



**Politechnika  
Śląska**

*Rozprawa doktorska*

**Badania nowych technologii oczyszczania strumieni  
wodnych pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń**

mgr inż. Jakub Copik

Promotor:

prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziak

Promotor pomocniczy:

dr hab. inż. Edyta Kudlek, prof. PŚ

GLIWICE 2024

*And sometimes in our water dreams  
we pitiful land-dwellers  
in longing  
recall, and singing  
make spirits ready  
to follow:  
bakobii.\*\**

*\*\*Go down into the water.*

Kimberly M. Blaeser

*Mojej żonie Paulinie*

## SPIS TREŚCI

Spis tabel .....	5
Spis rysunków .....	6
Nomenklatura .....	9
1. Wprowadzenie.....	10
2. Przegląd literatury .....	12
2.1. Mikrozanieczyszczenia organiczne .....	12
2.1.1. Charakterystyka i podział mikrozanieczyszczeń z grupy CECs .....	12
2.1.2. Źródła i występowanie mikrozanieczyszczeń w środowisku.....	15
2.1.2.1. Farmaceutyki i środki higieny osobistej.....	16
2.1.2.2. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.....	17
2.1.2.3. Perfluorowane związki alifatyczne .....	18
2.1.3. Wpływ mikrozanieczyszczeń na zdrowie człowieka .....	19
2.2. Zaawansowane procesy utleniania .....	21
2.2.1. Podział zaawansowanych procesów utleniania.....	21
2.2.2. Charakterystyka wybranych procesów.....	23
2.2.3. Proces nadźwiękawiania .....	28
3. Cele realizacji pracy .....	34
3.1. Motywacja do podjęcia tematu badawczego.....	34
3.2. Cel badań oraz zakres pracy .....	34
3.3. Teza pracy.....	35
4. Metodyka badawcza.....	36
4.1. Charakterystyka badanych roztworów wodnych .....	36
4.2. Metodyka prowadzenia analiz fizykochemicznych .....	40
4.3. Metodyka prowadzenia zaawansowanych procesów utleniania oraz sonokatalizy .....	40
4.3.1. Proces nadźwiękawiania .....	40
4.3.2. Proces ozonowania .....	42
4.3.3. Dodatek nadtlenu wodoru .....	42
4.3.4. Zintegrowane procesy utleniania .....	42

4.3.5.	Proces heterogenicznej sonokatalizy.....	43
4.4.	Ocena stopnia usunięcia badanych zanieczyszczeń .....	43
4.4.1.	Przygotowanie próbek metodą ekstrakcji do fazy stałej .....	43
4.4.2.	Analiza chromatograficzna.....	44
4.5.	Analiza ekotoksykologiczna .....	45
4.5.1.	Test Microtox® .....	45
4.5.2.	Ocena efektu toksycznego.....	46
4.6.	Metodologia obliczeń.....	47
4.6.1.	Parametry procesu nadźwiękawiania .....	47
4.6.2.	Kinetyka procesów zaawansowanego utleniania .....	48
4.6.3.	Ocena efektywności prowadzonych procesów .....	48
5.	Wyniki badań i dyskusja .....	50
5.1.	Eliminacja badanych związków z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania.....	50
5.1.1.	Usuwanie mikrozanieczyszczeń występujących pojedynczo w wodzie zdejonizowanej.....	50
5.1.2.	Usuwanie mikrozanieczyszczeń występujących łącznie w wodzie zdejonizowanej . .....	60
5.2.	Wpływ matrycy wodnej na efektywność usunięcia zanieczyszczeń w procesie nadźwiękawiania .....	63
5.2.1.	Ocena efektywności procesu nadźwiękawiania w usuwaniu mikrozanieczyszczeń z wody z jeziora bezodpływowego, kanału oraz wody opadowej .....	63
5.2.2.	Toksyczność próbek poprocesowych .....	68
5.3.	Zastosowanie innych procesów utleniania oraz AOPs w usuwaniu mikrozanieczyszczeń .....	70
5.3.1.	Proces O <sub>3</sub> .....	70
5.3.2.	Proces US/O <sub>3</sub> .....	76
5.3.3.	Proces heterogenicznej sonokatalizy US/Sa, US/GI .....	82
5.3.4.	Proces H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	86
5.3.5.	Proces US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	89
6.	Podsumowanie i wnioski.....	93
	Bibliografia.....	96

## Spis tabel

Tabela 1. Zanieczyszczenia należące do grupy CECs.....	13
Tabela 2. Potencjał utleniająco-redukcyjny wybranych substancji utleniających .....	22
Tabela 3. Charakterystyka badanych matryc wodnych. ....	38
Tabela 4. Charakterystyka badanych mikrozanieczyszczeń.....	39
Tabela 5. Charakterystyka prowadzenie ekstrakcji SPE. ....	44
Tabela 6. Parametry analizy chromatograficznej dla badanych związków. ....	45
Tabela 7. Klasy toksyczności badanych próbek. ....	46
Tabela 8. Parametry procesu nadźwiękawiania.....	51
Tabela 9. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w roztworach poddanych nadźwiękawianiu. ....	56
Tabela 10. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w roztworach poddanych nadźwiękawianiu. ....	62
Tabela 11. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w różnych matrycach wodnych poddanych nadźwiękawianiu. ....	68
Tabela 12. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w różnych matrycach wodnych poddanych ozonowaniu. ....	74
Tabela 13. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w różnych matrycach wodnych poddanych procesowi US/O <sub>3</sub> . ....	80
Tabela 14. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w wodzie dejonizowanej poddanych procesowi US/Sa oraz US/Gl.....	84
Tabela 15. Stała szybkości reakcji poszczególnych związków obecnych w wodzie opadowej poddanej procesowi H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	87
Tabela 16. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w wodzie opadowej poddanej procesowi US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	91

## Spis rysunków

Rys. 1. Podział AOPs.....	23
Rys. 2. Zjawisko kawitacji akustycznej .....	30
Rys. 3. Strefy eliminacji szkodliwych związków podczas implozji pęcherzyka kawitacyjnego...31	
Rys. 4. Konstrukcje urządzeń do nadźwiękawiania. ....	32
Rys. 5. Lokalizacja jeziora bezodpływowego, z którego pobrano wodę przeznaczoną do badań, opracowanie własne. ....	36
Rys. 6. Miejsce poboru wody przeznaczonej do badań z kanału gliwickiego .....	37
Rys. 7. Schemat procesora ultradźwiękowego. ....	41
Rys. 8. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 1 min). ....	52
Rys. 9. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 5 min). ....	52
Rys. 10. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 10 min). ....	53
Rys. 11. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 20 min). ....	53
Rys. 12. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 30 min). ....	54
Rys. 13. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 1 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji). ....	58
Rys. 14. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 5 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji). ....	58
Rys. 15. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 10 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji). ....	59
Rys. 16. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 20 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji). ....	59

Rys. 17. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 30 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji).....	60
Rys. 18. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennego czasu sonifikacji. ....	61
Rys. 19. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie od 1 do 30 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji).....	63
Rys. 20. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody z jeziora bezodpływowego w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennego czasu sonifikacji. ....	64
Rys. 21. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody z kanału w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennego czasu sonifikacji. ....	65
Rys. 22. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennego czasu sonifikacji. ....	65
Rys. 23. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z różnych matryc wodnych w procesie nadźwiękawiania w czasie 30 min. ....	66
Rys. 24. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody z jeziora bezodpływowego, kanału oraz wody opadowej poddanych nadźwiękawianiu w czasie od 1 do 30 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji).....	69
Rys. 25. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody pochodzącej z kanału w procesie ozonowania przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza. ....	72
Rys. 26. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie ozonowania przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza. ....	72
Rys. 27. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie ozonowania przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza. ....	73
Rys. 28. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody z kanału, wody opadowej oraz wody zdejonizowanej poddanych ozonowaniu przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji).....	75
Rys. 29. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody z kanału w procesie US/O <sub>3</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza. ....	78
Rys. 30. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie US/O <sub>3</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza. ....	78
Rys. 31. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie US/O <sub>3</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza. ....	79
Rys. 32. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody z kanału, wody opadowej oraz wody zdejonizowanej poddanych procesowi US/O <sub>3</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji).....	81

Rys. 33. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie US/Sa oraz US/Gl przy zastosowaniu zmiennej dawki katalizatora. ....	82
Rys. 34. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych procesowi US/Sa oraz US/Gl przy zastosowaniu zmiennej dawki katalizatora (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji). ....	85
Rys. 35. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza. ....	87
Rys. 36. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody opadowej poddanych procesowi H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacz (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji). ....	89
Rys. 37. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza. ....	90
Rys. 38. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody opadowej poddanych procesowi US/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacz (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji). ....	92



## Nomenklatura

CECs	zanieczyszczenia budzące obawy
AOPs	zaawansowane procesy utleniania
EDCs	związki endokrynne
USEPA	Federalna Agencja Ochrony Środowiska Stanów Zjednoczonych
PPCPs	farmaceutyki i środki higieny osobistej
IARC	Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem
ATSDR	Agencji ds. rejestru Substancji Toksycznych i Chorób
ROS	reaktywne formy tlenu
SPE	ekstrakcja do fazy stałej
IDL	instrumentalna granica oznaczalności
LOQ	granica oznaczalności metody
RO	stopień odzysku
R	stopień usunięcia
WWA	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
BPA	bisfenol A
CBZ	karbamazepina
EE2	17 $\alpha$ -etynyloestradiol
TCS	triklosan
PYR	piren
OWO	ogólny węgiel organiczny
OWN	ogólny węgiel nieorganiczny
WC	węgiel całkowity
ChZT	chemiczne zapotrzebowanie na tlen
BZT	biologiczne zapotrzebowanie na tlen

## 1. Wprowadzenie

Zasoby wodne mają fundamentalne znaczenie dla jakości życia społeczeństwa, zdrowia ludności oraz rozwoju ekonomicznego [1]. Obecnie ponad 2 miliardy ludzi nie ma dostępu do bezpiecznej wody pitnej. Ponadto na skutek zwiększenia ilości populacji, rozwoju społeczno – ekonomicznego oraz zmiany charakteru konsumpcji, globalne zużycie wody wzrasta o około 1% rocznie. Co więcej, jakość zasobów wodnych ulega sukcesywnemu pogorszeniu, a w wielu regionach świata prowadzi się niewystarczający monitoring stanu środowiska. Istotny wpływ na zanieczyszczenie środowiska wodnego ma niska efektywność usuwania szkodliwych związków przez oczyszczalnie ścieków, rolnictwo oraz przemysł. Dodatkowo jako następstwo działalności antropogenicznej, coraz większym zagrożeniem dla jakości wód stają się mikrozanieczyszczenia [2].

Mikrozanieczyszczenia to liczna grupa związków, która występuje w różnych matrycach środowiskowych i organizmach żywych w śladowych ilościach (od  $\text{ng/dm}^3$  do  $\mu\text{g/dm}^3$ ), jednak stanowi poważne zagrożenie dla całego ekosystemu. Wśród mikrozanieczyszczeń wyróżnia się zróżnicowane pod względem właściwości fizykochemicznych związki, m.in. pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, środki zmniejszające palność, farmaceutyki i środki higieny osobistej, środki powierzchniowo czynne, hormony oraz polichlorowane bifenyle. Należy przy tym zaznaczyć, że mikrozanieczyszczenia są uznawane za trudno biodegradowalne, a zastosowanie klasycznych metod oczyszczania wody i ścieków jest często nieefektywne w usuwaniu tego typu związków. Co więcej, próba usunięcia mikrozanieczyszczeń podczas oczyszczania biologicznego może prowadzić do powstawania związków ubocznych, które niejednokrotnie są bardziej toksyczne i szkodliwe dla zdrowia [3–8].

Mikrozanieczyszczenia należą do grupy tzw. zanieczyszczeń budzących niepokój (z ang. *contaminants of emerging concern*, CECs), która w ostatnich latach skupia uwagę wielu naukowców [9–13]. Związki te definiuje się jako zanieczyszczenia mające wpływ na środowisko lub ludzi, które zostały niedawno zidentyfikowane, a ich dopuszczalne stężenie nie jest uregulowane obowiązującymi przepisami [14].

Fragmentaryczne rozpoznanie mikrozanieczyszczeń w środowisku oraz ich potencjalne zagrożenia dla ludzi wymuszają podjęcie prac, których celem jest opracowanie nowych metod

oczyszczania wody i ścieków pod kątem eliminacji mikrozanieczyszczeń. Jedną z grup metod oczyszczania wody, która umożliwia dekompozycję trwałych w środowisku mikrozanieczyszczeń są tzw. zaawansowane procesy utleniania (z ang. *advanced oxidation processes*, AOPs).

Metody te bazują na utlenianiu zanieczyszczeń wskutek ich reakcji z wytworzonymi rodnikami hydroksylowymi HO<sup>•</sup>. Wśród nich wyróżnia się m.in. naświetlanie promieniami UV, ozonowanie, zastosowanie nadtlenu wodoru i odczynnika Fentona, a także szereg procesów sonochemicznych, które w ostatnich latach okazały się bardzo interesującą i efektywną alternatywą dla klasycznych metod usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego [15–21].

## 2. Przegląd literatury

### 2.1. Mikrozanieczyszczenia organiczne

#### 2.1.1. Charakterystyka i podział mikrozanieczyszczeń z grupy CECs

W ostatnich latach, obecność związków należących do grupy CECs w środowisku wodnym stała się istotnym problemem dla populacji z uwagi na ich potencjalne zagrożenie dla środowiska oraz zdrowia ludzi. Obecnie, w związku z rozwojem technik analitycznych oraz globalizacją substancje z grupy CECs są powszechnie identyfikowane w wodzie powierzchniowej, wodzie wodociągowej oraz w odpływach z oczyszczalni ścieków i wodach podziemnych [22–25]. Należy przy tym zaznaczyć, że związki te często mają tendencję do bioakumulacji, a w związku tym są uznawane za trwałe w środowisku [26]. Arslan i in. wskazują [27], że do grupy CECs należą nie tylko związki niedawno zidentyfikowane w środowisku zgodnie z definicją USEPA [14], ale również substancje znane od wielu lat, których szkodliwość dla ludności i ekosystemu została odkryta dopiero w ostatnich latach. Wśród związków należących do grupy CECs wyróżnia się m.in. farmaceutyki i środki higieny osobistej, substancje estrogeniczne, hormony, środki zmniejszające palność oraz środki powierzchniowo czynne, pestycydy i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Klasyfikację CECs przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Zanieczyszczenia należące do grupy CECs [28–31]

Grupa związków	Zastosowanie	Przykładowe substancje
Farmaceutyki	Antybiotyki i środki dla zwierząt	Trimetoprim, amoksycylina, erytromycyna, chloramfenikol, linkomycyna
	Środki przeciwbólowe i przeciwzapalne	Ibuprofen, diklofenak, paracetamol, kodeina, acetaminofen, fenoprofen
	Leki psychiatryczne	Karbamazepina, diazepam, prymidon, salbutamol
	$\beta$ – blokery	Atenolol, sotalol, metopropol, propanolol
	Regulatory lipidów	Bezafibrat, kwas klofibrynowy, etofibrat, gemfibrozyl
Środki higieny osobistej	Zapachy	Piżma nitro, policykliczne i makrocykliczne, ftalany
	Środki chroniące przed słońcem	Benzofenon
	Środki odstrasżające owady	N,N-dietylotoluamid (DEET)
Związki zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego		4-oktylofenol, cholesterol, estron, $17\beta$ -estradiol, $17\alpha$ -etynyloestradiol, koprostanol, 4-nonylofenol, bisfenol A, progesteron

Hormony i sterydy	Estradiol, estron, estriol
Związki perfluorowane (PFCs)	Sulfoniany perfluorooktanu, kwas perfluorooktanowy
Środki powierzchniowo czynne	4-nonylofenol, 4-oktylofenol, etoksylany alkilofenoli
Środki zmniejszające palność	Polibromowane bifenyle, tetrabromo bisfenol A, Polibromowane difenyletery
Barwniki	Trifenylometan, akrydyna
Plastyfikatory	Ftalany, np. ftalan di-2- propyloheptylu
Dodatki przemysłowe	Środki chelatujące, aromatyczne sulfoniany
Dodatki do benzyny	Etery dialkilowe, eter metylowo-t-butylowy (MTBE)
Antyseptyki	Triklosan, chlorofen
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	Acenaften, acenaftylen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(g,h,i)perylene, benzo(k)fluoranten, chryzen, dibenz(a,h)antracen, fluoranten, fluoren, indeno(1,2,3-c,d)piren, naftalen, fenantren oraz piren

W związku z tym, że CECs stanowią bardzo liczną grupę zanieczyszczeń, wprowadzenie regulacji prawnych limitujących ich stężenie w środowisku jest bardzo trudnym i złożonym zagadnieniem. Obecnie globalnie nie funkcjonują przepisy określające dopuszczalne stężenie CECs w środowisku i zakładach oczyszczania wody i ścieków. Jednak dyrektywa Parlamentu Europejskiego z dnia 12 sierpnia 2013 r. [32] wyróżniła 45 substancji priorytetowych, wśród których wyróżnia się związki z grupy CECs. Ponadto decyzja wykonawcza komisji (EU) 2015/495 z dnia 20 marca 2015 r. [33] na liście obserwacyjnej substancji do celów monitorowania umieściła kolejne związki należące do CECs, w tym m.in. 17-alfa-etynyloestradiol (EE2), diklofenak, antybiotyki makrolidowe i oksadiazon. Do ograniczenia zanieczyszczenia środowiska związkami omawianej grupy przyczyniła się również konwencja sztokholmska [34] w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (POPs), w skład których wchodzi CECs. Konwencja ta podpisana została 22 maja 2001 roku i zawierała zapisy odnoszące się do 12 chemikaliów. Obecnie konwencja wyróżnia ponad 20 POPs, m.in. DDT, polichlorowane bifenyle i endosulfan).

Część CECs została ujęta również jako substancje priorytetowe w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 1 marca 2019 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych (Dz. U. 2019 poz. 528) [35]. Są to m.in. pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz metale ciężkie. Dodatkowo w Dyrektywie Parlamentu Europejskiego i Rady UE 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 roku [36] rozszerzono zakres badań wody służącej do zaopatrzenia ludności, m.in. poprzez określenie dopuszczalnego stężenia perfluorowanych związków alifatycznych. Ponadto dyrektywa ta podkreśla potrzebę opracowania nowych technologii uzdatniania wody.

### 2.1.2. Źródła i występowanie mikrozanieczyszczeń w środowisku

Obecnie głównym źródłem występowania CECs w środowisku wodnym są oczyszczalnie ścieków [24]. Stopień ich usunięcia zależy od ich właściwości fizykochemicznych, jednak w wielu przypadkach jest on niewystarczający. W związku z tym zanieczyszczenia grupy CECs mogą przedostawać się do wód powierzchniowych, wód gruntowych, wodociągowych, a nawet do ciał organizmów wodnych i ludzi [37,38]. Przykładowo, Golovko i in. [38] wykazali, że spośród 164 analizowanych CECs, 119 wykryto w większości pobranych próbek, a ich stężenia wahały się w przedziale od  $\text{ng/dm}^3$  do  $\text{mg/dm}^3$ . Ponadto stężenie analizowanych zanieczyszczeń w odpływie z oczyszczalni ścieków było średnio 50% wyższe niż w próbkach wody, które nie zostały poddane

procesom oczyszczania. Ponieważ grupa CECs stanowi bardzo zróżnicowaną grupę zanieczyszczeń, w dalszej części pracy opisano występowanie oraz charakter migracji w środowisku podstawowych grup substancji należących do CECs.

#### 2.1.2.1. Farmaceutyki i środki higieny osobistej

W ostatnich latach, zanieczyszczenia należące do grupy PPCPs budzą coraz większe obawy z uwagi na ich stałą oraz powszechną obecność w środowisku, a świadomość społeczeństwa dotycząca ich szkodliwości stale rośnie. Do grupy PPCPs należy wiele produktów, które stosuje się w celach zdrowotnych, tzn. leki, suplementy, odżywki spożywcze i środki pomocnicze. Ponadto do omawianej grupy substancji należą również środki do pielęgnacji ciała, których celem jest poprawa jakości codziennego życia. Należy przy tym zaznaczyć, że wśród PPCPs wyróżnia się także tzw. weterynaria – leki oraz środki pomocnicze dla zwierząt [37,39]. Wśród źródeł obecności PPCPs w środowisku wodnym wyróżnia się m.in. ścieki szpitalne, ścieki pochodzące z gospodarstw domowych, składowiska odpadów, oczyszczalnie ścieków oraz zakłady oczyszczania wody [40,41]. Co więcej, w organizmach ludzi i zwierząt farmaceutyki ulegają transformacjom biochemicznym w wyniku czego są przekształcane do biologicznie aktywnych, polarnych i hydrofilowych metabolitów przedostających się do ścieków wraz z moczem i kałem. Metabolity te często charakteryzują się wysoką trwałością oraz są trudno biodegradowalne. Dodatkowo produkty uboczne farmaceutyków mogą być bardziej szkodliwe niż związki wyjściowe. Środki higieny osobistej takie jak mydła są natomiast przeznaczone do użytku zewnętrznego w związku z tym często przedostają się do środowiska w niezmienionej formie [39,42].

Istotną rolę wśród PPCPs pełnią związki endokrynnie czynne (z ang. *endocrine disrupting compounds*, EDCs), które wywołują zaburzenia w funkcjonowaniu układu dokrewnego. Do EDC należą przede wszystkim syntetyczne substancje organiczne pochodzenia antropogenicznego, np. bisfenole, i polichlorowane bifenyle. Ponadto do tej grupy zanieczyszczeń zalicza się również hormony takie jak estron, estradiol, estriol, esterol lub 17- $\alpha$ etynyloestradiol, które także występują w środowisku [43].

Według Chaves i in. [44] wśród najczęściej identyfikowanych w środowisku PPCPs wyróżnia się diklofenak, karbamazepinę, kofeinę, ibuprofen, cyprofloksacynę i sulfametoksazol. Jednym



z najczęściej identyfikowanych PPCPs w wodach powierzchniowych na świecie jest również triklosan, który wykazuje silną tendencję do bioakumulacji, a produkty uboczne jego rozkładu charakteryzuje wysoka toksyczność oraz trwałość w środowisku [45,46].

Pomimo, że stężenie PPCPs w ściekach jest stosunkowo niskie (od poziomu  $\text{ng/dm}^3$  do  $\text{mg/dm}^3$ ) to może być szkodliwe dla całego ekosystemu, a także dla bakterii osadu czynnego czego następstwem jest zmniejszenie stopnia usunięcia szkodliwych związków w zakładach oczyszczania ścieków. Ponadto przy zastosowaniu konwencjonalnych systemów oczyszczania nie można w pełni usunąć PPCPs ze strumieni wodnych [47–49].

#### 2.1.2.2. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to grupa związków organicznych, które składają się z co najmniej dwóch pierścieni benzenowych w ułożeniu kątowym, liniowym lub klasterowym. W większości przypadków są to bezbarwne, białe lub żółte ciała stałe. WWA charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia i wrzenia, niską prężnością par i niską rozpuszczalnością w środowisku wodnym. Ponadto są powszechnie uznawane za kancerogenne oraz mutagenne [50,51]. Mimo że w środowisku zidentyfikowano ponad 200 substancji należących do grupy WWA, większość przepisów i regulacji prawnych oraz danych literaturowych skupia swoją uwagę tylko na niektórych z nich. Na przykład Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (z ang. *United States Environmental Protection Agency*, USEPA) wyróżniła 16 WWA jako priorytetowe z uwagi na ich wpływ środowiskowy i zdrowie człowieka [52]. Wyróżnione są acenaften, acenaftylen, antracen, benzo(a)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(g,h,i)perylene, benzo(k)fluoranten, chryzen, dibenz(a,h)antracen, fluoranten, fluoren, indeno(1,2,3-c,d)piren, naftalen, fenantren oraz piren.

WWA są substancjami szeroko rozpowszechnionymi w środowisku, powstającymi w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych, takich jak pożary, wycieki ropy naftowej, praca pojazdów silnikowych, a przede wszystkim w wyniku niecałkowitego spalania paliw. Ponadto WWA znajdują zastosowanie przy produkcji tworzyw sztucznych, w produktach fotograficznych, rolnictwie oraz w przemyśle chemicznym [50,53–55]. Wiele WWA przedostaje się też do środowiska jako następstwo spływu wód z dróg asfaltowych. W związku z tym WWA mogą migrować do powietrza, wody i gleby. Mają one także tendencję do osadzania się w pobliżu ich

źródła w środowisku, ze względu na niski potencjał utleniający i wysoką masę cząsteczkową części związków [56]. Dodatkowo, hydrofobowy i lipofilny charakter większości WWA wpływa na ich trudną biodegradowalność [57].

Obecnie coraz większe zainteresowanie naukowców wzbudza występowanie w środowisku produktów transformacji WWA z uwagi na ich potencjalnie szkodliwy wpływ na ekosystem oraz odmienne niż związki macierzyste właściwości fizykochemiczne [58,59]. Większość zidentyfikowanych związków aromatycznych to substancje heterocykliczne tzn. takie, w których przynajmniej jeden atom węgla jest zastąpiony przez siarkę, tlen, azot lub ich kombinację. Dane literaturowe wskazują, że tego typu związki mogą charakteryzować się wyższą toksycznością oraz mutagennością niż związki homocykliczne [39,60,61].

Obecność WWA została wykazana w wielu matrycach środowiskowych, m.in. w wodzie, ściekach i osadach. Co więcej, związki te mogą występować również w organizmach żywych. Przykładowo, wykazano, że stężenie pirenu w wodzie powierzchniowej w RPA wyniosło nawet  $1,14 \text{ mg/dm}^3$ , a stężenie benzo(b)fluorantenu w ściekach bytowych w Afryce  $8,3 \text{ mg/dm}^3$  [62]. Ozaki i in. [63] określili, że w odpływie z oczyszczalni ścieków stężenie 16 WWA wahało się w przedziale od  $1 \text{ ng/dm}^3$  do  $86 \text{ ng/dm}^3$ . Z kolei Ratelle i in. [64] stwierdzili obecność w moczu metabolitów fluorenu, naftalenu, fenantrenu oraz pirenu u ponad 90% spośród 97 badanych osób.

#### 2.1.2.3. Perfluorowane związki alifatyczne

Pochodnymi węglowodorów, w których wszystkie atomy wodoru są zastąpione atomami fluoru nazywa się perfluorowanymi związkami aromatycznymi (PFCs). W budowie cząsteczki tego typu związków wyróżnia się łańcuch węglowy hydrofobowy oraz tzw. główkę – część cząsteczki o właściwościach hydrofilowych. Należy przy tym zaznaczyć, że wiązanie fluor-węgiel jest bardzo silne z uwagi na wysoką elektroujemność fluoru, a energia wiązania jest wprost proporcjonalna do liczby podstawionych atomów tego pierwiastka. W związku z tym PFCs są odporne na utlenianie, redukcję oraz inne sposoby degradacji. Wśród omawianych związków wyróżnia się m.in. sulfonamidy, sulfoniany, kwasy karboksylowe oraz ich sole, estry i fluorki [39,65]. Na obecność PFCs w środowisku wpływa ich szerokie zastosowanie, m. in. w produkcji nieprzywierających powłok kuchennych, ubrań, zasłon, dywanów, środków gaśniczych

i elektroniki [66,67]. Związki należące do grupy PFCs powszechnie występują w wodzie powierzchniowej, wodociągowej, podziemnej na całym świecie.

Związki te są również identyfikowane w odpływie z oczyszczalni ścieków. Przykładowo, według Teymourian i in. [68] stężenie PFCs w różnych matrycach wodnych waha się w przedziale od 62 pg/dm<sup>3</sup> do 615 ng/dm<sup>3</sup>. Zareitalabd i in. [69] wykazali natomiast, że średnia zawartość kwasu perfluorooktanowego w wodzie powierzchniowej oraz odpływie z oczyszczalni ścieków wyniosła odpowiednio 3 i 24 ng/dm<sup>3</sup>. Na skutek wprowadzenia regulacji prawnych, m.in. konwencji sztokholmskiej w ostatnich latach zaobserwowano zmniejszenie się ilości związków należących do PFCs. Jednak aktualne badania wykazują obecność wielu zamienników PFC oraz nowych, nieidentyfikowanych dotąd związków fluoroorganicznych [70].

### 2.1.3. Wpływ mikrozanieczyszczeń na zdrowie człowieka

Wśród związków należących do grupy CECs wyróżnia się związki, których właściwości oraz wpływ na ekosystem i zdrowie człowieka nie zostały jeszcze zbadane. W ostatnich latach do środowiska wprowadzono wiele substancji, nie uwzględniając przy tym ich potencjalnie szkodliwego wpływu na ludzi, zwierzęta oraz całe środowisko [71]. Dane literaturowe wskazują, że wiele związków należących do CECs charakteryzuje się wysoką toksycznością, mutagennością, kancerogennością oraz innym szkodliwym wpływem na zdrowie ludzi. Ponadto wykazano, że omawiana grupa związków oddziałuje niekorzystnie nie tylko na organizmy poddane ekspozycji na szkodliwe związki, ale również na kolejne pokolenia [25].

Przykładowo, obecność farmaceutyków w ściekach prowadzi do tzw. lekoodporności organizmów i rozwoju populacji, które są niewrażliwe na wybrane substancje wchodzące w skład farmaceutyków, w tym na antybiotyki. Dodatkowo cecha ta może być przekazywana zarówno pomiędzy organizmami tego samego gatunku oraz pomiędzy gatunkami odmiennymi [72]. Dikofenak charakteryzuje się natomiast wysoką toksycznością ostrą dla fitoplanktonu oraz zooplanktonu, a także może wpływać na uszkodzenie nerek i skrzelu ryb [73]. Kofeina może powodować zaburzenia endokrynologiczne u organizmów wodnych, a propanonol zmniejszać liczbę potomstwa u ryb [74]. Z kolei Lin i in. [75] oraz Chen i in. [76] udowodnili występowanie stresu oksydacyjnego u pstrąga tęczowego oraz karasia chińskiego na skutek obecności w wodzie karbamazepiny. Niektóre PPCPs, m.in. filtry UV oraz parabeny mogą również powodować

zaburzenia układu hormonalnego [41]. Ponadto dane literaturowe wskazują na konieczność analizy toksyczności mieszaniny leków i ich wpływu na środowisko. Na przykład według Cleuvers i in. [77] mieszanina karbamazepiny, diklofenaku oraz ibuprofenu była bardziej toksyczna dla *Daphnia magna* niż te substancje występujące w wodzie pojedynczo.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) ogólnie uznawane są za związki średnio oraz wysokotoksyczne dla organizmów wodnych [50]. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (z ang. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) [78] zakwalifikowała niektóre WWA jako rakotwórcze, prawdopodobnie rakotwórcze lub możliwe rakotwórcze dla człowieka. Wśród nich wyróżnia się benzo(a)piren (grupa 1), naftalen, chryzen, benzo(a)antracen, benzo(k)fluoranten oraz benzo(b)fluoranten (grupa 2B). Ponadto wiele z nich ma właściwości toksyczne, mutagenne oraz powoduje uszkodzenie nadnerczy, układu oddechowego, chłonnego oraz krwiotwórczego. Przyjmuje się, że najlepiej poznanym związkiem z grupy WWA z uwagi na powszechność występowania w środowisku oraz silne działanie rakotwórcze jest benzo(a)piren. Związek ten często uznawany jest za wyznacznik kancerogenności całej grupy WWA [39,79]. Należy przy tym zaznaczyć, że do związków mającym negatywny wpływ na zdrowie człowieka zalicza się również związki, które nie należą do listy 16 substancji wyróżnianych przez USEPA. Są to m.in. nitrowe pochodne WWA (nitro-WWA) oraz utlenione WWA (oksy-WWA). W związku z tym dane literaturowe wskazują na konieczność prowadzenia rozszerzonych analiz środowiskowych również pozostałych WWA oraz ocenę ich wpływu na ekosystem [80–82].

