# POLITECHNIKA ŚLĄSKA WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKA

# Porównanie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych w aspekcie usuwania estrogenów i ksenoestrogenów z oczyszczonych ścieków komunalnych

mgr inż. Edyta Burdzik-Niemiec

Promotor dr hab. inż. Mariusz Dudziak, prof. nzw. w Pol. Śl.

Gliwice 2017

# SPIS TREŚCI

1.	WPROWADZENIE							
2.	CEL I ZAKRES PRACY							
3.	PRZEDMIOT BADAŃ							
4.	MAT	MATERIAŁY						
5.	<ul> <li>STOSOWANE OZNACZENIA ANALITYCZNE</li> <li>5.1. Oznaczenie stężenia mikrozanieczyszczeń estrogenicznyc</li> </ul>							
	5.2. 5.3.	w badanych roztworach wodnych Analizy fizykochemiczne Testy toksykologiczne	8 8					
6.	APA 6.1.	RATURA BADAWCZA Stanowisko do prowadzenia procesów zaawansowanego utleniania	9 9					
	6.2.	Instalacja do ciśnieniowej filtracji membranowej	9					
7.	METODYKA BADAŃ							
	7.1.	Wyznaczenie stopnia usuwania mikrozanieczyszczeń i kinetykaprocesów zaawansowanego utleniania						
	7.2.	. Badania wydajności oraz retencji mikrozanieczyszczeń						
	7.3.	estrogenicznych w procesach membranowych Ocena wyników badań i analiz	11 11					
8.	WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ							
	8.1.	Ozonowanie i fotoliza jako procesy pojedyncze i zintegrowane	12					
		8.1.1. Ozonowanie	12					
		8.1.2. Fotoliza	14					
	87	8.1.3. Fotoliza i ozonowanie	15					
	8.3 Illtra- i nanofiltracia							
	0.5.	<ul> <li>8.3.1. Ultrafiltracja z użyciem membrany bez i z modyfikacją</li> <li>8.3.2. Nanofiltracja</li> </ul>	20 20 23					
	8.4.	Toksyczność roztworów przed i po procesie oczyszczania metodami utleniania	26					
0	WNI		20					
7.			29					
	RIRL	JUGKAFIA	30					

#### 1. WPROWADZENIE

Woda jest jednym z podstawowych surowców podtrzymujących życie na Ziemi. Nieograniczony dostęp do czystej i niedrogiej wody jest uważany za jeden z najbardziej podstawowych celów humanitarnych, który jednak dalej pozostaje wyzwaniem 21-ego wieku. Trzy największe sektory zużywające na całym świecie wodę to rolnictwo (70%), przemysł (19%) oraz gospodarstwa domowe (11%) (Aquastat, 2013). Niestety poprzez kilka czynników, takich jak m.in. wzrost urbanizacji, zanieczyszczenie zasobów wodnych, niewłaściwe zarządzanie gospodarką wodną, zmiany klimatyczne oraz wciąż wzrastająca liczba ludności doporowadzono do kryzysu wodnego. Według Organizacji Narodów Zjednoczonych (2013) około 1,2 mld ludzi żyje w obszarach fizycznego niedoboru wody. Jak wynika z danych dostarczonych przez Światową Organizację Zdrowia (2008), co roku ponad 3,4 miliona osób umiera z przyczyn wodno-higienicznych. Dodatkowo niedobór wody znacząco zagraża rolnictwu, co w konsekwencji wpływa na zmniejszenie dostaw żywności (UN-Water, 2007) W związku z powyższym skuteczne uzdatanianie wód powierzchniowych stało się jednym z priorytetowych zadań inżynierii i ochrony środowiska.

W tym zakresie poszukiwane są także rozwiązania zmierzające do ograniczenia liczby i stężenia zanieczyszczeń trafiających do wód powierzchniowych np. wraz z odpływami z oczyszczalmi ścieków komunalnych. Dzieje się tak, ponieważ powszechnie stosowane konwencjonalne systemy oczyszczania są nieefektywne szczególnie w aspekcie eliminacji małocząsteczkowych substancji organicznych występujących na niskich poziomach stężeń (mikrozanieczyszczenia). Można tu wymienić różne domieszki przemysłowe, pestycydy i herbicydy, pozostałości farmaceutyczne oraz arsen (Sarkar i in., 2007; Harisha i in., 2010; Saitúa i in., 2012; Gibs i in., 2007; Radjenović i in., 2008)

Szczególną grupę związków należących do wymienionych mikrozanieczyszczeń stanowią substancje wykazujące aktywność estronogeniczną (z ang. *Endocrine Disrupting Chemicals - EDCs*). Związki te zaburzają w organizmach żywych funkcjonowanie układu dokrewnego. Ze względu na fakt, że układ ten reguluje pracę całego organizmu nawet niewielkie ilości EDCs mogą stanowić potencjalne zagrożenie dla życia i zdrowia organizmów żywych, w tym również człowieka.

Problem występowania i toksyczności mikrozanieczyszczeń oraz związków aktywnych biologicznie w środowisku wodnym było tematem licznych dyskusji naukowych i politycznych. W związku z czym, zgodnie z najnowszymi ustaleniami Unii Europejskiej stężenia tzw. substancji priorytetowych (rozumianych jako szczególnie niebezpieczne) w wodach będą ściśle monitorowane. Kluczowymi dokumentami w tej sprawie są Dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE i 2008/105/WE. W pierwszej z nich wyodrębniono 33 substancje priorytetowe lub priorytetowo niebezpieczne w dziedzinie polityki wodnej, natomiast w drugiej, dla niektórych tych substancji określono środowiskowe normy jakości (2008). Normy te dotyczą średniego rocznego stężenia danej substancji w śródlądowych wodach powierzchniowych rozumianych jako rzeki, jeziora oraz związane z nimi sztuczne lub silnie zmienione jednolite części wód. Lista tych substancji w najnowszej Dyrektywie 2013/39/UE (2013) została poszerzona do 45 związków. W celu osiągnięcia dobrego stanu chemicznego wód powierzchniowych, środowiskowe normy jakości dla pierwszych 33 substancji priorytetowych substancji priorytetowych substancji priorytetowych substancji powinny zostać osiągnięte do końca 2021 r., natomiast środowiskowe normy jakości dla nowo zidentyfikowanych substancji powinny zostać osiągnięte do końca 2027 r. (Kamińska, 2015).

Celowość prowadzenia badań nad oczyszczaniem, czy też podczyszczaniem różnych strumienii wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych jest zatem uzasadniona nie tylko dbałością o bezpieczeństwo ekologiczne wód powierzchniowych, ale także koniecznością w świetle najnowszych przepisów w dziedzinie polityki wodnej. Obecnie do oczyszczania odpływów z oczyszczalni ścieków komunalnych rozważane są techniki zaawansowanego utleniania i procesy membranowe.

# 2. CEL I ZAKRES PRACY

Celem niniejszej pracy było porównanie efektywności wybranych procesów fizykochemicznych (procesy zaawansowanego utleniania oraz membranowe tj. ultra- i nanofiltracja) w aspekcie usuwania estrogenów (17β-estradiol, 17α-etynyloestradiol) i ksenoestrogenów (bisfenol A) z oczyszczonych ścieków komunalnych. Wymienione związki wykazują dziłanie estrogeniczne jak i mogę oddziaływać toksycznie na ekosystemy wodne i zdrowie człowieka.

Zakres badań obejmował realizację czterech podstawowych celów badawczych:

- Określenie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń o estrogenicznej aktywności z biologicznie oczyszczonych ścieków komunalnych w jednostkowym procesie ozonowania, fotolizy oraz w łącznym procesie ozonowanie-fotoliza.
- Wyznaczenie efektywności usuwania badanych mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z biologicznie oczyszczonych ścieków komunalnych w procesie fotokatalizy bez i z dodatkiem węgla aktywnego.
- 3. Ocena możliwości zastosowania procesu nanofiltracji oraz ultrafiltracji bez i z modyfikacją powierzchni membran do usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z biologicznie oczyszczonych ścieków komunalnych.
- 4. Wyznaczenie toksyczności roztworów poprocesowych oczyszcznych metodami zaawansowanego utleniania.

W dużej mierze pracę sfinansowano w ramach środków na badania kierunkowe młodych naukowców przyznane dla Instytutu Inżynierii Wody i Ścieków Politechniki Śląskiej o nr wewnętrznych w Jednostce wydziałowej BKM/547/RIE-4/2014, BKM/539/RIE-4/2015 i BKM-536/RIE4/2016.

# 3. PRZEDMIOT BADAŃ

Do badań wytypowano trzy różne mikrozanieczyszczenia tj.  $17\beta$ -estradiol,  $17\alpha$ -etynyloestradiol oraz bisfenol A należące do grupy związków zakłócających procesy hormonalne. Właściwości fizyczno-chemiczne tych substancji przedstawiono w tabeli 1.

	17β-estradiol	17α-etynyloestradiol	Bisfenol A
Masa molowa [g/mol]	272,00	296,40	228,00
Rozpuszczalność	$3.6(27^{\circ}C)$	$4.8(20^{\circ}C)$	120.0 (25°C)
w wodzie (temperatura) [mg/dm <sup>3</sup> ]	3,0 (27 C)	1,0 (20 C)	120,0 (25 C)
LogK <sub>ow</sub> [-]	4,01	4,15	3,32
pK <sub>a</sub> [-]	10,71	10,34	9,60
Średnica Stokes'a [nm]	0,801	0,800	0,658

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych mikrozanieczyszczeń

W ramach pracy oczyszczaniu w wybranych procesach fizykochemicznych poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej, odpływ modelowy oraz rzeczywisty po biologicznym oczyszczaniu z dodatkiem badanych mikrozanieczyszczeń w stałym stężeniu 500 µg/dm<sup>3</sup>. Charakterystyka fizyko-chemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka fizykochemiczna badanych roztworów							
	Wede edetering	O Juliana and					

	Woda zdejonizowana	Odpływ modelowy	Odpływ rzeczywisty	
pH [-]	7,0			
Przewodność wł. [µS/cm]	5,18	7,93	9,85	
Absorbancja ( $\lambda_{max}$ =254 nm) [cm <sup>-1</sup> ]	0,000	0,055	0,218	
OWO [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,00	24,41	33,01	

# Odpływ modelowy

Odpływ modelowy odpowiadał pod względem właściwości fizykochemicznych ściekom komunalnym po mechaniczno-biologicznym ciągu ich oczyszczania. Przygotowany został w oparciu o normę PN-72/C-04550.09 (2009) dla syntetycznych surowych ścieków komunalnych. W tym celu do 1 dm<sup>3</sup> wody wodociągowej dodano substancje organiczne w ilości 152 mg bulionu suchego odżywczego oraz 226 mg peptonu kazeinowego. Przygotowany roztwór podgrzewano do temperatury 100°C, a po jego ochłodzeniu do temperatury 21±2°C wprowadzano związki nieorganiczne tj.: NH4Cl (20 mg/dm<sup>3</sup>), NaCl (7 mg/dm<sup>3</sup>), CaCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O (7,5 mg/dm<sup>3</sup>),

MgSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O (2 mg/dm<sup>3</sup>), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (40 mg/dm<sup>3</sup>), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (16 mg/dm<sup>3</sup>). Przygotowaną mieszaninę rozcieńczano dziesięciokrotnie w celu zamodelowania 90% stopnia usunięcia wszystkich substratów roztworu a w dalszej kolejności dodawano wzorce badanych mikrozanieczyszczeń.

#### Odpływ rzeczywisty z komunalnej oczyszczalni ścieków

Odpływ rzeczywisty stanowiły biologicznie oczyszczone ścieki komunalne pochodzące z Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Gliwicach. Obiekt ten odbiera ścieki bytowo-gospodarcze, miejskie i przemysłowe przy średniej przepustowości równej 40 tys. m<sup>3</sup>/dobę. Ścieki są wstępnie oczyszczane mechanicznie, a następnie kierowane na stopień biologiczny, gdzie zachodzi biodegradacja związków azotu i fosforu w procesach prowadzonych przez osad czynny. Po końcowej sedymentacji, ścieki są odprowadzane do odbiornika wodnego. Próbki do badań pobierano bezpośrednio z kanału odprowadzającego ścieki oczyszczone do odbiornika. Próbki do badań przechowywano w szklanych ciemnych pojemnikach, w temperaturze 1-4°C maksymalnie przez 48 h. Wartości wskaźników zanieczyszczeń dla odpływu rzeczywistego mieściły się w zakresie wartości podanych w normach tj. w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 18 listopada 2014 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

# 4. MATERIAŁY

Składniki organiczne odpływu modelowego z oczyszczalni ścieków w postaci suchego bulionu odżywczego oraz peptonu kazeinowego pochodziły z firmy BTL spółka z o.o. (Łódź, Polska). Natomiast substancje nieorganiczne tj. NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, CaCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub> x 7 H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> oraz KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> były z firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska).

Ponadto w badaniach stosowano metanol o czystości przekraczającej 99,8% i acetonitryl o czystości ponad 99,5% firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska).

Jako katalizator w procesie fotokatalizy zastosowano komercyjny ditlenek tytanu firmy Degussa (Frankfurt, Niemcy) oznaczony symbolem P25. Z kolei węgiel aktywny dodatkowo stosowany w procesie fotokatalizy (wspomaganie procesu) był o symbolu CWZ-30 z firmy Gryfskand (Gryfino, Polska).

