. Najkorzystniejszą stosowaną w badaniach dawkę katalizatora wyznaczono doświadczalnie. Czas kontaktu katalizatora z mieszaniną wodną przed rozpoczęciem procesu irradacji ustalono na 15 min. Separację katalizatora z mieszaniny poreakcyjnej prowadzono za pomocą zestawu filtracyjnego wyposażonego w filtr ( $0,45 \mu m$ ) z włókien szklanych firmy Millipore, który podłączony był do pompy próżniowej AGA Labor.

## 2.5. OCENA TOKSYCZNOŚCI WODY

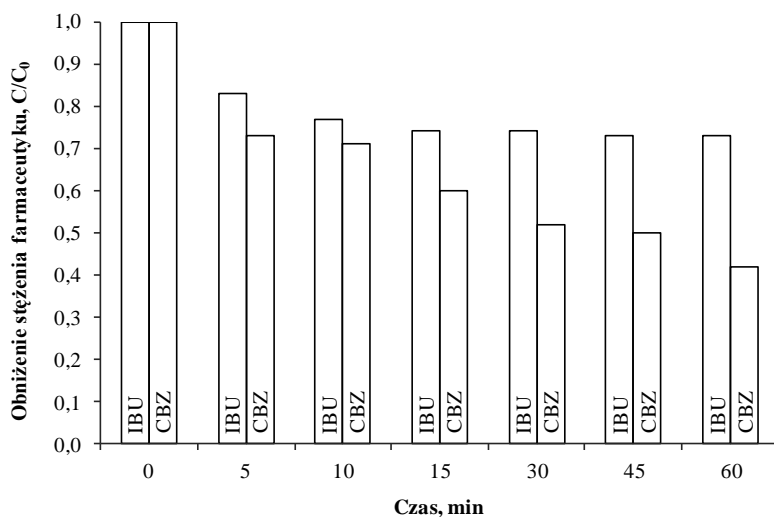
Do pomiaru toksyczności zastosowano test MICROTOX<sup>®</sup> wykorzystujący bakterie bioluminescencyjne *Vibrio fischeri* wykazujące wysoką wrażliwość na szerokie spektrum substancji toksycznych [18]. W trakcie ekspozycji mikroorganizmów wskaźnikowych na działanie substancji toksycznych dochodzi do przemian metabolicznych lub zmniejszenia ich populacji, co w konsekwencji skutkuje obniżeniem natężenia światła emitowanego przez bakterie (inhibicja bioluminescencji) [19].

Badania przeprowadzono zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 pełniącym funkcję zarówno inkubatora jak i fotometru. Procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (bakterie nie poddane działaniu toksykanta) zmierzono po 15 minutowym czasie ekspozycji.

## 3. WYNIKI BADAŃ

Procesowi fotolizy poddano roztwory wodne zawierające niezależnie IBU lub CBZ. Wraz z wydłużaniem czasu naświetlania wody obniżało się stężenie obu badanych farmaceutyków (rys. 1). W przypadku wody zawierającej IBU w początkowej fazie zaobserwowano największe obniżenie stężenia tego związku, które już po 5 minutach naświetlania obniżyło się o około 17%. Po 15 minutach naświetlania uzyskano 26% usunięcie farmaceutyku. Wydłużenie czasu naświetlania nie powodowało znacznego obniżenia stężenia IBU. Obniżenie intensywności rozkładu mikrozanieczyszczenia może być związane z konkurencyjnym przebiegiem reakcji rozkładu ubocznych produktów utleniania IBU, których obecność została potwierdzona w przeprowadzonych testach toksyczności, co zostanie przedstawione w dalszej części pracy. W przypadku CBZ po 30 minutach prowadzenia procesu uzyskano 48% obniżenie stężenia początkowego tego związku. Po zakończeniu procesu irradacji promieniami UV (60 min.) stężenie związku obniżyło się o 58%.