Związki należące do PFCs również mogą mieć niekorzystny wpływ na zdrowie ludzi, a świadomość społeczeństwa dotyczące szkodliwości tych substancji oraz dróg narażenia na związki PFCs jest niewielka [83]. Wykazano, że kontakt z PFCs powoduje m.in. nieprawidłowości działania układu odpornościowego i tarczycy, choroby wątroby, nerek, zahamowanie rozwoju, zaburzenia reprodukcji, a nawet nowotwory [84]. Badania dowodzą, że związki te wpływają na zmniejszenie wagi noworodków [85], zwiększony poziom cholesterolu u ludzi [86], oraz ryzyko poronienia [87]. Według Agencji ds. Rejestru Substancji Toksycznych i Chorób (z ang. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, ATSDR) [88] u osób narażonych na PFCs zaobserwowano zmniejszoną odpowiedź układu immunologicznego na szczepienia oraz zwiększoną ilość zachorowań na astmę.

Ze względu na znaczną liczbę związków CECs w niniejszym rozdziale opisano jedynie wpływ wybranych grup związków na zdrowie człowieka. Dodatkowo, wiele CECs ulega w środowisku przemianom chemicznym i biologicznym, które mogą stwarzać większe zagrożenie dla zdrowia niż związki macierzyste [89]. Co więcej, w środowisku wodnym może występować znaczna ilość produktów, których toksyczność oraz trwałość nie została jeszcze zbadana [90].

## 2.2. Zaawansowane procesy utleniania

W związku z obecnością wielu substancji należących do grupy CECs należy dążyć do poznania rzeczywistych stężeń CECs w wodzie, prowadzenia stałego monitoringu szkodliwych związków, określenia produktów ich przemian oraz kierunków migracji w środowisku [91]. Tradycyjne mechaniczne, biologiczne i chemiczne metody oczyszczania wody i ścieków często nie są skuteczne w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, w związku z tym należy poszukiwać alternatywnych i innowacyjnych metod ich usuwania [92]. Jedną z najkorzystniejszych i najskuteczniejszych metod usuwania zanieczyszczeń organicznych ze ścieków są zaawansowane metody utleniania (z ang. advanced oxidation processes, AOPs) [93,94].

### 2.2.1. Podział zaawansowanych procesów utleniania

AOPs stanowią interesującą alternatywę dla klasycznych metod oczyszczania wody i ścieków. Metody te są oparte na wytwarzaniu reaktywnych form tlenu (z ang. *Reactive Oxygen Species*, ROS), np. rodników hydroksylowych. Obecność tych związków może prowadzić do całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń przy braku powstawania szkodliwych produktów ubocznych [95]. AOPs zostały pierwszy raz zastosowane w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych i trudno biodegradowalnych ze ścieków oraz pierwszy raz zdefiniowane w latach osiemdziesiątych [96].

Omawiane metody uznawane są za przyjazne dla środowiska, ponieważ w wyniku ich zastosowania zanieczyszczenia ulegają rozkładowi do nieszkodliwych związków nieorganicznych, m.in.  $H_2O$  oraz  $CO_2$  [97]. Wśród najczęściej stosowanych utleniaczy wyróżnia się rodniki hydroksylowe ( $HO^\bullet$ ) o wysokim potencjalnie utleniająco-redukcyjnym, które są generowane na skutek obecności prekursorów chemicznych takich jak  $O_3$  i  $H_2O_2$  oraz procesów fizycznych, m.in. sonolizy, fotolizy lub radiolizy [98]. Poza silnymi właściwościami utleniającymi, rodniki hydroksylowe są mało selektywne i mogą reagować z prawie wszystkimi zanieczyszczeniami

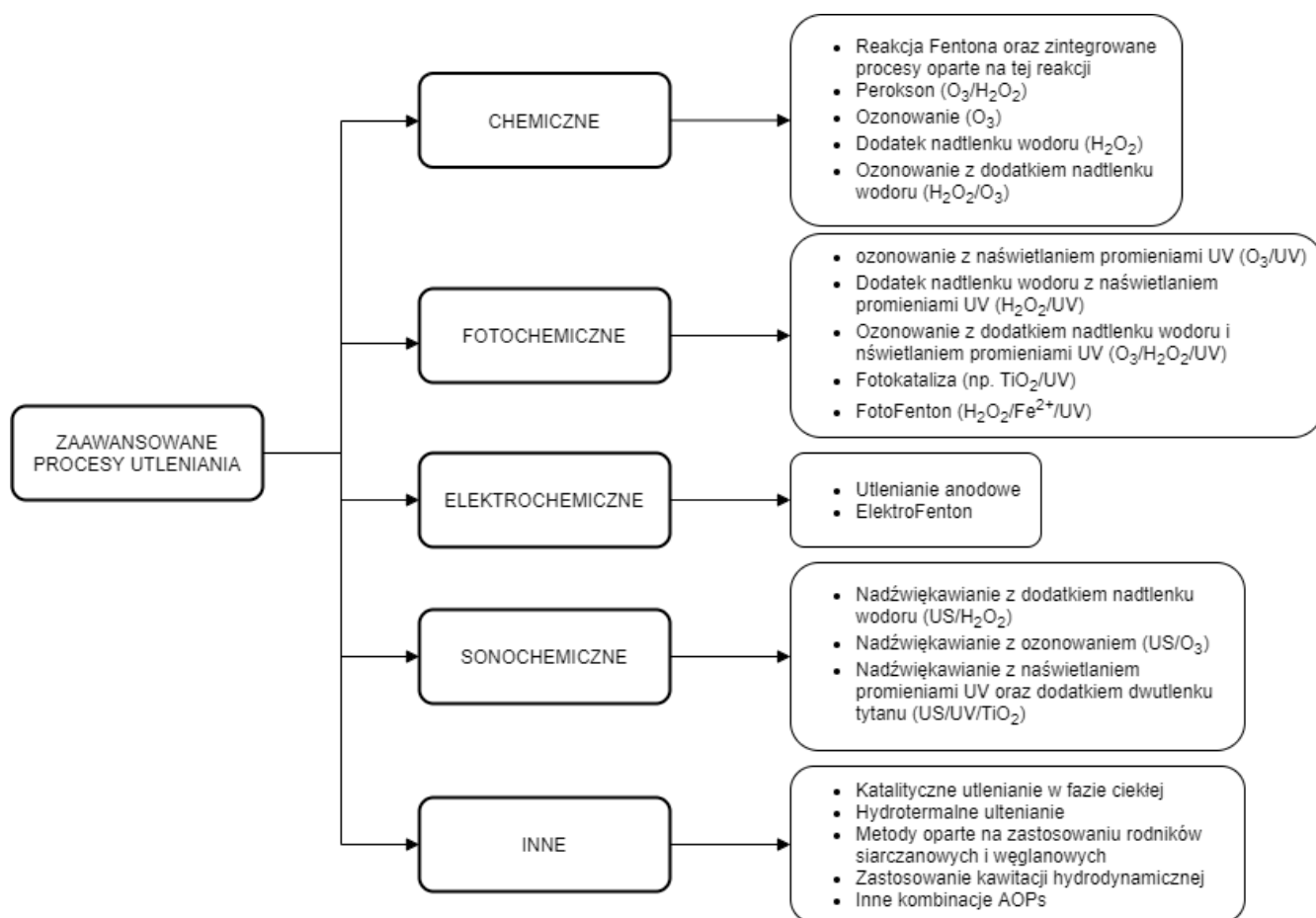
organicznymi, mogą być też w łatwy sposób wygenerowane oraz charakteryzują się dużą szybkością reakcji [99].

W tabeli 2 zestawiono wartości potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wybranych substancji utleniających.

Tabela 2. Potencjał utleniająco-redukcyjny wybranych substancji utleniających [94]

Substancja utleniająca	Potencjał utleniająco-redukcyjny (V)
Fluor	3,03
Rodniki hydroksylowe	2,80
Tlen singletowy	2,42
Ozon	2,07
Nadtlenek wodoru	1,78
Rodnik wodoronadtlenkowy	1,70

W literaturze [100–103] wyróżnia się wiele klasyfikacji omawianych procesów. Jedną z klasyfikacji zakłada podział AOPs ze względu na sposób utleniania, które może wystąpić jako następstwo procesów chemicznych, fotochemicznych, elektrochemicznych oraz sonochemicznych. Obecność związków utleniających w powyższych grupach AOPs związana jest odpowiednio z dozowaniem substancji chemicznych i katalizatorów, zastosowaniem energii słonecznej lub promieni UV, użyciem energii elektrycznej oraz działaniem fali ultradźwiękowej. Klasyfikację tę przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Podział AOPs [94,104,105]

### 2.2.2. Charakterystyka wybranych procesów

Jednym z najdłużej znanych AOPs jest proces wykorzystujący reakcję Fentona, która została odkryta w latach dziewięćdziesiątych XIX wieku [106]. Następnie, w latach trzydziestych XX wieku udowodniono [107,108], że podczas omawianej reakcji nadtlenu wodoru  $H_2O_2$  z jonami żelaza ( $Fe^{2+}$ ) generowane są wolne rodniki. Przebieg reakcji Fentona przedstawia równanie 1:



W związku z tym na skutek powyższej reakcji jon żelaza  $Fe^{2+}$  ulega utlenieniu do jonu  $Fe^{3+}$  w obecności  $H_2O_2$ , pełniącego rolę utleniacza. Należy przy tym zaznaczyć, że jon żelazowy może

ulec redukcji w obecności innej cząsteczki  $H_2O_2$ , co prowadzi do utworzenia rodnika wodoronadtlenkowego o niższym niż rodnik hydroksylowy potencjale utleniającym, zgodnie z równaniem 2.



Powstałe związki o silnym potencjale utleniającym mogą następnie reagować z zanieczyszczeniami obecnymi w roztworach wodnych powodując ich mineralizację [92,94]. Efektywność omawianego procesu w usuwaniu mikrozanieczyszczeń zależy od wielu czynników, m.in. wartości pH, temperatury, składu chemicznego roztworu oraz dawki  $Fe^{2+}$  i  $H_2O_2$ . Dodatkowo, reakcja ta jest związana z pewnymi ograniczeniami takimi jak wysoki koszt chemikaliów, konieczność zachowania odpowiednio niskiej wartości pH, akumulacja znacznej ilości osadów [95,109].

Wśród metod należących do grupy chemicznych AOPs wyróżnia się także zastosowanie ozonu, który również charakteryzuje się wysokim potencjałem utleniającym. W zależności od warunków prowadzenia procesu, ozon cząsteczkowy może reagować z zanieczyszczeniami w sposób bezpośredni lub pośredni (w wyniku reakcji zanieczyszczeń z innymi utleniaczami powstałymi na skutek przemian chemicznych ozonu). Ogólnie, w środowisku kwaśnym, ozon reaguje z zanieczyszczeniami w sposób bezpośredni jednak wraz ze wzrostem wartości pH, rośnie ilość generowanych wolnych rodników, a mechanizm reakcji ulega zmianie na pośredni [110,111].

W związku z tym, że ilość substancji utleniających wytworzonych w procesie ozonowania może być niewystarczająca do całkowitej mineralizacji szkodliwych substancji z roztworów wodnych, proces ozonowania może być połączony z innymi AOPs. Jedną z powszechnie stosowanych metod, które przyspieszają rozkład ozonu oraz zwiększają produkcję rodników hydroksylowych  $HO^{\bullet}$  jest integracja ozonowania z dodatkiem nadtlenu wodoru. Proces ten określany jest w literaturze jako perokson (z ang. *Peroxone*) [94]. Zgodnie z równaniami 3-4 nadtlenek wodoru początkowo ulega dysocjacji na proton i jony wodoronadtlenkowe, które następnie reagują z ozonem tworząc rodniki wodoronadtlenkowe. W wyniku dalszej dysocjacji powstałe jony ozonowe reagują z protonem, co prowadzi do powstawania związków o silnych właściwościach utleniających (równania 5-9).



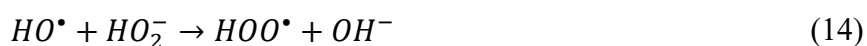
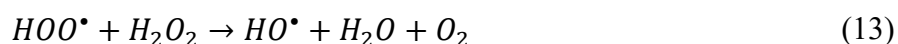
Ponadto nadtlenek wodoru może bezpośrednio reagować z ozonem tworząc rodniki hydroksylowe (równanie 10).



W związku z występowaniem powyższych reakcji w procesie perokson generowana jest duża ilość związków utleniających. Wobec tego metoda ta może być efektywna w usuwaniu szkodliwych związków, jednak wymaga odpowiednich warunków prowadzenia procesu, m.in. odpowiedniej wartości pH [112–114].

Rozkład szkodliwych związków jako następstwo ich reakcji z nieselektywnymi rodnikami o wysokim potencjale utleniającym oraz innymi reaktywnymi formami tlenu zachodzi również przy zastosowaniu fotolizy oraz heterogenicznej fotokatalizy [115]. Proces fotolizy polega na absorpcji fotonu z widma emisyjnego wiązki promieniowania elektromagnetycznego przez cząsteczki zanieczyszczeń aż do osiągnięcia stanu ich wzbudzenia. Działanie promieni UV może przyczynić się do zerwania wiązań chemicznych szkodliwych związków, przekształcenia chemikaliów w inne substancje, całkowitej degradacji zanieczyszczeń oraz powstania szeregu reaktywnych form tlenu [116]. Obecnie stosowane konstrukcje lamp UV mogą emitować fale

o maksymalnej długości od 210 nm do 405 nm [117], a najczęściej stosowany przy eliminacji mikrozanieczyszczeń zakres długości fali waha się w przedziale od 250 do 270 nm [118]. Wielu badaczy [119–123] wskazuje na możliwość połączenia procesu fotolizy z dodatkiem nadtlenu wodoru (proces UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oraz ozonowaniem (proces UV/O<sub>3</sub>), a integracja ta często skutkuje zwiększeniem ilości generowanych substancji utleniających oraz wystąpieniem efektu synergicznego. W procesie UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w zakresie fali od 200 do 300 nm dekompozycja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przebiega następująco (równania 11-17) [94,112]:



Zastosowaniu procesu UV/O<sub>3</sub> wpływa na zwiększenie wartości stałej szybkości reakcji oraz generuje znaczną ilość silnych oksydantów, co może prowadzić do całkowitej mineralizacji mikrozanieczyszczeń. Ponadto ozon charakteryzuje się wyższym niż nadtlenek wodoru molowym współczynnikiem absorpcji przy jednakowej długości fali, co wpływa na efektywniejszą produkcję utleniaczy, np. rodników hydroksylowych oraz nadtlenu wodoru, zgodnie z równaniami 18-22 [92,97]:

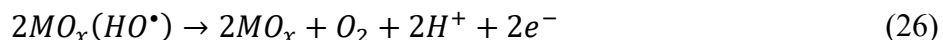
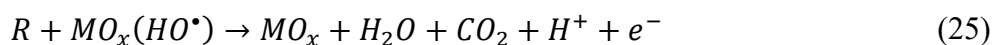
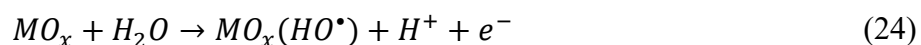




Heterogeniczna fotokataliza polega natomiast na prowadzeniu fotokatalizy w obecności katalizatora w postaci półprzewodnika, który umożliwia zwiększenie efektywności usuwania zanieczyszczeń. Jednym z najczęściej stosowanych w tym celu substancji jest dwutlenek tytanu ( $TiO_2$ ) z uwagi na swoją wysoką aktywność, stabilność oraz stosunkowo niski koszt [124]. Mechanizm tego procesu polega na naświetlaniu promieniami UV powierzchni katalizatora o długości fali równej lub wyższej niż szerokość przerwy energetycznej półprzewodnika, czego skutkiem jest wzbudzenie jego elektronów.

W niskoenergetycznym pasmie walencyjnym powstaje wówczas luka elektronowa, dzięki czemu możliwe jest bezpośrednie utlenianie zanieczyszczeń lub reakcja z zaabsorbowaną na powierzchni katalizatora wodą, w wyniku której powstają rodniki hydroksylowe. Poza  $TiO_2$  jako katalizatory stosuje się również inne tlenki (np.  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ), siarczki ( $CdS$ ,  $ZnS$ ) oraz selenki, tellurki itp. [125].

Wytwarzanie związków o silnym potencjalnie utleniającym możliwe jest również przy zastosowaniu procesów elektrochemicznych, które można podzielić na heterogeniczne (podczas których rodniki hydroksylowe wytwarzane są na powierzchni anody) oraz homogeniczne, które bazują na generowaniu związków utleniających w roztworze wodnym. Podczas utleniania anodowego zanieczyszczenia organiczne  $R$  w pierwszej kolejności są adsorbowane na powierzchni anody  $MO_x$ , a następnie ulegają mineralizacji w wyniku reakcji z rodnikami hydroksylowymi  $MO_x(HO^\bullet)$  wytworzonymi na skutek oddziaływania energii elektrycznej (równania 23-25). Ponadto w wyniku dalszych przemian elektrochemicznych mogą powstać cząsteczki  $O_2$  (równanie 26) [126,127].



Metoda utleniania anodowego w ciągu ostatnich lat skupia uwagę wielu naukowców z uwagi na wysoką efektywność energetyczną, bezpieczeństwo zastosowania, łatwość wdrożenia, uniwersalność oraz niewielki wpływ na środowisko [95,128–130].

Wśród elektrochemicznych metod homogenicznych wyróżnia się m.in. procesy elektro-Fenton, fotoelektro-Fenton oraz sonoelektro-Fenton. Pierwszy z tych procesów bazuje na wytwarzaniu  $H_2O_2$  jako następstwo redukcji cząsteczki  $O_2$  pobieranej z powietrza, a reakcja Fentona zachodzi wskutek obecności katalizatora  $Fe^{2+}$ , który może być wytwarzany w sposób ciągły w wyniku procesów elektrochemicznych [131]. Omawiane przemiany przedstawiono na równaniach 27-28 [94]:



Metoda ta cechuje się jednak pewnymi ograniczeniami, np. możliwość wystąpienia niepożądanych reakcji ubocznych, wysokie zapotrzebowanie na energię elektryczną oraz występowanie zjawiska tzw. electrofoulingu [132,133].

### 2.2.3. Proces nadźwiękawiania

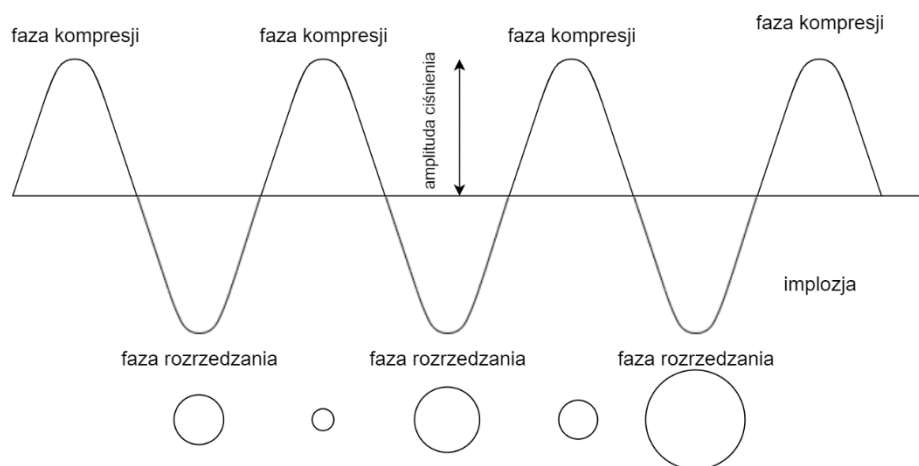
Zastosowanie ultradźwięków tzn. fal mechanicznych o częstotliwości wyższej niż 20 kHz to jedna z innowacyjnych metod oczyszczania wody i ścieków, której historia rozpoczyna się w 1819

roku. W wspomnianym już roku ultradźwięki zostały po raz pierwszy wygenerowane przez Charlesa Cagniarda de la Tour. Ponadto przełomowym doświadczeniem w dziedzinie akustyki było wówczas wyznaczenie górnej granicy słyszalności przez F. Galtona w 1883 roku, który zastosował w tym celu piszczałkę o specjalnej konstrukcji, która przez wiele lat była podstawowym źródłem dźwięków o wysokich częstotliwościach [134–137]. Dodatkowo w 1880 roku odkryto efekt piezoelektryczny, który w znaczący sposób przyczynił się do rozwoju konstrukcji urządzeń do generowania ultradźwięków stosowanych współcześnie [138,139]. Pod koniec lat dziewięćdziesiątych XIX wieku odkryto zjawisko kawitacji [140], a w pierwszej połowie XX wieku naukowcy skupili swoją uwagę na sposobie rozchodzenia się ultradźwięków oraz ich absorpcji w cieczach [141,142]. W 1956 roku Parke i Taylor [143] wykazali powstawanie w środowisku wodnym rodników hydroksylowych, co przyczyniło się do dalszego rozwoju technologii nadźwiękawiania. W związku z tym w latach sześćdziesiątych XX wieku zaobserwowano, że propagacja fali ultradźwiękowej w ośrodku wodnym może przyczynić się do usuwania zanieczyszczeń organicznych, a także do występowania zjawiska sonoluminescencji na skutek implozji pęcherzyków kawitacyjnych [144–147].

W roku 1895 odkryto zjawisko kawitacji [7], a w pierwszej połowie XX wieku badacze skupili uwagę również na sposobach rozchodzenia się fal akustycznych w cieczach oraz ich absorpcji [8,9]. W 1956 roku Parke i Taylor [10] udowodnili eksperymentalnie powstawanie rodników hydroksylowych w środowisku wodnym. W związku z rozwojem technologii nadźwiękawiania oraz urządzeń stosowanych w tym celu, w latach sześćdziesiątych zauważono, że propagacja fal ultradźwiękowych może wpływać na usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody. W tym czasie wykonano również doświadczenia dokumentujące zjawisko sonoluminescencji pęcherzyków kawitacyjnych [11–14].

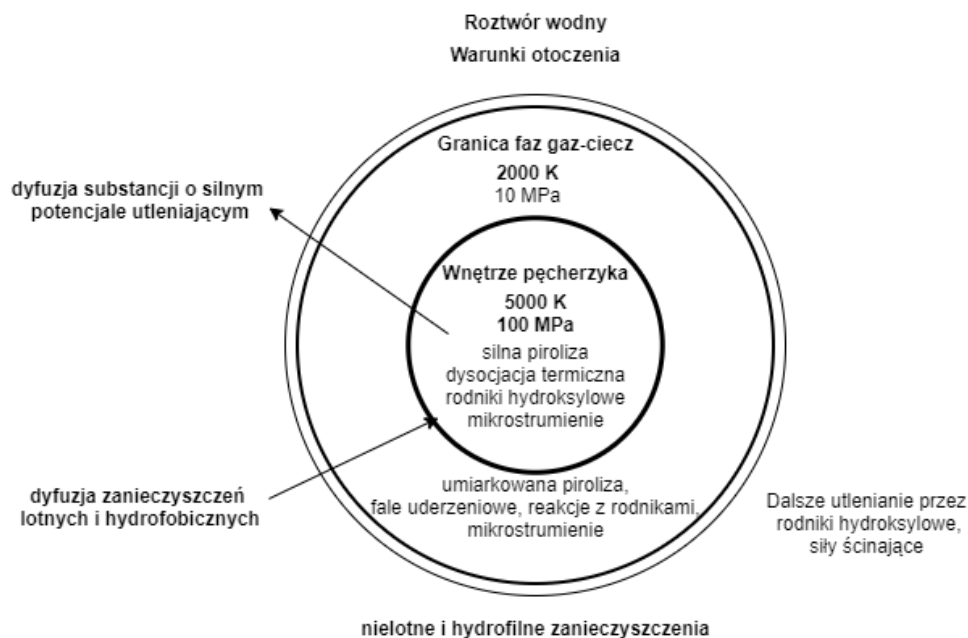
Kawitację akustyczną, która jest ściśle związana z procesem nadźwiękawiania definiuje się jako zjawisko powstawania, wzrostu oraz implozji pęcherzyków kawitacyjnych, które mogą być wypełnione parą, gazem lub mieszaniną parowo-gazową [148,149]. Generowanie pęcherzyków jest następstwem okresowych zmian ciśnienia w ośrodku wodnym wywołanych falą akustyczną i następuje w tzw. fazie rozrzedzenia wówczas, gdy ciśnienie spada poniżej wartości krytycznej wynikającej m.in. z sił spójności wody. Pęcherzyki te rosną w sposób pulsacyjny aż do osiągnięcia

maksymalnego rozmiaru, ulegając kolejno gwałtownej implozji w warunkach dodatniego ciśnienia – tzw. fazie kompresji (rys. 2) [150,151].



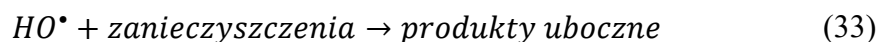
Rys. 2. Zjawisko kawitacji akustycznej, opracowanie własne na podstawie [151]

Należy przy tym zaznaczyć, że na skutek implozji pęcherzyka zachodzi szereg przemian sonochemicznych oraz wiele zjawisk hydrodynamicznych. Jak pokazano na rysunku 3. następstwem procesu kawitacji akustycznej jest znaczny wzrost temperatury oraz ciśnienia we wnętrzu pęcherzyka kawitacyjnego odpowiednio do 5000 K oraz 100 MPa [21,148,150]. W tym miejscu mikrozanieczyszczenia o charakterze lotnym i hydrofobowym mogą być eliminowane w wyniku reakcji pirolitycznych. Ponadto we wnętrzu pęcherzyka następuje termiczna dysocjacja cząsteczki wody, co prowadzi do generowania rodników hydroksylowych. Wraz ze wzrostem odległości od wnętrza pęcherzyka temperatura oraz ciśnienia maleje, a na granicy pęcherzyka oraz cieczy dominują reakcje prowadzące do powstania nadtlenu wodoru. Powstałe związki o wysokim potencjale utleniającym mogą przyczyniać się do eliminacji szkodliwych zanieczyszczeń nie tylko w obrębie pęcherzyka i na granicy faz, ale również w obrębie cieczy jako następstwo migracji utleniaczy do roztworu wodnego [152].



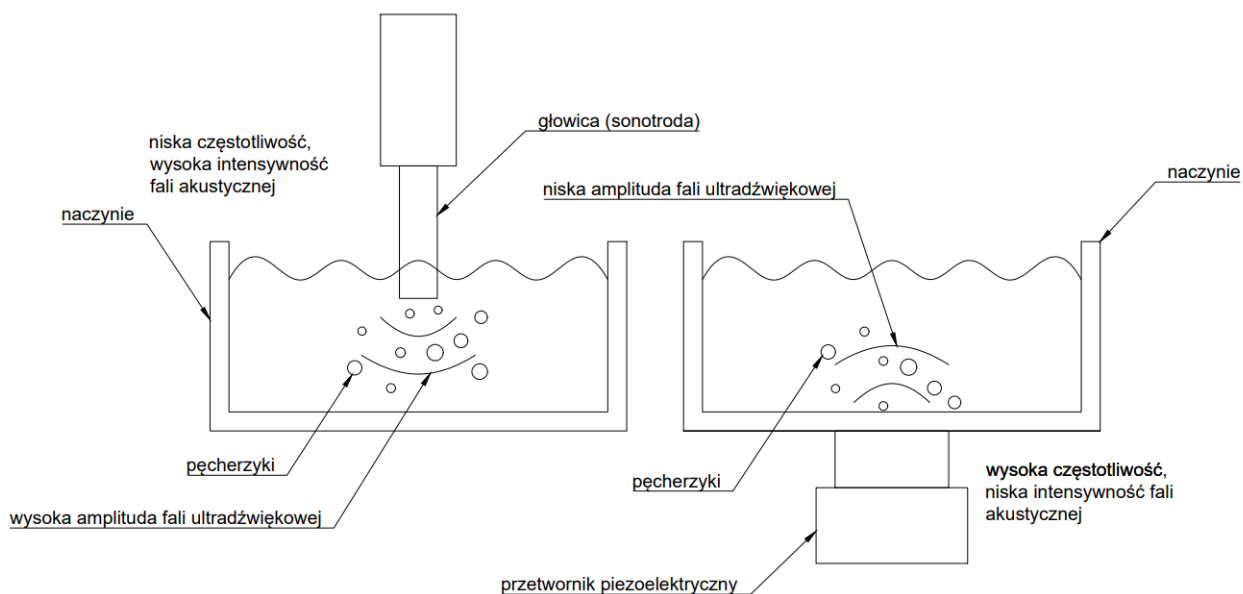
Rys. 3. Strefy eliminacji szkodliwych związków podczas implozji pęcherzyka kawitacyjnego, opracowanie własne na podstawie [153,154]

Podstawowe reakcje zachodzące podczas kawitacji akustycznej przedstawiają równania 29-33:



Ponadto implozja pęcherzyka jest związana z obecnością wielu zjawisk hydrodynamicznych, wśród których wyróżnia się mikrostrumienie, fale uderzeniowe oraz występowanie sił ścinających o wysokiej wartości – w szczególności jeżeli częstotliwość fali ultradźwiękowej jest niska [152,153,155]. Dodatkowo dane literaturowe wskazują, że podczas kawitacji akustycznej można zaobserwować efekty sonoluminescencyjne [156,157].

Wśród urządzeń stosowanych w procesie nadźwiękawiania wody i ścieków najczęściej stosowane są reaktory z głowicą (z ang. ultrasonic horn) i wanny ultradźwiękowe (z ang. ultrasonic bath) [148,158–161]. W pierwszej z wyróżnionych grup urządzeń głowica wykonana z metalu przewodzącego (np. stopu tytanu) zlokalizowana jest bezpośrednio w roztworze poddawanemu nadźwiękawianiu. Urządzenia te w wyniku występowania odwrotnego efektu piezoelektrycznego umożliwiają wytwarzanie fali akustycznej o dużej intensywności, ponieważ średnica głowicy jest stosunkowo mała. Należy przy tym zaznaczyć, że w związku z tym reaktory z głowicą umożliwiają wytworzenie kawitacji akustycznej jedynie na niewielkiej powierzchni w pobliżu sonotrody, a objętość nadźwiękawianego roztworu jest tym samym ograniczona [162]. W przypadku wanien ultradźwiękowych przetwornik piezoelektryczny znajduje się pod naczyniem zawierającym nadźwiękawiany roztwór. W związku z tym fale akustyczne przedostają się do cieczy w sposób pośredni. W porównaniu do reaktorów z głowicą, wanny ultradźwiękowe umożliwiają nadźwiękawianie większej objętości roztworu, jednak intensywność fali ultradźwiękowej jest na ogół niższa. Ponadto częstotliwość fali akustycznej w tego typu urządzeniach jest stosunkowo wysoka [160,163]. Konstrukcje omawianych urządzeń przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Konstrukcje urządzeń do nadźwiękawiania, opracowanie własne wg [148]



Istotne jest, że omawiane typy urządzeń stosowane są przede wszystkim w skali laboratoryjnej. Wytworzenie fali akustycznej o odpowiedniej amplitudzie przy nadźwiękawianiu roztworów wodnych o dużej objętości jest problematyczne. Jest to spowodowane głównie przez zanik kawitacji akustycznej wraz ze wzrostem odległości od źródła generowania fali ultradźwiękowej [164].

W związku z powyższym naukowcy podejmują próby zastosowania głowic o zmiennym kształcie lub zastosowania zespołu głowic o właściwym rozmieszczeniu [165–167] oraz wskazują na możliwość zastosowania niekonwencjonalnych urządzeń stosowanych w tym zakresie [168–170].

