

BADANIA HYBRYDOWEGO PROCESU UTLENIAJĄCEGO (UV/TiO₂/H₂O₂) W ASPEKCIE ELIMINACJI WYBRANYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH ORAZ ZMIAN TOKSYCZNOŚCI WODY

Mariusz Dudziak¹

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

STRESZCZENIE

Żaden z dostępnych i możliwych do zastosowania w praktyce utleniaczy chemicznych nie jest obojętny dla jakości oczyszczonej wody, czy też ścieków. Powszechne jest zjawisko generowania ubocznych produktów utleniania często o nieznannej aktywności biologicznej. Biorąc powyższe pod uwagę w ramach niniejszej pracy oceniono stopień rozkładu mieszaniny wybranych mikrozanieczyszczeń i zmianę toksyczności roztworu w procesie hybrydowym UV/TiO₂/H₂O₂. Oczyszczaniu poddano wodę zawierającą diklofenak i bisfenol A w stężeniu 1 mg/dm³. Do oceny toksykologicznej próbek roztworu wykorzystano trzy różne testy tj. enzymatyczny Microtox[®] wykorzystującego luminescencyjny szczep bakterii morskich *Aliivibrio fischeri*, przeżywalności ze skorupiakami *Daphnia magna* i wzrostowego z rzęsą wodną *Lemna minor*. Rozkład badanych mikrozanieczyszczeń zależał od czasu procesu utleniającego i rodzaju związku. Jednak w trakcie realizacji procesu zaobserwowano niekorzystne zmiany toksyczności wody. Toksyczność udokumentowano zarówno w przypadku bakterii jak i rośliny wodnej.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia, oczyszczanie wody, procesy utleniające, toksyczność wody

INVESTIGATION OF HYBRID OXIDATION PROCESSES (UV/TiO₂/H₂O₂) FOR SELECTED ORGANIC MICROPOLLUTANTS ELIMINATION AND CHANGE OF WATER TOXICITY

ABSTRACT

All of the available and applicable chemical oxidants were found to affect the quality of the treated water or wastewater. It has been commonly observed that the oxidation processes generate by-products of frequently unknown biological activity. Accordingly, the present study assessed the degree of degradation of mixture of selected micropollutants and the change of the solution toxicity in the UV/TiO₂/H₂O₂ hybrid process. Water containing bisphenol A and diclofenac at a concentration of 1 mg/dm³ was treated. For toxicological evaluation of solution sample three different tests were used, i.e. enzymatic Microtox[®] using luminescent strain of marine bacteria *Aliivibrio fischeri*, survival of the crustaceans *Daphnia magna* and the growth of duckweed *Lemna minor*. Decomposition of tested micropollutants depend on the processing time and the type of the oxidizing compound. However, during the process we observed adverse effects of water toxicity. The toxicity was documented in both bacteria and water plant.

Keywords: micropollutants, water treatment, oxidation processes, water toxicity

WSTĘP

W celu zwiększenia efektów jak i szybkości rozkładu mikrozanieczyszczeń organicznych coraz częściej wykorzystuje się synergizm działania różnych utleniaczy (ozon, nadtlenek wodoru i in.) oraz promieniowania UV. Jednak wszystkie procesy utleniania w większym lub mniejszym

stopniu powodują tworzenie ubocznych produktów rozkładu często o nieznannej aktywności biologicznej [Barbusiński 2013; Chowdhury i in., 2014; Kowal i Świdorska-Bróż, 2007; Zhang i in., 2013]. Problem ten dotyczy również hybrydowych procesów utleniania, chociaż w tym przypadku informacje literaturowe na ten temat są bardzo ograniczone.

W badaniach wstępnych oceniono stopień rozkładu bisfenol A i diklofenaku oraz zmianę toksyczności roztworu w procesach UV oraz UV/H₂O₂ [Dudziak, 2015; Dudziak i Kudlek, 2015]. Ocenę badanych procesów prowadzono w zależności od rodzaju matrycy środowiskowej (woda zdejonizowana i ścieki oczyszczone z dodatkiem wzorców badanych mikrozanieczyszczeń). Stopień rozkładu mikrozanieczyszczeń był wyższy dla ścieków oczyszczonych, niż dla wody zdejonizowanej. Jednak, w przypadku zastosowania jako matrycy wody zdejonizowanej zaobserwowano interesujące zjawiska związane z powstawaniem ubocznych produktów rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń i ich wpływu na toksyczność roztworu. Zjawiska te występowały zarówno w procesie UV jak i UV/H₂O₂. W zależności od rodzaju zastosowanego procesu i czasu naświetlania oraz usuwanego związku roztwór charakteryzował się różną toksycznością. Zostało to ocenione za pomocą zmiany inhibicji bioluminescencji bakterii *Vibrio fischeri* w bioteście Microtox®.