W badaniach wykorzystano cztery płaskie komercyjne membrany do nanofiltracji oznaczone jako NF-90, NF-270, DK i HL, a do ultrafiltracji jedną membranę o symbolu UF-GE. Membrany nanofiltracyjne zostały dobrane tak, aby różniły się od siebie parametrami fizyczno-chemicznymi. Z kolei membrana ultrafiltracyjna charakteryzowała się właściwościami z pogranicza membran do nano- i ultrafiltracji. Membrany o symbolach NF-90 i NF-270 pochodziły firmy Dow Filmtec (Michigan, USA), a DK, HL i UF-GE z firmy GE Osmonics Inc. (Minnetonka, USA). Szczegółową charakterystykę membran przedstawiono w tabeli 3.

Do preparowania membran polieterosulfonowych (PES) modyfikowanych mieszaniną nanorurek węglowych (SWCNT i MWCNT-COOH) zastosowano technikę inwersji fazowej polegającą na formowaniu filmu polimerowego o grubości około 100-150  $\mu$ m, a następnie jego żelowaniu w roztworze nierozpuszczalnika (woda zdejonizowana/ izopropanol 90/10, v/v o temperaturze 15°C±1). Przed preparowaniem membrany sporządzono świeży roztwór polimeru i nanorurek w dimetyloformamidzie (DMF) zawierający 16% wag. PES-nanorurki i 84% wag. DMF. Sporządzenie roztworu membranotwórczego obejmowało, w pierwszym etapie 30-minutowe nadźwiękawianie (częstotliwość ultradźwięków 21 kHz) mieszaniny nanorurek w DMF w celu zwiększenia ich dyspersji, a następnie dodanie do zawiesiny odważkę polimeru i wytrząsanie mieszaniny do momentu jego rozpuszczenia (12-24 h). Zawartość nanorurek węglowych w preparowanych membranach stanowiła 0,1% wag. w układzie polimer – CNT (Kamińska i in., 2015). Wytworzone membrany ultrafiltracyjne oznaczano w pracy symbolem UF-CNT

		NF-90	NF-270	DK	HL	UF-GE
Producent			Dow Filmtec GE Osmomics Inc.			с.
Materiał*			membrana kompozytowa (warstwa naskórkowa - poliamid)			
Graniczna masa molowa <sup>*</sup> [Da]			200	150-300	150-300	1000
Kąt zwilżania** [º]		63	17	37	25	41
Objętościowy strumień wody zdejonizowanej*** [J <sub>w</sub> ·10 <sup>6</sup> , m <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> ]		47,0	33,3	16,5	42,4	9,4
Ciśnienie transmembranowe*	zal.	b.d.	b.d.	2,0	2,7	b.d.
[MPa]	maks.	b.d.	4,0	4,0	4,0	b.d.

#### Tabela 3. Charakterystyka wykorzystywanych membran

\*dane producenta, \*\* pomiary własne wykonane za pomocą goniometru PG-1 firmy Fibro System AB; \*\*\* wyznaczony eksperymentalnie przy  $\Delta P=2,0$  MPa; b.d. - brak danych.

#### 5. STOSOWANE OZNACZENIA ANALITYCZNE

# 5.1. Oznaczenie stężenia mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w badanych roztworach wodnych

Oznaczenie badanych mikrozanieczyszczeń estrogenicznych przeprowadzono zgodnie z następującą metodyką:

- wydzielenie związków z roztworu za pomocą ekstrakcji do fazy stałej (SPE),
- eluacja analitu mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v),
- analiza ilościowo-jakościowa związku techniką chromatografii HPLC (detekcja UV-VIS).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC analitów z próbek wodnych o objętości 100 cm<sup>3</sup> (pH=7) wydzielano badane związki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Złoże kolumienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm<sup>3</sup>) i metanolem (5 cm<sup>3</sup>), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm<sup>3</sup>). Wydzielone związki eluowano mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm<sup>3</sup>. Kolejno ekstrakt poddawano suszeniu pod lekkim strumieniem azotu i rozpuszczano w 100 µl metanolu. Tak przygotowane ekstrakty poddawano analizie chromatograficznej. Do oznaczeń wykorzystano wysokosprawny chromatograf cieczowy HPLC z detektorem UV-VIS (długość fali  $\lambda$ =220 nm) firmy Varian (Warszawa, Polska) wyposażony w kolumnę Hypersil GOLD firmy Thermo Scientific (Gliwice, Polska) o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu 5 µm. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl/woda w proporcjach 85:15 (v/v). Nastrzyki próbki wykonywano manualnie przy pomocy mikrostrzykawki o pojemności 50 µl firmy Hamilton (Poznań, Polska).

Zastosowana procedura analityczna charakteryzuje się odzyskiem badanych mikrozanieczyszczeń w zakresie od 66 (bisfenol A) do 78% (17β-estradiol oraz 17α-etynyloestradiol), co zostało określone dla wody zdejonizowanej z wprowadzonymi wzorcami związków o stężeniu 500 µg/dm<sup>3</sup> (objętość próbki 100 cm<sup>3</sup>).

# 5.2. Analizy fizykochemiczne

Efektywność oczyszczania roztworów wodnych w przypadku wybranych cykli badawczych określona została również na podstawie dodatkowych pomiarów:

- parametrów ogólnych opisujących właściwości badanego roztworu tj. pH,
- parametrów związanych z obecnością substancji organicznych w roztworach (absorbancja w UV<sub>254</sub> i ogólny węgiel organiczny OWO),
- parametrów związanych z obecnością substancji nieorganicznych tj. przewodność wł.

Pomiar absorbancji dla λ równej 254 nm prowadzono przy użyciu spektrofotometru jednowiązkowego UV/VIS CECIL model CE 1021 firmy Cecil Instruments Limited (Cambridge, Wielka Brytania). Określenie stężenia OWO wykonano przy użyciu analizatora węgla Multi N/C firmy Jena Analytik (Jena, Niemcy). Natomiast pH i przewodność właściwa zostały zmierzone przy pomocy laboratoryjnego pH-metru/konduktometru CPC-505 firmy Elmetron (Zabrze, Polska).

#### 5.3. Testy toksykologiczne

Badane roztwory mikrozanieczyszczeń przed i po procesie oczyszczania metodami utleniania oceniono pod względem efektu toksykologicznego. Wykonane testy umożliwiły kompleksową analizę efektywności stosowanych procesów. W tego typu badaniach ocena skuteczności procesów zaawansowanego utleniania pod kątem usuwania mikrozanieczyszczeń powinna opierać się zarówno na określeniu stężenia pozostałego substancji jak i również efektu biologicznego próbki poprocesowej. Powstające podczas utleniania toksyczne produkty uboczne mogą wykazywać większą aktywność biologiczną (w tym np. toksyczność) niż związek macierzysty, co obniża końcowy efekt oczyszczania (Werle i Dudziak, 2013). Zastosowano trzy rodzaje biotestów (enzymatyczny Microtox<sup>®</sup>, przeżywalności Daphtoxkit F<sup>®</sup>, wzrostowy *Lemna minor*) pozwalające na ocenę toksykologiczną zarówno na bakteriach, skorupiakach jak i roślinach naczyniowych.

Test Microtox<sup>®</sup> z firmy Tigret sp. z o.o. (Warszawa, Polska) wykorzystujący bakterie bioluminescencyjne *Aliivibrio fischeri* jako organizmy wskaźnikowe przeprowadzono zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 firmy Modern Water (Warszawa, Polska). Stosowane bakterie odznaczają się znaczną wrażliwością na szerokie spektrum toksykantów pochodzenia organicznego i nieorganicznego (Werle i Dudziak, 2013). Wynik testu wyrażony był przez procent inhibicji bioluminescencji będący skutkiem zahamowania procesów metabolicznych organizmów wskaźnikowych poddanych 5 i 15 minutowej ekspozycji na działanie toksykantu względem próby kontrolnej stanowiącej 2% roztwór NaCl.

Efekt toksyczności określono jako % inhibicji bioluminescencji bakterii (*I<sub>M</sub>*) według równania 1:

$$I_M = \frac{(E_K - E_T)}{E_K} \cdot 100\%$$
(1)

gdzie:

 $E_k$ - intensywność bioluminescencji bakterii rejestrowana dla próbki kontrolnej;

 $E_{T^{-}}$ intensywność bioluminescencji bakterii rejestrowana dla próbki testowej.

Biotest Daphtoxkit F<sup>®</sup> firmy Tigret sp. z o.o. (Warszawa, Polska) wykorzystuje świeżo wylęgłe słodkowodne skorupiaki *Daphnia magna* jako organizmy wskaźnikowe. Testy przeprowadzano zgodnie z normami OECD Guideline 202 ISO 6341 (2004). Ilość martwych organizmów odczytywano po 24 i 48 h prowadzenia testu. Test zakupiono jeden raz tak więc w większości eksperymentów wykorzystywano organizmy z własnej hodowli. Efekt toksyczności określono jako % przeżywalności skorupiaków ( $I_D$ ) według równania 2:

$$I_D = \frac{(N_K - N_T)}{N_K} \cdot 100\%$$
 (2)

gdzie:

 $N_k-$ ilość żywych osobników obserwowana dla próbki kontrolnej;

 $N_T$ – ilość żywych osobników obserwowana dla próbki testowej.

Test z *Lemna minor* przeprowadzony został na roślinach naczyniowych zgodnie z normą OECD Guideline 221 (2001). Do badań wykorzystano rośliny testowe pochodzące z własnej hodowli. Test oparty był na obserwacji

zmian morfologicznych roślin. Prowadzony był w temperaturze  $25\pm1^{\circ}$ C przy stałej ekspozycji na światło o mocy 6000 lux. Efekt toksykologiczny oceniono po 7 dobach jako % inhibicji (*I*<sub>L</sub>) wzrostu frondów roślin zgodnie ze wzorem (3):

$$I_L = \frac{(L_k - L_t)}{L_k} \cdot 100\%$$
(3)

gdzie:

 $L_k$ – liczba frondów (efekt obserwowany) dla próbki kontrolnej;

 $L_t$ – liczba frondów (efekt obserwowany) dla próbki testowej.

#### 6. APARATURA BADAWCZA

#### 6.1. Stanowisko do prowadzenia procesów zaawansowanego utleniania

Badane procesy zaawansowanego utleniania (fotoliza, fotoliza-ozonowanie, fotokataliza oraz fotokataliza wspomagana węglem aktywnym) prowadzono w szklanym porcjowym laboratoryjnym reaktorze o objętości 0,7 dm<sup>3</sup> firmy Heraeus (Hanau, Niemcy) (rys. 1).

Reaktor był wyposażony w zanurzeniową średniociśnieniową lampę UV o mocy 150 W umieszczoną w płaszczu chłodzącym wykonanym ze szkła Duran 50. Proces chłodzenia odbywał się za pomocą wody wodociągowej. Takie rozwiązanie zapewniało utrzymanie stałej temperatury procesu tj. 20±1°C.



Wykorzystana lampa emitowała promieniowanie o długości fali  $\lambda_{exc}$  równej 313, 365, 405, 436, 546 oraz 578 nm. Ponadto reaktor umieszczony był na mieszadle magnetycznym, aby zapewnić równomierne wymieszanie zawartości podczas trwania procesu. Natomiast do natleniania układu użyto pompkę o wydajności 4 dm<sup>3</sup> powietrza na minutę.

W przypadku procesu łącznego fotoliza-ozonowanie ozon wytwarzano z powietrza w generatorze Ozoner FM 500 o wydajności 0,14 mg/s firmy WRC Multiozon (Gdańsk, Polska) i wprowadzano do reaktora poprzez dyfuzor ceramiczny.

Natomiast w procesie fotokatalizy dwutlenek tytanu wprowadzano do mieszaniny reakcyjnej przed procesem naświetlania i poddawano wyłącznie mieszaniu przez 15 min. Ponadto w procesie fotokatalizy wspomaganej węglem aktywnym dodatkowo przed procesem wprowadzano równocześnie fotokatalizator jak i węgiel aktywny.

#### 6.2. Instalacja do ciśnieniowej filtracji membranowej

Proces filtracji membranowej realizowano w stalowej celi (400 cm<sup>3</sup>) zaopatrzonejw mieszadło, której umieszczano membrany W o powierzchni aktywnej 0,00385 m<sup>2</sup> (rys. 2). Siłą napędową procesów było ciśnienie transmembranowe równe 2,0 MPa (w przypadku procesów realizowanych z wykorzystaniem membran komercyjnych) oraz 0,1 MPa (w przypadku procesów realizowanych z wykorzystaniem membran własnych) wytwarzane w układzie poprzez inertny gaz dostarczany z butli. Temperatura procesu wynosiła 20°C. Przed przystąpieniem do właściwych badań każdą z badanych membran kondycjonowano filtrując wodę zdejonizowaną do ustabilizowania wartości objętościowego strumienia permeatu i w celu określenia jej początkowych właściwości transportowych



Rys. 2. Schemat celi membranowej (Kamińska, 2015)

# 7. METODYKA BADAŃ

# 7.1. Wyznaczenie stopnia eliminacji mikrozanieczyszczeń i kinetyka procesów zaawansowanego utleniania

Realizowane procesy zaawansowanego utleniania prowadzono w sposób ciągły. Czas trwania fotolizy oraz procesu łącznego fotoliza-ozonowanie wynosił 30 minut, a pozostałych procesów kojarzonych w różnych konfiguracjach (fotokataliza, fotokataliza wspomagana węglem aktywnym) 60 minut.