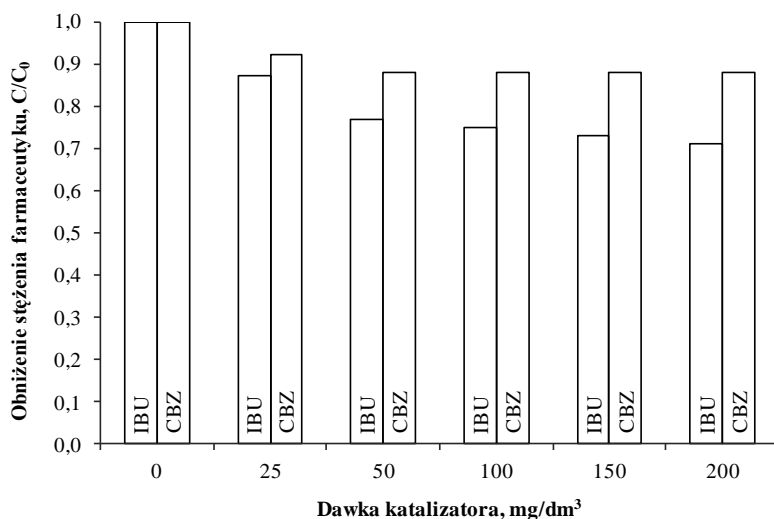
Proces UV nie pozwolił jednak na całkowite usunięcie badanych związków. W związku z tym w dalszych badaniach zastosowano fotokatalizator.



Rys. 1. Obniżenie stężenia IBU i CBZ w procesie fotolizy ( $C$  – stężenie farmaceutyku w pobranej próbce,  $\text{mg}/\text{dm}^3$ ;  $C_0$  – początkowe stężenie farmaceutyku =  $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$ )

Badania skuteczność usuwania związków farmaceutycznych w procesie fotokatalizy poprzedzono wyznaczeniem najkorzystniejszej dawki katalizatora  $\text{TiO}_2$ . W tym celu do wody modelowej zawierającej badane związki wprowadzono katalizator w pięciu różnych dawkach tj. 25, 50, 100, 150 oraz  $200 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i poddano mieszaniną w czasie 15 minut (proces adsorpcji). Stężenie mikrozanieczyszczeń wynosiło  $1 \text{ mg}/\text{dm}^3$  tak jak w przypadku wszystkich prowadzonych procesów. Przyjęty czas kontaktu nanocząstek katalizatora z badaną wodą, stosowany przed rozpoczęciem procesu naświetlania został określony na podstawie wyników badań przedstawionych w pracy [20]. W tym zakresie badano czas kontaktu mieszaniny z cząsteczkami fotokatalizatora w różnym czasie od 0 do 60 min., odbierając kolejne próbki do oznaczeń co 5 min. W trakcie wyznaczania najkorzystniejszego czasu kontaktu  $\text{TiO}_2$  zastosowano dawkę katalizatora wynoszącą  $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$ . Stopień zaadsorbowania mikrozanieczyszczeń na powierzchni cząsteczek katalizatora ma wpływ na efektywność procesu fotokatalizy [21]. Różny stopień adsorpcji badanych związków może jednocześnie prognozować różną skuteczność ich fotokatalitycznego rozkładu.

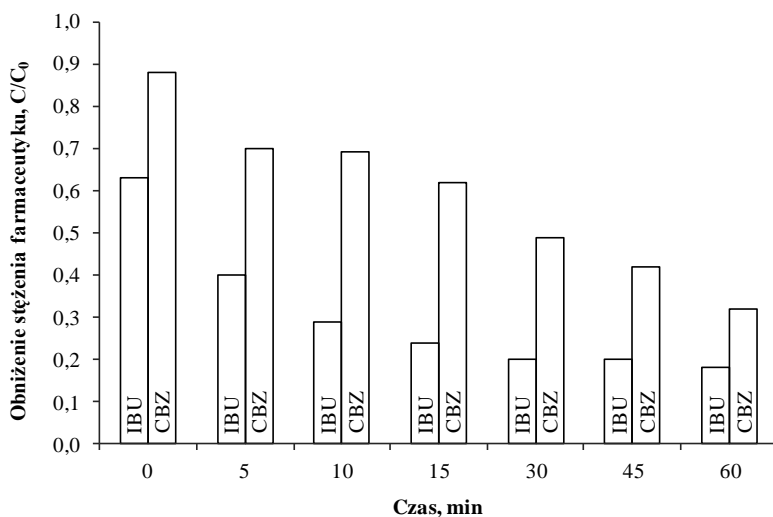
Określono, że dla dawki  $50 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$  stężenie ibuprofenu w wodzie w wyniku jego adsorpcji na powierzchni katalizatora obniżyło się o ponad 37% podczas gdy stopień obniżenia stężenia karbamazepiny dla tej samej dawki fotokatalizatora przekraczał 11% (rys. 2). Ze względu na fakt, że adsorpcja farmaceutyków dla wyższych dawek katalizatora nie była znacznie wyższa to do dalszych badań wybrano dawkę  $50 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$ .