### **3. Cele realizacji pracy**

#### **3.1. Motywacja do podjęcia tematu badawczego**

W następstwie procesu urbanizacji oraz uprzemysłowienia do środowiska wodnego przedostaje się wiele niepożądanych substancji, które mogą być szkodliwe dla zdrowia ludzi nawet w niewielkich stężeniach. Obecnie na skutek rozwoju technik analitycznych, w środowisku identyfikowanych jest coraz więcej substancji szkodliwych, których maksymalne stężenie nie zawsze jest uregulowane prawnie. Wśród tych substancji wyróżnia się m.in. mikrozanieczyszczenia organiczne, które obecnie skupiają uwagę wielu naukowców ze względu na ich powszechne występowanie w środowisku wodnym oraz wysoką szkodliwość i toksyczność.

Ponadto substancje te mogą być trudno biodegradowalne, a ich usunięcie ze środowiska wodnego jest problematyczne przy zastosowaniu klasycznych metod oczyszczania. W związku z tym poszukuje się alternatywnych technik usuwania szkodliwych związków z wody. Jedną z skutecznych metod stosowanych w tym zakresie może być rozkład zanieczyszczeń w polu ultradźwiękowym, jednak mechanizmy usuwania zanieczyszczeń podczas nadźwiękawiania nie zostały jeszcze w pełni wyjaśnione. Niniejsza praca może mieć wpływ na dokładniejsze zrozumienie zjawisk zachodzących podczas rozkładu mikrozanieczyszczeń podczas sonifikacji oraz przyczynić się do opracowania skutecznej metody usuwania mikrozanieczyszczeń z różnych matryc wodnych, bazującej na użyciu metod zaawansowanego utleniania oraz sonokatalizy.

#### **3.2. Cel badań oraz zakres pracy**

Celem niniejszej pracy była ocena stopnia usunięcia szkodliwych mikrozanieczyszczeń organicznych przy zastosowaniu procesu nadźwiękawiania oraz innych zaawansowanych metod utleniania.

Zakres przeprowadzonych prac obejmował:

- badania wstępne, których celem był wybór odpowiednich parametrów operacyjnych procesu nadźwiękawiania oraz określenie innych czynników mających wpływ na efektywność tej metody,

- integrację procesu nadźwiękawiania z innymi metodami zaawansowanego utleniania, opartymi na zastosowaniu  $O_3$  oraz  $H_2O_2$ ,
- zastosowanie procesu heterogenicznej sonokatalizy przy zastosowaniu piasku oraz szkła aktywowanego w celu usunięcia wybranych mikrozanieczyszczeń,
- ocenę wpływu matrycy wodnej na efektywność usunięcia wybranych związków,
- przeprowadzenie analiz toksykologicznych roztworów poddanych jednostkowym oraz zintegrowanym procesom utleniania.

### 3.3. Teza pracy

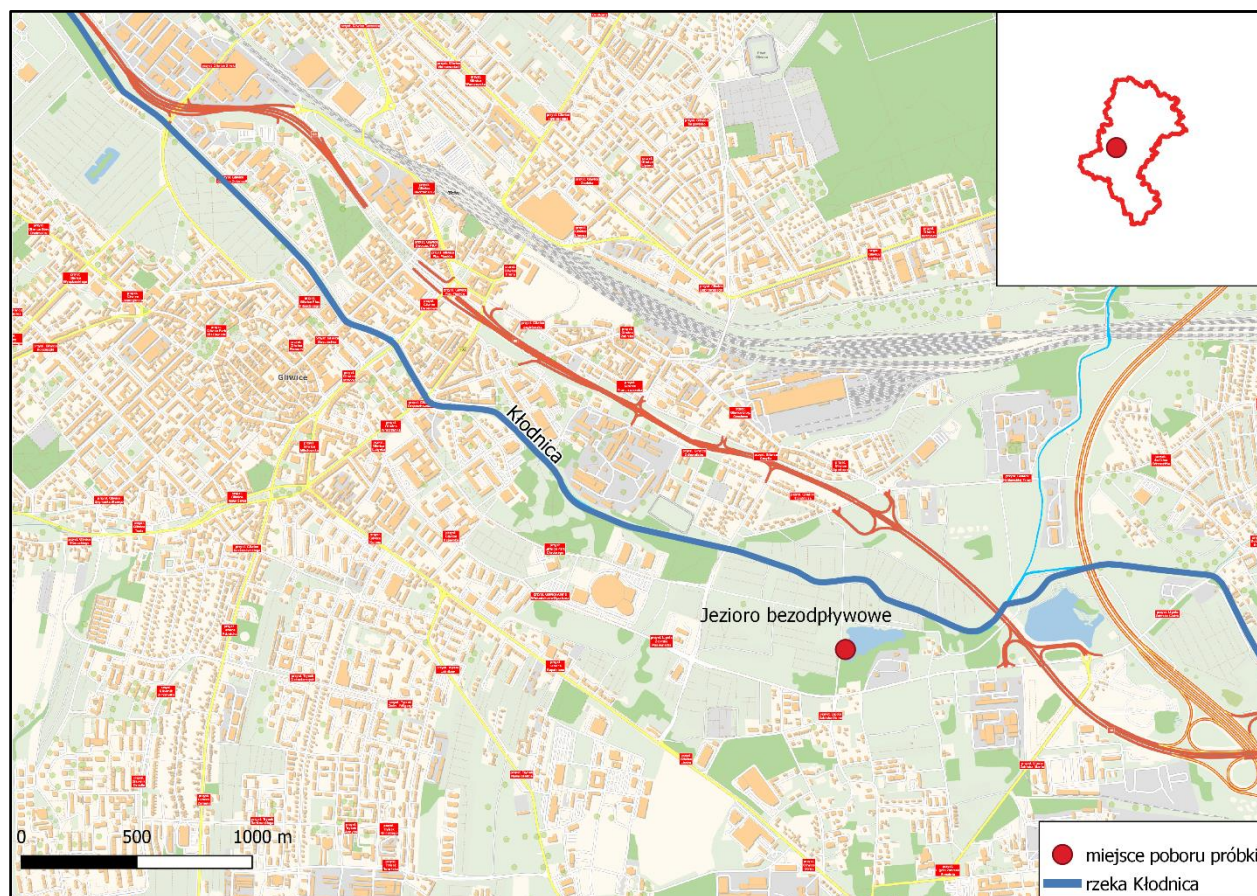
W pracy sformułowano następującą tezę:

Zastosowanie ultradźwięków stanowi skuteczną metodą eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych pochodzących z różnych źródeł. Integracja procesu nadźwiękawiania z innymi metodami zaawansowanego utleniania wpływa na zwiększenie efektywności procesu oczyszczania roztworów wodnych zawierających mikrozanieczyszczenia organiczne.

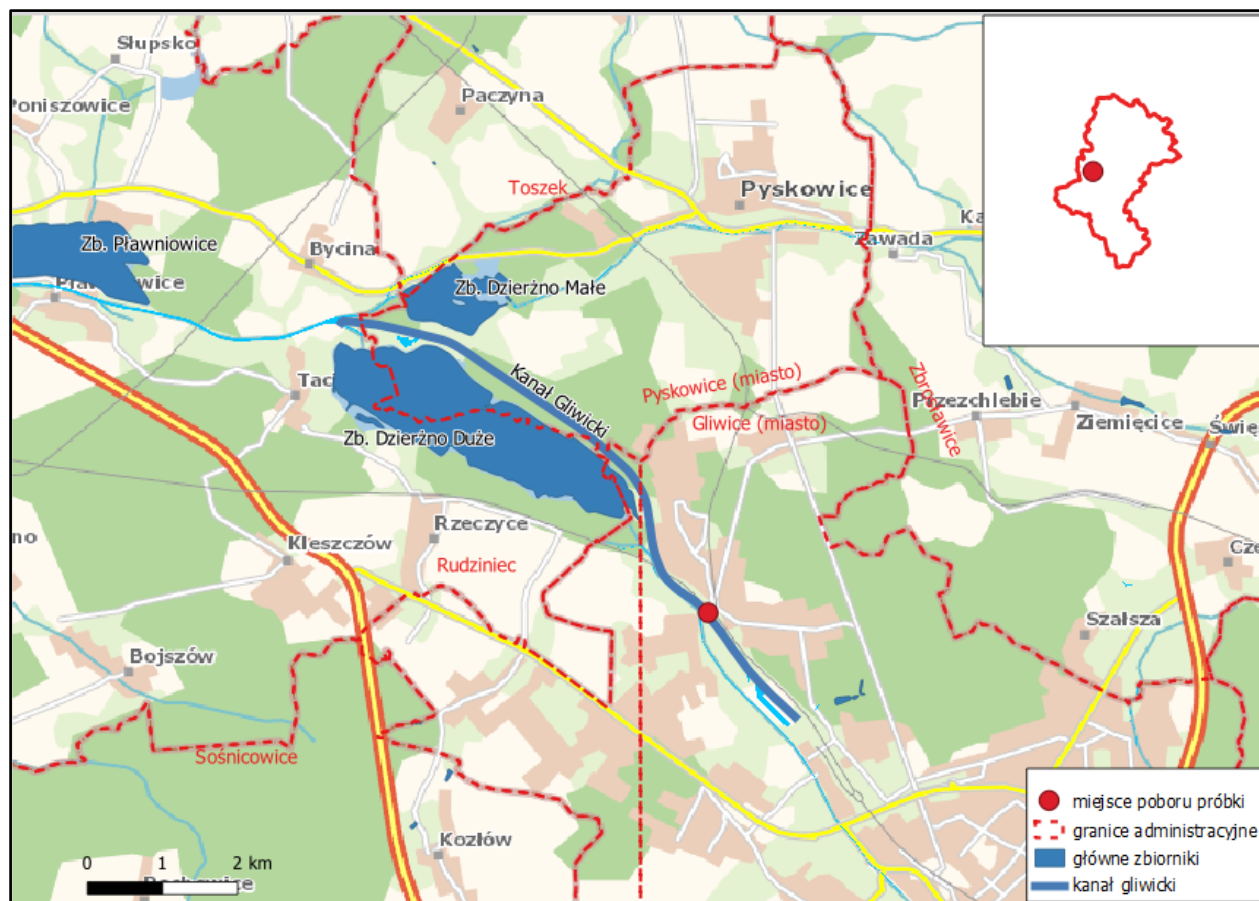
## 4. Metodyka badawcza

### 4.1. Charakterystyka badanych roztworów wodnych

Badania stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych przeprowadzono przy zastosowaniu roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej, opadowej, wody z jeziora bezodpływowego oraz kanału wodnego. Wodę zdejonizowaną przygotowano przy zastosowaniu stacji oczyszczania wody Arium Comfort II UV firmy Sartorius (Gottingen, Niemcy). Jezioro bezodpływowe, z którego pobrano wodę zlokalizowane jest w Gliwicach, a obszar ten cechuje się silnym uprzemysłowieniem (rys. 5). Wodę powierzchniową pobrano również z Kanału Gliwickiego, w okolicy śluzy Łabędy (rys. 6).



Rys. 5. Lokalizacja jeziora bezodpływowego, z którego pobrano wodę przeznaczoną do badań, opracowanie własne



Rys. 6. Miejsce poboru wody przeznaczonej do badań z Kanału Gliwickiego, opracowanie własne

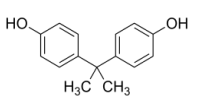
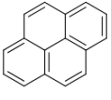
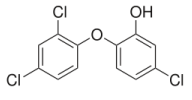
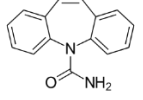
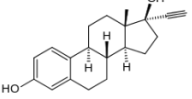
Próbki zostały pobrane około 15 cm poniżej lustra wody, a następnie uśrednione poprzez ich wymieszanie. Woda opadowa przeznaczona do badań pochodziła z systemu odwodnienia dachu budynku jednorodzinnego zlokalizowanego w Tychach. Została ona pobrana w okresie występowania intensywnego opadu deszczu. Charakterystykę badanych matryc wodnych przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Charakterystyka badanych matryc wodnych

Parametr	Woda zdejonizowana	Woda z jeziora bezodpływowego	Woda z kanału	Woda opadowa
pH [-]	6,95	8,10	8,40	7,01
Przewodność [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ]	0,2	395,0	595,0	124,6
Mętność [NTU]	-	13,5	5,9	8,55
Absorbancja [-]	0,000	0,110	0,152	0,053
OWO [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	1045	1102	2020
WC [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	1094	1160	2027
OWN [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	49	58	7
Azotany [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	0,0	2,1	0,0
Amoniak [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	0,00	0,27	0,03
Azot całkowity [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	0,0	3,2	0,3
Fenole [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	0,10	0,46	0,07
Fosforany [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	0,1	0,4	0,0
Siarczany [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	505,1	244,4	2,5
Cynk [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	0,197	0,283	0,324
Miedź [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	0,00	0,00	0,00
Żelazo [ $\text{mg}/\text{dm}^3$ ]	-	0,12	0,47	0,31
ChZT [ $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ ]	-	26	38	7
BZT <sub>5</sub> [ $\text{mgO}_2/\text{dm}^3$ ]	-	15	21	6

Do wyżej wymienionych matryc wodnych dodawano wzorce mikrozanieczyszczeń organicznych, w celu uzyskania stężenia poszczególnych związków równego 1 mg/dm<sup>3</sup>. Stężenie to jest znacznie wyższe niż identyfikowane w próbkach środowiskowych. Pomimo to, wybór takiej zawartości badanych związków wpłynął na zwiększenie dokładności prowadzonych analiz. Do badań wybrano 5 rodzajów mikrozanieczyszczeń, z uwagi na ich trudną biodegradowalność, powszechną obecność w środowisku oraz wysoką szkodliwość dla zdrowia ludzi: 17- $\alpha$ -etynyloestradiol (EE2), triklosan (TCS), piren (PYR), karbamazepinę (CBZ) i bisfenol A (BPA). Wzorce te przygotowano poprzez ich rozpuszczenie w metanolu, z wyjątkiem PYR, który ze względu na swoje właściwości rozpuszczono w acetonie. Rozpuszczalniki te zakupiono w firmie Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska), a ich stopień czystości przekraczał 99%. Właściwości badanych związków przedstawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Charakterystyka badanych mikrozanieczyszczeń [171]

Parametr	Nazwa mikrozanieczyszczenia				
	BPA	PYR	EE2	CBZ	TCS
Wzór sumaryczny	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Masa molowa [g/mol]	228,29	202,25	296,40	236,27	289,50
Rozpuszczalność [mg/dm <sup>3</sup> ]	300,0 <sup>1</sup>	0,135 <sup>1</sup>	11,3 <sup>2</sup>	18,0 <sup>1</sup>	10,0 <sup>3</sup>
Log K <sub>ow</sub>	3,32	5,18	4,14	2,45	4,76
Numer CAS	80-05-7	129-00-0	57-63-6	298-46-4	3380-34-5
Wzór strukturalny					

<sup>1</sup> - w temperaturze 25°C, <sup>2</sup> – w temperaturze 27°C, <sup>3</sup> – w temperaturze 20°C.

## 4.2. Metodyka prowadzenia analiz fizykochemicznych

Pomiar pH oraz przewodności badanych roztworów wodnych wykonano przy zastosowaniu pH metru/konduktometru CPC/505 (Elmetron, Polska). Do pomiaru zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO) posłużono się analizatorem TOC-L firmy Shimadzu (Kioto, Japonia). Parametr ten wyznaczono jako różnica wyznaczonej za pomocą urządzenia zawartości węgla całkowitego (WC) oraz węgla nieorganicznego (OWN). Pomiar w analizatorze bazuje na analizie dwutlenku węgla, który został wytworzony w następstwie spalania analizowanej próbki w temperaturze 680°C. W związku z tym technika ta jest określana jako metoda utleniania katalitycznego. Analizy prowadzono przy zastosowaniu krzywych stężeń WC oraz OWN w zakresie stężeń 0-1000 mg/dm<sup>3</sup>. Pomiar mętności wykonano przy zastosowaniu mętnościomierza HI 93414-02 firmy Hanna Instruments (Olsztyn, Polska). Urządzenie to bazuje na pomiarze metodą nefelometryczną, a źródłem światła jest lampa wolframowa. Mętnościomierz ten pozwala na uzyskanie wyników w zakresie od 0 do 1000 NTU. Pomiar stężenia azotanów (NO<sub>3</sub>-N), amoniaku (NH<sub>4</sub>-N), azotu całkowitego (N), fenoli, fosforanów, siarczanów, cynku, miedzi, żelaza oraz pomiar chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT) i biologicznego zapotrzebowania na tlen (BZT<sub>5</sub>) przeprowadzono za pomocą testów kuwetowych oraz spektrofotometru Spectroquant Pharo 300 firmy Merck (Darmstadt, Niemcy). Pomiar absorbancji wykonano przy użyciu spektrofotometru UV/VIS CECIL, CE 1021 dostarczonego przez Cecil Instruments Limited (Cambridge, Wielka Brytania), przy zastosowaniu długości fali równej 254 nm.

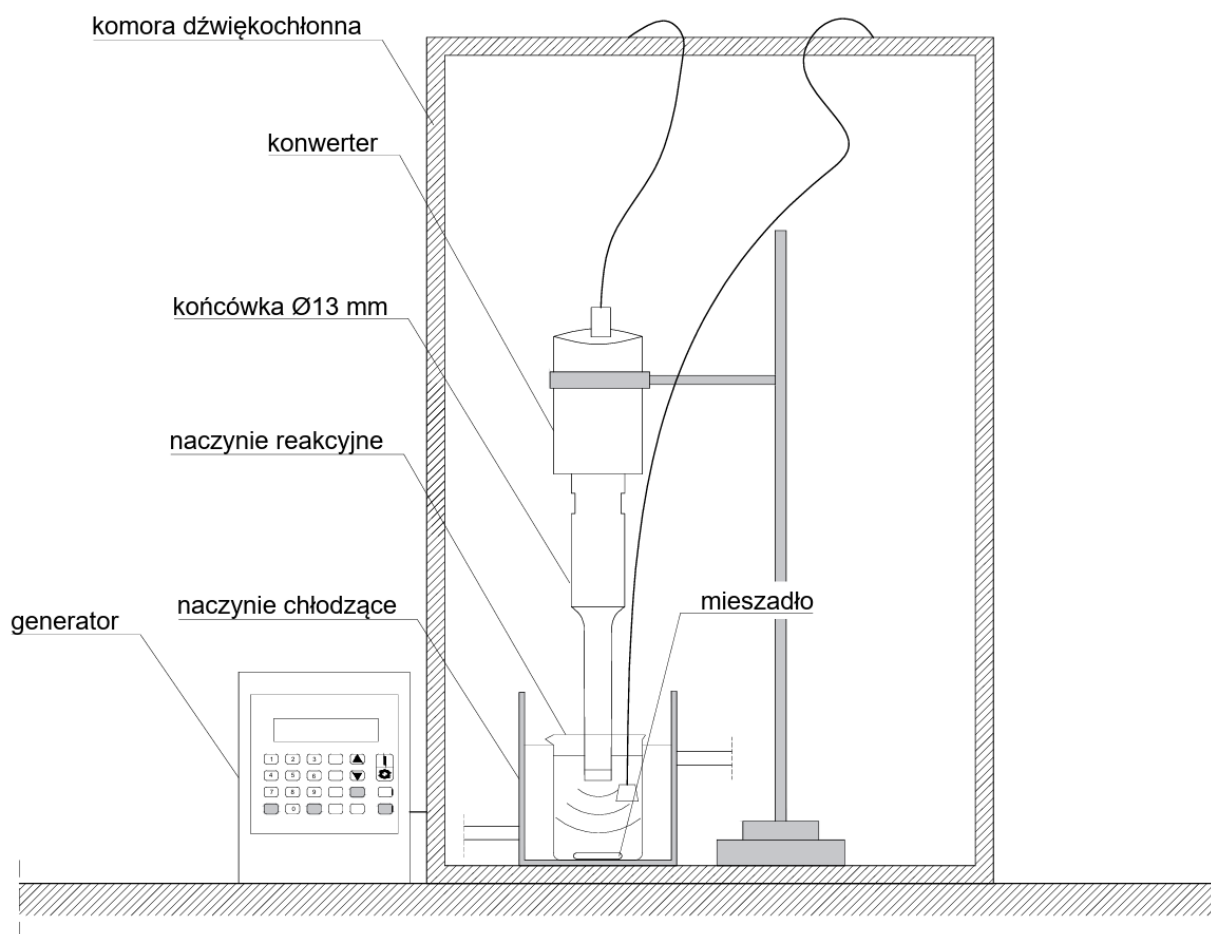
## 4.3. Metodyka prowadzenia zaawansowanych procesów utleniania oraz sonokatalizy

### 4.3.1. Proces nadźwiękawiania

W celu nadźwiękawiania badanych próbek zastosowano procesor ultradźwiękowy (z ang. *horn-type*) firmy Sonics Vibra Cell<sup>TM</sup> VCX 500 (*Newtown Connecticut*, Stany Zjednoczone). Urządzenie to składa się z generatora, konwertera oraz sonotrody i umożliwia zamianę energii elektrycznej pozyskanej z sieci zasilającej na drgania mechaniczne o wysokiej częstotliwości równej 20 kHz, które są przekazywane do roztworu wodnego w postaci fal o okresowo zmiennym ciśnieniu. W badaniach zastosowano sonotrodę o średnicy 13 mm zanurzoną na głębokość około 1 cm



w nadźwiękawanym roztworze. Końcówka ta wykonana jest ze stopu tytanu (Ti-6Al-4V), który cechuje się wysoką wytrzymałością na rozciąganie, odpowiednimi właściwościami akustycznymi oraz wysoką odpornością na erozję kawitacyjną. Sonikator umożliwia nadźwiękawianie próbek z maksymalną mocą akustyczną równą 500 W oraz maksymalną amplitudą drgań wynoszącą 115  $\mu\text{m}$ . Proces nadźwiękawiania badanych roztworów przeprowadzono w umieszczonym na mieszadle magnetycznym naczyniu wyposażonym w płaszcz chłodzący, który umożliwił zachowanie jednostajnej temperatury roztworu równej 25°C. Objętość nadźwiękawianej cieczy wynosiła 0,1 dm<sup>3</sup>, amplituda drgań 20, 40, 60 oraz 80% wartości maksymalnej. Czas prowadzenia procesu wahał się natomiast w przedziale od 1 do 30 min. Optymalne parametry operacyjne pracy urządzenia dobrano eksperymentalnie w ramach badań wstępnych. Schemat urządzenia do nadźwiękawiania przedstawiono na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat procesora ultradźwiękowego

#### 4.3.2. Proces ozonowania

Roztwory wodne o objętości  $0,1 \text{ dm}^3$  poddawano ozonowaniu w szklanych reaktorach o pojemności  $0,2 \text{ dm}^3$  zapewniając ich ciągłe mieszanie przy użyciu mieszadła magnetycznego. Podczas badań zastosowano generator ozonu FM500 firmy WRC Multiozon (Sopot, Polska), który umożliwia wytworzenie  $\text{O}_3$  z powietrza. Wprowadzenie utleniacza miało miejsce przez ceramiczny dyfuzor o wysokości 25 cm i kołowym przekroju poprzecznym o średnicy 12 mm. Dyfuzor ten podczas ozonowania utrzymywano w stałej pozycji około 2 cm powyżej dna reaktora. Proces ten prowadzono w stałej temperaturze  $20^\circ\text{C}$ , w zacienionym miejscu. W badaniach zastosowano zmienne stężenie ozonu: 1, 2, 5 oraz  $10 \text{ mg/dm}^3$ , a czas jego kontaktu z analizowanymi zanieczyszczeniami wyniósł 15 min.

#### 4.3.3. Dodatek nadtlenu wodoru

Zastosowany w badaniach 30% roztwór  $\text{H}_2\text{O}_2$  pozyskano z firmy Stanlab sp. z o. o. (Lublin, Polska). Substancję tę wprowadzano do roztworu o objętości  $0,1 \text{ dm}^3$  pipetą automatyczną w celu uzyskania stężenia 3, 6, 9 oraz  $12 \text{ mg/dm}^3$ . Rozkład badanych związków przy zastosowaniu tego procesu prowadzono podobnie jak w przypadku ozonowania w zacienionym miejscu, temperaturze wynoszącej  $20^\circ\text{C}$  w szklanych reaktorach o pojemności  $0,2 \text{ dm}^3$ , a utlenianie badanych związków trwało 15 minut.

#### 4.3.4. Zintegrowane procesy utleniania

Eliminacja badanych związków przy zastosowaniu procesów zintegrowanych polegała na poddaniu roztworów wodnych działaniu nadźwiękawiania i nadtlenu wodoru (proces US/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oraz nadźwiękawiania i ozonowania (proces US/ $\text{O}_3$ ). Procesy te prowadzono w temperaturze  $20^\circ\text{C}$  w zacienionym miejscu, przy amplitudzie drgań równej  $114 \mu\text{m}$ . Próbki o objętości  $0,1 \text{ dm}^3$  nadźwiękawiano w czasie 30 min. W procesach zintegrowanych zastosowano zmienne dawki  $\text{O}_3$  oraz  $\text{H}_2\text{O}_2$ , odpowiednio 1, 2, 5,  $10 \text{ mg/dm}^3$  oraz 3, 6, 9,  $12 \text{ mg/dm}^3$  w różnych konfiguracjach. Czas kontaktu z utleniaczami wynosił 15 min. Naczynie reakcyjne umieszczono na mieszadle magnetycznym w celu zapewnienia ciągłego mieszania badanych roztworów.

#### 4.3.5. Proces heterogenicznej sonokatalizy

Sonokataliza heterogeniczna polegała na prowadzeniu procesu nadźwiękawiania w obecności dwóch katalizatorów – piasku kwarcowego (proces US/Sa) oraz szkła aktywowanego (proces US/Gl). Badania mające na celu ocenę stopnia dekompozycji badanych zanieczyszczeń prowadzono w ciemni, a czas sonifikacji wynosił 30 min. Zastosowano amplitudę drgań równą 114  $\mu\text{m}$ . Do roztworów o objętości dodano 10, 20 i 50 g piasku kwarcowego oraz szkła aktywowanego w ilości 50 g. Aby utrzymać stałą temperaturę roztworów równą 20°C zastosowano naczynie chłodzące.

### 4.4. Ocena stopnia usunięcia badanych zanieczyszczeń

#### 4.4.1. Przygotowanie próbek metodą ekstrakcji do fazy stałej

Ocenę stopnia eliminacji badanych związków prowadzono przy zastosowaniu metody chromatografii gazowej poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej (z ang. *Solid Phase Extraction*, SPE). Objętość próbek poddawanych ekstrakcji wynosiła 70  $\text{cm}^3$ . Omawiany proces prowadzono w jednorazowych kolumnkach ekstrakcyjnych SupelClean™ ENVI-18 firmy Supelco (Poznań, Polska). Przepływ roztworu przez kolumnki ekstrakcyjne wynosił 1,1  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Kolumnki te były wypełnione złożem w postaci żelu krzemionkowego z wiązaniem oktadecylowym C<sub>18</sub> o masie 1000 mg.

W celu ekstrakcji zastosowano komorę próżniową Supelco Visiprep™ (Poznań, Polska) podłączoną do pompy próżniowej. Po zakończeniu filtracji, złożę poddano suszeniu w czasie 5 min. Rodzaj zastosowanych w procesie kondycjonowania i elucji odczynników był zależny od analizowanej substancji. Odczynniki te pozyskano z firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska), a ich stopień czystości przekraczał 99%. Charakterystykę prowadzenia procesu SPE przedstawiono w tabeli 5. W przypadku gdy w analizowanym roztworze znajdowały się wszystkie badane mikrozanieczyszczenia, metodyka procesu SPE była zgodna z postępowaniem przedstawionym dla PYR.

Tabela 5. Charakterystyka prowadzenie ekstrakcji SPE

Badany związek	BPA, EE2, CBZ, TCS	PYR
Kolumna ekstrakcyjna	SupelClean™ ENVI-18	
Kondycjonowanie i przemywanie złoża	5,0 cm <sup>3</sup> acetonitrylu 5,0 cm <sup>3</sup> metanolu 5,0 cm <sup>3</sup> wody zdejonizowanej	5,0 cm <sup>3</sup> metanolu 5,0 cm <sup>3</sup> wody zdejonizowanej
Elucja ekstraktu	1,5 cm <sup>3</sup> acetonitrylu 1,5 cm <sup>3</sup> metanolu	3,0 cm <sup>3</sup> dichlorometanu
Materiał złoża	Żel krzemionkowy z wiązaniem oktadecylowym (C <sub>18</sub> )	
Powierzchnia złoża	475 m <sup>2</sup> /g	
Masa złoża	1 g	
Pojemność kolumny	6 cm <sup>3</sup>	
Wielkość cząstek złoża	45 μm	
Objętość porów	0,8 cm <sup>3</sup> /g	
Porowatość złoża	60 Å	

#### 4.4.2. Analiza chromatograficzna

Przygotowane w procesie SPE próbki poddano analizie chromatograficznej przy zastosowaniu chromatografu GC-MS 7890B firmy Agilent Technologies (Kalifornia, Stany Zjednoczone). Kalibracji wskazań detektora mas dokonano przez wykonanie krzywych wzorcowych bazujących na roztworach wzorcowych badanych mikrozanieczyszczeń. Podczas analizy fazę nośną stanowił

hel, którego prędkość przepływu wynosiła 1,1 cm<sup>3</sup>/min. Rozdzielenie ekstraktu następowało w kolumnie SLB<sup>TM</sup> – 5ms o długości 30 m, średnicy 0,25 mm i grubości fazy wynoszącej 0,25 μm dostarczonej przez Supelco (Poznań, Polska). Przy użyciu autosamplera pobierano nastrzyk o objętości 1 μl, a prędkość jego poboru wynosiła 300 μl/min. Temperatury źródła jonów oraz pułapki jonowej ustawiono odpowiednio na 230°C i 150°C. Temperatura injektora wynosiła natomiast 250°C. Program temperaturowy pieca kolumny był następujący: 80°C (6 min), 5°C/min do 260°C, 20°C/min do 300°C (2 min).

W tabeli 6 przedstawiono parametry zastosowanej analizy chromatograficznej dla poszczególnych mikrozanieczyszczeń: instrumentalną granicę oznaczalności (z ang. *Instrumental Detection Limit*, IDL), wartość stopnia odzysku (z ang. *Recovery*, RO) oraz granicę oznaczalności metody (z ang. *Limit of Quantification*, LOQ).

Tabela 6. Parametry analizy chromatograficznej dla badanych związków

Badany związek	RO, %	IDL, ng/mm <sup>3</sup>	LOQ, μg/dm <sup>3</sup>
BPA	98	0,06	8
PYR	97	0,03	6
EE2	99	0,13	23
CBZ	97	0,18	27
TCS	98	0,23	33

## 4.5. Analiza ekotoksykologiczna

### 4.5.1. Test Microtox<sup>®</sup>

Analizie toksykologicznej poddano roztwory wodne nie poddane procesom bazujących na AOPs oraz próbki poprocesowe. W tym celu zastosowano test Microtox<sup>®</sup>, w którym jako

organizmy wskaźnikowe wykorzystano bakterie *Aliivibrio fisheri*. Są to bakterie Gram – ujemne powszechnie występujące w środowisku morskim. Bakterie zastosowane w ocenie toksyczności analizowanych roztworów charakteryzują się ponadto silną bioluminescencją, która jako następstwo wystawienia na działanie toksycznych związków i zakłócenia procesów metabolicznych spada [172]. Test ten przeprowadzono zgodnie z procedurą MicrotoxOmni – Screening Test w analizatorze M500 firmy Modern Water (Warszawa, Polska). Czas ekspozycji organizmów wskaźnikowych na działanie analizowanych roztworów wodnych wynosił 5 oraz 15 min. Próbkę referencyjną stanowił 2% roztwór NaCl.