W przypadku procesu łącznego fotoliza-ozonowanie ozon wprowadzano do reaktora poprzez dyfuzor ceramiczny z przesunięciem czasowym w stosunku do naświetlania (po 10 minutach), co miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania roztworu oraz procesu łącznego. Dawka ozonu była stała i wynosiła 3 mg/dm<sup>3</sup>, a czas kontaktu utleniacza z wodą wynosił 1 min.

Jaka katalizator w procesie fotokatalizy oraz fotokatalizy wspomaganej węglem aktywnym zastosowano komercyjny ditlenek tytanu w dawce 100 mgTiO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Z kolei dawka węgla aktywnego (proces UV/TiO<sub>2</sub>-AC) była w zakresie od 1 do 20 mg/dm<sup>3</sup>.

Ponadto w pracy badano wpływ różnych parametrów procesowych ozonowania na stopień eliminacji mikrozanieczyszczeń tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody (woda zdejonizowana). W tabeli 4 przedstawiono szczegóły dotyczące poszczególnych eksperymentów.

Numer eksperymentu	Badany parametr	Dawka ozonu [mg/dm <sup>3</sup> ]	Czas reakcji [min]	Wartość pH [-]	
1	dawka ozonu	1-10	1	7	
2	czas ozonowania	3	1-10	7	
3	pH wody	3	1	4-9	

Tabela 4. Konfiguracja parametrów procesowych ozonowania

Wyznaczenie stopnia eliminacji mikrozanieczyszczeń

Stopień eliminacji mikrozanieczyszczeń w badanych procesach zaawansowanego utleniania oceniono na podstawie zmian stężenia związków:

$$E = \frac{(c_0 - C)}{c_0} \quad 100 \tag{4}$$

gdzie:

*E* – stopień eliminacji mikrozanieczyszczenia w wybranym procesie, %;

r

 $C_0$ ,  $C_-$  stężenie mikrozanieczyszczenia odpowiednio przed i po zakończeniu procesu,  $\mu g/dm^3$ .

Wyniki w pracy przedstawiane są również jako zmiana stężenia C/C<sub>0</sub>.

#### Kinetyka procesu łącznego ozonowanie-fotoliza (UV/O<sub>3</sub>)

Na podstawie informacji literaturowych (Ku i in., 2002) do opisu procesu łącznego UV/O<sub>3</sub> można w uproszczeniu zastosować pierwszorzędowy model kinetyki reakcji, zgodnie z poniższym równaniem:

$$=k \cdot c$$
 (5)

gdzie:

k - stała szybkości reakcji, min<sup>-1</sup>;

c - stężenie mikrozanieczyszczenia, mol/dm3.

Zakładając idealne wymieszanie badanej substancji można przyjąć, że:

$$\frac{dc}{dt} = -kc \tag{6}$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu równania otrzymuje się następującą zależność:

$$lnc = k \cdot t + lna \tag{7}$$

10

Tym samym zanik substratów w procesie można opisać funkcją ekspotencjalną:

$$c = a \cdot e^{-kt} \tag{8}$$

# Kinetyka procesu fotokatalizy (UV/TiO<sub>2</sub>)

Do opisu kinetyki procesu fotokatalitycznego utleniania zastosowano model Langmuira-Hinshelwood'a (L-H) bazując na informacjach z literatury (Lin i in. 2009; Lopez-Alvarez i in. 2012). Poniższe równanie (9) przedstawia interpretację kinetyki procesu jako funkcję stężenia utlenianych mikrozanieczyszczeń od czasu trwania procesu:

$$r = \frac{dC}{dt} = k \left( \frac{KC}{1 + KC} \right) \tag{9}$$

gdzie:

r - stopień utleniania mikrozanieczyszczenia,

C – stężenie, mol/dm<sup>3</sup>;

t - czas, s;

k – szybkość reakcji utleniania, min<sup>-1</sup>;

K – stała równowagi adsorpcji.

Zakładając, że utlenianie badanych związków w procesie fotokatalizy jest reakcją pseudo-pierwszorzędową, stałą szybkości reakcji można obliczyć jako ujemne nachylenie regresji liniowej korzystając z równania 10:

$$-\ln\left(\frac{C_{a}}{C_{t}}\right) = kt \tag{10}$$

gdzie:

 $C_0/C_t$  – stężenie mikrozanieczyszczenia w czasie t = 0 i po czasie t, mol/dm<sup>3</sup>.

Z kolei czas połowicznego rozpadu t<sub>1/2</sub> wyznaczony został na podstawie równania 11:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k}$$
(11)

# 7.2. Badania wydajności oraz retencji mikrozanieczyszczeń estrogenicznych w procesach membranowych

Właściwości separacyjne stosowanych membran oceniono na podstawie wartości współczynnika retencji mikrozanieczyszczeń (R) opisanego równaniem (12):

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) \cdot 100\tag{12}$$

gdzie:

R – retencja, %

 $C_p$ ,  $C_n$  – stężenie mikrozanieczyszczenia w permeacie i nadawie,  $\mu g/dm^3$ .

Z punktu widzenia eksploatacji ciśnieniowych procesów membranowych obok ich właściwości separacyjnych równie istotne jest określenie ich wydajności i podatności na zjawiska niekorzystne (np. fouling, skaling i in.). W tym celu w trakcie prowadzenia nano- i ultrafiltracji mierzono objętość odbieranego permeatu w określonej jednostce czasu, a następnie obliczano objętościowy strumień permeatu ( $J_v$ ) z równania (13) na podstawie którego wyznaczano również początkowy objętościowy strumień permeatu podczas kondycjonowania membrany ( $J_w$ ):

$$J_{\nu}(J_{w}) = \frac{V}{F \cdot t}$$
(13)

gdzie:

 $J_{\nu}(J_{w})$  – objętościowy strumień permeatu (wody zdejonizowanej), m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>

V – objętość permeatu, m<sup>3</sup>;

F – powierzchnia membrany, m<sup>2</sup>;

t – czas filtracji, s.

Zarówno przed jak i po procesie oczyszczania ścieków przez membrany filtrowano wodę zdejonizowaną. Pierwsza filtracja miała na celu określenie początkowej wydajności membrany, a kolejna stanowiła próbę jej odmycia. Pozwoliło to także na wyznaczenie wartości względnego strumienia wody zdejonizowanej ( $\alpha_v$ ) czyli tzw. odzysku oraz względnego strumienia permeatu ( $\alpha_w$ ) czyli tzw. indeksu foulingu według zależności 14 oraz 15:

$$\alpha_{\nu} = \frac{J_{\nu}}{J_{w}} \tag{14}$$

gdzie:

 $\alpha_v$  – względny strumień wody zdejonizowanej

 $J_w$  – objętościowy strumień wody zdejonizowanej wyznaczony dla nowej membrany, m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>.

$$\alpha_w = \left(\frac{J_{wp}}{J_w}\right) \cdot 100\% \tag{15}$$

gdzie:

aw-względny strumień permeatu

 $J_{wp}$  – objętościowy strumień wody zdejonizowanej wyznaczony dla membrany po procesie oczyszczania, m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>.

Dla membran przed i po procesie filtracji roztworów wodnych wykonano analizę topografii ich powierzchni przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) model 1430 VP produkcji LEO Electron Microscopy Ltd. (Cambridge, Anglia).

#### 7.3. Ocena wyników badań i analiz

Przedstawione w pracy wyniki badań stanowią wartości średnie arytmetyczne z czterech powtórzeń poszczególnych eksperymentów. Błąd szacowano na podstawie odchylenia standardowego. W przypadkach, gdy błąd nie przekraczał 5% wyniki były prezentowane bez zaznaczenia przedziału błędu.

W celu dostosowania odpowiednich modeli do danych eksperymentalnych posłużono się arkuszem kalkulacyjnym Microsoft Excel, gdzie wyznaczono współczynnik determinacji *R*, określający dopasowanie punktów pomiarowych do modelu.

Ponadto w celu określenia współzależności pomiędzy badanymi substancjami przeprowadzono analizę wariancji (ANOVA). Przed przeprowadzeniem testu ANOVA przeprowadzono detekcję wielkości odstających, sprawdzono normalność rozkładu (przyjęto prawdopodobieństwo  $\alpha$ =0,05) oraz zweryfikowano hipotezę o jednorodności wariancji (przyjęto  $\alpha$ =0,05), wykorzystując w tym celu test Barletta.

#### 8. WYNIKI I DYSKUSJA BADAŃ

#### 8.1. Ozonowanie i fotoliza jako procesy pojedyncze i zintegrowane

#### 8.1.1. Ozonowanie

#### Określenie najkorzystniejszych parametrów reakcji ozonowania dla bisfenolu A

Badania wstępne dotyczące oceny skuteczności ozonowania przeprowadzono tylko dla bisfenolu A i wody zdejonizowanej jako matrycy. Miało to na celu określenie bezpośredniej reakcji ozonu z wybranym mikrozanieczyszczeniem. Do badań wybrano bisfenol A z uwagi na jego najmniejszą podatność na procesy chemicznego utleniania, co zostało udokumentowane w części literaturowej pracy.

Na rysunku 3 przedstawiono zależność pomiędzy dawką ozonu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A. Określono, że stężenie bisfenolu A obniża się wraz z zwiększaniem dawki ozonu. Przy dawce ozonu 1 mg/dm<sup>3</sup> usunięcie badanego związku wynosiło około 40%.

Z kolei, gdy zastosowano pięciokrotnie wyższą dawkę ozonu (5 mg/dm<sup>3</sup>) usunięcie wzrosło do 70%. Jednak zastosowanie dawki ozonu 10 mg/dm<sup>3</sup> spowodowało już nieznaczne obniżenie stężenia bisfenolu A w wodzie w odniesieniu do dawki ozonu 5 mg/dm<sup>3</sup>.

W dalszej kolejności badano wpływ czasu kontaktu ozonu z wodą na obniżenie stężenia bisfenolu A (rys. 4). W przypadku zastosowania dawki ozonu, wynoszącej odpowiednio 3 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> i wydłużenia czasu reakcji do 10 minut nastąpiło obniżenie stężenia bisfenolu A do ok. 90%. Otrzymane wyniki dowodzą, że czas reakcji ma duży wpływ na efektywność usunięcia bisfenolu A w procesie ozonowania. Im dłuższy czas reakcji tym wyższy stopień usunięcia związku.

Na rysunku 5 przedstawiono zależność pomiędzy wartością pH wody poddawanej ozonowaniu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że efektywność procesu ozonowania jest wyższa w warunkach odczynu obojętnego i zasadowego, niż w środowisku kwaśnym. Wynika to z występującego różnego mechanizmu reakcji pomiędzy usuwanym związkiem, a ozonem w zależności od odczynu roztworu. W środowisku zasadowym reakcje przebiegają głównie według mechanizmu rodnikowego. W konsekwencji obniżenie stężenia bisfenolu A po procesie ozonowania prowadzonego dla wody o pH w zakresie od 7-9 wynosiło około 70%, a w przypadku odczynu kwaśnego (pH = 4) obniżenie stężenia bisfenolu A było niskie na poziomie około 30%.





bisfenolu A w procesie ozonowania

Rysunek 3. Wpływ dawki ozonu na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania



Rysunek 5. Wpływ wartości pH na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

Efektywność procesu ozonowania bisfenolu A w modelowym i rzeczywistym odpływie ścieków

Efektywnośc procesu ozonowania badano dla wybranych parametrów procesowych tj. dawka ozonu od 1 do 10 mgO<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>, czasu reakcji 1 min oraz pH równe 7 dla bisfenolu A z wykorzystaniem modelowego i rzeczywistego odpływu ścieków. Wyniki zaprezentowano porównawczo z uzyskanymi dla wody zdejonizowanej. Na rysunku 6 przedstawiono zależność pomiędzy dawką ozonu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A dla trzech różnych roztworów tj. woda zdejonizowana, odpływ modelowy oraz odpływ rzeczywisty po biologicznym oczyszczaniu. Określono, że stężenie bisfenolu A obniżało się wraz z zwiększeniem dawki ozonu. Zależność tą obserwowano dla wszystkich badanych roztworów. W przypadku wody zdejonizowanej i dawki utleniacza 1 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> rozkład badanego związku wynosił ok. 40%. Natomiast, w przypadku odpływu modelowego i rzeczywistego odpowiednio 8% i 15%.

Z kolei gdy zastosowano pięciokrotnie wyższą dawkę  $O_3/dm^3$ ) ozonu (5 mg rozkład zwiazku w przypadku wody zdejonizowanej wzrósł do ok. 70%, a dla odpływu rzeczywistego do ok. 43%. Natomiast w przypadku odpływu modelowego zaobserwowano nieznaczne obniżenie stężenia bisfenolu А w odniesieniu do dawki 1 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. Najwyższy stopień rozkładu BPA odnotowano dla dawki 10 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>. Dla odpływu rzeczywistego wynosił on ponad 90%. Ternes i in. (2001) oraz Huber i in. (2003) określili, że dawki ozonu w zakresie od 5 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> do 10 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> umożliwiają rozkład większości mikrozanieczyszczeń organicznych w ściekach w zakresie od 90 do 99%, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi w niniejszej pracy. Na podstawie otrzymanych wyni-



Rysunek 6. Wpływ dawki ozonu na obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie ozonowania badanych roztworów

-ków można również zauważyć, że efektywność procesu ozonowania w dużym stopniu zależy od składu fizykochemicznego oczyszczanego roztworu (tabela 2), co również potwierdza w swoich badaniach Beltran (2005) oraz Gottschalk i in. (2000). W przypadku modelowego odpływu usuniecie bisfenolu A było najniższe i wynosiło od ok. 5% dla dawki utleniacza 1 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup> do ok. 30% dla dawki 10 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>.