Biorąc powyższe pod uwagę w niniejszej pracy podjęto badania dotyczące oceny zarówno rozkładu wybranych mikrozanieczyszczeń jak i zmiany toksyczności wody w trakcie jej uzdatniania przy zastosowaniu hybrydowego procesu utleniającego UV/TiO₂/H₂O₂. Do oceny toksykologicznej próbek roztworu wykorzystano porównawczo trzy różne testy tj. enzymatyczny Microtox® wykorzystującego luminescencyjny szczep bakterii morskich *Aliivibrio fischeri*, przeżywalności ze skorupiakami *Daphnia magna* i wzrostowego z rzęsą wodną *Lemna minor*.

MATERIAŁY I METODY

Wodę zdejonizowaną zawierającą zarówno diklofenak jak i bisfenol A (stężenie poszczególnych mikrozanieczyszczeń wynosiło 1 mg/dm³) z dodatkiem dwutlenku tytanu TiO₂ (100 mg/dm³) i ditlenku wodoru H₂O₂ (dawka 6 mg/dm³) poddano napromieniowaniu UV (zanurzeniowa lampa średniociśnieniowa o mocy elektrycznej 150 W). Hybrydowy proces utleniający prowadzono przez 60 min w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) o objętości 0,6 dm³. Wzorce badanych ksenobiotyków pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Odczyn roztworów korygowano do pH 7 za pomocą 0,1 mol/dm³ HCl lub 0,2 mol/dm³ NaOH. Zastosowany w badaniach dwutlenek tytanu (TiO₂) o symbolu P25 pochodził z firmy Degussa, a nad-

tlenek wodoru o stężeniu 30% z firmy Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe Stanlab Sp. J. (Gliwice, Polska).

Mikrozanieczyszczenia oznaczano metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz analizy chromatografii cieczowej (HPLC). Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean™ ENVI-8 (objętość 6 cm³, faza stała 1,0 g) firmy Supelco (Poznań, Polska). Złóże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano metanolem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki odmyto metanolem (3 cm³). Analizę jakościowo-ilościową ksenobiotyków w ekstraktach, po wcześniejszym ich zateżeniu w lekkim strumieniu azotu przeprowadzono przy użyciu HPLC z detektorem UV (długość fali λ=218 nm) firmy Varian (Warszawa, Polska). Zastosowano kolumnę Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μm. Jako fazę ruchomą zastosowano metanol. W badaniach wykorzystywano rozpuszczalniki organiczne o czystości analitycznej firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska).

Stopień rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń wyznaczono z poniższej zależności:

$$\text{Stopień rozkładu (\%)} = 100 \times (C_0 - C_t) / C_0 \quad (1)$$

gdzie: C₀ – stężenie początkowe związku (mg/dm³),

C_t – stężenie związku w badanym czasie procesu (mg/dm³).

Z kolei toksyczność badanych roztworów oceniono na podstawie wyników różnych testów tj. enzymatycznego Microtox® wykorzystującego luminescencyjny szczep bakterii morskich *Aliivibrio fischeri*, przeżywalności ze skorupiakami *Daphnia magna* i wzrostowego z rzęsą wodną *Lemna minor*.

Test enzymatyczny Microtox® wykorzystuje luminescencyjny szczep bakterii morskich *Aliivibrio fischeri*. Ekspozycja bakterii na działanie substancji toksycznych prowadzi do zmian w procesach metabolicznych, co równocześnie powoduje zróżnicowanie natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy [Hsieh i in., 2004]. Badania przeprowadzono z użyciem systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox model 500 firmy Tigret Sp. z o.o. (Polska) pełniącego funkcję zarówno inkubatora jak i fotometru. Po 5 i 15 minutach ekspozycji wyznaczono procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (2% NaCl).