#### 4.5.2. Ocena efektu toksycznego

Efekt toksyczny uzyskany podczas analizy toksykologicznej Microtox<sup>®</sup> wyznaczono jako inhibicję bioluminescencji organizmów wskaźnikowych wywołaną przez negatywne oddziaływanie zanieczyszczeń obecnych w badanych roztworach wodnych. Otrzymane wyniki przyporządkowano do czterech klas toksyczności [173,174] zgodnie z tabelą 7.

Tabela 7. Klasy toksyczności badanych próbek

Efekt toksyczny, %	Klasa toksyczności roztworu
0,00-25,00	nietoksyczna
25,01-50,00	niskotoksyczna
50,01-75,00	toksyczna
75,01-100,00	wysokotoksyczna

## 4.6. Metodologia obliczeń

### 4.6.1. Parametry procesu nadźwiękawiania

Proces nadźwiękawiania jest zależny od wielu różnych parametrów zewnętrznych, operacyjnych oraz parametrów cieczy. W niniejszej pracy obliczono następujące parametry akustyczne i energetyczne procesu sonifikacji: natężenie fali akustycznej, moc akustyczną oraz ciśnienie akustyczne. W związku z tym, że zastosowane urządzenie wskazuje ilość energii  $E$  dostarczonej do nadźwiękawianej próbki moc akustyczną  $P$  obliczono zgodnie z równaniem 34, a poprawność wskazań urządzenia zweryfikowano zgodnie z równaniem 35 [175].

$$P = \frac{E}{t} \quad (34)$$

$$P = \frac{\Delta T}{\Delta t} C_p M_w \quad (35)$$

gdzie:

$E$  – ilość energii dostarczonej do próbki

$\Delta t$  – czas nadźwiękawiania

$\Delta T$  – różnica temperatury cieczy zmierzona w czasie  $\Delta t$

$C_p$  – pojemność cieplna cieczy

$M_w$  – masa cieczy w naczyniu

Natężenie fali akustycznej  $I$  obliczono jako stosunek mocy akustycznej  $P$  do pola powierzchni  $A$  przez które przechodzi fala akustyczna (równanie 36) [176,177].

$$I = \frac{P}{A} \quad (36)$$

Ciśnienie akustyczne  $P_a$  obliczono natomiast zgodnie z równaniem 37 [178].

$$P_a = \sqrt{2\rho c I} \quad (37)$$

gdzie,

$\rho$  – gęstość cieczy

$c$  – prędkość dźwięku w cieczy

$I$  – natężenie fali akustycznej

#### 4.6.2. Kinetyka procesów zaawansowanego utleniania

Bazując na przeprowadzonych badaniach wstępnych, stwierdzono, że model pseudopierwszorzędowy w najdokładniejszy sposób opisuje kinetykę zastosowanych procesów. Zgodnie z tym modelem stała szybkości reakcji  $k$  została obliczona jako ujemne nachylenie regresji liniowej zgodnie z równaniem 38.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = -kt \quad (38)$$

gdzie,

$C$  - stężenie badanego związku po czasie  $t$  prowadzenia procesu

$C_0$  - stężenie badanego związku przed prowadzeniem procesu (w czasie  $t = 0$ )

Czas połowicznego rozpadu  $t_{1/2}$  obliczono według równania 39 bazując na wartości stałej szybkości reakcji.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(k)}{2} \quad (39)$$

#### 4.6.3. Ocena efektywności prowadzonych procesów

Efektywność poszczególnych procesów w rozkładzie analizowanych mikrozanieczyszczeń obliczono jako ich procentowy stopień eliminacji  $R$ , który bazując na analizie chromatograficznej wyznaczono zgodnie z równaniem 40.



$$R = 100 \cdot \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (40)$$

gdzie,

$C_0$  - stężenie badanego związku przed prowadzeniem procesu

$C_t$  - stężenie badanego związku po wybranym procesie

Poszczególne procesy zostały powtarzane do momentu uzyskania różnicy wyników nie większej niż 5%.

## 5. Wyniki badań i dyskusja

### 5.1. Eliminacja badanych związków z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania

#### 5.1.1. Usuwanie mikrozanieczyszczeń występujących pojedynczo w wodzie zdejonizowanej

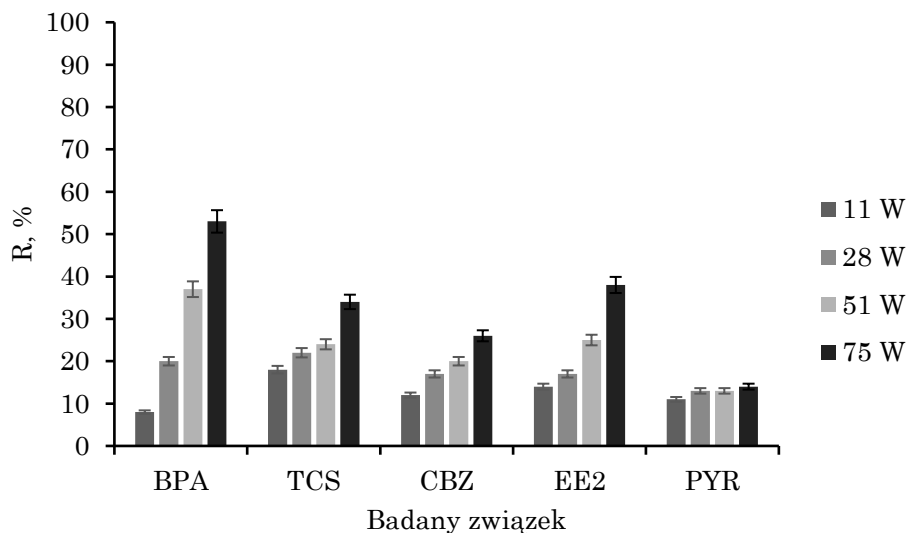
W celu określenia wpływu parametrów operacyjnych sonifikacji na efektywności usunięcia mikrozanieczyszczeń przygotowano roztwory na bazie wody zdejonizowanej. Należy przy tym zaznaczyć, że każda z przygotowanych do badań próbek zawierała jeden z analizowanych związków w stężeniu  $1 \text{ mg/dm}^3$ . Rozpatrywany proces prowadzono w czasie 1, 5, 10, 20 oraz 30 min oraz amplitudzie drgań równej 20, 40, 60 oraz 80% wartości maksymalnej. Wartości te dobrano eksperymentalnie w ramach badań wstępnych. Zastosowanie amplitudy o wartości 100% amplitudy nominalnej prowadziło do nadmiernego wzrostu temperatury próbki, występowania zjawiska silnej erozji kawitacyjnej oraz wysokiego zużycia energii przy braku istotnego zwiększenia efektywności procesu.

Biorąc pod uwagę ilość energii dostarczonej do nadźwiękawianych próbek obliczono, że w zależności od zastosowanej amplitudy moc akustyczna wynosiła odpowiednio 11, 28, 51 oraz 75 W. W tabeli 8 przedstawiono obliczone parametry energetyczne oraz operacyjne procesu nadźwiękawiania.

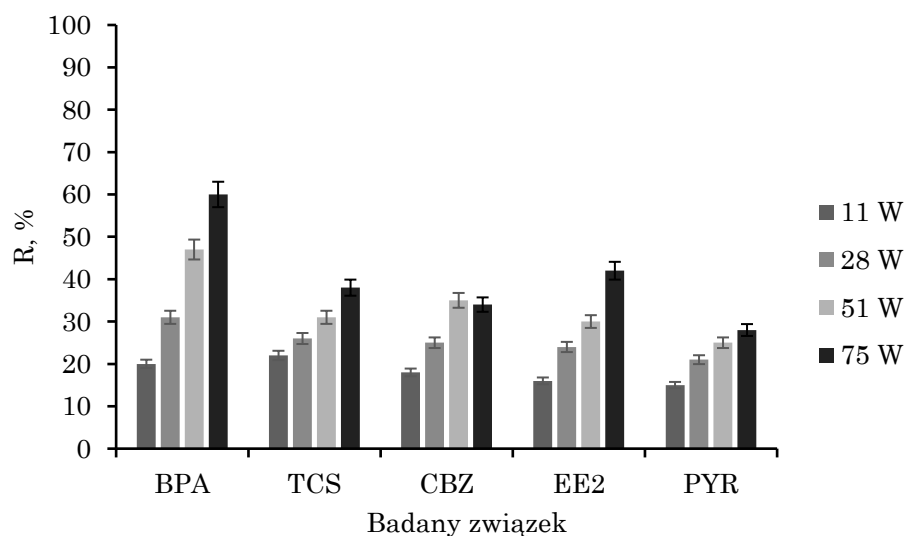
Tabela 8. Parametry procesu nadźwiękawiania

Amplituda [%]	Średnia ilość energii dostarczona do próbki [J/min]	Moc akustyczna [W]	Natężenie fali akustycznej [W/cm <sup>2</sup> ]	Ciśnienie akustyczne [MPa]
20	647	11	8	0,49
40	1650	28	21	0,79
60	3031	51	38	1,07
80	4472	75	57	1,31

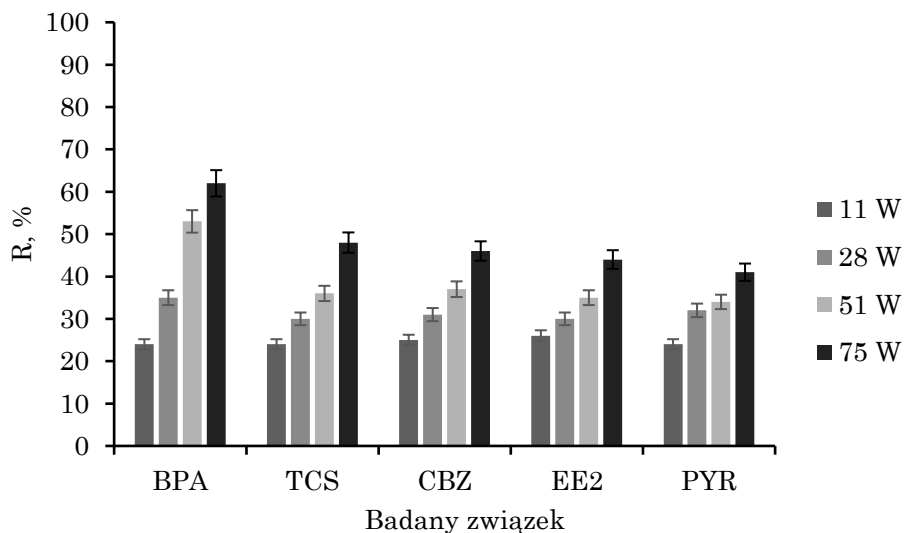
Wyniki badań dowiodły, że stopień usunięcia analizowanych mikrozanieczyszczeń jest wprost proporcjonalny do czasu nadźwiękawiania. Co więcej, efektywność dekompozycji badanych związków rosła wraz ze wzrostem mocy akustycznej. Zależności te pokazano na rysunkach 8-12.



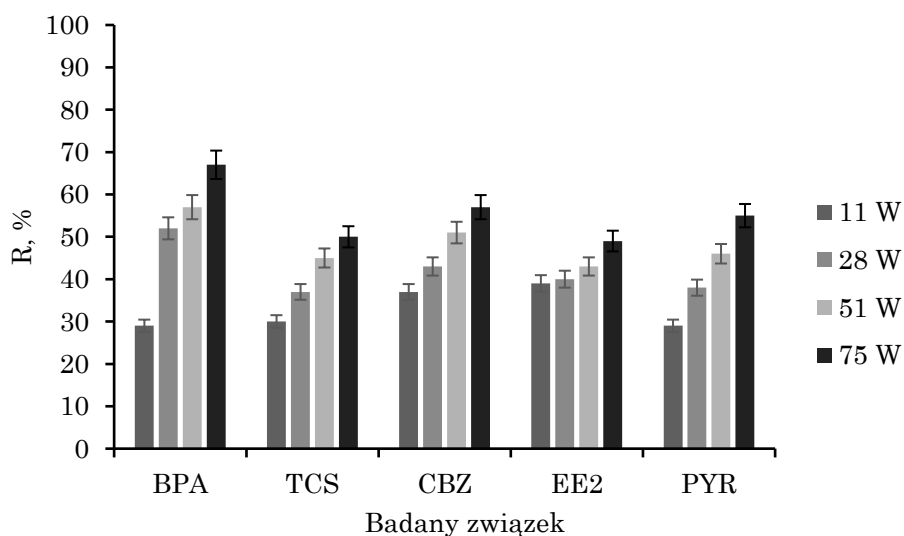
Rys. 8. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 1 min)



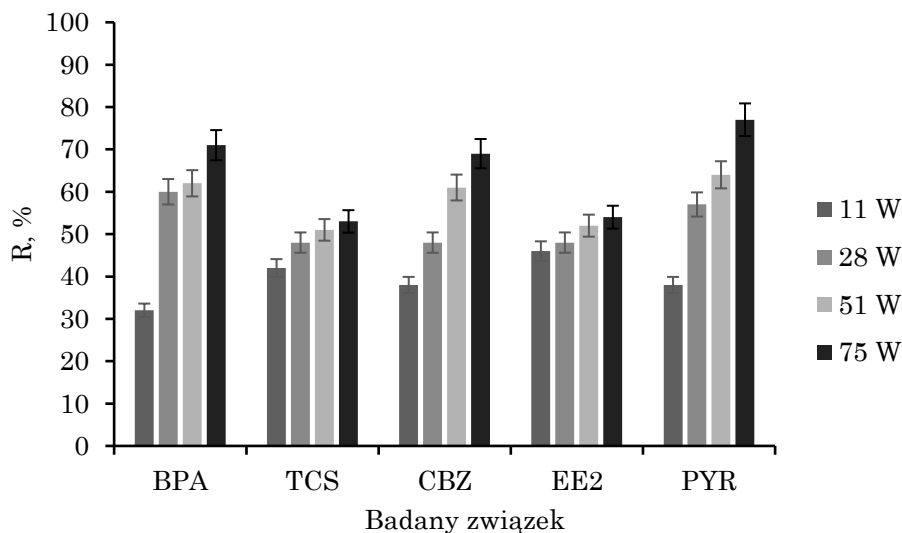
Rys. 9. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 5 min)



Rys. 10. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 10 min)



Rys. 11. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 20 min)



Rys. 12. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennej mocy akustycznej (czas nadźwiękawiania 30 min)

Podczas nadźwiękawiania badanych związków w czasie od 1 do 10 min najniższy stopień eliminacji uzyskano w przypadku PYR. Jednak rozkład tego związku charakteryzował się dużą zmiennością w zależności od zastosowanej mocy akustycznej. Po 30 min sonifikacji stopień usunięcia PYR wynosił odpowiednio 38, 57, oraz 64% przy nadźwiękawianiu z mocą 11, 28 i 51 W. Należy przy tym zaznaczyć, że przy zastosowaniu najwyższej mocy akustycznej równej 75 W przy tym samym czasie nadźwiękawiania w przypadku PYR uzyskano najwyższą na tym etapie badań efektywność eliminacji badanych zanieczyszczeń (77%). Porównywalną skuteczność usunięcia omawianego związku przy zastosowaniu podobnych parametrów operacyjnych uzyskano w pracy [179], której celem było porównanie efektywności rozkładu różnych WWA przy zastosowaniu nadźwiękawiania. Pomimo występowania proporcjonalnej zależności między czasem nadźwiękawiania a dekompozycją związków wysoką efektywność usunięcia badanych substancji zaobserwowano również po 1 min prowadzenia procesu. Przy najwyższej zastosowanej amplitudzie efektywność ta wynosiła 14, 26, 34, 38 oraz 53% odpowiednio dla PYR, CBZ, TCS, EE2 oraz BPA. Po 5, 10 oraz 20 min prowadzenia procesu również dla BPA był związkiem, dla którego uzyskano najwyższy stopień eliminacji. Przy najwyższej mocy akustycznej w omawianym przedziale czasu dekompozycja BPA wahała się w przedziale od 60 do 67%. Natomiast po czasie

30 min rozkład tego związku przy najwyższej mocy akustycznej wynosił 71% podczas gdy efektywność usunięcia TCS, CBZ oraz EE2 w tych samych warunkach wynosiła odpowiednio 53, 69 oraz 54%. Przy zastosowaniu najniższej mocy akustycznej oraz maksymalnym czasie prowadzenia procesu najwyższą skuteczność uzyskano w przypadku usunięcia EE2 (46%), a najniższą równą 32% w przypadku BPA. W badaniach zaobserwowano dużą zależność pomiędzy mocą akustyczną, a stopniem eliminacji badanych zanieczyszczeń. Przykładowo, zwiększenie tego parametru z 11 do 75 W podczas nadźwiękawiania w czasie 30 min wpłynęło na wzrost efektywności usunięcia substancji o odpowiednio 8, 11, 31% w przypadku EE2, TCS i CBZ oraz o 39% przy sonifikacji roztworów zawierających PYR i BPA.

Otrzymana zależność pomiędzy czasem nadźwiękawiania, mocą akustyczną efektywnością procesu nadźwiękawiania jest często identyfikowana przez innych badaczy [180–182]. Moc akustyczna jest proporcjonalna do natężenia fali ultradźwiękowej, amplitudy drgań i ciśnienia akustycznego. Obserwuje się, że im wyższa moc akustyczna tym więcej pęcherzyków kawitacyjnych oraz związków o wysokim potencjale utleniającym może przedostawać się do nadźwiękawianego roztworu zgodnie z równaniami 29-33 przedstawionymi w rozdziale 2.2.3. Dane literaturowe [183] wskazują, że przy częstotliwości 20 kHz, którą zastosowano w badaniach minimalne natężenie fali akustycznej wymagane do wystąpienia zjawiska kawitacji akustycznej wynosi  $1 \text{ W/cm}^2$ . W związku z tym zjawisko to występowało nawet przy najniższej z zastosowanych mocy akustycznych, która odpowiadała natężeniu  $8 \text{ W/cm}^2$ .

Ocena stopnia eliminacji badanych związków w danym czasie nadźwiękawiania pozwoliła na wyznaczenie stałej szybkości rozkładu oraz połowicznego czasu rozpadu poszczególnych zanieczyszczeń, które przedstawiono w tabeli 9. Badania wykazały, że czas połowicznego rozpadu przy najwyższej zastosowanej mocy akustycznej wahała się w przedziale od 13,3 do 21,7 min. Najkrótszy czas połowicznego rozpadu w tych warunkach uzyskano w przypadku BPA, a najdłuższy dla TCS oraz EE2. Należy przy tym zaznaczyć, że przy najniższej amplitudzie drgań w przypadku żadnego z analizowanych związków nie uzyskano stopnia eliminacji wyższego lub równego 50% niezależnie od czasu nadźwiękawiania. Maksymalną oraz minimalną wartość stałej szybkości reakcji równą odpowiednio 0,052/min oraz 0,016/min uzyskano w przypadku roztworów zawierających BPA.

Tabela 9. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w roztworach poddanych nadźwiękawianiu

Badany związek	Moc akustyczna [W]	Stała szybkości reakcji $k$ [1/min]	Czas połowicznego rozpadu $t_{1/2}$ [min]
BPA	11	0,016	-
	28	0,034	20,4
	51	0,040	17,3
	75	0,052	13,3
TCS	11	0,019	-
	28	0,024	-
	51	0,028	24,8
	75	0,032	21,7
CBZ	11	0,019	-
	28	0,025	-
	51	0,034	20,4
	75	0,043	16,1
EE2	11	0,023	-
	28	0,025	-
	51	0,028	24,8
	75	0,032	21,7
PYR	11	0,017	-
	28	0,028	24,8
	51	0,034	20,4
	75	0,047	14,7

„-” - nie określono

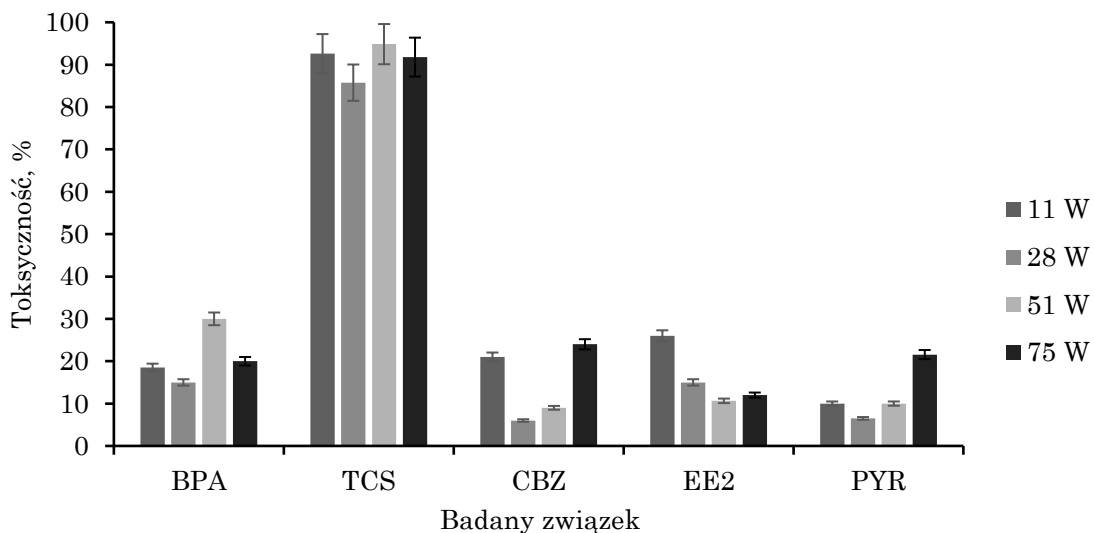
Jednak, aby w sposób pośredni ocenić efektywność prowadzonego procesu nadźwiękawiania zastosowano test ekotoksykologiczny Microtox<sup>®</sup>. Wyniki tych analiz zestawiono na rysunkach 13-17. Najwyższą toksyczność próbek poprocesowych zaobserwowano w roztworach zawierających TCS. Niezależnie od czasu nadźwiękawiania oraz zastosowanej mocy akustycznej próbki te zakwalifikowano jako wysokotoksyczne. W przypadku TCS wydłużenie czasu nadźwiękawiania z 1 do 30 min przy maksymalnej mocy akustycznej wpłynęło na zmniejszenie efektu toksycznego o 8%. Analiza toksykologiczna nie wykazała jednoznacznej zależności pomiędzy mocą akustyczną a toksycznością próbek zawierających TCS. Jednak próbki poddane nadźwiękawianiu w czasie od



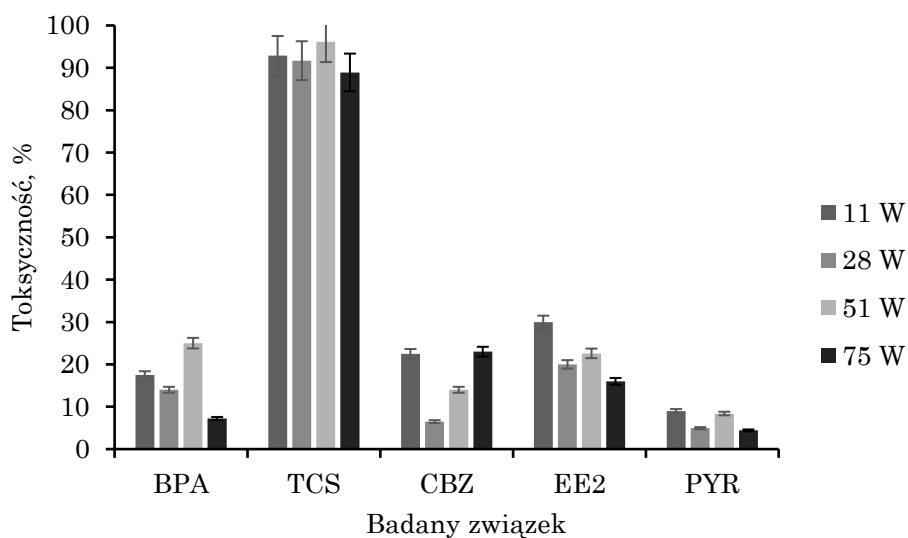
5 do 30 min charakteryzowały się najniższym efektem toksycznym przy zastosowaniu najwyższej amplitudy.

Co ważne, roztwory zawierające TCS charakteryzowały się również najwyższą spośród wszystkich analizowanych związków toksycznością próbek nie poddanych procesowi nadźwiękawiania. Toksyczność roztworów zawierających PYR była niższa niż 25% niezależnie od czasu oraz zastosowanych parametrów nadźwiękawiania co pozwala na ich klasyfikację jako nietoksyczne. Maksymalną wartość efektu toksycznego równą 24% zaobserwowano przy najdłuższym czasie nadźwiękawiania oraz mocy akustycznej wynoszącej 51 W. Interesującą zależność zaobserwowano w przypadku sonifikacji roztworów zawierających CBZ, ponieważ przy każdej z zastosowanego czasu nadźwiękawiania najniższy efekt toksyczny uzyskano przy mocy akustycznej równej 28 W, a najwyższy efekt toksyczny przy najwyższej zastosowanej amplitudzie. Pomimo tego próbki poprocesowe zawierające CBZ były w większości niskotoksyczne. Toksyczność roztworów zawierających BPA również była zależna od zastosowanej mocy akustycznej. Po 5 oraz 10 min nadźwiękawianiu maksymalny efekt toksyczny zaobserwowano w próbkach w których zastosowano moc 51 W. W tych warunkach próbki jako następstwo procesu nadźwiękawiania zaklasyfikowano jako niskotoksyczne. Analiza toksykologiczna próbek zawierających BPA poddanych 30 min nadźwiękawianiu wykazała natomiast, że wraz ze wzrostem użytej w badaniach amplitudy wzrasta również toksyczność badanych roztworów. Odwrotną zależność wykazano jednak w przypadku próbek poprocesowych zawierających EE2. Wówczas w wyniku sonifikacji próbki charakteryzujące się początkowo niską toksycznością zakwalifikowano jako nietoksyczne.

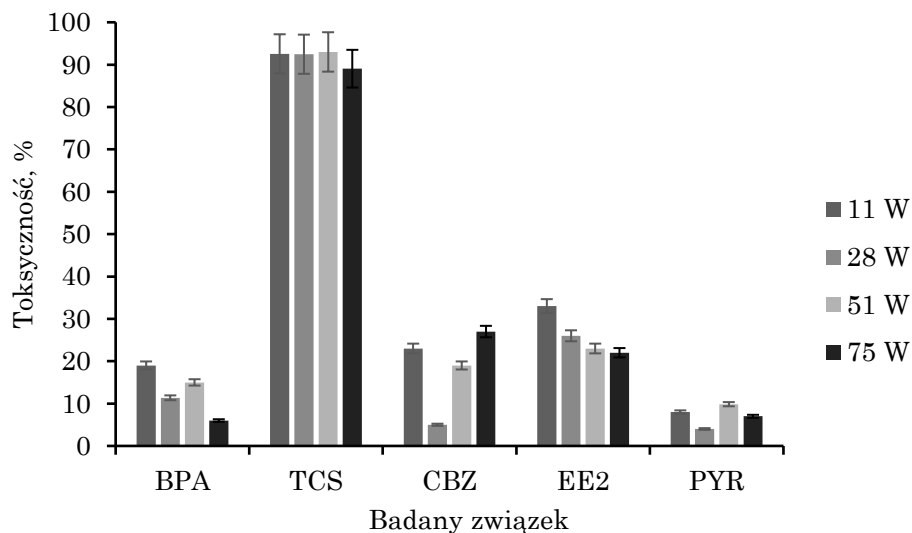
Przedstawione zależności mogą być następstwem tworzenia się ubocznych produktów rozkładu omawianych związków. Na możliwość formowania się tego typu związków może wskazywać również brak zmniejszenia się OWO, mętności, wartości pH oraz przewodności roztworów poprocesowych (wyniki niepublikowane). Dane literaturowe wskazują [12,184–187], że związki te mogą charakteryzować się wyższą toksycznością niż substancje macierzyste oraz być bardziej szkodliwe dla zdrowia ludzi.



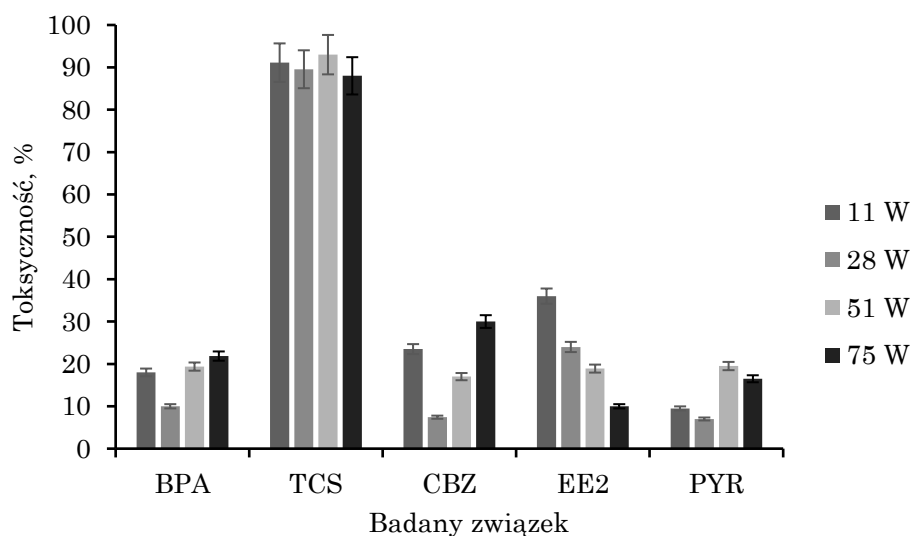
Rys. 13. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 1 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)



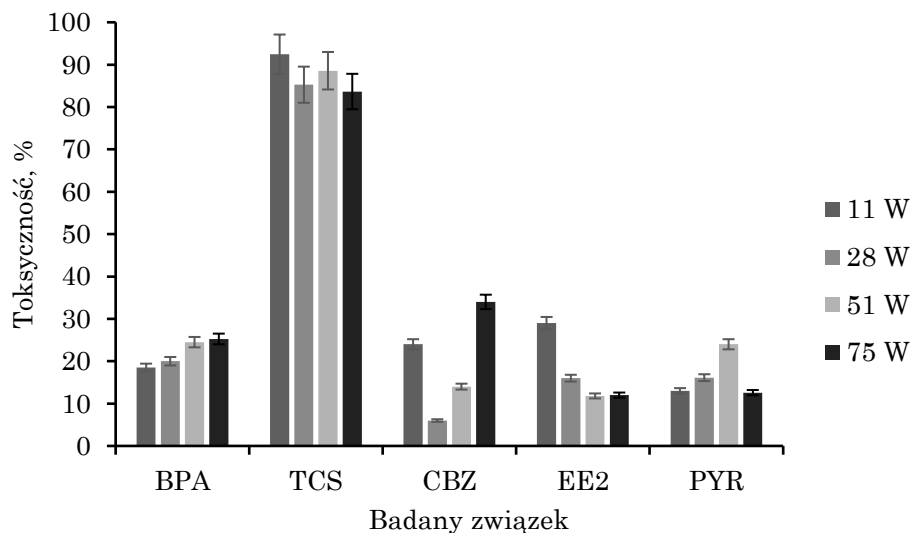
Rys. 14. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 5 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)



Rys. 15. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 10 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)



Rys. 16. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 20 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)



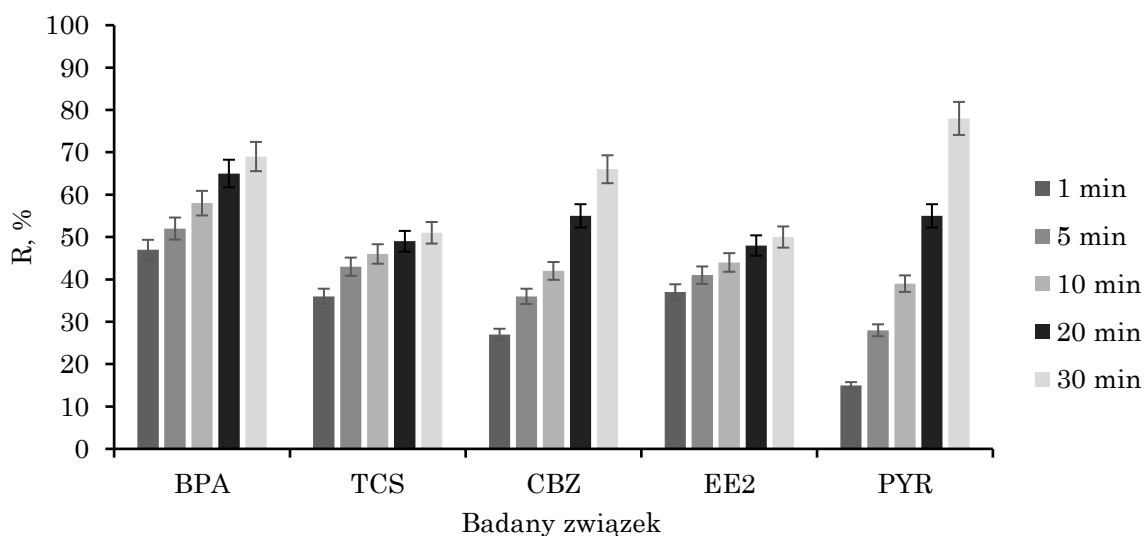
Rys. 17. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie 30 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)

#### 5.1.2. Usuwanie mikrozanieczyszczeń występujących łącznie w wodzie zdejonizowanej

W kolejnym etapie badań oceniono wpływ procesu nadźwiękawiania na rozkład analizowanych mikrozanieczyszczeń występujących jednocześnie w roztworach przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej. Z uwagi na fakt, że efektywność procesu nadźwiękawiania rośnie wraz ze wzrostem mocy akustycznej, w dalszej części badań ocenę dekompozycji poszczególnych związków prowadzono przy zastosowaniu najwyższej mocy akustycznej równej 75 W. Badania prowadzono w czasie trwania procesu wynoszącym 1, 5, 10, 20 oraz 30 min.