# 11.1.2. Fotoliza

Różne roztwory wodne sporządzone na bazie wody zdejonizowanej oraz modelowego i rzeczywistego odpływu ścieków zawierające bisfenol A poddano fotolizie.

W procesie fotolizy wraz z narastającym czasem naświetlania wody obniżało się stężenie bisfenolu A (rys. 7) dla każdego z trzech badanych roztworów. Największe obniżenie stężenia związku zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania, w zakresie od 0 do 10 minut. Następnie, w przypadku zarówno wody zdejonizowanej jak i modelowego odpływu pomimo dalszego naświetlenia roztworów stężenie badanego związku utrzymywało się na zbliżonym poziomie (obniżenie stężenia związku dla wody zdejonizowanej wynosiło ok. 60%, a dla modelowego odpływu około 85%). Natomiast, dla odpływu rzeczywistego po 20 minutowym czasie naświetlania stężenie bisfenolu A obniżyło się do ok. 95%, a po 30 minutach do ponad 98%. Obserwowany wyższy stopień rozkładu BPA dla rzeczywistego odpływu w porównaniu do wody zdejonizowanej i odpływu modelowego zaobserwowali również Neamtu i Frimmel (2006). Według autorów pracy zjawisko to może być spowodowane faktem, że w ściekach po biologicznym oczyszczaniu mogą być obecne substancje chemiczne wykazujące podobne działania do fotosensybilizatorów. Związki te posiadają zdolność pochłaniania energii promieniowania elektromagnetycznego i przekazywania jej innym substancjom biorącym udział w reakcjach fotochemicznych.

Porównawczo oceniono rozkład różnych badanych w pracy mikrozanieczyszczeń w procesie fotolizy rzeczywistego odpływu ścieków. W przypadku rzeczywistego odpływu ścieków (rys. 8) zauważono, że wraz z wzrostem czasu naświetlania roztworu obniżało się stężenie 17β-estradiolu, 17α-etynyloestradiolu oraz bisfenolu A. Największe obniżenie stężenia w przypadku badanych związków zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania. Już po 5 minutach trwania procesu stopień rozkładu 17α-etynyloestradiolu wynosił ok. 93%, a 17β-estradiolu 94%. Natomiast porównywalne obniżenie stężenia bisfenolu A nastąpiło dopiero po 20 minutowym czasie naświetlania. Zjawisko to może wynikać z różnej budowy strukturalnej oraz właściwości fizyko-chemicznych badanych związków, co bezpośrednio wpływa na ich stabilność, czy też reaktywność w roztworach wodnych (Zhang i in., 2010).





Rysunek 7. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotolizy badanych roztworów

Rysunek. 8. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia badanych EDCs w procesie fotolizy rzeczywistego odpływu ścieków

#### 11.1.3. Fotoliza i ozonowanie

W kolejnym etapie badań po początkowym czasie naświetlania (10 min) wprowadzono do reaktora ozon (dawka 3 mg  $O_3/dm^3$ ). Wyniki badań przedstawiono na rysunku 9 Matrycę porównawczą stanowiła woda zdejonizowana. Wprowadzenie ozonu do reaktora z opóźnieniem czasowym w stosunku do naświetlania miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania oraz procesu łącznego naświetlanie i ozonowanie. W konsekwencji po 20 minutach trwania eksperymentu zaobserwowano, że stopień obniżenia stężenia bisfenolu A wzrósł w przypadku wody zdejonizowanej i odpływu rzeczywistego wynosił odpowiednio 75% i 98%. Natomiast, dla odpływu modelowego stężenie badanego związku utrzymywało się na zbliżonym poziomie ok. 64%. Wyniki te dowodzą, że proces ozonowania połączony z fotolizą pozwala osiągnąć wyższy stopień usuniecia bisfenolu A, niż jest obserwowany w przypadku prowadzenia pojedynczego procesu fotolizy (rys. 11.8) dla wody zdejonizowanej i odpływu rzeczywistego. W większości prezentowanych w literaturze prac dotyczących badań nad zastosowaniem procesów zaawansowanego utleniania wykazano wyższą skuteczność procesu łącznego UV/O<sub>3</sub> w porównaniu do procesów jednostkowych tj. ozonowania badź fotolizy (Ku i in., 2002; Lucas i in., 2010; Colombo i in., 2012; Liu i in., 2009). Za wyłączeniem np. pracy Esplugas i in. (2002) w której efekt synergiczny działania różnych procesów utleniania nie był obserwowany. Autorzy stwierdzili, że żadna z zastosowanych przez nich kombinacji procesów utleniania takich jak O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub> i O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nie zwiększyła szybkości rozkładu fenolu. Efektywność procesu jest zatem uwarunkowana wieloma czynnikami takimi jak np. odczyn, skład roztworu czy właściwości fizyko-chemiczne samego reagenta (Gottschalk, 2000).

W dalszym etapie eksperymentu wodę zdejonizowaną oraz odpływ modelowy i rzeczywisty zawierające badane związki poddano oczyszczaniu w łącznym procesie fotoliza i ozonowanie. Wyniki dotyczące rozkładu bisfenolu A były już częściowo omawiane we wcześniejszych rozdziałach pracy. W tej części badań ozon także wprowadzano z opóźnieniem czasowym w stosunku do naświetlania.

Wyniki badań przedstawiono na rysunku 10 Zaobserwowano, że stopień rozkładu zarówno 17β-estradiolu jak i 17α-etynyloestradiolu prowadzony w roztworze wody zdejonizowanej po dodaniu do reaktora ozonu nie zwiększył się. Natomiast, w przypadku bisfenolu A po dołączeniu ozonowania stopień rozkładu związku wynosił ponad 75% (wzrost o ok. 20%). Następnie pomimo dalszego naświetlania roztworu stężenie związku utrzymywało się na zbliżonym poziomie. Wyniki uzyskane dla 17β-estradiolu i 17α-etynyloestradiolu dowodzą, że efekt synergiczny działania różnych procesów utleniania nie zawsze jest obserwowany. Należy jednak zaznaczyć, że skuteczność rozkładu estrogenów była już wysoka w pojedynczym procesie fotolizy. Jednak można było zakładać, że po dodaniu ozonu związki te zostaną całkowicie usunięte. W kolejnej części badań oczyszczaniu poddano rzeczywisty odpływ ścieków (rys. 10).



A w łącznym procesie fotolizy i ozonowania badanych roztworów

Otrzymane wyniki dowodzą, że w przypadku 17βestradiolu oraz 17α-etynyloestradiolu, również dla rzeczywistego odpływu ścieków nie zaobserwowano efektu synergicznego działania różnych procesów. Natomiast po wprowadzeniu ozonu do reaktora stężenie bisfenolu A obniżyło się do bardzo wysokiego poziomu ok. 98% (wzrost o ok. 40%). Obserwowany wyższy stopień rozkładu bisfenolu A dla rzeczywistego w porównaniu odpływu ścieków do wody zdejonizowanej (rys. 11) prawdopodobnie wynikał z faktu, że w ściekach po biologicznym oczyszczaniu były obecne już wcześniej wspomniane substancje chemiczne wykazujące podobne do fotosensybilizatorów.

Rysunek 9. Wpływ czasu naświetlania na rozkład bisfenolu Rysunek 10. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń W łącznym procesie fotoliza i ozonowania dla roztworu wody zdejonizowanej



działanie Rysunek 11. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń łącznym procesie fotoliza w i ozonowania rzeczywistego odpływu ścieków

# 11.2. Fotokataliza bez i z dodatkiem węgla aktywnego

Efektywność procesu fotokatalizy dla różnych badanych mikrozanieczyszczeń i wybranych roztworów wodnych

W kolejnym eksperymentu porównawczo oceniono rozkład różnych badanych w pracy mikrozanieczyszczeń w procesie fotokatalizy z wykorzystaniem dwutlenku tytanu dla roztworu wody zdejonizowanej i odpływu modelowego ścieków. Wyniki dotyczące rozkładu bisfenolu A były już częściowo omawiane we wcześniejszym rozdziale pracy.

Na rysunku 12 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania, a obniżeniem stężenia badanych mikrozanieczyszczeń w procesie fotokatalizy dla roztworu wody zdejonizowanej. Wraz z czasem naświetlania obserwowano obniżenie stężenia badanych związków w roztworze. Największe obniżenie stężenia w przypadku badanych mikrozanieczyszczeń zaobserwowano analogicznie jak we wcześniejszym rozdziale pracy do 10 minut naświetlania. Po tym czasie stopień rozkładu 17β-estradiolu wynosił ok. 80%, a 17α-etynyloestradiolu ok. 60%, natomiast bisfenolu A ok. 30%. Po 60 minutach trwania procesu stężenie bisfenolu A obniżyło się poniżej 50%, podczas gdy dla dwóch pozostałych związków wartości stopnia ich usunięcia przekroczyły odpowiednio dla 17β-estradiolu 90%, a dla 17α-etynyloestradiolu 70%. Zaobserwowane różnice w efektywności rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń mogą być związane z ich właściwościami fizykochemicznymi. Dla przykładu rozpuszczalność w wodzie bisfenolu A wynosi 120 mg/dm<sup>3</sup>, a 17β-estradiolu 3,60 mg/dm<sup>3</sup> (Matejczyk i Zalewski, 2011; Zhang i in., 2010). Badane związki różnią się również pod względem wartości log Kow, prężności par jak i współczynnika Henry'ego (tabela 1).

W kolejnej części badań oczyszczaniu poddano modelowy odpływ ścieków zawierający różne badane mikrozanieczyszczenia (rysunek 13). Zaobserwowano, że stopień rozkładu wszystkich badanych związków zwiększył się w porównaniu do wyników otrzymanych dla procesu UV/TiO<sub>2</sub> prowadzonego dla wody zdejonizowanej (rysunek 12). Po 10 minutach naświetlania stopień rozkładu 17β-estradiolu, 17α-etynyloestradiolu i bisfenolu A wynosił odpowiednio ponad 90%, 80% i 40%. Dalsze naświetlanie nie miało już znacznego wpływu na rozkład 17β-estradiolu oraz bisfenolu A. Podczas gdy po 60 minutach trwania procesu nastąpił ponad 93% rozkład 17α-etynyloestradiolu.

Obserwowany wyższy stopień rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń dla modelowego odpływu ścieków w porównaniu do wody zdejonizowanej prawdopodobnie wynikał z faktu, że w ściekach modelowych były obecne substancje chemiczne umożliwiające przebieg tzw. fotokatalizy sensybilizowanej. W wyniku działania promieniowania widzialnego następuje wzbudzenie cząsteczki nieorganicznej substancji chemicznej zaadsorbowanej na powierzchni półprzewodnika. W dalszej kolejności następuje przeniesienie elektronu z substancji chemicznej do pasma przewodnictwa katalizatora z jednoczesnym utworzeniem kationorodnika B<sup>++</sup>. Powstały kationorodnik może ulegać dalszym reakcjom, w wyniku których będzie następowała pełna mineralizacja zanieczyszczeń obecnych w oczyszczanym roztworze. Substancja wywołująca to zjawisko określana jest mianem sensybilizatora (Cowan i in., 2011; Rajeshwar i in, 2008). Na rysunku 14 przedstawiono różnice w procesie fotokatalitycznego utleniania przebiegającego bez (a) i z fotosensybilizacją (b).





Rys. 12. Wpływ czasu naświetlania na obniżenie stężenia badanych mikrozanieczyszczeń w procesie UV/TiO<sub>2</sub> dla wody zdejonizowanej





Rys. 14. Mechanizm katalitycznego fotoutleniania bez (a) i z fotosensybilizacją (b)

W przypadku badań prowadzonych z wykorzystaniem odpływu rzeczywistego wyznaczone stopnie usunięcia dla badanych mikrozanieczyszczeń były porównywalne do przedstawionych w niniejszej pracy dla odpływu modelowego. Po 60 minutach trwania procesu nastąpił całkowity rozkład 17β-estradiolu, a stopień usunięcia 17αetynyloestradiolu przekroczył 95%. Zaprezentowane wyniki zostały częściowo przedstawione w pracy (Burdzik i Dudziak, 2015).

W tabeli 5 zestawiono czasy połowicznego rozkładu badanych mikrozanieczyczeń w procesie  $UV/TiO_2$  oraz stałe szybkości reakcji wyznaczone w oparciu o kinetykę modelu Langmuira-Hinshelwood'a dla obu badanych matryc. Do wyznaczenia kinetyki procesu wybrano punkty pomiarowe w zakresie czasu od 0 do 30 min.