Z kolei test przeżywalności ze skorupiakami *Daphnia magna* przeprowadzono zgodnie z polską normą PN 90C-04610/03 [Polska norma, 2003; PN 90C-04610/03] rejestrując ich śmiertelność po upływie 24 i 48 godzin kontaktu organizmów wskaźnikowych z roztworem. Organizmy testowe pochodziły z własnej hodowli.

Test wzrostowy z rzęsą wodną *Lemna minor* wykonano wg metodyki [European Standard, 2005; EN ISO 20079:2005] zakładającej obserwację jej zmian morfologicznych, w tym ocenę ilości liści przed i po upływie 7 dni. W każdym badany roztworze umieszczano po 3 rośliny zawierające 2 listki (frondy). Hodowle prowadzono przy oświetleniu ciągłym o natężeniu 3000 lx i w temperaturze 25°C. Organizmy testowe również pochodziły z własnej hodowli. Efekt toksyczności wyznaczono z zależności (2):

$$\text{Efekt toksyczności (\%)} = 100 \times (E_K - E_T) / E_K \quad (2)$$

gdzie: jako E_K oznaczono obserwowany efekt dla próbki kontrolnej, a E_T to obserwowany efekt dla próbki testowanej.

Do klasyfikacji toksyczności zastosowano powszechnie stosowany przez wielu badaczy system [Werle i Dudziak, 2013; Hsieh i in., 2004], oparty na wielkości obserwowanego efektu wywoływanego w przypadku stosowanego organizmu wskaźnikowego (tabela 1).

W zakresie badań wstępnych oceniono efekt toksyczności w zależności od różnego stężenia mieszaniny bisfenolu A i diklofenaku w wodzie zdejonizowanej (rys. 1. a). Efekt toksyczności udokumentowano w przypadku dwóch spośród trzech użytych organizmów wskaźnikowych tj. bakterii morskich *Aliivibrio fischeri* i skorupiaków *Daphnia magna*. W przypadku rośliny wodnej *Lemna minor* żadnego negatywnego oddziaływania badanej mieszaniny związków na rozwój morfologiczny rośliny nie zaobserwowano. Natomiast, porównując efekt toksyczności dla *Aliivibrio fischeri* i *Daphnia magna* można stwierdzić, że większy efekt toksyczny występo-

wał w przypadku bakterii morskich, niż dla skorupiaków. Odnosząc uzyskane wyniki dla bakterii do systemu klasyfikacji toksyczności określono, że mieszanina bisfenolu A i diklofenaku w zakresie stężeń od 0,5 do 2 mg/dm³ powodowała niską toksyczność a stężenie 5 mg/dm³ było toksyczne. Stężenie 5 mg/dm³ było również toksyczne dla skorupiaków. Przedstawiona graficzna zależność pomiędzy stężeniem mieszaniny mikrozanieczyszczeń i wartością efektu toksycznego dla bakterii *Aliivibrio fischeri* wskazuje na liniową korelację obu parametrów (rys. 1.b).

WYNIKI BADAŃ

Określono, że rozkład badanych mikrozanieczyszczeń zależał od czasu procesu UV/TiO₂/H₂O₂ (rys. 1). W początkowym czasie procesu tj. do ok. 20 min bardziej podatny na rozkład był diklofenak, niż bisfenol A. Po 60 minutach trwania procesu utleniającego rozkład badanych mikrozanieczyszczeń wynosił 88% dla diklofenaku i 88% dla bisfenolu A.

Zaskakujące z kolei były obserwacje związane z toksycznością badanych roztworów. W przypadku bakterii *Aliivibrio fischeri* (test enzymatyczny Microtox[®]) efekt toksyczności roztworu znacznie wzrósł w pierwszych 5 minutach prowadzenia procesu UV/TiO₂/H₂O₂, a następnie utrzymywał się na stałym poziomie. Tak więc rozkład związków nie powodował obniżenia wartości inhibicji bioluminescencji bakterii charakteryzującej oczyszczany roztwór, co wskazuje na powstawanie toksycznych pośrednich produktów rozkładu. Według systemu klasyfikacji toksyczności bez względu na czas prowadzenia procesu roztwór był toksyczny.