Rys. 2. Wpływ dawki katalizatora  $TiO_2$  na stopień sorpcji związków farmaceutycznych

W kolejnym etapie badań oceniono wpływ obecności katalizatora na obniżenie stężenia farmaceutyków poddanych napromieniowaniu UV (rys. 3). Proces fotokatalicznego utleniania pozwolił na uzyskanie znacznie wyższej efektywności usunięcia obu farmaceutyków, w porównaniu z jednostkowym procesem fotolizy. Efektywność usunięcia związków wzrastała wraz z wydłużaniem czasu naświetlania. Dla badanego farmaceutyku z grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych tj. IBU po 15 min prowadzenia procesu uzyskano ponad 76% usunięcie związku. Stężenie leku psychotropowego (CBZ) w rozpatrywanym czasie naświetlania obniżyło się o 38%, a po zakończeniu procesu naświetlania stopień usunięcia farmaceutyku przekroczył 68%. Można zauważyć również, że w przypadku naświetlania roztworu zawierającego CBZ stężenie farmaceutyku w rozpatrywanym czasie prowadzenia procesu ulegało ciągłemu obniżeniu, a w przypadku IBU po 30 min. można zaobserwować, że zjawisko rozkładu tego związku utrzymuje się na stałym poziomie.

Wykazano, że efektywność procesu fotokatalizy zależała m.in. od stopnia zaadsorbowania się związków na powierzchni katalizatora. Stąd wyższy stopień usunięcia uzyskano dla IBU charakteryzującego się większą hydrofobowością w porównaniu z CBZ, a tym samym lepszą jego zdolnością do adsorpcji na powierzchni nanocząstek katalizatora. Oczywiście procesu fotokatalizy nie można wyłącznie ograniczyć do adsorpcji mikrozanieczyszczeń na cząsteczkach fotokatalizatora. Na wydajność procesu fotokatalizy wpływają również [22]: odczyn roztworu, obecność innych utleniaczy (np.  $H_2O_2$ ) oraz skład matrycy wodnej, w tym obecność różnych substancji nieorganicznych. Decydującą rolę odgrywa ponadto podatność związków na rozkład fotochemiczny [23].

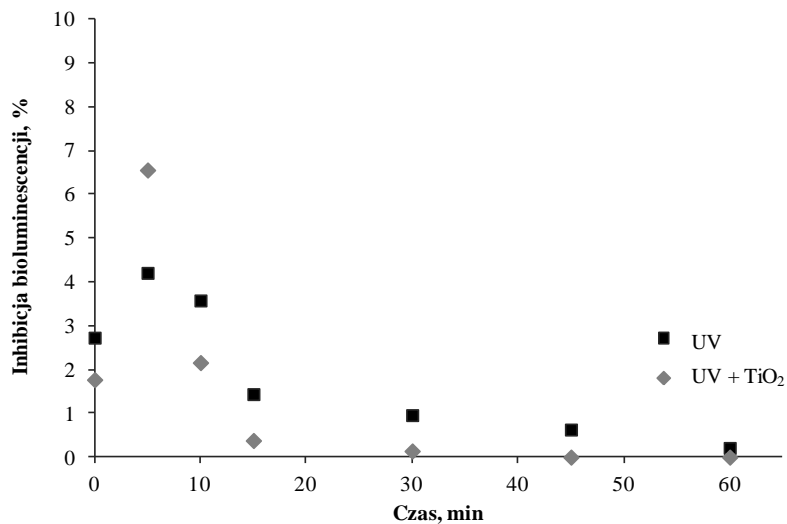


Rys. 3. Wpływ czasu prowadzenia procesu fotokatalizy na obniżenie stężenia badanych farmaceutyków