Oczyszczany roztwór	Mikrozanieczyszczenia	Stała szybkości rozkładu [min <sup>-1</sup> ]	Współczynnik determinacji <i>R</i> <sup>2</sup> [-]	Czas połowicznego rozpadu [min]
	bisfenol A	0,0108	0,87	51,4
Woda zdejonizowana	17α-etynyloestradiol	0,0668	0,80	8,3
	17β-estradiol	0,0615	0,79	5,0
	bisfenol A	0,0117	0,76	41,6
Odpływ modelowy	17α-etynyloestradiol	0,0725	0,81	3,9
	17β-estradiol	0,0841	0,76	2,4

Tabela 5. Stałe szybkości rozkładu oraz czasy połowicznego rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń w procesie fotokatalizy

We wszystkich badanych przypadkach współczynnik determinacji R<sup>2</sup> przekraczał 0,76, co świadczy o dobrym dopasowaniu punktów pomiarowych do modelu. Otrzymane wyniki dowodzą, że szybkości reakcji rozkładu wszystkich badanych mikrozanieczyszczeń w procesie fotokatalizy są najwyższe dla odpływu modelowego. Wartości te zawierają się w przedziale od ok.  $0,1 \text{ min}^{-1}$  dla bisfenolu A do ponad  $0,08 \text{ min}^{-1}$  dla  $17\beta$ -estradiolu. W przypadku roztworu wody zdejonizowanej stałe szybkości reakcji utleniania hormonów (17 $\beta$ -estradiol i 17 $\alpha$ etynyloestradiol) są około 6 krotnie wyższe w porównaniu z wartością tego parametru wyznaczoną dla bisfenolu A. Wyznaczone czasy połowicznego rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń są odpowiednio najkrótsze (od ponad 2 min dla 17β-estradiolu do ok. 41 min dla bisfenolu A) w przypadku oczyszczania odpływu modelowego, а najdłuższe dla roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej (od 5 min dla 17β-estradiolu do ponad 50 min dla bisfenolu A). Na podstawie otrzymanych wyników badań można więc stwierdzić, że 17β-estradiol oraz 17α-etynyloestradiol są stosunkowo dobrze podatne na rozkład w procesie UV/TiO<sub>2</sub>, w przeciwieństwie do bisfenolu A. Uzyskane wartości badanych parametrów tj. stałe szybkości utleniania jak i czasy połowicznego rozkładu wyznaczone w oparciu o kinetykę modelu Langmuira-Hinshelwood'a mieszczą się w zakresie prezentowanych w innych pracach z tego zakresu (Sirtori i in., 2006; Lopez-Alvarez i in, 2012; Li i in., 2010; Lin i in., 2009; Zhang i in., 2010) dotyczących fotokatalitycznego utleniania innych niż badane w ramach pracy substancji organicznych.

# Efektywność procesu fotokatalizy dla bisfenolu A prowadzonej z wykorzystaniem $TiO_2$ w obecności AC oraz pojedyncza adsorpcja

Badania dotyczące oceny skuteczności procesu fotokatalizy z wykorzystaniem  $TiO_2$  prowadzonej w obecności AC oraz pojedynczej adsorpcji przeprowadzono tylko dla bisfenolu A i odpływu modelowego. Była to kontynuacja poprzedniego etapu badawczego. Do badań wybrano bisfenol A z uwagi na jego najmniejszą podatność na procesy fotokatalicznego utleniania, co zostało udokumentowane w poprzedniej części pracy.

W tym etapie badań przed rozpoczęciem naświetlania wprowadzono do oczyszczanego roztworu węgiel aktywny (dawka od 1 do 20 mg O<sub>3</sub>/dm<sup>3</sup>). Po rozprowadzeniu adsorbenta w całej objętości roztworu w czasie 15 min rozpoczęto naświetlanie. Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności rozkładu bisfenolu A dla pojedyńczego procesu adsorpcji badanego mikrozanieczyszczenia na węglu aktywnym. Na rysunku 15 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania, a obniżeniem stężenia bisfenolu A w dwóch wcześniej wymienionych procesach dla dawki AC wynoszącej odpowiednio 1 mg/dm<sup>3</sup>. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że efektywność procesu fotokatalizy prowadzonej w obecności wybranej dawki węgla aktywnego jest porównywalna do fotokatalizy prowadzonej wyłącznie z użyciem TiO<sub>2</sub> (rys. 12). Oba procesy (fotokataliza bez i z dodatkiem 1 mg/dm<sup>3</sup> AC) pozwalają uzyskać stopień obniżenie stężeniu związku wynoszący ok. 45% po 60 minutach naświetlania. Proces pojedynczej adsorpcji bisfenolu A na powierzchni węgla aktywnego w przypadku obranej dawki węgla charakteryzował się niską efektywnością. Po 60 minutach trwania procesu stężenie bisfenolu A zmniejszyło się tylko o ok. 16%. Z kolei, gdy zastosowano pięciokrotnie wyższą dawkę węgla aktywnego (5 mg/dm<sup>3</sup>) usunięcie związku po 20 minutach naświetlania wynosiło ok. 50% (rysunek 16). Po 60 minutach trwania procesu nastąpiło obniżenie stężenia bisfenolu A aż do ok. 64%. W pojedynczym procesie

adsorpcji obniżenie stężenia badanego mikrozanieczyszczenia było zaledwie o ok. 10% wyższe, niż w przypadku gdy zastosowano dawkę węgla wynoszącą 1 mg/dm<sup>3</sup>. Bez względu na czas prowadzenia procesu.

W dalszej kolejności zastosowano dawkę węgla aktywnego wynoszącą odpowiednio 10 mg/dm3 (rysunek 17). Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że podczas zwiększenia dawki AC z 5 mg/dm<sup>3</sup> do 10 mg/dm<sup>3</sup> w procesie UV/TiO<sub>2</sub>-AC zaobserwowano wzrost efektywności eliminacji bisfenolu A w początkowym czasie naświetlania (do 20 minut) o ok. 10%. Natomiast po 60 minutach trwania procesu uzyskane rezultaty były porównywane dla obu zastosowanych dawek (dla dawki AC równej 5 mg/dm<sup>3</sup> stopień eliminacji wynosił odpowiednio 35%, a dla dawki 10 mg/dm<sup>3</sup> 32%).

Z kolei na rysunku 18 przedstawiono zależność pomiędzy czasem naświetlania, a obniżeniem stężenia bisfenolu A w obu badanych procesach dla dawki węgla aktywnego wynoszącej 20 mg/dm<sup>3</sup>. Dla wybranej dawki węgla aktywnego proces pojedynczej adsorpcji prowadzi do eliminacji bisfenolu A do poziomu ok. 64% (po 60 minut trwania procesu). Zbliżony efekt był obserwowany po tym samym czasie dla procesu UV/TiO2-AC dla dawki węgla 5 mg/dm<sup>3</sup> (rys. 16). Proces łączny umożliwił osiągnięcie stopienia eliminacji badanego związku wynoszący ok. 80% po 60 minutowym czasie naświetlania.

oisfen

e steże





Rys. 15. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO2-AC) dla modelowego odpływu ścieków (dawka AC=1 mg/dm3)



Rys. 16. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO2-AC) dla modelowego odpływu ścieków (dawka AC=5 mg/dm3)



Rys. 17. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO2-AC) dla modelowego odpływu ścieków (dawka AC=10 mg/dm3)

Rys. 18. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO2-AC) dla modelowego odpływu ścieków (dawka AC=20 mg/dm3)

Na podstawie otrzymanych wyników można wykazać, że efekt synergii w układzie oczyszczania fotokataliza w obecności węgla aktywnego jest związany z dawką węgla aktywnego. Dawka węgla 1 mg/dm<sup>3</sup> okazała się zbyt mała, a dawka 10 mg/dm3 jest zbyt duża i prawdopodobnie zakłóciła przebieg samej fotokatalizy. W tych warunkach usunięcie badanego zanieczyszczenia było zbliżone. Nie jest również celowe stosowanie dawki węgla aktywnego 20 mg/dm<sup>3</sup>, bowiem wzrost skuteczności procesu nie jest adekwatny do tak wysokiej dawki węgla aktywnego. Wyraźny efekt synergii zaobserwowano, gdy dawka węgla aktywnego wynosiła 5 mg/dm<sup>3</sup>. Podobną zależność wykazali w swoich badaniach García-Muñoz i in. w pracy (2014). Autorzy badali efektywność rozkładu fenolu (stężenie początkowe 50 mg/dm<sup>3</sup>) w roztworze przygotowanym na bazie wody zdejonizowanej procesach UV/TiO<sub>2</sub> oraz UV/TiO<sub>2</sub>-AC. Zastosowana dawka TiO<sub>2</sub> była stała i wynosiła 500 mg/dm<sup>3</sup>. W przypadku pojedynczego procesu fotokatalizy z użyciem TiO<sub>2</sub> stopień eliminacji badanego związku wynosił 62%, natomiast po dodaniu węgla aktywnego do układu (dawka AC wynosząca 100 mg/dm<sup>3</sup>) wzrósł on do ok 83%. Dla zastosowanej dawki AC efektywność pojedynczego procesu adsorpcji wynosiła tylko 33%.

### Efektywność procesu fotokatalizy prowadzonej w obecności AC dla bisfenolu A i rzeczywistego odpływu ścieków

W ostatnim etapie badań oceniono skuteczność rozkładu bisfenolu A w procesie fotokatalizy przeprowadzonym w obecności węgla aktywnego dla rzeczywistego odpływu ścieków (rys. 19). Obrana dawka węgla aktywnego wynosiła 5 mg/dm<sup>3</sup> i została dobrana na podstawie wcześniejszych rezultatów badań. Określono, że dawka ta wywołuje efekt synergii. Wykazano (rys. 16), że obniżenie stężenia badanego mikrozanieczyszczenia

dla tego roztworu było większe niż w przypadku odpływu modelowego, gdzie również zastosowano tą samą dawkę węgla aktywnego. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje związane ze zjawiskiem fotosensybilizacji udokumentowanym dla procesu heterogenicznej fotokatalizy. Dla porównania po 10 minutach naświetlania stopień rozkładu bisfenolu A wynosił odpowiednio, dla odpływu rzeczywistego ponad 70%, a dla modelowego ok. 40%. Ponadto dla odpływu modelowego po 60 minutach naświetlania uzyskano stopień rozkładu równy 65%, podczas gdy po tym czasie w przypadku odpływu rzeczywistego nastąpiło ok. 90% usuniecia bisfenolu A.



Rys. 19. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotokatalizy (UV/TiO<sub>2</sub>-AC)dla rzeczywistego odpływu ścieków (dawka AC=5 mg/dm<sup>3</sup>)

# 11.3. Ultrafiltracja i nanofiltracja

# 11.3.1. Ultrafiltracja z użyciem membrany bez i z modyfikacją

Na rysunku 20 przedstawiono zależność pomiędzy współczynnikiem retencji usuwanych mikrozanieczyszczeń z roztworu wody zdejonizowanej dla membrany UF-GE i UF-CNT. Zaobserwowano, że dla wszystkich trzech badanych związków wyższe stopnie usunięcia uzyskano w przypadku membrany ultrafiltracyjnej modyfikowanej nanorurkami, niż dla membrany komercyjnej. Dla porównania wartości współczynnika retencji bisfenolu A wynosiły 5% dla membrany UF-GE i 48% dla membrany UF-CNT. Natomiast w przypadku 17β-estradiolu oraz 17α-etynyloestradiolu różnica w retencji pomiędzy porównywanymi membranami wynosiła ok. 5%. Różnice w skuteczności usuwania mikrozanieczyszczeń dla badanych membran wynikały z ich odmiennych właściwości fizykochemicznych. Membrana UF-CNT była zmodyfikowana nanorurkami węglowymi dzięki czemu posiadała bardzo dobre właściwości adsorpcyjne i charakteryzowała się znacznie większą porowatością. W pracy (Jin i in., 2007) udokumentowano wpływ tego ostatniego parametru na wydajność hydrauliczną membrany przy jednoczesnym zachowaniu wysokiego współczynnika retencji mikrozanieczyszczeń.

Wykazano również, że niezależnie od rodzaju zastosowanej membrany 17α-etynyloestradiol był usuwany w wyższym stopniu w porównaniu do dwóch pozostałych mikrozanieczyszczeń. Dla porównania wartości współczynników retencji 17α-etynyloestradiolu kształtowały się w zakresie od ok. 73% dla membrany UF-GE do ok. 77% w przypadku membrany UF-CNT. Natomiast w przypadku 17β-estradiolu retencja wynosiła odpowiednio ok 67% dla membrany UF-GE i 72% dla membrany UF-CNT. W najniższym stopniu usuwany w ultrafiltracji był bisfenol A (rys. 11.26). Większe powinowactwo EE2 do polimerów membranotwórczych w porównaniu do E2 czy BPA było spowodowane wyższą wartością charakteryzującego go współczynnika podziału pomiędzy fazą noktanol a woda (logK<sub>ow</sub>). Im większa wartość tego parametru tym substancja charakteryzuje się większą hydrofobowością i wykazuje większą tendencję do adsorpcji na powierzchni membrany (Yang i in., 2007; Bellona i in., 2004). W pracy (Dudziak, 2013) dowiedziono, że mechanizm separacji związków hydrofobowych na

membranie jest dwustopniowy tj. w pierwszym stopniu związek ulega adsorpcji na powierzchni membrany, a w drugim przechodzi przez nią na skutek dyfuzji. Wartość omawianego parametru dla EE2 wynosi odpowiednio 4,15, dla E2 4,01, a dla BPA 3,32 (tabela 6.1). Ponadto masa molowa EE2 jest większa od masy molowej E2 oraz BPA, co także tłumaczy wyższą retencję tego związku na membranie w porównaniu do pozostałych mikrozanieczyszczeń. Z kolei na rysunku 21 przedstawiono zależność pomiędzy współczynnikiem retencji usuwanych mikrozanieczyszczeń z odpływu modelowego dla obu membran ultrafiltracyjnych. Uzyskane stopnie retencji dla badanych mikrozanieczyszczeń w przypadku filtracji odpływu modelowego wykazywały podobną tendencję, jak w przypadku filtracji roztworu wody zdejonizowanej.