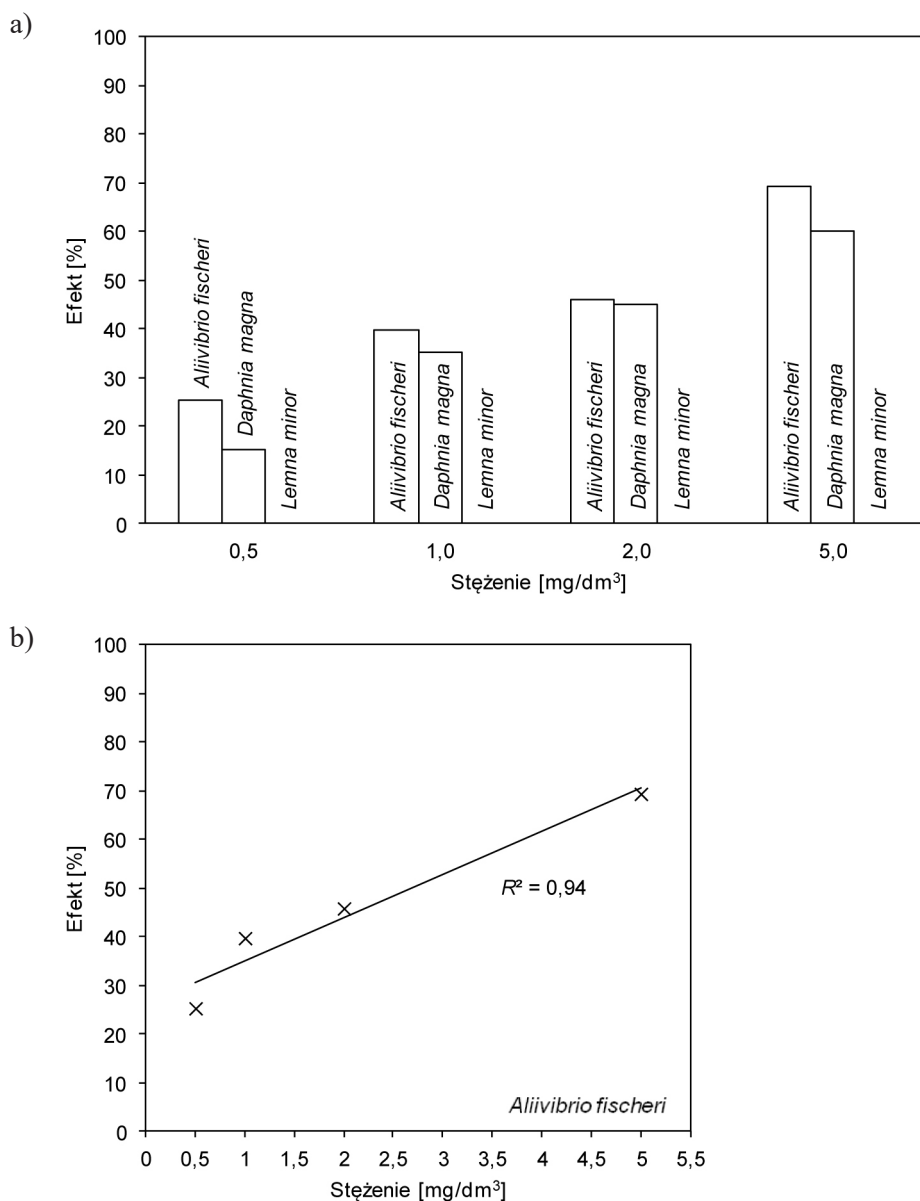
Toksyczność udokumentowano również w przypadku testu z rzęsą wodną *Lemna minor* dla próbek roztworu pobranych w czasach od 10 do 60 min procesu UV/TiO₂/H₂O₂. Natomiast zjawisko to nie wystąpiło w przypadku skorupiaków *Daphnia magna* (za wyłączeniem jednej próbki roztworu pobranej po 10 min procesu UV/TiO₂/H₂O₂). Wynika to z różnej wrażliwości użytych organizmów testowych.

Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki z testów toksykologicznych można stwierdzić, że w ocenie skuteczności procesu utleniającego nie można opierać się wyłącznie na stopniu rozkładu związków, lecz należy również rozważyć toksyczność roztworu poprocesowego wobec różnych organizmów wskaźnikowych.