Przeprowadzone doświadczenia wykazały, że stopień usunięcia analizowanych substancji był na ogół niższy niż w przypadku, gdy w roztworach wodnych mikrozanieczyszczenia występowały pojedynczo. Zależność pomiędzy czasem nadźwiękawiania a stopniem usunięcia badanych zanieczyszczeń przedstawiono na rysunku 18. Efektywność nadźwiękawiania po 30 min prowadzenia procesu była najwyższa w przypadku PYR oraz BPA i wynosiła odpowiednio 78% i 69%. Stopień usunięcia CBZ, TCS oraz EE2 po tym czasie nadźwiękawiania wynosił natomiast 66, 51 oraz 50%. W związku z tym stopień dekompozycji BPA, TCS, CBZ oraz EE2 po 30 min sonifikacji był niższy niż w poprzednim etapie badań. Należy jednak zaznaczyć, że różnice

otrzymanych podczas tych etapów wyników są niewielkie i nie przekraczają wartości błędu pomiarowego. Po 1 min nadźwiękowania efektywność procesu wahała się w przedziale od 15% do 47% odpowiednio w przypadku PYR oraz BPA.



Rys. 18. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie nadźwiękowania przy zastosowaniu zmiennego czasu sonifikacji

Nadźwiękowanie roztworów zawierających badane mikrozanieczyszczenia w opisanych warunkach pozwoliło na wyznaczenie stałej szybkości reakcji oraz czasu połowicznego rozpadu poszczególnych związków (tabela 10). Po 30 minutowym czasie nadźwiękowania wszystkie związki zostały usunięte z efektywnością wynoszącą przynajmniej 50%. Stała szybkości reakcji wahała się od 0,030/min dla EE2 do 0,049 w przypadku BPA, co odpowiadało czasowi połowicznego rozpadu wynoszącemu od 14,1 do 23,1 min. W związku z tym stężenie analizowanych związków zmniejszyło się o połowę średnio o 0,8 min później niż w poprzednim etapie badań przy tych samych parametrach operacyjnych nadźwiękowania.

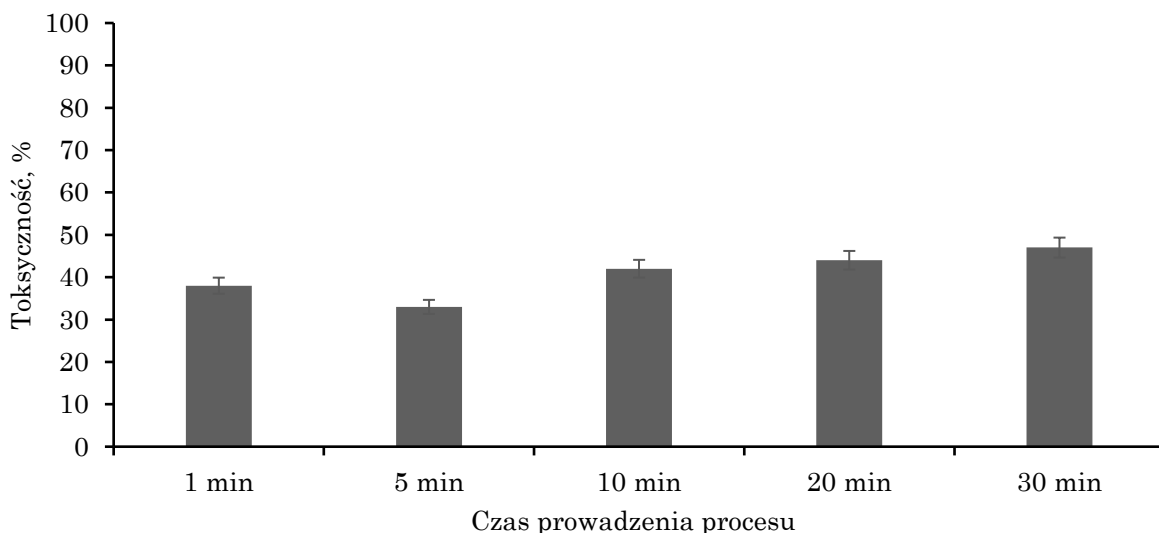
Tabela 10. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w roztworach poddanych nadźwiękawianiu

Badany związek	Stała szybkości reakcji k [1/min]	Czas połowicznego rozpadu [min]
BPA	0,049	14,1
TCS	0,031	22,4
CBZ	0,040	17,3
EE2	0,030	23,1
PYR	0,048	14,4

Przeprowadzona analiza toksykologiczna dowiodła ponadto, że po 30 min prowadzenia procesu próbki poprocesowe cechowały się najwyższą toksycnością, która wyniosła 47%. Najniższy efekt toksyczny otrzymano natomiast po 5 min nadźwiękawiania, a wartość tego parametru była równa 33%. Otrzymane wartości pozwalają na klasyfikacje próbek poprocesowych jako niskotoksyczne. Otrzymane w analizie Microtox<sup>®</sup> wyniki przedstawiono na rysunku 19.

Podobną zależność uzyskali w swoich badaniach Vega i in. [20]. Podczas nadźwiękawiania roztworów wodnych zawierających TCS przy zastosowaniu częstotliwości 574 kHz toksycność próbek poprocesowych ulegała zmniejszeniu. Jednak wraz z dalszym wydłużaniem czasu sonifikacji toksycność zwiększała się aż do osiągnięcia wartości wyższej niż toksycność roztworu nie poddanego nadźwiękawianiu. Ponadto Tran i in. [188] podejmując próbę usunięcia CBZ z wody zdejonizowanej przy nadźwiękawianiu z mocą 43 W i częstotliwości 520 kHz stwierdzili, że próbki poprocesowe charakteryzują się wysoką toksycnością. Również Ziylan i in. [189] udowodnili zależność proporcjonalną pomiędzy wartością efektu toksycznego a czasem nadźwiękawiania uzyskując najwyższą toksycność próbki po 30 min prowadzenia procesu przy użyciu częstotliwości 861 kHz. Należy przy tym zaznaczyć, że we wszystkich wyróżnionych pracach autorzy tłumaczyli wzrost efektu toksycności formowaniem się ubocznych produktów rozkładu. Przykładowo, w pracy [20] wysoka toksycność próbek poprocesowych wynikała z obecności 8 ubocznych substancji, w tym 2,7/2,8-dibenzodichloro-p-dioksyny oraz 2,4-dichlorofenolu. W niniejszej pracy, podobnie jak opisano w rozdziale 5.1.1. nie zaobserwowano

wyraźnego zmniejszenia mętności oraz OWO, a także zmian wartości pH i przewodności.



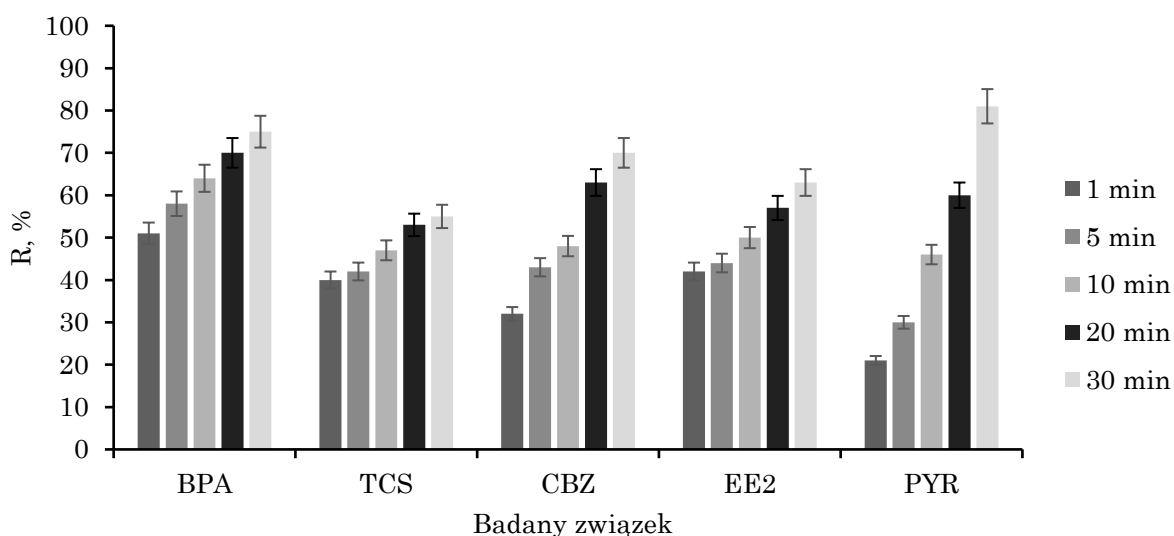
Rys. 19. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych nadźwiękawianiu w czasie od 1 do 30 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)

## 5.2. Wpływ matrycy wodnej na efektywność usunięcia zanieczyszczeń w procesie nadźwiękawiania

### 5.2.1. Ocena efektywności procesu nadźwiękawiania w usuwaniu mikrozanieczyszczeń z wody z jeziora bezodpływowego, kanału oraz wody opadowej

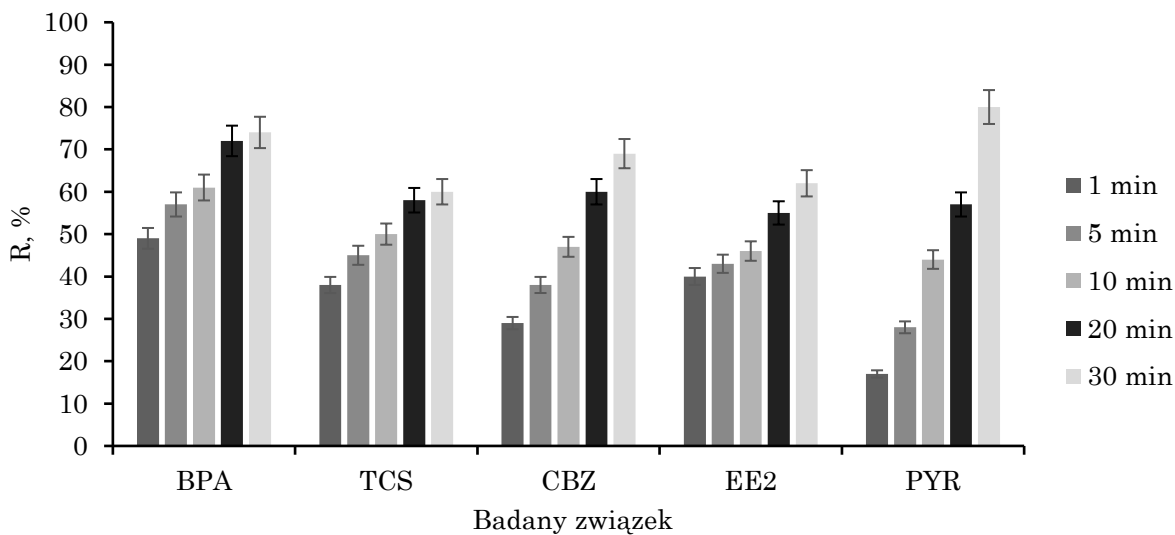
W niniejszym etapie badań oceniono efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń z wody pochodzącej z jeziora bezodpływowego, kanału oraz wody opadowej, a wyniki przedstawiono na rysunkach 20-23. Nadźwiękawianie prowadzono przy najwyższej mocy akustycznej w czasie od 1 do 30 min. Najwyższy stopień usunięcia BPA, EE2 oraz PYR uzyskano podczas 30 min nadźwiękawiania roztworów przygotowanych na bazie wody pochodzącej z jeziora bezodpływowego. Eliminacja tych związków wyniosła wówczas odpowiednio 75, 63 oraz 81%. Nadźwiękawianie roztworów przygotowanych na bazie wody z kanału przy tym samym czasie prowadzenia procesu pozwoliło natomiast na uzyskanie najwyższego stopnia usunięcia TCS (60%). Efektywność usunięcia tego związku przy maksymalnym czasie sonifikacji była jednak

zbliżona w przypadku wszystkich matryc wodnych. Pomimo, że podczas nadźwiękawiania mikrozanieczyszczeń występujących w wodzie opadowej uzyskano najniższy średni stopień usunięcia badanych związków to stopień eliminacji CBZ z tej matrycy wodnej był najwyższym uzyskanym na tym etapie badań i wynosił 82%. Ponadto podczas nadźwiękawiania tej matrycy wodnej efektywność usunięcia szkodliwych związków była zależna od czasu sonifikacji jedynie w niewielkim stopniu. Zgodnie z rysunkiem 23 stopień usunięcia BPA, TCS, EE2 oraz PYR po 30 min nadźwiękawiania był najniższy w przypadku roztworów wodnych przygotowanych na bazie wody opadowej. Co ważne, stopień usunięcia wszystkich analizowanych mikrozanieczyszczeń był wyższy przy ich usuwaniu z wody pochodzącej z jeziora bezodpływowego oraz kanału niż z wody zdejonizowanej (wyniki przedstawione w rozdziale 5.1.2).

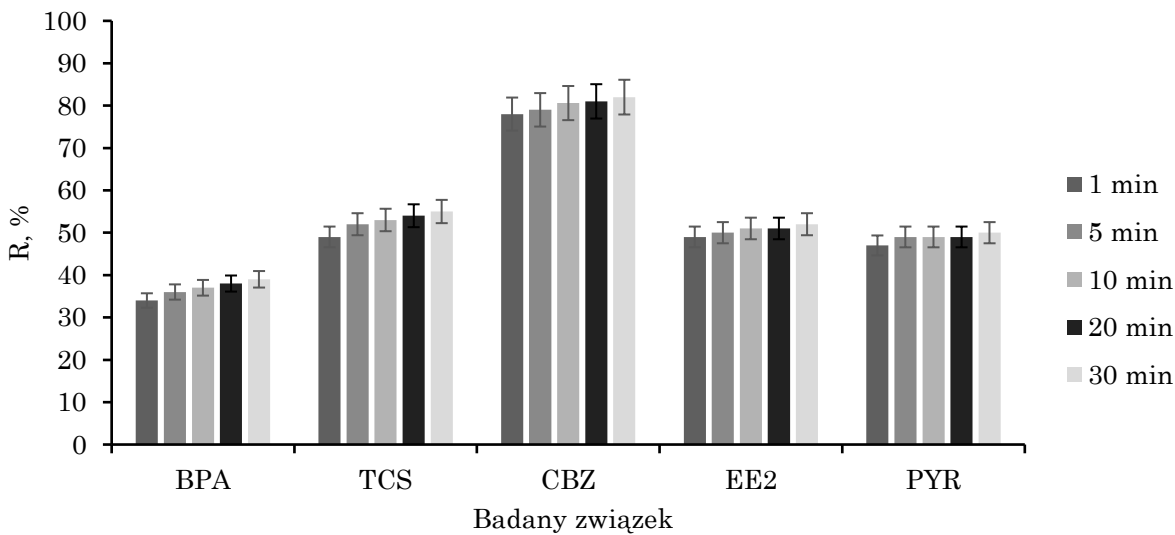


Rys. 20. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody z jeziora bezodpływowego w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennego czasu sonifikacji

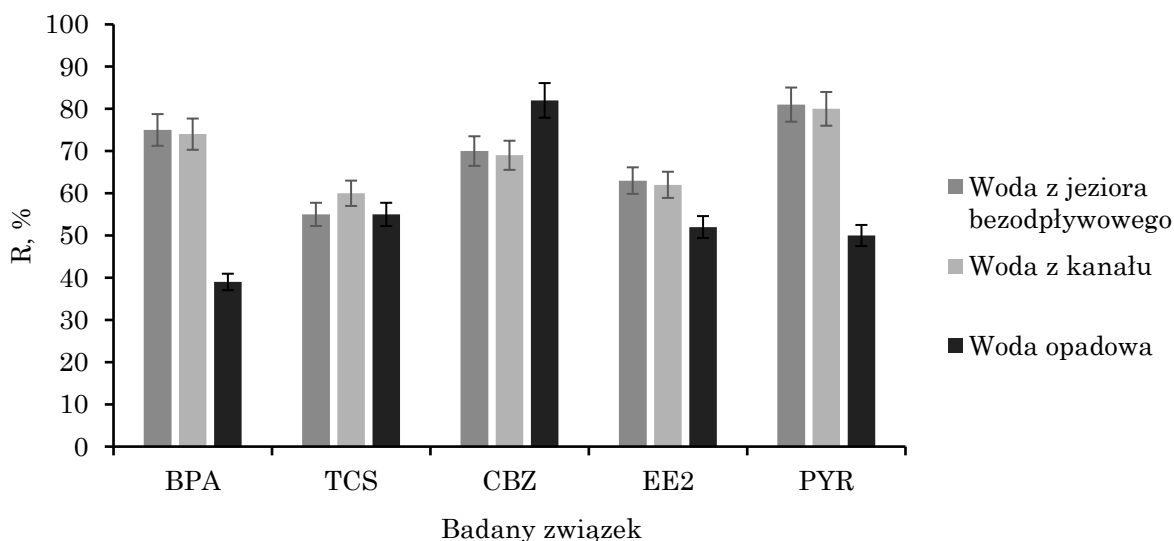




Rys. 21. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody z kanału w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennego czasu sonifikacji



Rys. 22. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie nadźwiękawiania przy zastosowaniu zmiennego czasu sonifikacji



Rys. 23. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z różnych matryc wodnych w procesie nadźwiękawiania w czasie 30 min

Dane literaturowe również wskazują, że skład chemiczny nadźwiękawianych roztworów może mieć bardzo istotny wpływ na efektywność tego procesu [190]. Przykładowo, Seymour i Gupta [191] wykazali, że w obecności chlorku sodu stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej może wzrosnąć przy zastosowaniu częstotliwości 20 kHz. Dodatkowo, Prado i in. [192] badali efektywność dekompozycji TCS w różnych matrycach wodnych, a ich praca dowiodła, że stopień usunięcia tego związku obecnego z wodzie zdejonizowanej była wyższa niż w wodzie morskiej oraz w dopływie do oczyszczalni ścieków. Obserwowana wyższa efektywność usunięcia związków z wody powierzchniowej niż z wody zdejonizowanej może być następstwem obecności substancji organicznych, nieorganicznych lub gazów, które wpływają na zwiększenie ilości pęcherzyków kawitacyjnych. Ponadto mikrozanieczyszczenia mogą ulegać adsorpcji na tego typu związkach, co również przyczynia się do zmniejszenia ich stężenia w roztworze wodnym [192–194]. Z kolei niższa efektywność usunięcia badanych związków z wody opadowej może być wynikiem oddziaływania substancji organicznych, które mogą wpływać na zmniejszanie ilości rodników hydroksylowych [195]. Obecność tego typu związków w omawianej wodzie potwierdza

najwyższa spośród badanych matryc wodnych wartość OWO. Proces nadźwiękawiania wody opadowej wykazał również stosunkowo niewielki wpływ czasu nadźwiękawiania na stopień eliminacji niepożądanych substancji. Niektórzy badacze [176,196] podkreślają, że taka relacja może wynikać z przekroczenia ilości pęcherzyków kawitacyjnych, które mogą tłumić propagację fali ultradźwiękowej.

Stosunkowo wysoką efektywność usunięcia badanych związków z wody pochodzącej z jeziora bezodpływowego oraz kanału obrazują również wartości czasu połowicznego rozpadu poszczególnych substancji (tabela 11). Czas ten wahał się w przedziale od 8,9 min do 31,2 min. Ponadto średni czas połowicznego rozpadu dla wszystkich analizowanych związków wynosił 15,6, 15,7 oraz 20,4 min. odpowiednio w przypadku wody pochodzącej z jeziora bezodpływowego, kanału oraz wody opadowej. W związku z tym czas połowicznego rozpadu tych substancji usuwanych z roztworów sporządzonych na bazie wody jeziora bezodpływowego oraz kanału był średnio niższy o 2,6 min niż w roztworach sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej. Średni czas, w którym stężenie analizowanych zanieczyszczeń zmniejszyło się o połowę był wyższy o 2,1 min w roztworach opartych na wodzie opadowej w porównaniu do roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej. Co ważne, czas połowicznego rozpadu, a tym samym stała szybkości reakcji były zbliżone w roztworach wody z jeziora bezodpływowego oraz kanału, co może być następstwem ich podobnego składu chemicznego.

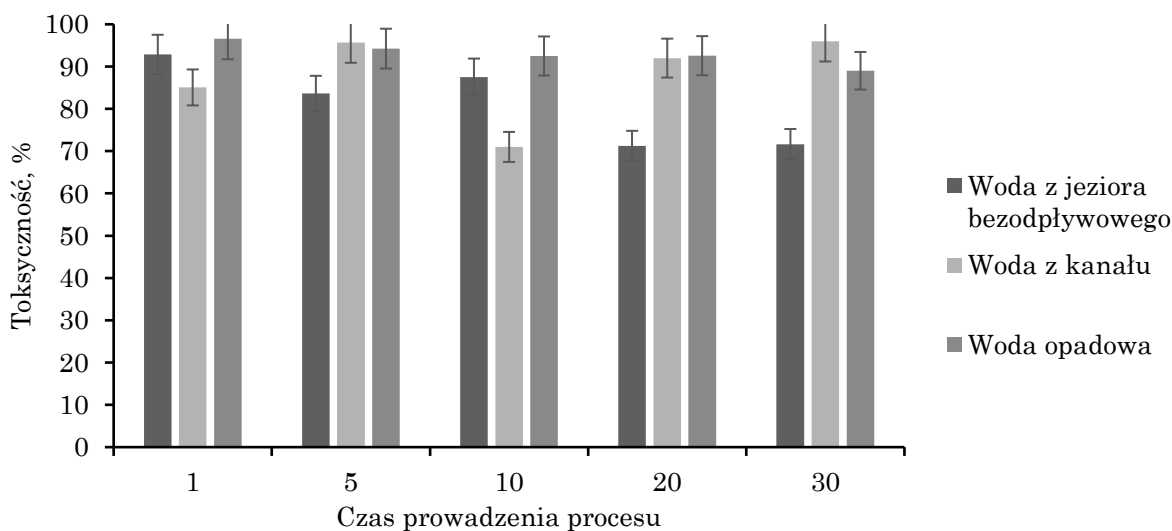
Tabela 11. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w różnych matrycach wodnych poddanych nadźwiękawianiu

Badany związek	Matryca wodna	Stała szybkości reakcji k [1/min]	Czas połowicznego rozpadu [min]
BPA	Woda z jeziora bezodpływowego	0,055	12,6
	Woda z kanału	0,056	12,4
	Woda opadowa	0,022	31,2
TCS	Woda z jeziora bezodpływowego	0,034	20,4
	Woda z kanału	0,038	18,2
	Woda opadowa	0,036	19,3
CBZ	Woda z jeziora bezodpływowego	0,046	15,1
	Woda z kanału	0,044	15,9
	Woda opadowa	0,078	8,9
EE2	Woda z jeziora bezodpływowego	0,040	17,3
	Woda z kanału	0,038	18,2
	Woda opadowa	0,033	21,0
PYR	Woda z jeziora bezodpływowego	0,054	12,8
	Woda z kanału	0,051	13,6
	Woda opadowa	0,032	21,7

### 5.2.2. Toksyczność próbek poprocesowych

Średni efekt toksyczny po 5 oraz 15 min ekspozycji bakterii *Aliivibrio fischeri* na próbki poprocesowe przedstawia rysunek 24. Analiza ekotoksykologiczna przy zastosowaniu testu Microtox<sup>®</sup> pozwoliła na zaklasyfikowanie wszystkich próbek poprocesowych wody opadowej jako wysokotoksycznych. Matryca ta cechowała się ponadto najwyższym efektem toksycznych uzyskanym w niniejszym etapie badań, który wyniósł 97%. Mimo to, po 30 minutach nadźwiękawiania toksyczność wody opadowej była niższa niż wody z kanału, a wartości efektu toksycznego wyniosły odpowiednio 96 i 89%. W świetle badań toksykologicznych najwyższą skuteczność procesu nadźwiękawiania uzyskano podczas sonifikacji roztworów opartych na

wodzie z jeziora bezodpływowego. W przypadku tej matrycy po 20 min prowadzenia procesu nastąpiła zmiana charakteru próbki z wysokotoksycznego na toksyczny. Wartość efektu toksycznego wyniosła wówczas 71% i nie uległa dalszej zmianie wraz ze wzrostem czasu nadźwiękawiania. Należy przy tym zaznaczyć, że wyniki analizy toksykologicznej omawianej matrycy wodnej korespondują z przedstawionymi wynikami analizy chromatograficznej. W przypadku roztworów z jeziora bezodpływowego uzyskano średnio najwyższy stopień usunięcia analizowanych związków oraz średnio najkrótszy czas ich połowicznego rozpadu. Wzrost efektu toksycznego lub brak jego wyraźnego zmniejszenia w przypadku wody z kanału oraz wody opadowej może wiązać się z obecnością toksycznych produktów dekompozycji. Jak już wspomniano, związki te mogą cechować się bardzo wysoką toksycznością, a dodatkowo jak wskazują Chen i in. [197] mogą charakteryzować się wysoką trwałością w środowisku oraz silną zdolnością do bioakumulacji.



Rys. 24. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody z jeziora bezodpływowego, kanału oraz wody opadowej poddanych nadźwiękawianiu w czasie od 1 do 30 min (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)

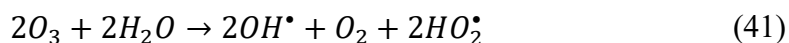
### 5.3. Zastosowanie innych procesów utleniania oraz AOPs w usuwaniu mikrozanieczyszczeń

#### 5.3.1. Proces $O_3$

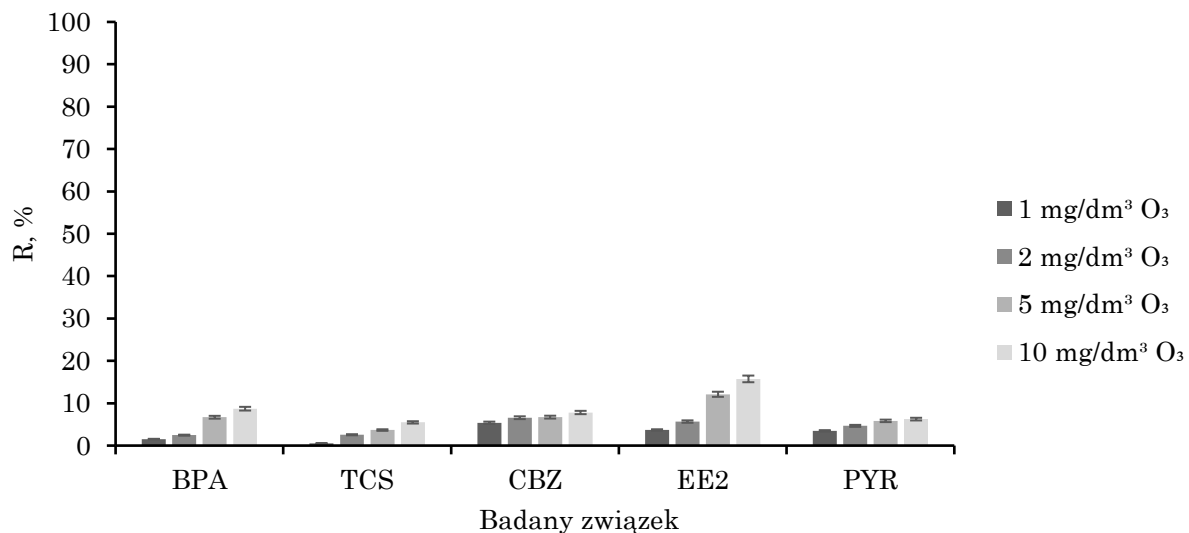
Badania stopnia usunięcia analizowanych związków przy zastosowaniu procesu ozonowania prowadzono przy czterech dawkach utleniacza tj. 1, 2, 5 oraz 10 mg/dm<sup>3</sup>. W związku z tym, że w procesie nadźwiękawiania najwyższą efektywność uzyskano w przypadku wody z jeziora bezodpływowego, ozonowanie prowadzono w roztworach przygotowanych na bazie wody z kanału, wody opadowej oraz wody zdejonizowanej. Stopień dekompozycji analizowanych substancji przedstawiono na rysunkach 25-27. Badania dowiodły, że efektywność rozkładu badanych substancji, była wprost proporcjonalna do dawki zastosowanego utleniacza. Najwyższy średni stopień eliminacji mikrozanieczyszczeń uzyskano podczas prowadzenia procesu w roztworach sporządzonych na bazie wody zdejonizowanej, a najskuteczniej usuwanym związkiem przy zastosowaniu maksymalnej dawki ozonu był EE2. Stopień jego usunięcia z tej matrycy wyniósł wówczas 17%. Podobny wynik eliminacji tej substancji (16%) uzyskano również w pozostałych matrycach wodnych. Przy użyciu 10 mg/dm<sup>3</sup> ozonu dodanego do roztworu wody zdejonizowanej najniższą skuteczność procesu wynoszącą 8% uzyskano w przypadku BPA. Z kolei podczas ozonowania roztworów wody opadowej oraz wody z kanału stopień usunięcia tego zanieczyszczenia wynosił odpowiednio 10 i 9%. W badaniach zaobserwowano również wyraźny wpływ matrycy wodnej na efektywność usunięcia TCS. W zależności od dawki oksydanta w wodzie z kanału stopień eliminacji TCS wahał się w przedziale od 1 do 5%, a w wodzie opadowej od 2 do 7%. W wodzie zdejonizowanej dekompozycja TCS wynosiła natomiast od 3 do 16%. Co więcej, roztwory wody zdejonizowanej poddane ozonowaniu przy zastosowaniu dawki 10 mg/dm<sup>3</sup> charakteryzowały się najwyższym stopniem usunięcia CBZ oraz PYR, które wyniosły odpowiednio 13 oraz 15%. Co ważne, średnia efektywność procesu ozonowania przy zastosowaniu 10 mg/dm<sup>3</sup> była znacznie niższa niż nadźwiękawiania tych roztworów z maksymalną mocą akustyczną w czasie 1 min.