Rys. 20. Wpływ rodzaju membrany na efektywność usuwania badanych mikrozanieczyszczeń z roztworu wody zdejonizowanej



Rys. 21. Wpływ rodzaju membrany na efektywność usuwania badanych mikrozanieczyszczeń z odpływu modelowego

Najlepiej usuwany był 17α-etynyloestradiol (dla membrany UF-CNT stopień retencji związku wynosił odpowiednio ok. 92%, natomiast dla membrany UF-GE 83%), następnie 17β-estradiol (ponad 81% w przypadku filtracji prowadzonej z wykorzystaniem membrany UF-CNT i ponad 78% dla membrany UF-GE). Natomiast bisfenol A był usuwany w najniższym stopniu tj. od ponad 19% dla membrany komercyjnej do 68% dla membrany zmodyfikowanej. Potwierdza to wcześniejsze obserwacje związane z różnicowanymi właściwościami fizykochemicznymi badanych mikrozanieczyszczeń.

Ponadto zaobserwowano, że podczas filtracji odpływu modelowego wszystkie trzy badane związki były usuwane w wyższym stopniu w porównaniu do filtracji wody zdejonizowanej. Badane matryce różniły się zawartością związków organicznych i nieorganicznych. Wskaźnikami opisującymi ogólną zawartość wielkoi małocząsteczkowych związków organicznych są absorbancja w UV<sub>254</sub> oraz ogólny węgiel organiczny (OWO). Natomiast wskaźnikiem odpowiadającym za zawartość substancji nieorganicznych jest przewodność właściwa (tabela 6.2). Dla porównania wartość absorbancji w UV<sub>254</sub> wynosi odpowiednio dla odpływu rzeczywistego 0,218 m<sup>-1</sup>, a dla odpływu modelowego 0,055 m<sup>-1</sup>, a wartość OWO odpowiednio dla odpływu rzeczywistego 33,01 mg·dm<sup>-3</sup>, a dla modelowego 24,41 mg·dm<sup>-3</sup>. Natomiast przewodność wynosiła odpowiednio dla odpływu rzeczywistego 0,985 mS/cm, a dla modelowego 0,793 mS/cm. W związku z powyższym, można wysunąć wniosek, że w realizowanym procesie ultrafiltracji z użyciem obu membran wraz z wzrostem zawartości substancji organicznych i nieorganicznych w nadawie wzrasta efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń. Opisane zjawisko zaobserwowano również podczas filtracji odpływu rzeczywistego z wykorzystaniem obu membran ultrafiltracyjnych (rys. 22). Należy podkreślić, że odpływ rzeczywisty charakteryzuje się największą zawartością substancji organicznych jak i nieorganicznych w odniesieniu do pozostałych badanych roztworów wodnych (tabela 6.2)

Dla porównania wartości współczynników retencji 17α-etynyloestradiolu kształtowały się w zakresie od ok. 84% dla membrany UF-GE ponad 94% podczas filtracji realizowanej do z wykorzystaniem membrany UF-CNT. Natomiast w przypadku 17β-estradiolu retencja wynosiła od 74% dla membrany UF-GE do 84% dla membrany UF-CNT. Z kolei retencja bisfenolu A wynosiła od 20% dla membrany komercyjnej do ok. 70% dla membrany zmodyfikowanej. W literaturze przedmiotu (Hu i in, 2007; Xu i in, 2006) również obserwuje się podobne tendencje, które tłumaczone są oddziaływaniami składnikami nadawy i powierzchnią pomiedzy membrany. W roztworach rzeczywistych, oprócz wy-



Rys. 22. Wpływ rodzaju membrany na efektywność usuwania badanych mikrozanieczyszczeń z odpływu rzeczywistego

-branych mikrozanieczyszczeń występują również mikroorganizmy i inne substancje chemiczne takie jak np. metale, sole nieorganiczne, związki humusowe, składniki naturalnej materii organicznej (NOM). Pomiędzy wymienionymi powyżej substancjami, a cząsteczkami mikrozanieczyszczeń obserwuje się występowanie fizykochemicznych oddziaływań prowadzących do utworzenia związków kompleksowych. Nowoutworzone cząsteczki związków kompleksowych w porównaniu do cząsteczek mikrozanieczyszczeń posiadają odmienne właściwości i budowę strukturalną. W efekcie czego są lepiej zatrzymywane przez membranę w oparciu o mechanizm działania sita molekularnego czy też adsorpcji. Opisany mechanizm tłumaczy zaobserwowaną tendencję wzrostu retencji badanych związków na membranie wraz z wzrostem zawartości substancji nieorganicznych i organicznych w nadawie.

Należy również wziąć pod uwagę, że obecność dodatkowych zanieczyszczeń może zmieniać właściwości transportowo-separacyjne membrany. Występowanie dodatkowych substancji organicznych i nieorganicznych w nadawie sprzyja tworzeniu się na powierzchni membrany tzw. placka filtracyjnego o porowatości mniejszej niż pory membrany, który stanowi dodatkową warstwę separacyjną. Warto jednak podkreślić, że opisywany fouling membrany należy do zjawisk negatywnych. Tak więc wyższe stopnie retencji badanych związków, będące jego następstwem są swojego rodzaju paradoksem.

#### Wydajność badanych membran - zjawisko foulingu

Zjawisku foulingu towarzyszy obniżenie wydajności hydraulicznej membrany, co pokrywa się z zaobserwowanymi zmianami strumienia objętościowego permeatu przedstawionymi na rysunku 23 a i b. Na rysunku 11.28 a przedstawiono zmiany objętościowego strumienia permeatu w czasie dla: wody zdejonizowanej podczas etapu kondycjonowania membrany (0 – 80 min), odpływu rzeczywistego zawierającego badane mikrozanieczyszczenia (80 – 130 min) i wody zdejonizowanej – próba odmycia membrany (130 – 200 min) dla membrany UF-GE. Natomiast na rysunku 11.28 b przedstawiono te same zależności dla membrany zmodyfikowanej UF-CNT tj. woda zdejonizowana (0 – 50 min), odpływ rzeczywisty z mikrozanieczyszczeniami (50 – 200 min) i ponownie woda zdejonizowana (200 – 250 min). Różnice w przedziałach czasowych pomiędzy membranami wynikały z ich różnej wydajności hydraulicznej.

Na podstawie zaprezentowanych danych można zauważyć, że membrana UF-GE charakteryzował się większą wydajnością zarówno w stosunku do wody zdejonizowanej jak i odpływu rzeczywistego w porównaniu do membrany modyfikowanej UF-CNT. Różnica pomiędzy wartościami strumienia dla wody zdejonizowanej i odpływu rzeczywistego dla membrany UF-GE wynosiła ok. 50%. Podczas gdy dla membrany modyfikowanej UF-CNT wynosiła ona ponad 70%. Można zatem wysunąć wniosek, że membrana UF-GE wykazała większą odporność na zjawisko foulingu wywołane zanieczyszczeniami obecnymi w odpływie rzeczywistym.

Z kolei analizując wyniki z próby odmycia zanieczyszczeń z powierzchni membran wodą zdejonizowaną można stwierdzić, że dla membrany UF-GE stopień odzysku początkowego strumienia kształtuje się na poziomie ok 95%, a dla membrany modyfikowanej nanorurkami UF-CNT wynosił ok. 70%. W związku z tym, można przyjąć, że przeważającą frakcję foulingu stanowił fouling odwracalny. Jednakże należy podkreślić, że ze względu

na większe własności adsorpcyjne membrany modyfikowanej UF-CNT zanieczyszczenia były w większym stopniu związane z powierzchnią membrany. Wytworzona warstwa zanieczyszczeń na powierzchni membrany zmodyfikowanej uformowała tzw. membranę wtórną o porowatości mniejszej, niż pory pierwotnej membrany, co również przyczyniło się do polepszenia jej właściwości separacyjnych (rys.20-22).

Ponadto w próbkach permeatu po ultrafiltracji odpływu rzeczywistego prowadzonego z wykorzystaniem membrany modyfikowanej UF-CNT stwierdzono również wysokie obniżenie wskaźników ogólnych związanych z obecnością substancji organicznych tj. absorbancji w UV<sub>254</sub> do poziomu ok. 85%. W przypadku membrany UF-GE absorbancja obniżyła się o ok. 70%. Wartość tego wskaźnika w odpływie rzeczywistym wynosiła 0,468 m<sup>-1</sup>.



Rys. 23. Zmiany objętościowego strumienia permeatu w różnym czasie: a) dla membrany UF-GE ( $\Delta - 0.80$  min dla wody zdejonizowanej,  $\blacksquare - 80.130$  min – odpływ rzeczywisty i  $\blacktriangle - 130.200$  min – woda zdejonizowana po filtracji odpływu rzeczywistego), b) dla membrany UF-CNT ( $\Delta - 0.50$  min dla wody zdejonizowanej,  $\blacksquare - 50.200$  min – odpływ rzeczywisty i  $\bigstar - 200.250$  min – woda zdejonizowana po filtracji odpływu rzeczywistego)

#### 11.3.2. Nanofiltracja

#### Wpływ rodzaju membrany na efektywność usuwania bisfenolu A z roztworu wody zdejonizowanej

Na rysunku 24 przedstawiono zależność pomiędzy współczynnikiem retencji bisfenolu A, a rodzajem membrany nanofiltracyjnej dla roztworu wody zdejonizowanej. Wartości współczynników retencji bisfenolu A kształtowały się w zakresie od ok. 62% (dla membrany DK) do ok. 94% (dla membrany NF-90 i HL). Różnice w skuteczności usuwania bisfenolu A dla badanych membran wynikały z ich odmiennych właściwości fizykochemicznych. Analizując wpływ rodzaju membrany i jej właściwości na efektywność usuwania badanego mikrozanieczyszczenia należy wziąć pod uwagę zarówno jej graniczną masę molową jak i właściwości hydrofobowe (Mänttäri i in., 2006; Schäfer i in., 2011). Jest to szczególnie ważne w przypadku porównywania membran nanofiltracyjnych pochodzących od różnych producentów, ponieważ pomimo zbliżonego polimeru membranotwórczego membrany posiadają róże właściwości powierzchniowe. Wynika to m.in. z dodawania do polimeru różnych domieszek, które są objęte tajemnicą producenta membran. Parametrem reprezentującym hydrofobowe właściwości membrany jest kąt zwilżania, który dla badanych w ramach pracy membran został podany w tabeli 7.1. Według danych literaturowych (Mänttäri i in., 2006) wraz ze wzrostem wartości kąta

zwilżania następuje wzrost hydrofobowości powierzchni membrany, a co się z tym wiąże wzrasta również intensywność zjawiska adsorpcji jak i retencja mikrozanieczyszczeń. Dlatego wysoka retencja bisfenolu A obserwowana w przypadku membrany NF-90 nie jest zaskoczeniem. Z kolei trudny do wytłumaczenia jest fakt dlaczego zbliżonymi właściwościami separacyjnymi wobec tego związku charakteryzowała się również membrana HL. Analizując dane z tabeli 7.1 można zauważyć, że membrany NF-90 oraz HL charakteryzują się zbliżonymi właściwościami transportowymi o czym świadczy wartość objętościowego strumienia permeatu. Z kolei wartości tego parametru była o wiele wyższe dla tych membran, niż w przypadku pozostałych badanych. Z tego względu można przypuszczać, że w przypadku membrany HL ten parametr ma istotny wpływ na jej właściwości separacyjne względem bisfenolu A.

Podczas tego etapu badań nie obserwowano zmian we właściwościach transportowych badanych membran.

#### Efektywność usuwania bisfenolu A z odpływu modelowego w procesie nanofiltracji dla wybranych membran

Jak donosi przedmiotowa literatura (Amy, 2008; Katsoufidou i in., 2005) oceniając efektywność procesu filtracji membranowej pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń bezwzględnie należy również przeprowadzić badania z wykorzystaniem roztworów zawierających dodatkowo inne substancje organiczne i nieorganiczne, których zadaniem jest zainicjowanie zjawiska foulingu i/lub skalingu membrany. Zjawiska te zwykle towarzyszą filtracji membranowej przyczyniając się do obniżenia wydajności membrany. W związku z powyższym w kolejnym etapie badań wykorzystano odpływ modelowy zawierający oprócz bisfenolu A modelowe substancje organiczne i nieorganiczne.

Efektywność usuwania bisfenolu A z odpływu modelowego w przypadku wszystkich badanych membran nanofiltracyjnych (rys. 25) była zbliżona do wyników uzyskanych dla roztworu wody zdejonizowanej (rys. 24). Jednakże w tych warunkach filtracji znacznie obniżył się objętościowy strumień permeatu większości badanych membran, a szczególnie membrany NF-90 charakteryzującej się wysoką wartością kąta zwilżania (rys. 25). Zaobserwowane zjawisko nie jest zaskoczeniem, ponieważ zwarta struktura membran nanofiltracyjnych (w tym wielkość porów) powoduje, że są one bardzo podatne na zjawiska niekorzystne towarzyszące filtracji membranowej przyczyniające się do zmniejszenia wydajności hydraulicznej membrany.