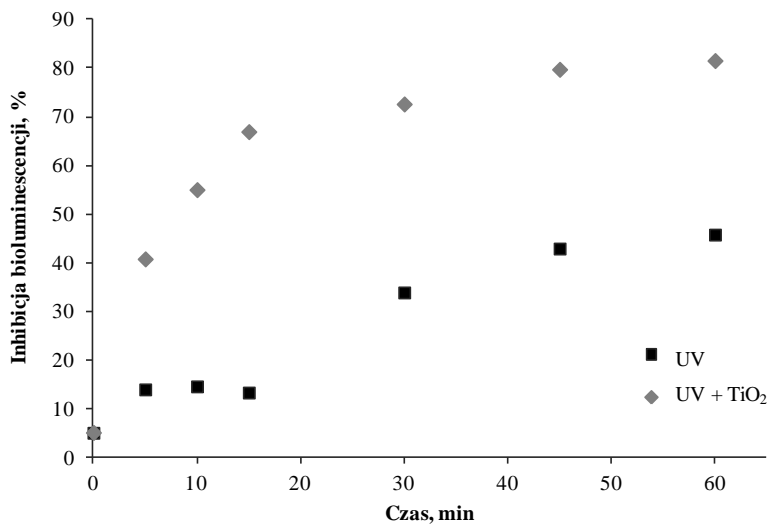
Chromatogramy próbek wody zawierających CBZ poddanych zarówno procesowi UV jak i fotokatalizy wykazały obecność dodatkowych pików świadczących o powstawaniu ubocznych produktów rozkładu karbamazepiny. Jednak w celu potwierdzenia tej obserwacji należałoby przeprowadzić analizę GC-MS, która umożliwiłaby identyfikację powstałych produktów. Ocenę zjawiska powstawania ubocznych produktów utleniania i redukcji o charakterze toksycznym umożliwiło zastosowanie metody pośredniej tj. testu Microtox<sup>®</sup>. Na podstawie wyników tego testu stwierdzono, że wody poddane fotolizie i fotokatalizie zawierające ibuprofen o stężeniu 1 mg/dm<sup>3</sup> wykazywały efekt toksyczny na poziomie nieprzekraczającym 10% (rys. 4). Według klas toksyczności [24] wodę o takiej charakterystyce klasyfikuje się jako nietoksyczną. Wzrost inhibicji bioluminescencji bakterii *Vibrio fischeri* zaobserwowano w 5 minucie prowadzenia obu rozważanych procesów. Dowodzi to, że uboczne produkty rozkładu IBU powstają w największym stopniu w początkowym okresie prowadzenia procesów. Po 45 min zaobserwowano całkowity zanik toksyczności. Związane to było prawdopodobnie z pełną mineralizacją ubocznych produktów rozkładu tego związku do H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>.

Z kolei w przypadku naświetlania roztworu CBZ zaobserwowano wzrost toksyczności w trakcie całego rozpatrywanego czasu trwania procesu UV bez i z dodatkiem fotokatalizatora (rys. 5). Próbkę wody pobrane po 15 min procesu UV sklasyfikowane zostały jako niskotoksyczne. Natomiast po tym samym czasie prowadzenia procesu fotokatalizy wodę zawierającą uboczne produkty rozkładu CBZ sklasyfikowano jako wysokotoksyczną.