Jak już wspomniano, eliminacja mikrozanieczyszczeń może zachodzić zarówno w wyniku ich bezpośredniej reakcji z ozonem cząsteczkowym lub w wyniku reakcji mikrozanieczyszczeń z innymi utleniaczami powstałymi na skutek przemian chemicznych ozonu. W związku z tym, że proces ozonowania prowadzony był w warunkach zasadowych, prawdopodobnym mechanizmem

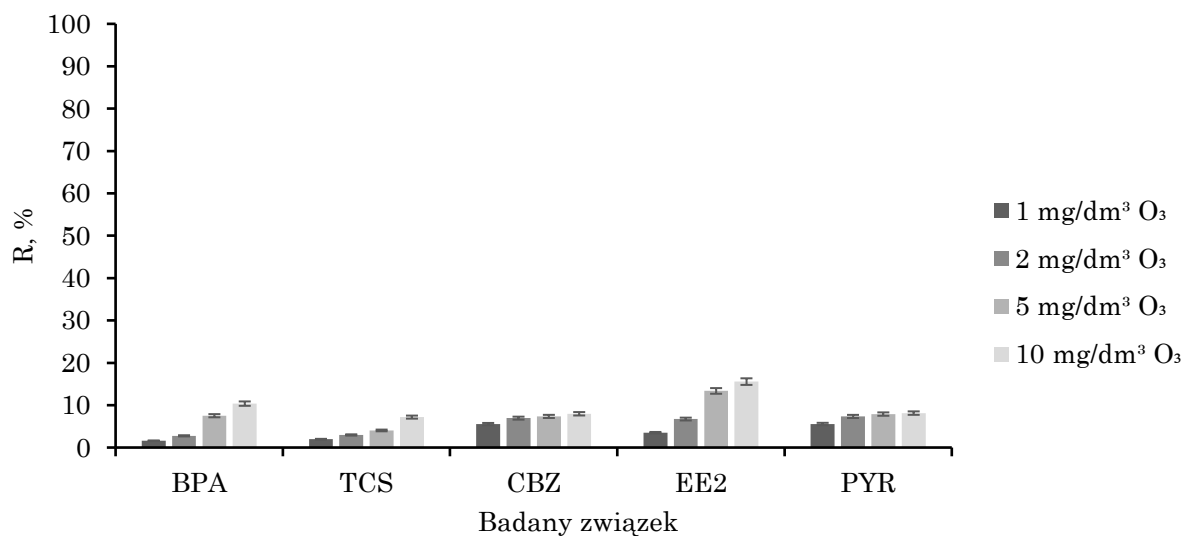
usuwania analizowanych związków była reakcja pośrednia tych substancji z rodnikami OH<sup>•</sup> [198]. Omawiana reakcja powstawania rodników hydroksyloowych jako następstwo dekompozycji ozonu przedstawiona jest w równaniu 41 [199, 200].



Inni badacze wskazują jednak, że wpływ pH roztworu na efektywność usunięcia mikrozanieczyszczeń w procesie ozonowania stanowi złożone zagadnienie. Przykładowo Han i in. [201] wykazali, że stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń może być najwyższy w warunkach niskiego pH. Ponadto Khuntia i in. [202] wykazali, że pomimo szybkiej dekompozycji ozonu w roztworach o charakterze alkalicznym ilość wygenerowanych rodników hydroksyloowych może być niższa niż w roztworach kwaśnych. Uzyskanie niższego stopnia usunięcia badanych związków z wody opadowej oraz wody z kanału w porównaniu do ich eliminacji z wody zdejonizowanej może być związana z obecnością rozpuszczonej materii organicznej w tych matrycach wodnych, która reaguje z rodnikami hydroksyloowymi oraz ozonem [203–205]. Podobną relację uzyskali w swoich badaniach Zoumpouli i in. [206], którzy analizowali efektywność dekompozycji 90 mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie ozonowania roztworów opartych na bazie wody zdejonizowanej, wodociągowej oraz odpływu z oczyszczalni ścieków.

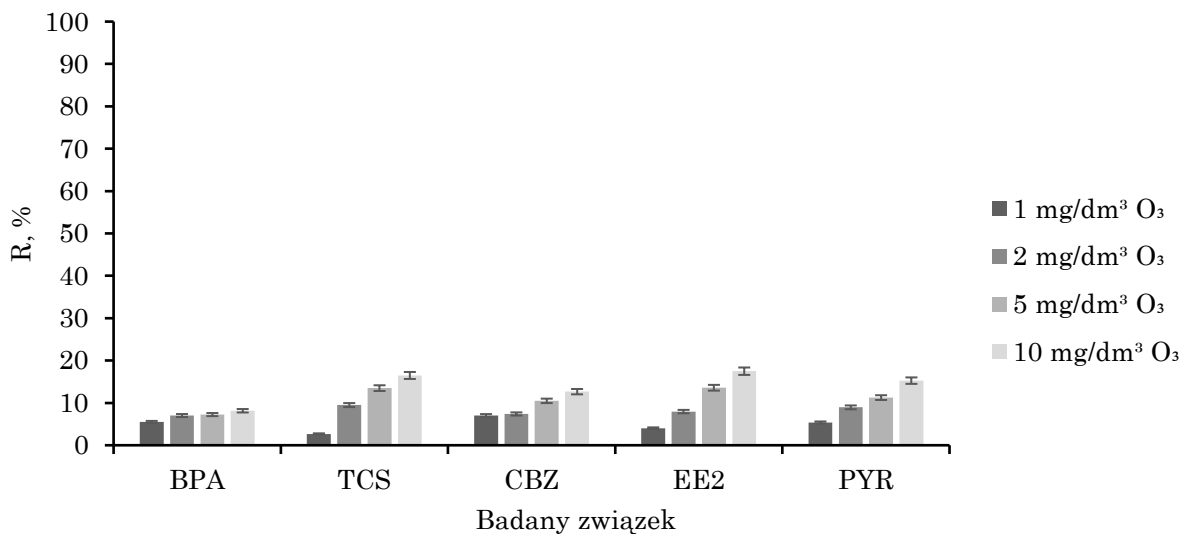


Rys. 25. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody pochodzącej z kanału w procesie ozonowania przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza



Rys. 26. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie ozonowania przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza





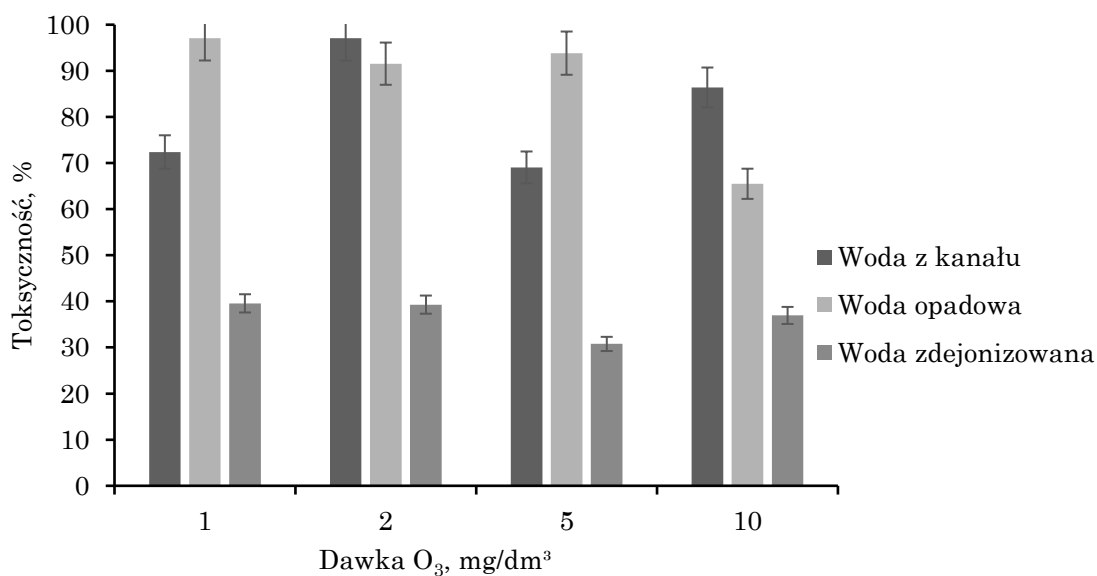
Rys. 27. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie ozonowania przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza

Potwierdzeniem niekorzystnego wpływu materii organicznej obecnej w roztworach na efektywność usunięcia mikrozanieczyszczeń jest również najwyższa stała szybkości reakcji uzyskana podczas prowadzenia procesu w roztworach wody zdejonizowanej. Maksymalna wartość tego parametru (0,013/min) uzyskano w przypadku EE2 ora zastosowaniu najwyższej dawki ozonu. Stała szybkości reakcji dla roztworów wody opadowej oraz wody z kanału była natomiast zbliżona niezależnie od ilości ozonu wprowadzonego do tych matryc wodnych (tabela 12).

Tabela 12. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w różnych matrycach wodnych poddanych ozonowaniu

Badany związek	Matryca wodna	Stała szybkości reakcji k [1/min]			
		Dawka utleniacza [mg/dm <sup>3</sup> ]			
		1	2	5	10
BPA	Woda z kanału	0,001	0,002	0,005	0,006
	Woda opadowa	0,001	0,002	0,005	0,007
	Woda zdejonizowana	0,004	0,005	0,005	0,006
TCS	Woda z kanału	0,000	0,002	0,002	0,004
	Woda opadowa	0,001	0,002	0,003	0,005
	Woda zdejonizowana	0,002	0,007	0,010	0,012
CBZ	Woda z kanału	0,004	0,005	0,005	0,005
	Woda opadowa	0,004	0,005	0,005	0,006
	Woda zdejonizowana	0,005	0,005	0,007	0,009
EE2	Woda z kanału	0,002	0,004	0,009	0,011
	Woda opadowa	0,002	0,005	0,010	0,011
	Woda zdejonizowana	0,003	0,006	0,010	0,013
PYR	Woda z kanału	0,002	0,003	0,004	0,004
	Woda opadowa	0,004	0,005	0,005	0,006
	Woda zdejonizowana	0,004	0,006	0,008	0,011

Analiza toksykologiczna, której wyniki przedstawiono na rysunku 28 pozwoliła na stwierdzenie, że próbki poprocesowe roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej zachowały swój niskotoksyczny charakter niezależnie od dawki ozonu. Odnotowano również, że efekt toksyczny roztworów wody opadowej jest odwrotnie proporcjonalny do zastosowanej dawki utleniacza. W tym przypadku użycie najwyższego stężenia ozonu skutkowało zmianą charakteru próbek wody opadowej z wysokotoksycznych na toksyczne. Na podstawie analizy stwierdzono ponadto, że w przypadku roztworów przygotowanych na bazie wody z kanału najwięcej toksycznych metabolitów powstaje przy zastosowaniu dawki 2 mg/dm<sup>3</sup> ozonu. Uzyskano wówczas stosunkowo wysoki efekt toksyczny, który wyniósł 97%.



Rys. 28. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody z kanału, wody opadowej oraz wody zdejonizowanej poddanych ozonowaniu przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)

W świetle danych literaturowych ozonowanie roztworów zawierających mikrozanieczyszczenia prowadzi do powstawania ubocznych produktów dezynfekcji, które mogą być trudno biodegradowalne [207]. Dodatkowo według Lee i in. [208] produktów tych może być od kilku do dziesiątek razy więcej niż związku macierzystego którego powstają. Problem wzrostu toksyczności oraz formowania się ubocznych produktów dezynfekcji w procesie ozonowania wskazano również w pracach [111, 209–211]. Należy jednak podkreślić, że w każdej z omawianych matryc wodnych toksyczność próbek poprocesowych przy najwyższej dawce ozonu była niższa niż przy zastosowaniu procesu nadźwiękowania w czasie 30 min.

### 5.3.2. Proces US/O<sub>3</sub>

Ozon charakteryzuje się wysokim potencjałem utleniającym równym 2,08 eV, co czyni go jednym z najsilniejszych utleniaczy. Charakteryzuje się on wyższym potencjałem oksydacyjnym niż inne powszechnie stosowane w celu usunięcia zanieczyszczeń związki, w tym dwutlenek chloru (ClO<sub>2</sub>), chlor wolny (Cl<sub>2</sub>) oraz nadtlenek wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Pomimo tego, w niniejszych badaniach ozonowanie jako proces pojedynczy nie pozwoliło na usunięcie analizowanych związków z wysoką efektywnością. Jak wskazują Derco i in. [111] niewystarczająca mineralizacja oraz formowanie się ubocznych produktów transformacji należą do podstawowych wad tej technologii. Ponadto jak wskazano w pracy [160] połączenie omawianej metody z kawitacją akustyczną pozwala na eliminację większości problemów występujących podczas ozonowania, a także wpływa wzrost efektywność usunięcia szkodliwych substancji.

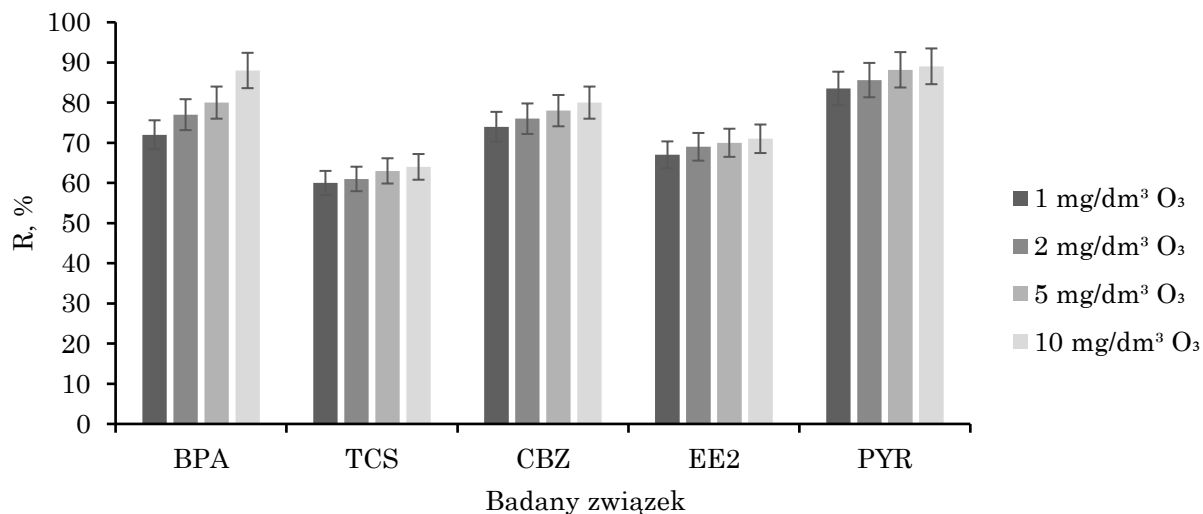
W związku z tym podjęto próbę oceny efektywności procesu nadźwiękawiania połączonego z ozonowaniem w eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń. W tym celu zastosowano zmienną dawkę ozonu wynoszącą 1, 2, 5 oraz 10 mg/dm<sup>3</sup>. Nadźwiękawianie prowadzono natomiast przy użyciu najwyższej amplitudy w czasie 30 min. Wyniki eksperymentów, których celem było usunięcia badanych związków z wody opadowej, wody z kanału oraz wody zdejonizowanej przedstawiono na rysunkach 29-31. Zgodnie z oczekiwaniami, zaobserwowano proporcjonalną zależność pomiędzy stopniem dekompozycji mikrozanieczyszczeń, a dawką zastosowanego utleniacza. Przykładowo, przy zastosowaniu 1 oraz 10 mg/dm<sup>3</sup> ozonu stopień eliminacji BPA wynosił odpowiednio 72 oraz 88% w przypadku roztworów sporządzonych na bazie wody z kanału, 65 i 81% w roztworach wody deszczowej oraz 73 i 86% w przypadku wody zdejonizowanej. W związku z tym BPA był zanieczyszczeniem, którego stopień usunięcia charakteryzował się największą zmiennością w zależności od stężenia zastosowanego utleniacza. Z kolei w każdej z analizowanych matryc wodnych w przypadku EE2 zaobserwowano najmniejszy wpływ dawki ozonu na stopień jego eliminacji. Ponadto dla tego związku uzyskano najniższy na tym etapie badań stopień dekompozycji przy użyciu maksymalnej dawki ozonu (60% w przypadku wody opadowej).

Średnio najwyższą skuteczność prowadzenia procesu zaobserwowano w przypadku eliminacji badanych związków z roztworów przygotowanych na bazie wody z kanału, a najniższą podczas prowadzenia procesu w wodzie opadowej. Mimo to, najwyższy stopień usunięcia odnotowany na

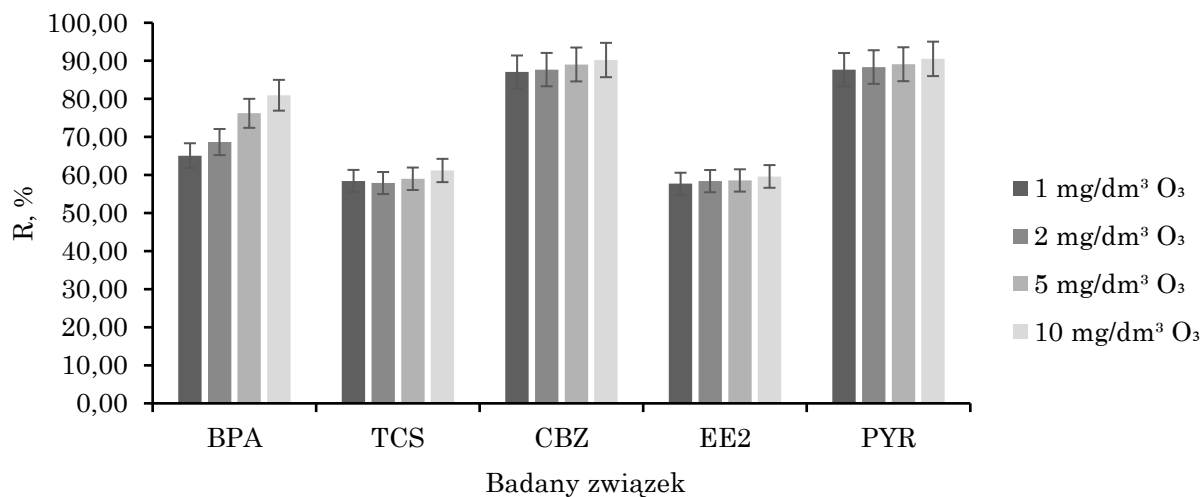
tym etapie badań, który wyniósł 93% uzyskano dla PYR usuwanego z wody zdejonizowanej. Należy przy tym zaznaczyć, że związek ten cechuje się najniższą masą molową spośród analizowanych zanieczyszczeń. W związku z tym PYR może mieć większy potencjał, aby przedostawać się do wnętrza pęcherzyka kawitacyjnego, gdzie może wchodzić w reakcję z utleniaczami. Wpływ masy molowej zanieczyszczeń na efektywność procesu nadźwiękawiania jest powszechnie identyfikowana. Została opisana m.in. przez Xiao i in. [212], Fu i in. [213] oraz Wang i in. [214].

Co ważne, podczas integracji procesu nadźwiękawiania z ozonowaniem uzyskano wyższą skuteczność usuwania analizowanych substancji niż przy zastosowaniu tych procesów pojedynczo. Przykładowo, użycie najwyższej dawki ozonu w procesie US/O<sub>3</sub> skutkowało średnio 24% wyższym stopniem usunięcia badanych zanieczyszczeń z roztworów wody zdejonizowanej niż w przypadku ich 30 min nadźwiękawiania w procesie pojedynczym. Dodatkowo w badaniach zaobserwowano efekt synergiczny, który może być związany ze zwiększeniem efektywności rozkładu termolitycznego O<sub>3</sub> na skutek sonifikacji, a tym samym zwiększeniem ilości rodników hydroksylowych obecnych w roztworze. Omawiane zjawisko opisują równania 42-44 [22,215].

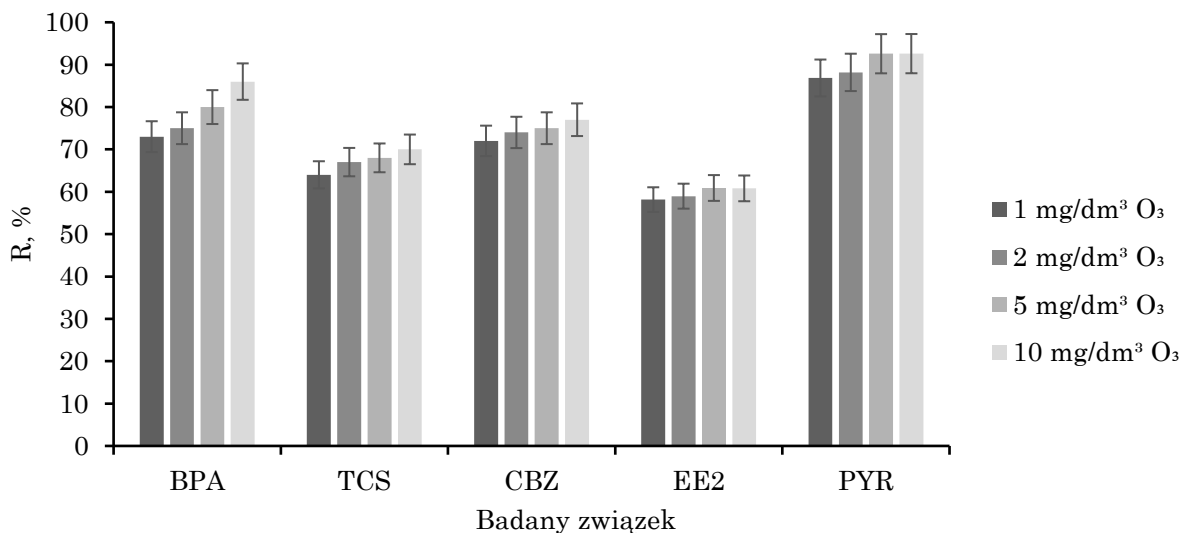




Rys. 29. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody z kanału w procesie US/O<sub>3</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza



Rys. 30. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie US/O<sub>3</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza



Rys. 31. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie US/O<sub>3</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza

Analiza zmian stężenia badanych związków w zależności od dawki czynnika utleniającego pozwoliła na wyznaczenie stałej szybkości reakcji oraz czasu połowicznego rozpadu tych substancji. Wyniki tej analizy, które przedstawiono w tabeli 13 stanowią kolejny dowód wysokiej skuteczności procesu US/O<sub>3</sub> w usuwaniu szkodliwych mikrozanieczyszczeń. Przy zastosowaniu maksymalnej dawki oksydanta, czas połowicznego rozpadu PYR wyniósł jedynie 8,0 min w przypadku wody zdejonizowanej oraz odpowiednio 8,8 i 9,4 min dla wody opadowej i wody z kanału. Należy przy tym zaznaczyć, że czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków w procesie US/O<sub>3</sub> był znacznie krótszy niż w przypadku zastosowania ozonowania oraz nadźwiękowania jako procesy pojedyncze. Przykładowo, parametr ten wyznaczony dla BPA usuwanego z wody zdejonizowanej był o 3,5 min krótszy przy zastosowaniu omawianego procesu biorąc pod uwagę maksymalną dawkę ozonu niż przy zastosowaniu nadźwiękowania jako proces samodzielny. Ponadto uzyskana wartość stałej szybkości reakcji była przynajmniej dwukrotnie wyższa w procesie US/O<sub>3</sub> w porównaniu do procesu ozonowania niezależnie od dawki ozonu oraz analizowanej substancji.

Tabela 13. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w różnych matrycach wodnych poddanych procesowi US/O<sub>3</sub>

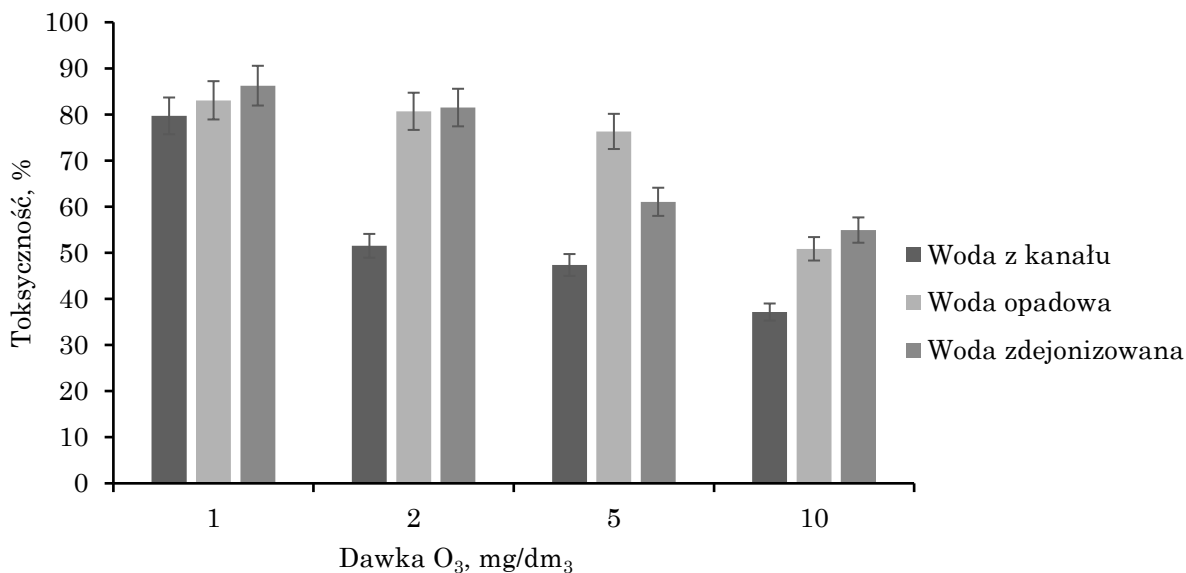
Badany związek	Matryca wodna	Stała szybkości reakcji k [1/min]				Czas połowicznego rozpadu [min]			
		Dawka utleniacza [mg/dm <sup>3</sup> ]				Dawka utleniacza [mg/dm <sup>3</sup> ]			
		1	2	5	10	1	2	5	10
BPA	Woda z kanału	0,042	0,049	0,054	0,071	16,3	14,1	12,9	9,8
	Woda opadowa	0,035	0,039	0,048	0,055	19,8	17,9	14,5	12,5
	Woda zdejonizowana	0,044	0,046	0,054	0,066	15,9	15,0	12,9	10,6
TCS	Woda z kanału	0,031	0,031	0,331	0,034	22,7	22,1	20,9	20,4
	Woda opadowa	0,029	0,029	0,030	0,032	23,7	24,0	23,3	22,0
	Woda zdejonizowana	0,034	0,037	0,038	0,040	20,4	18,8	18,2	17,3
CBZ	Woda z kanału	0,045	0,048	0,050	0,054	15,4	14,6	13,7	12,9
	Woda opadowa	0,068	0,070	0,074	0,077	10,2	9,9	9,4	8,9
	Woda zdejonizowana	0,042	0,045	0,046	0,049	16,3	15,4	15,0	14,1
EE2	Woda z kanału	0,037	0,039	0,040	0,041	18,8	17,8	17,3	16,8
	Woda opadowa	0,029	0,029	0,029	0,030	24,2	23,7	23,6	22,9
	Woda zdejonizowana	0,029	0,030	0,031	0,031	23,9	23,3	22,2	22,2
PYR	Woda z kanału	0,060	0,065	0,071	0,074	11,5	10,7	9,7	9,4
	Woda opadowa	0,070	0,072	0,074	0,078	9,9	9,7	9,4	8,8
	Woda zdejonizowana	0,068	0,071	0,087	0,087	10,2	9,7	8,1	8,0

Dodatkowo, zastosowanie najwyższej dawki ozonu w omawianym procesie skutkowało zmianą charakteru próbek poprocesowych z początkowo wysokotoksycznego na toksyczny lub niskotoksyczny. Ponadto w procesie US/O<sub>3</sub> uzyskano niższą toksyczność roztworów wody opadowej oraz wody z kanału niż przy zastosowaniu ozonowania i nadźwiewawiania jako procesy pojedyncze. Odwrotną zależność zaobserwowano jednak w przypadku roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej. W omawianym procesie uzyskano wówczas wyższą toksyczność niż w wyróżnionych procesach jednostkowych. Może to świadczyć



o rozkładzie BPA, PYR, TCS, CBZ oraz PYR na uboczne produkty transformacji, które cechują się wysoką toksycznością. Mimo to, w żadnej z analizowanych matryc wodnych nie zaobserwowano zależności wprost proporcjonalnej pomiędzy dawką zastosowanego utleniacza, a efektem toksycznym roztworów. Przy zastosowaniu utleniacza w stężeniu  $10 \text{ mg/dm}^3$ , najniższą toksycznością równą 37% charakteryzowały się roztwory wodne przygotowane na bazie wody z kanału.

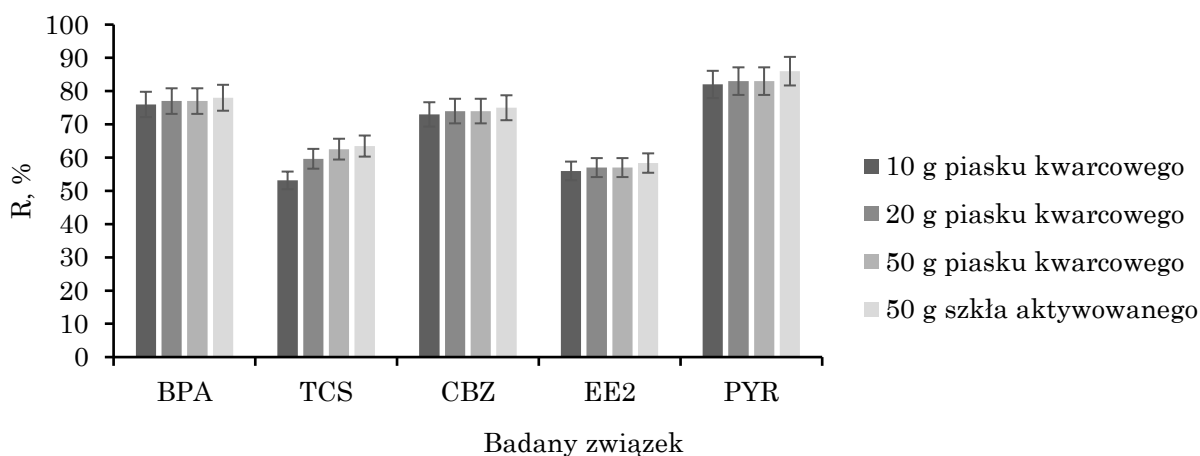
Podobną zależność zaobserwowali w swoich badaniach Kidak i in. [189], którzy wykazali, że w procesie US/O<sub>3</sub>, którego celem było usunięcie amoksycyliny z roztworów wodnych powstało mniej produktów ubocznych niż w przypadku zastosowania procesów pojedynczych. Ponadto w badaniach tych stwierdzono, że toksyczność próbek poprocesowych wyznaczona w teście Microtox<sup>®</sup> przy zastosowaniu nadźwiękawiania oraz ozonowania jako procesy pojedyncze była podobna. Z kolei po procesie US/O<sub>3</sub> toksyczność ta była kilkakrotnie niższa po przeprowadzeniu procesów jednostkowych.