# Efektywność usuwania badanych mikrozanieczyszczeń z odpływu rzeczywistego w procesie nanofiltracji dla wybranych membran

W końcowym etapie badań oceniono współczynniki retencji wszystkich badanych w ramach pracy mikrozanieczyszczeń oraz wydajność wybranych membran nanofiltracyjnych tj. NF-90 i HL podczas filtracji odpływu rzeczywistego. Wyboru powyższych membran dokonano na podstawie uzyskanych współczynników retencji bisfenolu A w poprzedniej części pracy. Dla membran NF-90 oraz HL odnotowano najwyższy stopień retencji bisfenolu A zarówno podczas filtracji roztworu wody zdejonizowanej jak i odpływu modelowego.

Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 26 Zaobserwowano, że dla wszystkich trzech badanych związków wyższe stopnie usunięcia uzyskano w przypadku membrany NF-90, niż dla membrany HL. W przypadku badanych mikrozanieczyszczeń różnica w retencji pomiędzy porównywanymi membranami wynosiła ok. 10%. Dla porównania wartości współczynników retencji 17α-etynyloestradiolu kształtowały się w zakresie od ok. 87% dla membrany HL do ok. 96% - membrana NF-90. Natomiast w przypadku 17β-estradiolu retencja wynosiła odpowiednio ok. 85% dla membrany HL i 95% dla membrany NF-90. Z kolei retencja bisfenolu A wynosiła od 84% dla membrany HL do ok. 94% dla membrany NF-90. Zaobserwowane różnice w retencji badanych mikrozanieczyszczeń wynikały z ich odmiennych właściwości fizykochemicznych, co zostało wyjaśnione w poprzedniej części pracy.



Rys. 24. Wpływ rodzaju membrany na efektywność usuwania bisfenolu A z roztworu wody zdejonizowanej



Wydajność badanych membran nanofiltracyjnych - zjawisko foulingu

Na rysunku 27 przedstawiono zmiany strumienia permeatu dla membrany NF-90 w różnym czasie tj. od 0 do 20 min dla wody zdejonizowanej (etap kondycjonowania membrany), 20-70 min – odpływ rzeczywisty i 70-90 min – woda zdejonizowana po filtracji odpływu rzeczywistego



Rys. 27. Zmiany objętościowego strumienia permeatu dla membrany NF-90 w różnym czasie ( $\Delta - 0.20$  min dla wody zdejonizowanej,  $\blacksquare - 20.70$  min – odpływ rzeczywisty i  $\blacktriangle - 70.90$  min – woda zdejonizowana po filtracji odpływu rzeczywistego)



Rys. 25. Współczynniki retencji bisfenolu A oraz wydajność membran podczas filtracji odpływu modelowego

Z przedstawionych zależności (rys. 27) wynika, że badana membrana nanofiltracyjna charakteryzuje się zbliżoną wydajnością hydrauliczną dla wody zdejonizowanej. Średni objętościowy strumień permeatu dla wody zdejonizowanej wynosił ok. 40·10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>. Zaobserwowano dużą różnicę pomiędzy strumieniem wody zdejonizowanej wyznaczonym podczas kondycjonowania, a strumieniem permeatu określonym podczas filtracji odpływu rzeczywistego. Wartość tego parametru obniżyła się z ok. 40·10<sup>-6</sup> do 4·10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>. W konsekwencji, można stwierdzić że membrana NF-90 wykazała małą odporność na zjawisko foulingu wywołane zanieczyszczeniami obecnymi w odpływie rzeczywistym. Należy podkreślić, że na separację mikrozanieczyszczeń ma wpływ wiele zjawisk przymembranowych, w tym obniżenie potencjału zeta oraz obecność placka filtracyjnego na powierzchni membrany (Dudziak, 2013). Dodatkowo, jak wykazano w pracach (Agenson i in, 2003; Xu i in., 2006) fouling membrany zwiększa intensywność zjawiska adsorpcji mikrozanieczyszczeń i ogranicza proces dyfuzji związku przez membranę.

# 11.4. Toksyczność roztworów przed i po procesie oczyszczania metodami utleniania

W ostatnim etapie badań oceniono toksyczność roztworów przed i po procesie oczyszczania badanymi metodami utleniania z wykorzystaniem różnych organizmów wskaźnikowych. W zakresie badan wstępnych określono toksyczność wody zdejonizowanej zawierającej badane mikrozanieczyszczenia jak i ich mieszaninę.

Zależność efektu toksykologicznego od stężenia wybranych mikrozanieczyszczeń dla roztworu wody zdejonizowanej

Spośród badanych mikrozanieczyszczeń efekt toksykologiczny wobec wybranych organizmów wskaźnikowych był obserwowany tylko w przypadku roztworów wody zdejonizowanej zawierającej bisfenolu A, czy też mieszaninę 3 badanych mikrozanieczyszczeń (bisfenol A, 17α-etynyloestradiol, 17β-estradiol). Z uwagi na fakt, że źródłem toksyczności był bisfenol A, a wyniki efektu toksykologicznego dla roztworów zawierających ten związek, czy też mieszaninę badanych mikrozanieczyszczń były na zbliżonym poziomie to w dalszej części pracy przedstawiono zależności dla roztworów zawierających tylko to mikrozanieczyszczenie.

Na rysunku 28 przedstawiono zależność pomiędzy stężeniem badanego związku, a inhibicją bioluminescencji bakterii *Allivibrio fischeri* (test enzymatyczny Microtox<sup>®</sup>) po 5 minutach ekspozycji. Z kolei na rysunku 29 przedstawiono tą samą zależność po 15 minutach ekspozycji.

Wykazano, że dla obu rozważanych czasów ekspozycji (rys. 28 i 29) odpowiedź testu kształtowała się na zbliżonym poziomie. Dla przykładu dla stężenia bisfenolu A wynoszącego 1 mg/dm<sup>3</sup> inhibicja bioluminescencji wynosiła odpowiednio po 5 minutach ekspozycji ok. 39%, a po 15 minutach 36%. Natomiast dla stężenia BPA równego 5 mg/dm<sup>3</sup> odpowiedź testu kształtowała się w zakresie od 62% po 15 minutach ekspozycji do 65% po 5 minutach ekspozycji. Zaobserwowana różnica wynika prawdopodobnie z faktu, że wraz z wydłużeniem czasu ekspozycji następowało zaadaptowanie mikroorganizmów do działania toksykanta.



Ponadto odnotowano, że wraz ze wzrastającym stężeniem mikrozanieczyszczenia w wodzie zdejonizowanej następuje równoczesny wzrost wartości inhibicji bioluminescencji, a wykazana zależność w przedziale stężeń od 0 do 2 mg/dm<sup>3</sup> ma charakter liniowy. Wysoka wartość współczynnika determinacji R<sup>2</sup>, wynosząca ponad 0,9 dla obu czasów ekspozycji (rys. 28 i 29) potwierdza dobre dopasowanie punktów pomiarowych do liniowego modelu.

Jako toksyczne sklasyfikowano roztwory zawierające bisfenol A w stężeniu przekraczającym 0,5 mg/dm<sup>3</sup>. W tabeli 7 przedstawiono porównanie odpowiedzi dla pozostałych testów toksykologicznych (test przeżywalności z *Daphnia magna* i wzrostow z *Lemna minor*) i wybranych czasów ekspozycji.

Tabela 7. Porównanie odpowiedzi wybranych testów toksykologicznych dla wybranych czasów ekspozycji i różnych stężeń bisfenolu A w wodzie zdejonizowanej

	Czas testu	Stężenie bisfenolu A [mg/dm <sup>3</sup> ]							
Test		0	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0		
Test			Efekt [%]						
		(klasa toksyczności*)							
Przeżywalności	24 h	0	0	10	35	45	50		
z Danhnia	24 11	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)		
z Dupnniu magna	<i>i</i> 48 h	0	5	15	35	45	65		
magna		(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(++)		
Wzrostowy	7 dni	0	8	17	58	58	92		
z Lemna minor	/ um	(-)	(-)	(-)	(++)	(++)	(+++)		

\*(-) nietoksyczna; (+) niska toksyczność; (++) toksyczna; (+++) wysoka toksyczność.

Stwierdzono, że wszystkie testy wykazują brak toksyczności (efekt tokyskologiczny poniżej 25%) w przypadku roztworów wody zdejonizowanej zawierającego BPA o stężeniach w zakresie od 0 do 0,5 mg/dm<sup>3</sup>. Podobną zależność udokumentowano w przypadku testu enzymatycznego. Dla testu wykorzystującego skorupiaki słodkowodne (*Daphnia magna*) roztwory o stężeniu BPA wynoszącym 1, 2 i 5 mg/dm<sup>3</sup> charakteryzowały się niską toksycznością. Wyjątek stanowił test wykonany dla stężenia 5 mg/dm<sup>3</sup> po 48 godzinach ekspozycji. Dany roztwór sklasyfikowano jako toksyczny.

Test wykorzystujący rośliny naczyniowe (*Lemna minor*) był bardziej czuły, ponieważ już w przypadku stężenia przekraczającego 1 mg/dm<sup>3</sup> wykazał toksyczny charakter tego roztworu na rozwój frondów roślin. Natomiast stężenie 5 mg/dm<sup>3</sup> tego mikrozanieczyszczenia sklasyfikowane zostało jako wysokotoksyczne (efekt toksyczny powyżej 75%).

Można więc stwierdzić, że rozkład bisfenolu A powinien spowodować równoczesne obniżenie toksyczności roztworu, a odstępstwo od tej reguły może być spowodowane pojawieniem się w roztworze innych substancji toksycznych.

#### Efekt toksykologiczny dla roztworów poprocesowych

Dla odpływu rzeczywistego zawierającego badane mikrozanieczyszczenia o stężeniu 500 µg/dm<sup>3</sup> (mieszanina) po wybranych procesach zaawansowanego utleniania (UV, UV/O<sub>3</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>-AC) prowadzonych w najkorzystniejszych warunkach (obranych na podstawie wyników wcześniejszych badań) wykonano analizy toksykologiczne przy użyciu bakterii, skorupiaków oraz roślin naczyniowych.

Na początku warto jednak zaznaczyć, że odpowiedz toksykologiczna dla rzeczywistego odpływu ścieków bez i z dodatkiem mieszaniny badanych mikrozanieczyszczeń była zróżnicowana (rys. 30) dla testu enzymatycznego oraz wzrostowego. Dodanie mieszaniny mikrozanieczyszczeń w przypadku testu wykorzystującego bakterie bioluminescencyjne spowodowało stymulację procesów metabolicznych. W konsekwencji zaobserwowano obniżenie efektu toksycznego badanego roztworu ścieków oczyszczonych. Odwrotną zależność odnotowano w przypadku testu wykorzystującego rośliny naczyniowe.

Oceniając aspekt toksyczności dla poszczególnych procesów w pierwszej kolejności testom poddano próbki pobrane w trakcie procesu fotolitycznego utleniania (UV) mikrozanieczyszczeń obecnych w odpływie rzeczywistym (rys. 31).

Na podstawie uzyskanych danych można zauważyć, że organizmy wskaźnikowe wybranych testów reagują w sposób zróżnicowany na produkty powstające podczas utleniania fotolitycznego odpływu rzeczywistego zawierającego badane związki. Dla przykładu dla testu Microtox<sup>®</sup> (rys. 31 a) po 20 minutach naświetlania odnotowano wyraźny wzrost odpowiedzi toksykologicznej. Zaobserwowane zjawisko wskazuje na generowanie toksycznych ubocznych produktów utleniania mikrozanieczyszczeń, które negatywnie oddziałują na organizmy testowe. Dalsze naświetlanie roztworu (kolejne 10 minut) pozwoliło na rozkład powstałych związków o aktywności biologicznej skutkujący obniżeniem toksyczności roztworu. Należy podkreślić, że pomimo podwyższonych wartości efektu toksycznego badany roztwór na każdym etapie naświetlania mieścił się w zakresie roztworów o niskiej toksyczności.



Rys. 30. Odpowiedzi testów toksykologicznych enzymatyczny, przeżywalności oraz wzrostowy dla surowych ścieków oczyszczonych bez i z dodatkiem mieszaniny mikrozanieczyszczeń

W przypadku testu wykorzystującego słodkowodne skorupiaki (rys. 31 b) nie zaobserwowano negatywnego efektu toksykologicznego. Z kolei w przypadku testu z rośliną *Lemna minor* (rys. 31 c) największy wzrost odpowiedzi toksykologicznej odnotowano po 5 minutach naświetlania. Następnie dalsze prowadzenie procesu (20 minut), analogicznie jak dla testu Microtox<sup>®</sup> (rys.31 a) skutkowało obniżeniem toksyczności roztworu poprocesowego.

Podczas procesu łącznego fotoliza-ozonowanie (UV/O<sub>3</sub>) zaobserwowano wyższe obniżenie stężenia badanych związków w porównaniu do procesu pojedynczego fotolizy. Analiza toksykologiczna wykazała, że dodatkowa obecność rozpuszczonego ozonu nie tylko intensyfikowała utlenianie i redukcję eliminowanych związków, ale także przyczyniała się do wytwarzania toksycznych ubocznych produktów ich rozkładu. Dla porównania w przypadku zarówno testu Microtox<sup>®</sup> jak również testu z *Lemna minor* zaobserwowany efekt toksyczny badanych roztworów po 10 minutach naświetlania klasyfikował je jako toksyczne. Natomiast po 30 minutach naświetlania następowało obniżenie toksyczności roztworu. Wyjątek stanowił test ze skorupiakami, dla którego podobnie jak w przypadku procesu pojedynczej fotolizy nie odnotowano efektu toksycznego.