Rys. 4. Zmiany toksyczności wody w trakcie procesu UV i fotokatalizy ibuprofenu



Rys. 5. Zmiany toksyczności wody w trakcie procesu UV i fotokatalizy karbamazepiny

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań dotyczących porównania efektywności usuwania wybranych związków farmaceutycznych w procesach UV bez i z dodatkiem  $\text{TiO}_2$  wykazano, że obecność fotokatalizatora wpływa na wzrost stopnia usunięcia obu badanych farmaceutyków. Zarówno w przypadku IBU jak i CBZ usunięcie związku wzrastało wraz ze wzrostem czasu prowadzenia procesu i w procesie katalizowanym przez nanocząsteczki  $\text{TiO}_2$  przekraczało odpowiednio: 82 i 62%. Wyniki uzyskane w trakcie pomiaru toksyczności wody świadczyły o możliwości generowania ubocznych produktów utleniania/redukcji farmaceutyków o wyższej aktywności biologicznej w porównaniu z wyznaczoną w przypadku związku pierwotnego. W celu identyfikacji powstałych produktów rozkładu badanych farmaceutyków niezbędne będą dalsze badania przeprowadzone np. z użyciem analizy GC-MS.

#### LITERATURA

- [1] AVISAR D., LEVIN G., GOZLAN I., *The processes affecting oxytetracycline contamination of groundwater in a phreatic aquifer underlying industrial fish ponds in Israel*, Environmental Earth Sciences, 2009, Vol. 59, No. 4, 939–945.
- [2] AVISAR D., HOROVITZ I., LOZZI L., RUGGIERI F., BAKER M., ABEL M.-L., MAMANE H., *of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by n-doped  $\text{TiO}_2$  photo-catalytic thin film surfaces*, Journal of Hazardous Materials, 2013, Vol. 244–245, 463–471.
- [3] MICHAEL I., ACHILLEOS A., LAMBROPOULOU D., TORRENS V. O., PÉREZ S., PETROVIĆ M., BARCELÓ D., FATTA-KASSINOS D., *Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono)photocatalysis*, Applied Catalysis B: Environmental, 2014, Vol. 147, 1015–1027.
- [4] BOHDZIEWICZ J., KUDLEK E., DUDZIAK M., *Influence of the catalyst type ( $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ ) on the photocatalytic oxidation of pharmaceuticals in the aquatic environment*, Desalination and Water Treatment, (in Press).
- [5] DOERR-MACEWEN N.A., *The Management of Human Pharmaceuticals in the Environment*, Waterloo, Ontario, Canada 2007.
- [6] POMATI F., CASTIGLIONI S., ZUCCATO E., FANELLI R., VIGETTI D., ROSSETTI C., CALMARI D., *Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells*, Environmental Science and Technology, 2006, Vol. 40 No. 7, 2442–2447.
- [7] POMATI F., NETTING A.G., CALMARI D., NEILAN B.A., *Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor**, Aquatic Toxicology, 2004, Vol. 67, No. 4, 387–396.
- [8] FLIPPIN J.L., HUGGETT D., FORAN C.M., *Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes**, Aquatic Toxicology, 2007, Vol. 81, No. 1, 73–78.
- [9] SCHNELL S., BOLS N.C., BARATA C., PORTE C., *Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTL-W1*, Aquatic Toxicology, 2009, Vol. 93, No. 4, 244–252.