Tabela 1. System klasyfikacji toksyczności [Werle i Dudziak, 2013; Hsieh i in., 2004]

Table 1. Toxicity classification system [Werle i Dudziak, 2013; Hsieh i in., 2004]

Efekt, %	Klasa toksyczności
<25	nietoksyczna
25–50	niska toksyczność
50,1–75	toksyczna
75,1–100	wysoka toksyczność



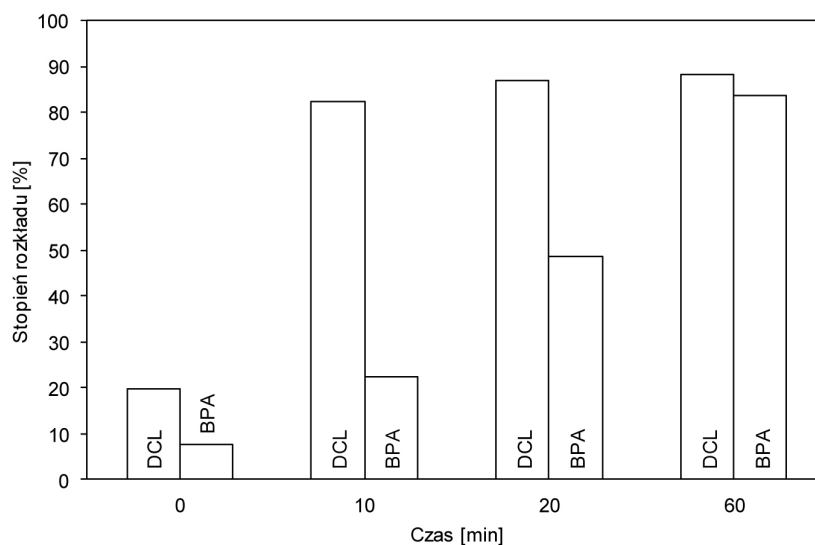
Rys. 1. Wpływ stężenia mieszaniny bisfenolu A i diklofenaku na efekt toksyczności (a) oraz korelacja badanych parametrów (b) dla testu z bakteriami *Aliivibrio fischeri*
Fig. 1. Impact of bisphenol A and diclophenac mixture concentration on the toxicological effect (a) and correlation of studies parameters (b) for a test with bacteria *Aliivibrio fischeri*

Tabela 2. Wpływ roztworów na organizmy wskaźnikowe – test przeżywalności z *Daphnia magna* i test wzrostowy z *Lemna minor*

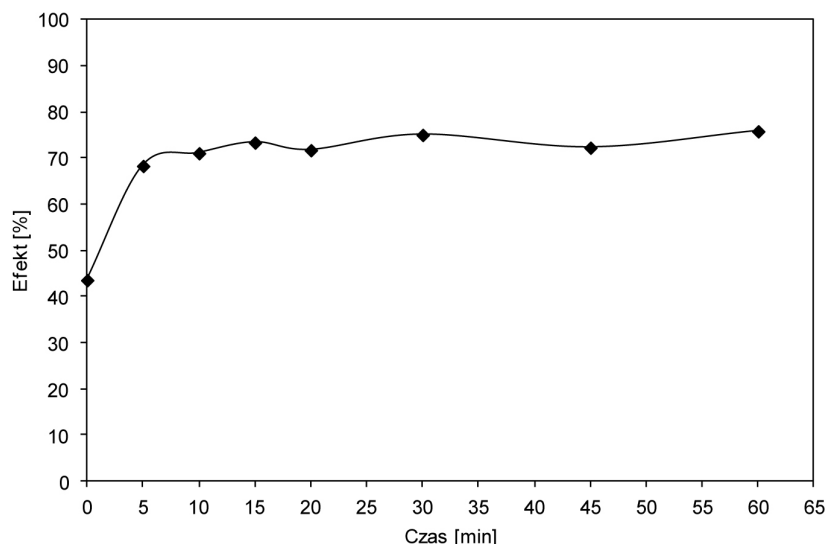
Table 2. Effect of the solutions on the indicator organisms – survival test with *Daphnia magna* and growth test with *Lemna minor*