W przypadku prowadzenia procesu fotokatalizy obserwowano stały wzrost toksyczności roztworów wodnych wraz z wzrastającym czasem naświetlania. Wszystkie wykonane testy wskazały na toksyczny charakter oczyszczanego roztworu po 20 minutach naświetlania. Wyjątek stanowiły wyniki testu ze skorupiakami, które klasyfikowały pobraną próbkę w tym czasie prowadzenia procesu jako wysokotoksyczną. Na podstawie przedstawionych danych, można wnioskować, że zaproponowany proces usuwania wybranych mikrozanieczyszczeń prowadzi do utleniania i redukcji związków macierzystych, (co zostało potwierdzone obniżeniem ich stężenia w analizach chromatograficznych), jednakże podczas omawianego rozkładu generowane są uboczne produkty wykazujących znaczną aktywność biologiczną, które pogarszają końcową jakość oczyszczanego roztworu wodnego.



Rys. 31. Odpowiedzi testów toksykologicznych: a) enzymatyczny, b) przeżywalności, c) wzrostowy podczas procesu UV dla odpływu rzeczywistego zawierającego badane mikrozanieczyszczenia (mieszanina)

W ostatnim etapie badawczym porównano odpowiedzi wybranych testów toksykologicznych podczas procesu UV/TiO<sub>2</sub>-AC dla odpływu rzeczywistego zawierającego badane mikrozanieczyszczenia W przypadku testu Microtox<sup>®</sup> uzyskano dla tych roztworów po 5 minutach naświetlania stymulację procesów metabolicznych baterii (wartości były ujemne). Natomiast po 10 minutach naświetlania odnotowano toksyczny charakter pobranych próbek, który zmniejszył się po 30 minutach prowadzenia procesu.W przypadku testu ze skorupiakami obniżenie stężenia wybranych mikrozanieczyszczeń korelowało z obniżeniem toksyczności. Dla przykładu po 30 minutach trwania procesu nie odnotowano efektu toksykologicznego, a stężenia usuwanych związków przekraczało 90%. Ponadto zaobserwowano, że dla testu wykorzystującego słodkowodne rośliny naczyniowe rozkład badanych mikrozanieczyszczeń po 5 minutach trwania procesu skutkował obniżeniem toksyczności roztworu. Dalsze naświetlanie powodowało jednak wzrost odpowiedzi toksykologicznej, której maksimum uzyskane zostało po 20 minutach naświetlania.

Otrzymane wyniki dowodzą, że w proponowanych warunkach prowadzenia procesu UV/TiO<sub>2</sub>-AC całkowity rozkład badanych mikrozanieczyszczeń nie następuje, a uboczne produkty ich rozkładu negatywnie oddziałują na wybrane organizmy wskaźnikowe, takie jak bakterie oraz rośliny naczyniowe.

#### 12. WNIOSKI

 Skuteczność rozkładu mikrozanieczyszczeń podczas ozonowania i fotolizy zależy zarówno od warunków operacyjnych procesu (ozonowanie – zastosowana dawka ozonu, czas reakcji oraz wartość pH, fotoliza – czas naświetlania), rodzaju związku (bisfenol A, 17β-estradiol, 17α-etynyloestradiol) jak i matrycy wodnej (roztwór wody zdejonizowanej, odpływ modelowy i rzeczywisty). W tym zakresie w przypadku potrzeby eliminacji z wody mikrozanieczyszczeń mało podatnych na rozkład (np. bisfenol A) korzystniejsze jest stosowanie układów złożonych (UV/O<sub>3</sub>).

- 2) Porównując eliminację mikrozanieczyszczeń w procesie fotokatalizy prowadzonym bez i z dodatkiem węgla aktywnego określono, że korzystniejsze jest prowadzenie procesu z dodatkiem tego adsorbentu. Jednak dawka węgla aktywnego musi zostać dobrana doświadczalnie. Skuteczność pojedynczej fotokatalizy zależy od wielu czynników (czas procesu, rodzaj oczyszczanej matrycy) oraz właściwości fizykochemicznych mikrozanieczyszczeń.
- 3) Eliminacja mikrozanieczyszczeń w ciśnieniowych procesach membranowych zależy od rodzaju procesu (ultrafiltracja, nanofiltracja), przy czym skuteczniejszy jest proces nanofiltracji. Jednak można również wytworzyć membrany ultrafiltracyjne o właściwościach separacyjnych zbliżonych do membran nanofiltracyjnych. Niekorzystne zjawisko foulingu membrany paradoksalnie zwiększa retencję mikrozanieczyszczeń estrogenicznych.
- 4) Toksyczność roztworów poprocesowych zależy od rodzaju, czy też konfiguracji procesów utleniania (UV, UV/O<sub>3</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> oraz UV/TiO<sub>2</sub>-AC). W tym zakresie odnotowano również różną wrażliwość organizmów wskaźnikowych. Jednak w każdym z badanych procesów utlenianie generowane są toksyczne produkty uboczne.

# BIBLIOGRAFIA

- 1. Agenson K.O., Oh J.I., Urase T. (2003): Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process. Journal of Membrane Science, 225, 91-103.
- 2. Amy G. (2008): Fundamental understading of organic matter fouling of membran es. Desalination, 231, 44-51.
- 3. Aquastat, Water Uses, Food Agric. Organ. United Nations, 2013.
- 4. Bellona C., Drewes J.E., Xu P., Amy G. (2004): Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment a literature review. Water Research, 38, 2795-2809.
- 5. Beltran F. (2005): Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. Lewis Publishers. A CRC Press, London, New York, Washington.
- 6. Burdzik-Niemiec E., Dudziak M. (2015): Comparative studies on decomposition of selected estrogens and xenoestrogens by photocatalysis processes. Ecological Chemistry and Engineering, 22 (4), 457-467.
- Colombo A., Cappelletti G., Ardizzone S., Biraghi I., Bianchi C., Meroni D., Pirola C., Spadavecchia F. (2012): Bisphenol A endocrine disruptor complete degradation using TiO<sub>2</sub> photocatalysis with ozone. Environmental Chemistry Letters, 10, 55-60.
- 8. Cowan A.J., Barnett C.J., Pendlebury S.R., Barosso M., Sivula K., Gratzel M., Durrant J.R. (2011): Activation energies for the rate-limiting step in water photooxidation by nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. Journal of the American Chemical Society, 133, 10134-10140.
- 9. Dudziak M. (2013): Separacja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi. Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- 10. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady.
- 11. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej.
- 12. Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodrigez M. (2002): Camparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. Water Research, 36, 1034-1042.
- 13. Falconer I. R., Chapman H. F., Moore M. R., Ranmuthugala G. (2006): Endocrine Disrupting Compounds: a review of their challenge to sustainable and safe water supply and water re-use. Journal Environmental Toxicology, 3, 101-112.
- 14. García-Muñoz P., Carbajo J., Faraldos M., Bahamonde A. (2014): Photocatalytic degradation of phenol and isoproturon: Effect of adding an activated carbon to titania catalyst. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 287, 8-18.

- 15. García-Muñoz P., Carbajo J., Faraldos M., Bahamonde A. (2014): Photocatalytic degradation of phenol and isoproturon: Effect of adding an activated carbon to titanium catalyst, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 287, 8-18.
- Gibs J., Stackelberg P.E., Furlong E.T., Meyer M., Zaugg S.D., Lippincott R.L. (2007): Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. Science of the Total Environment, 373, 240-249.
- Gottschalk C., Libra J.A., Saupe A. (2000): Ozonation of water and wastewater. A practical guide to under standing ozone and itsbapplication. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Brisbane, Singapore, Toronto.
- 18. Hu J.Y., Jin X., Ong S.L. (2007): Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistr. Journal of Membrane Science, 302, 188-196.
- Huber M., Canonica S., Park G.Y., von Gunten U. (2003): Oxidation of pharmaceutical during ozonation and Advance oxidation Processes. Environmental Science and Technology, 37, 1016-1024.
- 20. Jin X., Hu J., Tint M., Ong S., Biryulin Y., Polotskaya G. (2007): Estrogenic compounds removal by fullerene-containing membranes. Desalination, 214, 83-90.
- 21. Kamińska G. (2015): Doczyszczanie ścieków komunalnych po oczyszczaniu biologicznym z zastosowaniem procesu sorpcji i ciśnieniowych technik membranowych. Rozprawa doktorska. Gliwice.
- 22. Katsoufidou K., Yiantsios S.G., Karabelas A.J. (2005): A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acid and flux recovery by backwasching: Experiments and modeling. Journal of Membrane Science, 266, 40-50.
- 23. Kudlek E. (2016): Układ sekwencyjny fotokataliza ciśnieniowa filtracja membranowa w pogłębionym oczyszczaniu odpływów z oczyszczalni komunalnych zawierających związki aktywne farmaceutycznie. Rozprawa doktorska. Gliwice
- 24. Ku Y., Wang W., Shen Y.S. (2002): Reaction behaviors of decomposition monocrotophos in aqueous solution by UV  $UV/O_3$ of and processes. Journal of Hazardous Materials B, 72, 25-37.
- Li G., Lv L., Fan H.T., Ma J.Y., Li Y.Q., Wan Y., Zhao X.S. (2010): Effect of the agglomeration of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on their photocatalytic performance in the aqueous phase. Journal Colloid Interface Science, 348, 342-347.
- Lin Y., Ferronato C., Deng N., Wu F., Chovelon J.M. (2009): Photocatalytic degradation of methylparaben by TiO<sub>2</sub>: multivariable experimental design and mechanism. Applied Catalysis B: Environmental, 88, 32-41.
- 27. Lopez-Alvarez B., Torres-Palma R.A., Penuela G. (2012): Solar photo-Fenton treatment of carbofuran: analysis of mineralization, toxicity, and organic by-products. Journal of Environmental Science and Health, 47, 2141-2150.
- Lucas M.S., Peres J.A., Puma G.L. (2010): Treatment of winery wastewater by ozone-based Advance oxidation Processes (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV and O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in a pilot-scale bubble column reactor and processes economics. Separation and Purification Technology 72, 235-241.
- 29. Mänttäri M., Pihlajamäki A., Nyström M. (2006): Industrial membrane processes in the treatment of process waters and liquors. Journal of Membrane Science, 280, 311-320.
- Matejczyk M., Zalewski P. (2001): Związki endokrynne aktywne i ich aktywność biologiczna. Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 290-291, 17-32.
- 31. Neamtu M., Frimmel F.H. (2006): Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 245 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. Water Research, 47, 3745-3750.
- 32. OECD Guideline 202 ISO 6341, Raft Guideline 221, July 2002.
- 33. OECD Guideline 221, Raft Guideline 221, July 2002.
- 34. PN-72/C-04550.09. Determination of the effectiveness of biochemical oxidation of anionic and synthetic non-ionic surfactants by the activated sludge method under the kinetic conditions.

- Rajeshwar K., Osugi M.E., Chanmanee W., Chenthamarakshan C.R., Zanoni M.V.B., Kajitichyanukal P., Krishmann-Ayer R. J. (2008): Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 9, 171-192.
- 36. Saitúa H., Giannini F., Padilla A.P. (2012): Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters. Journal of Hazardous Materials, 227-228, 204-210.
- 37. Sarkar B., Venkateshwarlu N., Nageswara Rao R., Bhattacharjee C., Kale R. (2007): Potable water production from pesticide contaminated surface water a membrane based approach. Desalination, 204, 368-373.
- 38. Schäfer A.I., Akanyeti I., Semião A.J. (2011): Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens. Advances in Colloid and Interface Science, 11, 100-117.
- 39. Sirtori C., Altvater P.K., De Freitas A.M., Peralta-Zamora P.G. (2006): Degradation of aqueous solutions of camphor by heterogeneous photocatalysis. Journal of hazardous materials, 129, 110-115
- Ternes T.A., Meisenheimer M., McDowell D., Sacher F., Brauch H.J., Haist-Gulde B., Preuss G., Wilme U., Zulei- Seibert N. (2001): Removal of pharmaceutical Turing drinking water treatment. Environmental Science and Technology, 36, 3855-3863.
- 41. UN-Water, International Decade for Action "Water for Life" 2005–2015, United Nations Dep. Econ. Soc. Aff., 2013.
- 42. UN-Water, World Water Day 2007, 2007.
- 43. Werle S., Dudziak M. (2013): Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania. Przemysł chemiczny, 92, 1350-1353.
- 44. Xu P., Drewes J., Kim T., Bellona C., Amy G. (2006): Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. Journal of Membrane Science, 279, 165-175.
- 45. Yang J., Li H., Ran Y., Chan K. (2014): Distribution and bioconcentration of endocrine disrupting chemicals in surface water and fish bile of the Pearl River Delta, South China, Chemosphere, 107, 439-446.
- 46. Zhang Z., Feng Y., Liu Y., Sun Q., Gao P., Ren N. J. (2010): Kinetic degradation model and estrogenicity changes of EE2 (17alpha-ethinylestradiol) in aqueous solution by UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> technology. Journal of Hazardous Materials, 181, 1127-1133.