Rys. 32. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody z kanału, wody opadowej oraz wody zdejonizowanej poddanych procesowi US/O<sub>3</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)

### 5.3.3. Proces heterogenicznej sonokatalizy US/Sa, US/Gl

Jak donoszą naukowcy [216–218] w celu zwiększenia stopnia eliminacji szkodliwych związków oraz szybkości ich rozkładu w środowisku wodnym możliwe jest zastosowanie procesu heterogenicznej sonokatalizy. Dane literaturowe [219] wskazują, że w tym celu możliwe jest zastosowanie wielu rodzajów katalizatorów, m.in. dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ), cząsteczek tlenku cynku ( $\text{ZnO}$ ) oraz siatek wykonanych ze stali. W ramach niniejszej pracy jako katalizator w procesie nadźwiękawiania zastosowano piasek kwarcowy (proces US/Sa) w ilości 10, 20 i 50 g oraz 50 g szkła aktywowanego (proces US/Gl). Nadźwiękawianie w obecności katalizatora prowadzono w czasie 30 min przy użyciu maksymalnej amplitudy drgań. Stopień usunięcia badanych związków w omawianych procesach przedstawiono na rysunku 33.



Rys. 33. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody zdejonizowanej w procesie US/Sa oraz US/Gl przy zastosowaniu zmiennej dawki katalizatora

Badania wykazały, że nadźwiękawianie w obecności szkła oraz piasku kwarcowego wpłynęło na wzrost efektywności usunięcia szkodliwych zanieczyszczeń. Stopień eliminacji badanych zanieczyszczeń był proporcjonalny do ilości zastosowanego katalizatora. Maksymalny stopień usunięcia na niniejszym etapie badań zaobserwowano dla PYR w procesie US/Gl, który wyniósł 86%. Należy przy tym zaznaczyć, że w tych samych warunkach prowadzenia procesu nadźwiękawiania bez dodatku katalizatora efektywność usunięcia tego związku była o 8% niższa.

Dodanie szkła do nadźwiękawianych roztworów skutkowało również wzrostem stopnia eliminacji pozostałych związków odpowiednio o 9, 12, 9 oraz 8% w przypadku BPA, TCS i CBZ EE2. Średni wzrost efektywność procesu podczas zastosowania najwyższej ilości piasku w procesie US/Sa wyniósł natomiast 13% w porównaniu do zastosowania nadźwiękawiania jako proces pojedynczy. Ocena zmian stężenia poszczególnych związków podczas prowadzenia procesu sonokatalizy heterogenicznej pozwoliła również na stwierdzenie, że proces US/Sa charakteryzował się niewiele niższą efektywnością niż proces US/GI przy tej samej ilości katalizatora. Zależność ta może być spowodowana nieregularnym kształtem cząstek szkła oraz ich większą powierzchnią czynną.

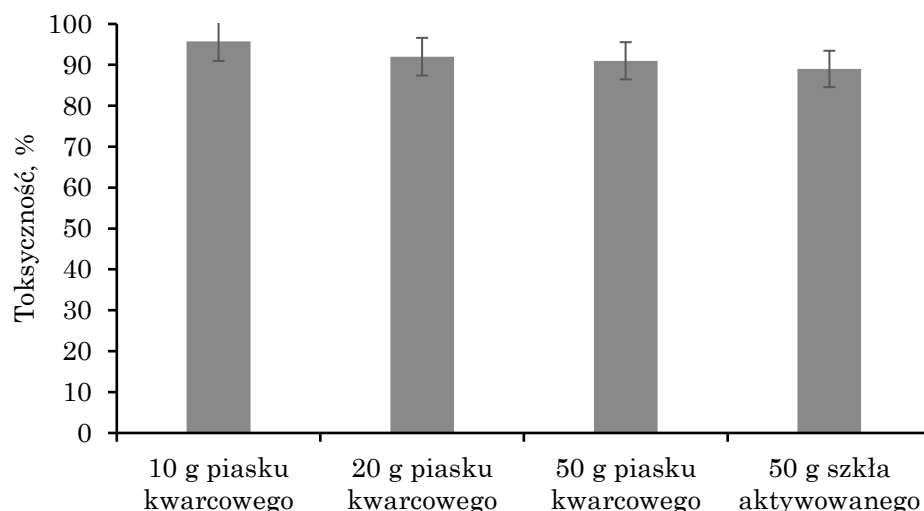
Uzyskane wyniki usunięcia korespondują z obliczoną stałą szybkości reakcji oraz czasem połowicznego rozpadu poszczególnych związków, a wartości tych parametrów przedstawiono w tabeli 14. Czas połowicznego rozpadu wahał się w przedziale od 27,4 do 10,6 min w zależności od rodzaju analizowanego związku oraz dawki katalizatora. Należy jednak zaznaczyć, że w badaniach zaobserwowano niewielki wpływ ilość zastosowanego piasku czas połowicznego rozpadu szkodliwych substancji, a zależność ta może być następstwem nadmiernej koncentracji utleniaczy w pobliżu katalizatora. Badania dowiodły, że czas połowicznego rozpadu badanych związków w procesie US/GI był wyższy lub równy od czasu uzyskanego w procesie US/O<sub>3</sub> przy zastosowaniu 5 mg/dm<sup>3</sup> utleniacza.

Tabela 14. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w wodzie zdejonizowanej poddanych procesowi US/Sa oraz US/Gl.

Badany związek	Stała szybkości reakcji k [1/min]				Czas połowicznego rozpadu [min]			
	10 g piasku kwarcowego	20 g piasku kwarcowego	50 g piasku kwarcowego	50 g szkła aktywowanego	10 g piasku kwarcowego	20 g piasku kwarcowego	50 g piasku kwarcowego	50 g szkła aktywowanego
BPA	0,048	0,049	0,049	0,050	14,6	14,1	14,1	13,7
TCS	0,025	0,030	0,033	0,034	27,4	22,9	21,2	20,6
CBZ	0,044	0,045	0,045	0,046	15,9	15,4	15,4	15,0
EE2	0,027	0,028	0,028	0,029	25,3	24,6	24,6	23,7
PYR	0,057	0,059	0,059	0,066	12,1	11,7	11,7	10,6

Wyższa efektywność procesów US/Sa oraz US/Gl w porównaniu do nadźwiękawiania stosowanego jako proces pojedynczy może być wynikiem wpływu cząstek stałych obecnych w roztworze na inicjację powstawania pęcherzyków kawitacyjnych. Ich tworzenie się zachodzi przede wszystkim na hydrofobicznych powierzchniach katalizatora. Jednak wpływ na generowanie pęcherzyków podczas sonokatalizy mają również wielkość cząstek, porowatość oraz ich zwilżalność [220–223]. Co więcej, w obecności zastosowanych w badaniach katalizatorów mikrozanieczyszczenia organiczne mogą ulegać adsorpcji na powierzchni piasku oraz szkła aktywowanego w wyniku występowania sił elektrostatycznych, w tym powstających w wyniku sonifikacji.

Zanieczyszczenia te mogą następnie szybciej reagować z utleniaczami, których stężenie jest stosunkowo wysokie na powierzchni katalizatorów [224,225]. Dodatkowo, implozja pęcherzyków w pobliżu cząstek stałych wpływa na intensyfikację efektów hydrodynamicznych zachodzących podczas kawitacji akustycznej tzn. mikrostrumieni oraz sił ścinających. W związku z tym cząstki katalizatora mogą rozpadać się na mniejsze części, a tym samym zwiększać ich powierzchnię czynną [226].



Rys. 34. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej poddanych procesowi US/Sa oraz US/GI przy zastosowaniu zmiennej dawki katalizatora (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)

Analiza toksykologiczna przy zastosowaniu testu Microtox<sup>®</sup> dowiodła, że w procesie sonokatalizy toksyczność ulegała sukcesywnemu zmniejszeniu wraz ze wzrostem ilości zastosowanego katalizatora (rys. 34). Najniższy efekt toksyczny uzyskano w przypadku zastosowania szkła aktywowanego. Mimo to, niezależnie od warunków prowadzenia procesu każdą próbkę poprocesową zaklasyfikowano jako wysokotoksyczną. Ponadto niezależnie od dawki zastosowanego katalizatora, uzyskana toksyczność próbek po procesie US/Sa oraz US/GI jest wyższa niż toksyczność próbek poprocesowych uzyskana w procesie US/O<sub>3</sub>.

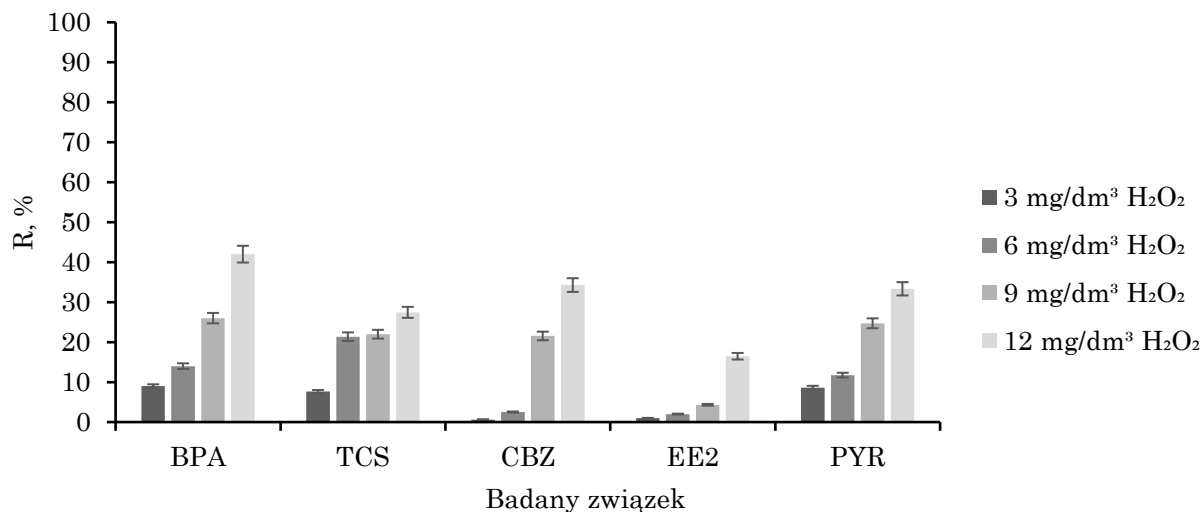
Wzrost efektywności nadźwiękowania w obecności katalizatora zaobserwowali również Park i in. [154]. W swoich badaniach podjęli oni próbę usunięcia BPA oraz EE2 z roztworów wodnych przy zastosowaniu 25 g cząstek szkła i zaobserwowali, że usunięcie tych związków następuje znacznie szybciej podczas sonokatalizy niż w przypadku nadźwiękowania w procesie pojedynczym.

#### 5.3.4. Proces $H_2O_2$

W niniejszej pracy procesy oparte na działaniu  $H_2O_2$  przeprowadzono w celu oceny stopnia eliminacji badanych związków z wody opadowej, ponieważ przy zastosowaniu tej matrycy wodnej uzyskano średnio najniższy stopień usunięcia analizowanych związków. Podobnie jak w przypadku ozonowania wraz ze wzrostem dawki utleniacza, zaobserwowano wzrost stopnia dekompozycji poszczególnych substancji. Zależność ta została przedstawiona na rysunku 35. Proces prowadzono przy użyciu 3, 6, 9 oraz  $12 \text{ mg/dm}^3$  utleniacza.

Odnotowano, że przy zastosowaniu najwyższej dawki  $H_2O_2$  średni stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń wyniósł 31%. Najwyższy stopień eliminacji przy tej dawce oksydanta uzyskano w przypadku BPA (42%) a w dalszej kolejności CBZ (34%), PYR (33%), TCS (27%) oraz EE2 (16%). W związku z tym omawiany proces był bardziej efektywny w degradacji BPA, TCS, CBZ oraz PYR z wody deszczowej niż ozonowanie stosowane jako proces pojedynczy. Zbliżoną zależność uzyskano w pracy [12], której celem była ocena efektywności usunięcia mikrozanieczyszczeń przy zastosowaniu nadtlenku wodoru, ozonu oraz procesów opartych na naświetlaniu promieniami UV. Badanie te dowiodło, że przy zastosowaniu  $9 \text{ mg/dm}^3 H_2O_2$  uzyskano wyższy stopień eliminacji niektórych mikrozanieczyszczeń niż przy zastosowaniu  $10 \text{ mg/dm}^3 O_3$ . Zależność tę zaobserwowano m.in. dla mestranolu, triallatu oraz butylohydroksytoulenu.

Należy jednak zaznaczyć, że proces ozonowania charakteryzował się wyższą efektywnością w usuwaniu EE2 przy zbliżonej dawce utleniaczy. Przykładowo, przy zastosowaniu  $1 \text{ mg/dm}^3 O_3$  stopień usunięcia tego związku wyniósł 4% podczas gdy zastosowanie najniższej dawki  $H_2O_2$  skutkowało uzyskaniem jego 1% dekompozycji. Ponadto przy zastosowaniu 3 oraz  $6 \text{ mg/dm}^3 H_2O_2$  uzyskano niewielki stopień eliminacji CBZ, który wyniósł odpowiednio 1 i 3%.



Rys. 35. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza

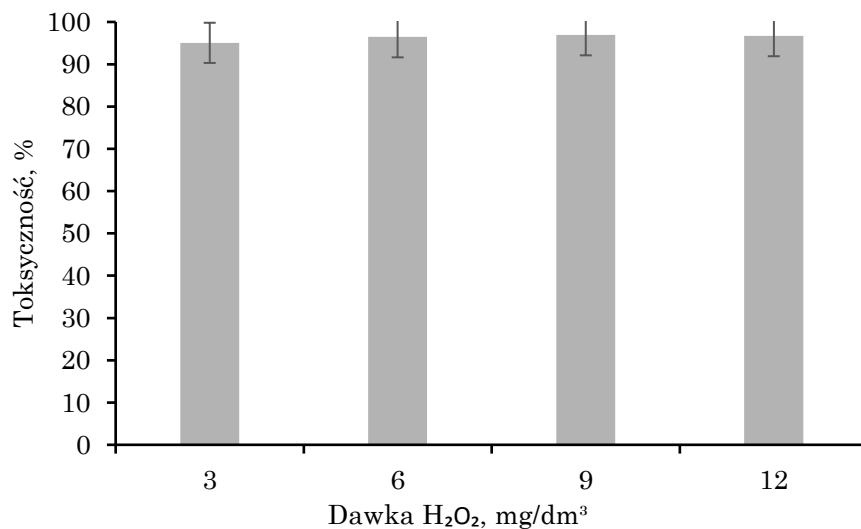
Wyznaczona stała szybkości reakcji potwierdza zależności przedstawiona na rysunku 35. W związku z tym najwyższą stałą szybkości reakcji przy zastosowaniu najwyższej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zaobserwowano w przypadku BPA, a najniższą wartość tego parametru w przypadku EE2. Co ważne każdy z analizowanych związków został usunięty z efektywnością niższą niż 50%, wobec czego czas połowicznego rozpadu tych związków nie został wyznaczony. Pomimo uzyskania średnio wyższej niż w procesie O<sub>3</sub> efektywności usunięcia badanych zanieczyszczeń, po dodaniu 12 mg/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> średnia szybkość reakcji była niższa niż podczas 30 min sonifikacji tej samej matrycy wodnej (tabela 15). W tych warunkach uzyskano jednak zbliżoną efektywność w usuwaniu BPA tych dwóch metod.

Tabela 15. Stała szybkości reakcji poszczególnych związków obecnych w wodzie opadowej poddanej procesowi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Badany związek	Stała szybkości reakcji k [1/min]			
	Dawka utleniacza [mg/dm <sup>3</sup> ]			
	3	6	9	12
BPA	0,006	0,010	0,020	0,036
TCS	0,005	0,016	0,017	0,021
CBZ	0,000	0,002	0,016	0,028
EE2	0,001	0,001	0,003	0,012
PYR	0,006	0,008	0,019	0,027

Analiza ekotoksykologiczna, której wyniki przedstawiono na rysunku 36 wykazała, że obecność ubocznych produktów dekompozycji może przyczyniać się do braku wyraźnego zmniejszenia efektu toksycznego próbek poprocesowych. W związku z tym każdą z próbek zaklasyfikowano jako wysokotoksyczną. Uzyskane wyniki wykazały, że samodzielne procesy ozonowania oraz nadźwiękawiania omawianej matrycy wodnej były bardziej efektywne pod kątem zmniejszenia efektu toksycznego roztworów. W pracy [227] udowodniono, że w wyniku zastosowania procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> toksyczność roztworów poprocesowych była wyższa niż podczas zastosowania O<sub>3</sub>. Z kolei Mills i in. [228] stwierdzili w swoich badaniach mających na celu usunięcie EE2 z roztworów wodnych, że procesy oparte na zastosowaniu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nie gwarantują zmniejszenia toksyczności oraz działania estrogennego omawianego związku. Ponadto Olemz-Hanci i in. [229] dowiedli wzrost toksyczności próbek po zastosowaniu procesu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV w celu usunięcia BPA z roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej.

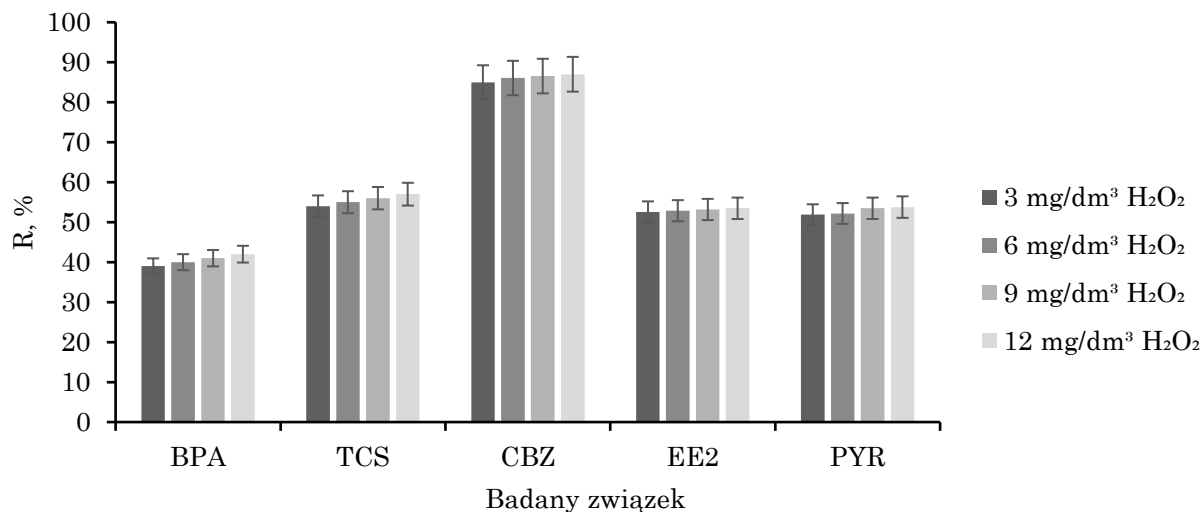




Rys. 36. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody opadowej poddanych procesowi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)

#### 5.3.5. Proces US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Integrację procesu nadźwiękawiania z dodatkiem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> prowadzono przy zastosowaniu najwyższej mocy akustycznej oraz zmiennego stężenia utleniacza. Badania dowiodły, że stopień eliminacji BPA, TCS, CBZ, EE2 oraz PYR był proporcjonalny do użytej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (rys. 37). Średnia efektywność omawianego procesu w usuwaniu badanych mikrozanieczyszczeń podczas zastosowania najwyższego stężenia utleniacza wyniosła 59%. W związku z tym efektywność ta była niższa niż w procesie US/O<sub>3</sub>. Należy jednak zaznaczyć, że skuteczność procesu US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> była wyższa niż zastosowanie tych czynników utleniających pojedynczo. Podobną zależność zaobserwowali w swoich badaniach Nikfar i in. [18]. Podjęli oni próbę usunięcia BPA z wody przy zastosowaniu częstotliwości fali ultradźwiękowej równej 130 kHz i dowiedli, że efektywność procesu hybrydowego US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> była znacznie wyższa niż w procesie US oraz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> stosowanych samodzielnie.



Rys. 37. Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń z wody opadowej w procesie US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacza

Na tym etapie badań najwyższy stopień eliminacji wyniósł 87% w przypadku CBZ podczas użycia najwyższej dawki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Co więcej, zastosowanie 3 mg/dm<sup>3</sup> omawianego utleniacza również wpłynęło na uzyskanie wysokiego stopnia eliminacji CBZ, który wyniósł 85%. Niezależnie od dawki zastosowanego oksydanta, BPA okazał się być związkiem dla którego otrzymano najniższy spośród badanych związków stopień usunięcia. Efektywność usunięcia tego zanieczyszczenia przy użyciu 12 mg/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> była równa 42%. W tabeli 16 przedstawiono czas połowicznego rozpadu oraz stałą szybkości rozpadu omawianych związków, których wartości wyznaczono na podstawie analizy zmian ich stężenia w procesie US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Czas połowicznego rozpadu CBZ z wody opadowej wyniósł 10,2 min przy najwyższej dawce utleniacza i był najkrótszym czasem uzyskanym w niniejszym etapie badań. Natomiast średni czas połowicznego rozpadu wszystkich analizowanych mikrozanieczyszczeń w omawianym procesie był wyższy o 10,4 min niż czas uzyskany w procesie US/O<sub>3</sub>, biorąc pod uwagę najwyższe dawki zastosowanych utleniaczy oraz tę samą matrycę wodną.

Tabela 16. Stała szybkości reakcji oraz czas połowicznego rozpadu poszczególnych związków obecnych w wodzie opadowej poddanej procesowi US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Badany związek	Stała szybkości reakcji k [1/min]				Czas połowicznego rozpadu [min]			
	Dawka utleniacza [mg/dm <sup>3</sup> ]				Dawka utleniacza [mg/dm <sup>3</sup> ]			
	3	6	9	12	3	6	9	12
BPA	0,016	0,017	0,018	0,018	-	-	-	-
TCS	0,026	0,027	0,027	0,028	26,8	26,0	25,3	24,6
CBZ	0,063	0,066	0,067	0,068	11,0	10,6	10,4	10,2
EE2	0,025	0,025	0,025	0,026	27,9	27,6	27,4	27,2
PYR	0,024	0,025	0,026	0,026	28,4	28,2	27,2	26,9

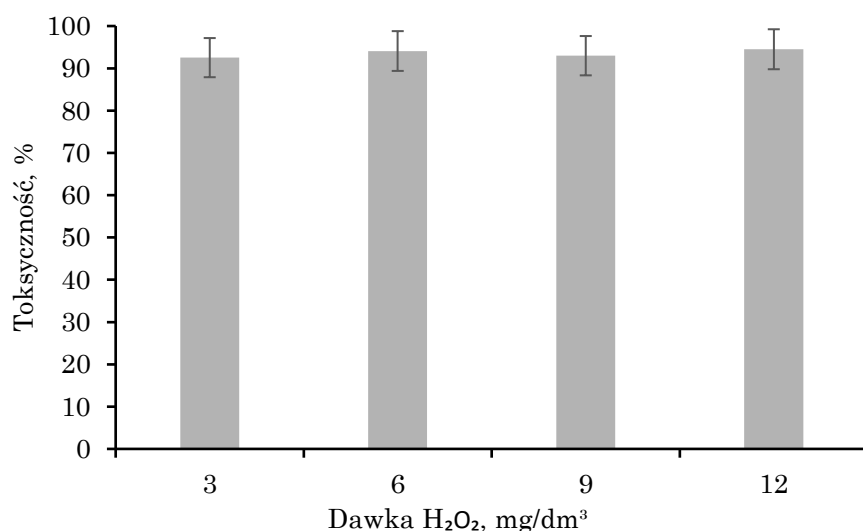
„-„ - nie określono

Co ważne, podczas kawitacji ultradźwiękowej, tzn. w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> łatwo ulega dekompozycji tworząc rodniki hydroksylowe. Zjawisko to związane jest z niewielką energią dysocjacji wiązań O-O, która wynosi 213 kJ/mol. Energia ta w przypadku wiązań O-H występujących w H<sub>2</sub>O jest natomiast znacznie wyższa i wynosi 418 kJ/mol. Co więcej, rozkład H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> w procesie nadźwiękawiania jest ułatwiony z uwagi na jego niewielkie stężenie we wnętrzu pęcherzyka kawitacyjnego co wynika z niskiej lotności oraz wysokiej rozpuszczalności w wodzie H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [230,231]. W związku z tym wzrost rodników hydroksylowych w omawianym procesie ma miejsce zarówno jako następstwo redukcji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> podczas reakcji z atomami wodoru (równanie 45) oraz na skutek jego rozkładu w wyniku działania fali ultradźwiękowej (równanie 46) [232,233].



Należy przy tym zaznaczyć, że nadmierna ilość H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> obecna w nadźwiękawianym roztworze wodnym może pełnić funkcję blokera rodników hydroksylowych. Zjawisko to ma miejsce na skutek reakcji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> z rodnikami HO<sup>•</sup> powstałymi w procesie sonifikacji co prowadzi do powstania rodników •OOH tj. związków o mniejszej reaktywności i niższym potencjale utleniającym [234,235].

Pomimo uzyskania stosunkowo wysokiej efektywności omawianego procesu w usuwaniu mikrozanieczyszczeń, analiza toksykologiczna przy zastosowaniu testu Microtox<sup>®</sup> wykazała możliwość formowania się toksycznych produktów ubocznych w próbkach poprocesowych. Świadczy o tym brak wyraźnych zmian efektu toksycznego niezależnie od zastosowanej dawki utleniacza. Co więcej, każdą z analizowanych próbek zakwalifikowano jako wysokotoksyczną, a efekt toksyczny przekraczał 90%. Należy przy tym zaznaczyć, że toksyczność roztworów wodnych poddanych omawianemu procesowi była wyższa niż po zastosowaniu procesu US/O<sub>3</sub>. W drugim z tych procesów przy zastosowaniu najwyższej dawki oksydanta odnotowano o 44% niższy efekt toksyczny niż w procesie US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Rys. 38. Efekt toksyczny roztworów przygotowanych na bazie wody opadowej poddanych procesowi US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przy zastosowaniu zmiennej dawki utleniacz (wartość średnia po 5 i 15 min ekspozycji)

## 6. Podsumowanie i wnioski

Jednym z kluczowych wyzwań dla gospodarki wodnej jest obecnie zachowanie odpowiedniej jakości zasobów wodnych, które nieustannie maleją na skutek działalności antropogenicznej oraz innych czynników społeczno-ekonomicznych. Wśród zanieczyszczeń przedostających się do środowiska wodnego wyróżnia się m.in. mikrozanieczyszczenia organiczne, które stanowią bardzo rozległą grupę substancji oraz mogą mieć niekorzystny wpływ na zdrowie i życie ludzi, nawet jeżeli występują w środowisku w śladowych ilościach. Do tej grupy zanieczyszczeń zalicza się m.in. farmaceutyki, środki higieny osobistej, związki zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego, hormony, środki zmniejszające palność, barwniki oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Związki te często są trudnobiodegradowalne, a ich maksymalne stężenie w środowisku nie zawsze jest uregulowane prawnie. Dodatkowo efektywność eliminacji tego typu związków ze środowiska wodnego przy zastosowaniu klasycznych metod może być niewystarczająca, co stwarza potrzebę poszukiwania alternatywnych technologii stosowanych w tym zakresie. Jedną z najskuteczniejszych metod w usuwaniu zanieczyszczeń z wody są AOPs, które bazują na generowaniu reaktywnych form tlenu w wyniku działania procesów chemicznych, fotochemicznych, elektrochemicznych i sonochemicznych. Należy przy tym zaznaczyć, że mechanizmy usuwania mikrozanieczyszczeń, przemiany chemiczne podczas ich dekompozycji oraz zmiany toksyczności roztworów powstające w wyniku stosowania powyższych procesów nie zostały jeszcze w pełni wyjaśnione.

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania wykazały, że proces nadźwiękawiania zintegrowany z ozonowaniem, dodatkiem nadtlenu wodoru oraz proces heterogenicznej sonokatalizy są skuteczne w usuwaniu mikrozanieczyszczeń organicznych. Do badań wybrano pięć mikrozanieczyszczeń organicznych, które należą do związków zaburzających funkcjonowanie układu hormonalnego, antyseptyków, farmaceutyków oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Roztwory wodne zawierające wybrane mikrozanieczyszczenia organiczne przygotowano na bazie wody zdejonizowanej, wody powierzchniowej (pochodzącej z kanału gliwickiego i jeziora bezodpływowego) oraz wody opadowej. Matryce te poddawano działaniu pojedynczych procesów AOPs oraz procesów łączących zastosowanie dwóch czynników utleniających. Ocenę stopnia usunięcia badanych związków przeprowadzono przy użyciu metody chromatografii gazowej. Ponadto w celu pośredniej oceny efektywności poszczególnych procesów,

próbki poddane działaniu AOPs poddano analizie ekotoksykologicznej przy zastosowaniu testu Microtox<sup>®</sup>.

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Stopień eliminacji badanych mikrozanieczyszczeń w procesie nadźwiękawiania był proporcjonalny do zastosowanej mocy akustycznej, a tym samym amplitudy drgań, energii dostarczonej do roztworów wodnych, natężenia fali akustycznej oraz ciśnienia akustycznego i czasu prowadzenia nadźwiękawiania.
- Przy zastosowaniu procesów opartych na działaniu O<sub>3</sub> oraz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, stopień usunięcia analizowanych związków był zależny od dawki zastosowanego utleniacza. Natomiast efektywność procesu heterogenicznej sonokatalizy była proporcjonalna do ilości i rodzaju zastosowanego katalizatora.
- Stopień dekompozycji poszczególnych związków w procesie nadźwiękawiania był wyższy dla roztworów zawierających tylko jeden rodzaj zanieczyszczenia niż w przypadku roztworów zawierających mieszaniny związków.
- Po 30 min nadźwiękawiania średnio najniższy stopień usunięcia szkodliwych substancji zaobserwowano w przypadku roztworów przygotowanych na bazie wody opadowej. Najwyższą średnią efektywność w tym procesie uzyskano natomiast podczas nadźwiękawiania roztworów przygotowanych w oparciu o wodę powierzchniową. Podczas sonikacji roztworów wody w kanału oraz wody z jeziora bezodpływowego uzyskano zbliżoną efektywność tej metody.
- W procesie O<sub>3</sub> zaobserwowano negatywny wpływ materii organicznej na efektywność eliminacji analizowanych substancji.
- Porównując procesy jednostkowe przy zastosowaniu maksymalnych dawek utleniaczy oraz 30 min nadźwiękawiania z najwyższą mocą akustyczną, średnio najwyższą efektywność usunięcia badanych związków uzyskano w procesie nadźwiękawiania, a najniższa podczas ozonowania.