Test/organizm wskaźnikowy	Czas testu	Czas procesu, min							
		0	5	10	15	20	30	45	60
		Efekt, % (klasa toksyczności)							
Przeżywalności z <i>Daphnia magna</i>	24 h	10 (-)	15 (-)	25 (+)	10 (-)	0 (-)	0 (-)	0 (-)	0 (-)
	48 h	15 (-)	15 (-)	25 (+)	10 (-)	0 (-)	0 (-)	0 (-)	0 (-)
Wzrostowy z <i>Lemna minor</i>	7 dni	0 (-)	0 (-)	50 (++)	50 (++)	100 (+++)	100 (+++)	100 (+++)	100 (+++)

* (-) brak toksyczności, (+) niska toksyczność, (++) toksyczność, (+++) wysoka toksyczność. Istotne wartości zostały pogrubione.



Rys. 2. Rozkład mikrozanieczyszczeń
Fig. 2. Decomposition of micropollutants



Rys. 3. Zmiana efektu toksycznego (test enzymatyczny Microtox® z *Aliivibrio fischeri*) w roztworze wody zdejonizowanej z diklofenakiem i bisfenolem A poddawany UV/TiO₂/H₂O₂
Fig. 3. Changes in the toxicological effect (enzymatic test Microtox® z *Aliivibrio fischeri*) for the deionized water solution with diclofenac and bisphenol A during UV/TiO₂/H₂O₂

WNIOSKI

1. W złożonym procesie UV/TiO₂/H₂O₂ stopień rozkładu mikrozanieczyszczeń zależał od rodzaju związku i czasu. Stopień rozkładu diklofenaku był wyższy, niż bisfenolu A.
2. W trakcie realizacji złożonego procesu generowane były aktywne biologicznie uboczne produkty rozkładu mikrozanieczyszczeń, co zostało określone poprzez ocenę toksykologiczną badanych próbek roztworu.
3. Stwierdzono, że testy toksykologiczne umożliwiają w dobry i szybki sposób dokonać oceny nowych technologii oczyszczania roztworów wodnych w aspekcie występowania niebezpiecznych zjawisk takich jak np. powstawanie ubocznych toksycznych produktów rozkładu usuwanych zanieczyszczeń.
4. Porównując wrażliwość użytych w pracy organizmów wskaźnikowych (bakterie bioluminescencyjne, skorupiaki) można stwierdzić, że najczulsze były bakterie.

LITERATURA

1. Barbusiński K. 2013. Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
2. Chowdhury S., Alhooshani K., Karanfil T. 2014. Disinfection byproducts in swimming pool: occurrences, implications and future needs, *Water Research*, 53(4), 68–109.
3. Dudziak M., Kudlek E. 2015. Zastosowanie biotestu Microtox do kontroli jakości wody zawierającej wybrane ksenobiotyki w trakcie jej napromieniania UV bez i z dodatkiem H₂O₂, *Przemysł Chemiczny*, t. 94, nr 11, 1916–1918.
4. Dudziak M. 2015. Próba oceny wpływu składu roztworu modelowego na rozkład wybranych ksenobiotyków w procesie utleniania z wykorzystaniem promieni nadfioletowych i nadtlenu wodoru, *Ochrona środowiska*, 37(2), 21–25.
5. European Standard, Water Quality, Determination of the growth-inhibiting response of duckweed (*Lemna minor*) to substances and mixtures contained in water, treated municipal wastewater and industrial effluents, EN ISO 20079:2005, 2005.
6. Hsieh Ch.Y., Meng-Hsiun T., Ryan K., Pancorbo O. 2004. Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fisheri* in the Microtox[®] chronic toxicity test, *The Science of the Total Environment*, 320(1), 37–50.
7. Kowal A.L., Świdorska-Bróz M. 2007. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
8. Polska norma 2003, PN 90C-04610/03. Woda i ścieki. Badania toksyczności zanieczyszczeń dla organizmów wodnych. Oznaczanie toksyczności ostrej na rozwielitce *Daphnia magna*.
9. Werle S., Dudziak M. 2013. Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania, *Przemysł Chemiczny*, 92(7), 1350–1353.
10. Zhang N., Ma B., Li J., Zhang Z. 2013. Factors affecting formation of chemical by-products during ballast water treatment based on an advanced oxidation process, *Chemical Engineering Journal*, 231(9), 427–433.