- [10] MARCO-URREA E., PÉREZ-TRUJILLO M., VICENT T., CAMINAL G., *Ability of white-rot fungi to remove selected pharmaceuticals and identification of degradation products of ibuprofen by Trametes versicolor*, Chemosphere, 2009, Vol. 74, No. 6, 765–772.
- [11] VAN DEN BRANDHOF E.-J., MONTFORTS M., *Fish embryo toxicity of carbamazepine, diclofenac and metoprolol*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2010, Vol.73, No. 8, 1862–1866.
- [12] AGUIRRE-MARTÍNEZ G.V., BURATTI V., FABRI E., DEL VALLS T.A., MARTIN-DIAZ M.L., *Using lysosomal membrane stability of haemocytes in Ruditapes philippinarum as a biomarker of cellular stress to assess contamination by caffeine, ibuprofen, carbamazepine and novobiocin*, Journal of Environmental Sciences, 2013, Vol. 25, No. 7, 1408–1418.
- [13] BAHLMANN A., CARVALHO J.J., WELLER M.G., PANNE U., SCHNEIDER R.J., *Immunoassays as high-throughput tools: monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters*, Chemosphere, 2012, Vol. 89, No. 11, 1278–1286.
- [14] CHEN H., ZHA J., LIANG X., LI J., WANG Z., *Effects of the human antiepileptic drug carbamazepine on the behavior, biomarkers, and heat shock proteins in the Asian clam Corbicula fluminea*, Aquatic Toxicology, 2014, Vol. 155, 1–8.
- [15] LI Z.H., LI P., RODINA M., RANDAK T., *Effect of human pharmaceutical carbamazepine on the quality parameters and oxidative stress in Common Carp (Cyprinus Carpio L.) spermatozoa*, Chemosphere, 2010, Vol. 80, No. 5, 530–53
- [16] FERRARI B., PAXÉUS N., GIUDICE R.L., POLLIO A., GARRIC J., *Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac*, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2003, Vol. 55 No. 3, 359–370.
- [17] DUDZIAK M., RAJCA M., *Fotokatalityczne utlenianie zearalenonu oraz wysokocząsteczkowych substancji organicznych w roztworach wodnych*, Instal, 2011, Vol. 5, 24–26.
- [18] MARUGÁN J., BRU D., PABLOS C., CATALÁ M., *Comparative evaluation of acute toxicity by Vibrio fischeri and fern spore based bioassays in the follow-up of toxic chemicals degradation by photocatalysis*. Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 213–214, 117–122.
- [19] TRAJKOVSKA S., MBAYE M., GAYE SEYE M.D., AARON J., CHEVREUIL M., BLANCHOUH H., *Toxicological study of pesticides in air and precipitations of Paris by means of a bioluminescence method*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, Vol. 394, No. 4, s. 1099–1106.
- [20] KUDLEK-JELONEK E., BOHDZIEWICZ J., DUDZIAK M., *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu strumieni wodnych pod kątem usuwania substancji farmaceutycznych*, W: Inżynieria środowiska - młodym okiem. T. 6, Środowisko. Pod red. Skoczko I., Piekutin J., Oficyna Wydawnicza Politechniki Białostockiej, Białystok 2014, 153–189.
- [21] NAWROCKI J., *Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody*, Ochrona Środowiska, 1999, Vol. 3 No. 74, 31–36.
- [22] UMAR M., Aziz H.A., *Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water*, W: Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment. Pod red. Rashed M.N., InTech, Rijeka, Chorwacja 2013, 195–208.
- [23] DUDZIAK M., *Wpływ membrany na efektywność układu zintegrowanego fotokataliza/nanofiltracja podczas usuwania mykoestrogenów z wody*. W: Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. T. 1. Pod red. Konieczny K., Korus I., Polska Akademia Nauk. Komitet Inżynierii Środowiska, Lublin 2012, 413–422.
- [24] WERLE S., DUDZIAK M., *Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania*, Przemysł Chemiczny, 2013, Vol. 92, No. 7, 1350–1353.

DECOMPOSITION OF SELECTED OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS  
IN THE PROCESS OF UV WITHOUT AND WITH THE ADDITION OF  $\text{TiO}_2$

Development of an effective method for the degradation of pharmaceutical compounds and their residues is of particular importance due to the constant increase in the concentration of those substances in the aquatic environment. Even trace amounts of those specifics, which belong to biologically active compounds, can have a negative impact on the whole ecosystem balance. In the present study, the efficiency of model water solutions treatment via UV irradiation with and without the addition of  $\text{TiO}_2$  as a catalyst of the process was evaluated. The model water solutions contained non-steroidal and anti-inflammatory drugs – ibuprofen (IBU) and psychotropic drugs – carbamazepine (CBZ). Efficiency of considered processes was evaluated based on the removal of pharmaceutical compounds, as well as the generation of by-products of their oxidation and reduction. It has been shown, that the presence of  $\text{TiO}_2$  supports the degradation of both studied pharmaceuticals. The removal degree of IBU and CBZ exceeded 82 and 62%. The results indicated, that during both treatment processes (UV irradiation with and without the addition of  $\text{TiO}_2$ ), the decomposition of CBZ resulted in the formation of by-products. Those products have a negative toxicological impact on the quality of treated water solutions.