- Podczas zastosowania procesu US/O<sub>3</sub> uzyskane wyższe stopnie usunięcia poszczególnych związków w porównaniu do procesu US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> przy użyciu maksymalnych stężeń utleniaczy. Efektywność procesów zintegrowanych była każdorazowo wyższa niż zastosowanie US, O<sub>3</sub> oraz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jako procesów pojedynczych.
- Zastosowanie heterogenicznej sonokatalizy w procesie US/Sa wpłynęło na zwiększenie efektywności o średnio 13% w porównaniu do nadźwiękawiania stosowanego jako proces pojedynczy. Proces US/Sa charakteryzował się nieznacznie niższą efektywnością w usuwaniu szkodliwych związków niż proces US/GI przy tej samej dawce katalizatora. Ponadto przy zastosowaniu metody heterogenicznej sonokatalizy uzyskano średnio niższy stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń niż podczas procesu US/O<sub>3</sub>.
- Analiza ekotoksykologiczna wykazała, że zastosowanie procesów AOPs może prowadzić do powstania toksycznych produktów ubocznych. W niektórych próbkach poprocesowych nie zaobserwowano zmniejszenia efektu toksycznego lub zaobserwowano wzrost tego parametru. Najniższy efekt toksyczny odnotowano po 5 min nadźwiękawiania roztworów przygotowanych na bazie wody zdejonizowanej jednak toksyczność rosła kolejno wraz z czasem prowadzenia procesu. Zależność odwrotnie proporcjonalną pomiędzy efektem toksycznym próbek poprocesowych a dawką zastosowanego utleniacza zaobserwowano natomiast w przypadku procesu US/O<sub>3</sub>.

## Bibliografia

- [1] WHO, Guidelines for Drinking-water Quality. 4<sup>th</sup> Edition World Health Organization, Geneva, (2011).
- [2] UNESCO, Water quality worldwide (2023). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821057-4.00003-3>.
- [3] European Investment Bank, Microplastics and micropollutants in water (2023) 1–24.
- [4] J. Virkutyte, Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater (2010) 3-18. <https://doi.org/10.2166/9781780401447>.
- [5] N.A. Abbasi, S.U. Shahid, M. Majid, A. Tahir, Chapter 17 - Ecotoxicological risk assessment of environmental micropollutants, in: M.Z. Hashmi, S. Wang, Z. Ahmed, Environ. Micropollutants, Elsevier (2022) 331–337. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90555-8.00004-0>.
- [6] A. Khan, J. Ali, S.U.U. Jamil, N. Zahra, T.B. Tayaba, M.J. Iqbal, H. Waseem, Removal of micropollutants, Environ. Micropollutants A Vol. Adv. Pollut. Res. (2022) 443–461. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90555-8.00012-X>.
- [7] O. Golovko, A.L. Rehr, S. Köhler, L. Ahrens, Organic micropollutants in water and sediment from Lake Mälaren, Sweden, Chemosphere. 258 (2020) 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127293>.
- [8] N.K. Khanzada, M.U. Farid, J.A. Kharraz, J. Choi, C.Y. Tang, L.D. Nghiem, A. Jang, A.K. An, Removal of organic micropollutants using advanced membrane-based water and wastewater treatment: A review, J. Memb. Sci. 598 (2020) 117672. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117672>.
- [9] C.B. Anucha, I. Altin, E. Bacaksiz, V.N. Stathopoulos, Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-based photocatalyst materials activity enhancement for contaminants of emerging concern (CECs) degradation: In the light of modification strategies, Chem. Eng. J. Adv. 10 (2022) 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2022.100262>.
- [10] E. Gualda-Alonso, P. Soriano-Molina, J.L. Casas López, J.L. García Sánchez, P. Plaza-Bolaños, A. Agüera, J.A. Sánchez Pérez, Large-scale raceway pond reactor for CEC removal from municipal WWTP effluents by solar photo-Fenton, Appl. Catal. B Environ. 319 (2022) 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121908>.



- [11] D. Malnes, S. Waara, R. Figuière, L. Ahrens, K. Wiberg, S.J. Köhler, O. Golovko, Hazard screening of contaminants of emerging concern (CECs) in Sweden's three largest lakes and their associated rivers, *J. Hazard. Mater.* 453 (2023) 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131376>.
- [12] E. Kudlek, Decomposition of contaminants of emerging concern in advanced oxidation processes, *Water (Switzerland)*. 10 (2018) 1-18. <https://doi.org/10.3390/w10070955>.
- [13] E. Kudlek, M. Dudziak, Determination of compounds of emerging concern in surface water from agricultural land, *Desalin. Water Treat.* 275 (2022) 2–13. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28565>.
- [14] J. Beaman, W. Co-chair, D. Eignor, L. Huff, AQUATIC LIFE CRITERIA FOR CONTAMINANTS OF EMERGING CONCERN (2008) 1-32.
- [15] M. Mutiarani, A. Trisnobudi, Ultrasonic Irradiation in Decreasing Water Turbidity (2009).
- [16] A. Hiratsuka, D.R. Pathak, Application of Ultrasonic Waves for the Improvement of Water Treatment, *J. Water Resour. Prot.* 05 (2013) 604–610. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2013.56061>.
- [17] E. Psillakis, G. Goula, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic radiation, *J. Hazard. Mater.* 108 (2004) 95–102.
- [18] E. Nikfar, M.H. Dehghani, A.H. Mahvi, N. Rastkari, M. Asif, I. Tyagi, S. Agarwal, V.K. Gupta, Removal of Bisphenol A from aqueous solutions using ultrasonic waves and hydrogen peroxide, *J. Mol. Liq.* (2016) 332-338. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.053>.
- [19] M. Cameron, L.D. McMaster, T.J. Britz, Electron microscopic analysis of dairy microbes inactivated by ultrasound, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 960–964. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.02.012>.
- [20] L.P. Vega, J. Soltan, G.A. Peñuela, Sonochemical degradation of triclosan in water in a multifrequency reactor, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 4450–4461. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1281-2>.
- [21] K. Zhang, N. Gao, Y. Deng, T.F. Lin, Y. Ma, L. Li, M. Sui, Degradation of bisphenol-A using ultrasonic irradiation assisted by low-concentration hydrogen peroxide, *J. Environ. Sci.* (2011) 31-36. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60397-X](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60397-X).
- [22] E. Kudlek, Oxidation of organic micropollutants - identification of decomposition products, toxicity, (2022) 9-28.

- [23] P. Gago-Ferrero, Impact of on-site, small and large scale wastewater treatment facilities on levels and fate of pharmaceuticals, personal care products, artificial sweeteners, pesticides and perfluoroaktyl substances in recipient waters, *Sci. Total. Environ.* 601 (2017) 1289–1297.
- [24] M. Söregård, H. Campos-Pereira, M. Ullberg, F.Y. Lai, O. Golovko, L. Ahrens, Mass loads, source apportionment, and risk estimation of organic micropollutants from hospital and municipal wastewater in recipient catchments, *Chemosphere.* 234 (2019) 931–941. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.041>.
- [25] D. Marcu, S. Keyser, L. Petrik, S. Fuhrmann, L. Maree, Contaminants of Emerging Concern (CECs) and Male Reproductive Health: Challenging the Future with a Double-Edged Sword, *Toxics.* 11 (2023) 1-23. <https://doi.org/10.3390/toxics11040330>.
- [26] V. Dulio, B. van Bavel, E. Brorström-Lundén, J. Harmsen, J. Hollender, M. Schlabach, J. Slobodnik, K. Thomas, J. Koschorreck, Emerging pollutants in the EU: 10 years of NORMAN in support of environmental policies and regulations, *Environ. Sci. Eur.* 30 (2018) 1-13. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0135-3>.
- [27] N.Z. Arman, S. Salmiati, A. Aris, M.R. Salim, T.H. Nazifa, M.S. Muhamad, M. Marpongahtun, A review on emerging pollutants in the water environment: Existences, health effects and treatment processes, *Water (Switzerland).* 13 (2021) 1–31. <https://doi.org/10.3390/w13223258>.
- [28] A.I. Stefanakis, J.A. Becker, A review of emerging contaminants in water: Classification, sources, and potential risks, *Waste Manag. Concepts, Methodol. Tools, Appl.* (2019) 177–202. <https://doi.org/10.4018/978-1-7998-1210-4.ch008>.
- [29] M.C.V.M. Starling, C.C. Amorim, M.M.D. Leão, Occurrence, control and fate of contaminants of emerging concern in environmental compartments in Brazil, *J. Hazard. Mater.* (2019) 17–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.043>.
- [30] I.C. Vasilachi, D.M. Asiminicesei, D.I. Fertu, M. Gavrilescu, Occurrence and fate of emerging pollutants in water environment and options for their removal, *Water (Switzerland).* 13 (2021) 1–34. <https://doi.org/10.3390/w13020181>.
- [31] S. Chaudhry, S. Garg, Emerging Contaminants in Water and Remedial Techniques, in: P. Chakraborty, D. Snow (Eds.), *Leg. Emerg. Contam. Water Wastewater Monit. Risk Assess. Remediat. Tech.*, Springer International Publishing, Cham (2022) 203–229. [98](https://doi.org/10.1007/978-3-</a></p></div><div data-bbox=)

030-95443-7\_10.

- [32] 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 Tekst mający znaczenie dla EOG' (2013).
- [33] Decyzja wykonawcza Komisji (EU) 2015/495 z dnia 20 marca 2015 r. ustanawiająca listę obserwacyjną substancji do celów monitorowania obejmującego całą Unię w zakresie polityki wodnej na podstawie dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE (2015) 40–42. [http://data.europa.eu/eli/dec\\_impl/2015/495/oj](http://data.europa.eu/eli/dec_impl/2015/495/oj).
- [34] Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych, sporządzona w Sztokholmie dnia 22 maja 2001 r., Dz.U. 2009 nr 14 poz. 76.
- [35] Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 1 marca 2019 r. w sprawie wykazu substancji priorytetowych, Dz.U. 2019 poz. 528.
- [36] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (2020) 1–62. <http://data.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj>.
- [37] Y. Yang, Y.S. Ok, K.-H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review, *Sci. Total Environ.* 596–597 (2017) 303–320. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>.
- [38] O. Golovko, S. Örn, M. Söregård, K. Frieberg, W. Nassazzi, F.Y. Lai, L. Ahrens, Occurrence and removal of chemicals of emerging concern in wastewater treatment plants and their impact on receiving water systems, *Sci. Total Environ.* 754 (2021) 142122. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142122>.
- [39] A. Rosińska, Emerging pollutants wyzwaniem dla gospodarki wodno-ściekowej (2022) 44-175.
- [40] H.W. Leung, T.B. Minh, M.B. Murphy, J.C.W. Lam, M.K. So, M. Martin, P.K.S. Lam, B.J. Richardson, Distribution, fate and risk assessment of antibiotics in sewage treatment plants in Hong Kong, South China, *Environ. Int.* 42 (2012) 1–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2011.03.004>.
- [41] J.L. Liu, M.H. Wong, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on

- environmental contamination in China, *Environ. Int.* 59 (2013) 208–224. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.06.012>.
- [42] M. Matejczyk, Toksyczność wybranych farmaceutyków i ich mieszanin w ściekach w stosunku do *Escherichia Coli* (2022) 75-133.
- [43] L. Wang, H. Wang, C. Tizaoui, Y. Yang, J. Ali, W. Zhang, Endocrine disrupting chemicals in water and recent advances on their detection using electrochemical biosensors, *Sensors and Diagnostics*. 2 (2023) 46–77. <https://doi.org/10.1039/d2sd00156j>.
- [44] M. de J.S. Chaves, J. Kulzer, P. da R. de Lima, S.C. Barbosa, E.G. Primel, Updated knowledge{,} partitioning and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products in global aquatic environments, *Environ. Sci. Process. Impacts*. 24 (2022) 1982–2008. <https://doi.org/10.1039/D2EM00132B>.
- [45] D.W. Kolpin, E.T. Furlong, M.T. Meyer, E.M. Thurman, S.D. Zaugg, L.B. Barber, H.T. Buxton, Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: A national reconnaissance, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es011055j>.
- [46] R. Bi, X. Zeng, L. Mu, L. Hou, W. Liu, P. Li, H. Chen, D. Li, A. Bouchez, J. Tang, L. Xie, Sensitivities of seven algal species to triclosan, fluoxetine and their mixtures, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-33785-1>.
- [47] S.K. Behera, H.W. Kim, J.-E. Oh, H.-S. Park, Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 4351–4360. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.07.015>.
- [48] V.S. Thomaidi, A.S. Stasinakis, V.L. Borova, N.S. Thomaidis, Is there a risk for the aquatic environment due to the existence of emerging organic contaminants in treated domestic wastewater? Greece as a case-study, *J. Hazard. Mater.* 283 (2015) 740–747. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.023>.
- [49] G. Dai, B. Wang, J. Huang, R. Dong, S. Deng, G. Yu, Occurrence and source apportionment of pharmaceuticals and personal care products in the Beiyun River of Beijing, China, *Chemosphere*. 119 (2015) 1033–1039. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.056>.

- [50] H.I. Abdel-Shafy, M.S.M. Mansour, A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation, *Egypt. J. Pet.* 25 (2016) 107–123. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>.
- [51] IARC, Chemical agents and related occupations. (2012).
- [52] USEPA, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)., (2008).
- [53] P. Gupta, S. Suresh, J.M. Jha, F. Banat, M. Sillanpää, Sonochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: a review, *Environ. Chem. Lett.* (2021) 1-25 <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01157-9>.
- [54] M. Włodarczyk-Makuła, E. Wiśniowska, Removal of PAHs from Municipal Wastewater during the Third Stage of Treatment, *Eng. Prot. Environ.* 21 (2018) 143–154. <https://doi.org/10.17512/ios.2018.2.2>.
- [55] X. Li, Y. Yang, X. Xu, C. Xu, J. Hong, Air pollution from polycyclic aromatic hydrocarbons generated by human activities and their health effects in China, *J. Clean. Prod.* 112 (2016) 1360–1367. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.05.077>.
- [56] G. Gbeddy, A. Goonetilleke, G.A. Ayoko, P. Egodawatta, Transformation and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban road surfaces: Influential factors, implications and recommendations, *Environ. Pollut.* 257 (2020) 113510. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113510>.
- [57] M. Kronenberg, E. Trably, N. Bernet, D. Patureau, Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: Using microbial bioelectrochemical systems to overcome an impasse, *Environ. Pollut.* 231 (2017) 509–523. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.048>.
- [58] H. Jia, L. Li, H. Chen, Y. Zhao, X. Li, C. Wang, Exchangeable cations-mediated photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on smectite surface under visible light, *J. Hazard. Mater.* 287 (2015) 16–23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.040>.
- [59] S. Lundstedt, P. Haglund, L. Oberg, Simultaneous extraction and fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in soil using selective pressurized liquid extraction., *Anal. Chem.* 78 (2006) 2993–3000. <https://doi.org/10.1021/ac052178f>.
- [60] M. Kryłów, J. Kwaśny, W. Balcerzak, Zanieczyszczenie wód i osadów dennych związkami WWA i ich

- pochodnymi. Przegląd literaturowy, Przem. Chem. 96 (2017) 1695–1698. <https://doi.org/10.15199/62.2017.8.14>.
- [61] P. Di Filippo, D. Pomata, C. Riccardi, F. Buiarelli, V. Gallo, Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated urban aerosol, *J. Aerosol Sci.* 87 (2015) 126–134. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.05.008>.
- [62] A. Mojiri, J.L. Zhou, A. Ohashi, N. Ozaki, T. Kindaichi, Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments, *Sci. Total Environ.* 696 (2019) 133971. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133971>.
- [63] N. Ozaki, Y. Takamura, K. Kojima, T. Kindaichi, Loading and removal of PAHs in a wastewater treatment plant in a separated sewer system, *Water Res.* 80 (2015) 337–345. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.002>.
- [64] M. Ratelle, C. Khoury, B. Adlard, B. Laird, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) levels in urine samples collected in a subarctic region of the Northwest Territories, Canada., *Environ. Res.* 182 (2020) 109112. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109112>.
- [65] P. Khurana, N. Hasaneen, R. Pulicharla, G. Kaur, S.K. Brar, Co-transport of PFCs in the environment—An interactive story, *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 5 (2022) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100302>.
- [66] Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, G. Yu, Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review, *J. Hazard. Mater.* 274 (2014) 443–454. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.038>.
- [67] R. Chen, G. Li, Y. Yu, X. Ma, Y. Zhuang, H. Tao, B. Shi, Occurrence and transport behaviors of perfluoroalkyl acids in drinking water distribution systems, *Sci. Total Environ.* 697 (2019) 134162. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134162>.
- [68] T. Teymourian, T. Teymoorian, E. Kowsari, S. Ramakrishna, A review of emerging PFAS contaminants: sources, fate, health risks, and a comprehensive assortment of recent sorbents for PFAS treatment by evaluating their mechanism, *Res. Chem. Intermed.* 47 (2021) 4879–4914. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04603-7>.
- [69] P. Zareitalabad, J. Siemens, M. Hamer, W. Amelung, Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review

- on concentrations and distribution coefficients, *Chemosphere*. 91 (2013) 725–732. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.024>.
- [70] L.W.Y. Yeung, N. Yamashita, J. Falandysz, Legacy and emerging perfluorinated and polyfluorinated compounds: An update., *Chemosphere*. 237 (2019) 124506. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124506>.
- [71] V. Geissen, H. Mol, E. Klumpp, G. Umlauf, M. Nadal, M. van der Ploeg, S.E.A.T.M. van de Zee, C.J. Ritsema, Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3 (2015) 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>.
- [72] D. Olejnik, M. Pachnicka, Farmaceutyki i środki higieny osobistej w wodach i ściekach, *Technol. i Jakość Wyr.* 64 (2019) 34–47.
- [73] K. Fent, Effects of Pharmaceuticals on Aquatic Organisms, in: K. Kümmerer (Ed.), *Pharm. Environ. Sources, Fate, Eff. Risks*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2008) 175–203. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-540-74664-5_12).
- [74] D.B. Huggett, B.W. Brooks, B. Peterson, C.M. Foran, D. Schlenk, Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (B-blockers) on aquatic organisms., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43 (2002) 229–235. <https://doi.org/10.1007/s00244-002-1182-7>.
- [75] Z.-H. Li, J. Velisek, V. Zlabek, R. Grabic, J. Machova, J. Kolarova, T. Randak, Hepatic antioxidant status and hematological parameters in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*, after chronic exposure to carbamazepine, *Chem. Biol. Interact.* 183 (2010) 98–104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cbi.2009.09.009>.
- [76] F. Chen, J. Gao, Q. Zhou, Toxicity assessment of simulated urban runoff containing polycyclic musks and cadmium in *Carassius auratus* using oxidative stress biomarkers, *Environ. Pollut.* 162 (2012) 91–97. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.016>.
- [77] M. Cleuvers, Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects, *Toxicol. Lett.* 142 (2003) 185–194. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-4274\(03\)00068-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0378-4274(03)00068-7).
- [78] International Agency for Research on Cancer List of classifications, <https://Monographs.iarc.fr/List-of-Classifications>.

- [79] A.I. Król, J. Holewa, Oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w biogazie, 68 (2012)1135-1139. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:92818256>.
- [80] F.C. da Silva Junior, M.B.M.C. Felipe, D.E.F. de Castro, S.C. da Silva Araújo, H.C.N. Sisenando, S.R. Batistuzzo de Medeiros, A look beyond the priority: A systematic review of the genotoxic, mutagenic, and carcinogenic endpoints of non-priority PAHs, *Environ. Pollut.* 278 (2021) 116838. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116838>.
- [81] O. Idowu, K.T. Semple, K. Ramadass, W. O'Connor, P. Hansbro, P. Thavamani, Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environ. Int.* 123 (2019) 543–557. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.051>.
- [82] J.T. Andersson, C. Achten, Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes, *Polycycl. Aromat. Compd.* 35 (2015) 330–354. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10406638.2014.991042>.
- [83] A. Wolny, K. Krupa, Narażenie populacji na perfluorowane związki alifatyczne – świadomość zagrożeń, *JEcolHealth.* 16 (2012) 10-15.
- [84] S.E. Fenton, A. Ducatman, A. Boobis, J.C. DeWitt, C. Lau, C. Ng, J.S. Smith, S.M. Roberts, Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research., *Environ. Toxicol. Chem.* 40 (2021) 606–630. <https://doi.org/10.1002/etc.4890>.
- [85] J. Lam, E. Koustas, P. Sutton, P.I. Johnson, D.S. Atchley, S. Sen, K.A. Robinson, D.A. Axelrad, T.J. Woodruff, The Navigation Guide - evidence-based medicine meets environmental health: integration of animal and human evidence for PFOA effects on fetal growth., *Environ. Health Perspect.* 122 (2014) 1040–1051. <https://doi.org/10.1289/ehp.1307923>.
- [86] Z. Dong, H. Wang, Y.Y. Yu, Y.B. Li, R. Naidu, Y. Liu, Using 2003-2014 U.S. NHANES data to determine the associations between per- and polyfluoroalkyl substances and cholesterol: Trend and implications., *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 173 (2019) 461–468. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.02.061>.
- [87] B. Wang, J. Fu, K. Gao, Q. Liu, L. Zhuang, G. Zhang, M. Long, J. Na, M. Ren, A. Wang, R. Liang, G. Shen, Z. Li, Q. Lu, Early pregnancy loss: Do Per- and polyfluoroalkyl substances matter?, *Environ. Int.* 157 (2021) 106837. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106837>.



- [88] Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological profile for perfluoroalkyls, US Dep. Heal. Hum. Serv. Public Heal. Serv. Atlanta, GA. (2018).
- [89] A. Gogoi, P. Mazumder, V.K. Tyagi, G.G. Tushara Chaminda, A.K. An, M. Kumar, Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review, *Groundw. Sustain. Dev.* 6 (2018) 169–180. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>.
- [90] S.R. Hughes, P. Kay, L.E. Brown, Global Synthesis and Critical Evaluation of Pharmaceutical Data Sets Collected from River Systems, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 661–677. <https://doi.org/10.1021/es3030148>.
- [91] C. Teodosiu, A.-F. Gilca, G. Barjoveanu, S. Fiore, Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment, *J. Clean. Prod.* 197 (2018) 1210–1221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>.
- [92] J.A. Khan, M. Sayed, S. Khan, N.S. Shah, D.D. Dionysiou, G. Boczkaj, Advanced oxidation processes for the treatment of contaminants of emerging concern, in: *Contam. Emerg. Concern Water Wastewater*, Elsevier (2020) 299–365.
- [93] D. Ghime, P. Ghosh, Advanced Oxidation Processes: A Powerful Treatment Option for the Removal of Recalcitrant Organic Compounds, in: C. Bustillo-Lecompte (Ed.), *Adv. Oxid. Process.*, IntechOpen, Rijeka (2020). <https://doi.org/10.5772/intechopen.90192>.
- [94] P. Kumari, A. Kumar, ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant, *Results in Surfaces and Interfaces.* 11 (2023) 1-20. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2023.100122>.
- [95] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.
- [96] J.-W.K. William H. Glaze, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. \& Eng.* 9 (1987) 335–352. <https://doi.org/10.1080/01919518708552148>.
- [97] A. Saravanan, V.C. Deivayanai, P.S. Kumar, G. Rangasamy, R. V Hemavathy, T. Harshana, N. Gayathri, K. Alagumalai, A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook, *Chemosphere.* 308 (2022) 136524.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136524>.

- [98] P. Mahbub, M. Duke, Scalability of advanced oxidation processes (AOPs) in industrial applications: A review, *J. Environ. Manage.* 345 (2023) 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.118861>.
- [99] A. Buthiyappan, A.R.A. Aziz, W.M.A.W. Daud, Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents, *Rev. Chem. Eng.* 32 (2016) 1–47. <https://doi.org/doi:10.1515/revce-2015-0034>.
- [100] G. Divyapriya, I.M. Nambi, J. Senthilnathan, Nanocatalysts in fenton based advanced oxidation process for water and wastewater treatment, *J. Bionanoscience.* 10 (2016) 356–368. <https://doi.org/10.1166/jbns.2016.1387>.
- [101] S. Ullah, M. Noman, K.S. Ali, M. Siddique, K. Sahak, S.K. Hashmi, H. Emiliya, F. Khan, Treatment of Industrial Wastewater ( IWW ) and Reuse through Advanced Oxidation Processes ( AOPs ): A Comprehensive Overview, 15 (2021) 4–14. <https://doi.org/10.9790/2402-1501010414>.
- [102] A.R. Bracamontes-Ruelas, L.A. Ordaz-Díaz, A.M. Bailón-Salas, J.C. Ríos-Saucedo, Y. Reyes-Vidal, L. Reynoso-Cuevas, Emerging Pollutants in Wastewater, Advanced Oxidation Processes as an Alternative Treatment and Perspectives, *Processes.* 10 (2022) 1–23. <https://doi.org/10.3390/pr10051041>.
- [103] V. Kaswan, H. Kaur, A comparative study of advanced oxidation processes for wastewater treatment, *Water Pract. Technol.* 18 (2023) 1233–1254. <https://doi.org/10.2166/wpt.2023.061>.
- [104] E. Chirwa, E. Bamuza-Pemu, Investigation of photocatalysis as an alternative to other advanced oxidation processes for the treatment of filter backwash water (2010) 1-76. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1368.3042>.
- [105] C. Afonso-Olivares, S. Montesdeoca-Esponda, Z. Ferrera, J.J. Santana Rodriguez, Analytical tools employed to determine pharmaceutical compounds in wastewaters after application of advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 24476-24494 <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7325-6>.
- [106] H.J.H. Fenton, LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc. {,} Trans.* 65 (1894) 899–910. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>.
- [107] F. Haber, J. Weiss, Über die Katalyse des Hydroperoxydes, *Naturwissenschaften.* 20 (1932) 948–

950. <https://doi.org/10.1007/BF01504715>.
- [108] F. Haber, J. Weiss, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 147 (1934) 332–351. <http://www.jstor.org/stable/96281>.
- [109] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Curr. Pollut. Reports.* 1 (2015) 167–176. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.
- [110] Y.-P. Chiang, Y.-Y. Liang, C.-N. Chang, A.C. Chao, Differentiating ozone direct and indirect reactions on decomposition of humic substances, *Chemosphere.* 65 (2006) 2395–2400. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.04.080>.
- [111] J. Derco, A.Ž. Gotvajn, O. Čižmarová, J. Dudáš, L. Sumegová, K. Šimovičová, Removal of micropollutants by ozone-based processes, *Processes.* 9 (2021) 1–48. <https://doi.org/10.3390/pr9061013>.
- [112] E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, Advanced Oxidation Processes for the Removal of Antibiotics from Water. An Overview, *Water.* 12 (2020) 1-51. <https://doi.org/10.3390/w12010102>.
- [113] S. Khuntia, M. Kumar Sinha, B. Saini, An approach to minimize the ozone loss in a series reactor: A case of peroxone process, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 6916–6922. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.069>.
- [114] J. Staehelin, J. Hoigne, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) 676–681. <https://doi.org/10.1021/es00104a009>.
- [115] E. Kudlek, M. Dudziak, G. Kamińska, J. Bohdziewicz, Kinetics of the Photocatalytic Degradation of Selected Organic Micropollutants in the Water Environment, *Inżynieria Ekol.* 18 (2017) 75–82. <https://doi.org/10.12912/23920629/68341>.
- [116] Turek Agnieszka, Włodarczyk-Makuła Maria, Fotoliza Wwa W Roztworach Wodnych, *Zesz. Nauk.* 157 (2015) 69–79.
- [117] G. Matafonova, V. Batoev, Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review, *Water Res.* 132 (2018) 177–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.079>.

- [118] T. Dai, M.S. Vrahas, C.K. Murray, M.R. Hamblin, Ultraviolet C irradiation: an alternative antimicrobial approach to localized infections?, *Expert Rev. Anti. Infect. Ther.* 10 (2012) 185–195. <https://doi.org/10.1586/eri.11.166>.
- [119] E. Kudlek, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes in the decomposition on waste streams generated during membrane filtration of laundry wastewater, *Desalin. Water Treat.* 242 (2021) 64–74. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27876>.
- [120] A.M. Gorito, J.F.J.R. Pesqueira, N.F.F. Moreira, A.R. Ribeiro, M.F.R. Pereira, O.C. Nunes, C.M.R. Almeida, A.M.T. Silva, Ozone-based water treatment (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) for removal of organic micropollutants, bacteria inactivation and regrowth prevention, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 105315. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105315>.
- [121] Y. Huang, Z. Qiang, Z. Sun, M. Li, Micropollutant degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in drinking water: Facilitated prediction through combination of model simulation and portable measurement, *Water Res.* 221 (2022) 118794. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118794>.
- [122] O. Rozas, C. Vidal, C. Baeza, W.F. Jardim, A. Rossner, H.D. Mansilla, Organic micropollutants (OMPs) in natural waters: Oxidation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment and toxicity assessment, *Water Res.* 98 (2016) 109–118. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.069>.
- [123] I.A. Katsoyiannis, S. Canonica, U. von Gunten, Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Res.* 45 (2011) 3811–3822. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.038>.
- [124] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Adv. Environ. Res.* 8 (2004) 501–551. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
- [125] J. Mioduska, A. Zielińska-Jurek, M. Janczarek, J. Hupka, Fotokatalityczna degradacja zanieczyszczeń środowiskowych, *Nowa Energ.* 5–6 (2019) 67–68. <https://doi.org/10.1155/2016/3145912>.
- [126] Y. Jiang, H. Zhao, J. Liang, L. Yue, T. Li, Y. Luo, Q. Liu, S. Lu, A.M. Asiri, Z. Gong, X. Sun, Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review, *Electrochem. Commun.* 123 (2021) 106912. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>.
- [127] R. Fu, P.-S. Zhang, Y.-X. Jiang, L. Sun, X.-H. Sun, Wastewater treatment by anodic oxidation in

- electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods, *Chemosphere*. 311 (2023) 136993. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136993>.
- [128] Q. Li, Q. Zhang, H. Cui, L. Ding, Z. Wei, J. Zhai, Fabrication of cerium-doped lead dioxide anode with improved electrocatalytic activity and its application for removal of Rhodamine B, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 806–814. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.064>.
- [129] C. Fang, M. Megharaj, R. Naidu, Electrochemical advanced oxidation processes (EAOP) to degrade per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), *J. Adv. Oxid. Technol.* 20 (2017) 20170014. <https://doi.org/doi:10.1515/jaots-2017-0014>.
- [130] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 603–643. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [131] N. Oturan, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process: Background, New Developments, and Applications, in: C.A. Martínez-Huitle, M.A. Rodrigo, O. Scialdone (Eds.), *Electrochem. Water Wastewater Treat.*, Butterworth-Heinemann (2018) 193–221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813160-2.00008-0>.
- [132] P.V. Nidheesh, C. Trelu, H.O. Vargas, E. Mousset, S.O. Ganiyu, M.A. Oturan, Electro-Fenton process in combination with other advanced oxidation processes: Challenges and opportunities, *Curr. Opin. Electrochem.* 37 (2023) 101171. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101171>.
- [133] X. Liu, S. You, F. Ma, H. Zhou, Characterization of electrode fouling during electrochemical oxidation of phenolic pollutant, *Front. Environ. Sci. Eng.* 15 (2020) 53. <https://doi.org/10.1007/s11783-020-1345-7>.
- [134] T.J. Mason, C. Pétrier, Ultrasound processes, *Adv. Oxid. Process. Water Wastewater Treat.* (2004) 185–208. <http://www.iwapublishing.com/books/9781843390176/advanced-oxidation-processes-water-and-wastewater-treatment>.
- [135] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 9 (2008) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- [136] N.A.H. Fetyan, T.M. Salem Attia, Water purification using ultrasound waves: application and

- challenges, Arab J. Basic Appl. Sci. 27 (2020) 194–207.  
<https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1762294>.
- [137] A. Śliwiński, *Ultradźwięki i ich zastosowanie* (2001) 12–13.
- [138] P. Gelate, M. Hodnett, B. Zeqiri, Supporting Infrastructure and Early Measurements, *Natl. Phys. Lab.* (2000) 2–11.
- [139] A.H. Mahvi, Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment, *Iran. J. Public Health.* 38 (2009) 1–17.
- [140] J. Thornycroft, B. Sidney, Torpedo boat destroyers, *Proc Inst Civ. Eng.* 122 (1895).
- [141] E. Harvey, L. Loomis, High frequency sound waves of small intensity and their biological effects, *Nature.* 121 (1928).
- [142] S. Brohult, Splitting of the haemocyanin molecule by ultrasonic waves., *Nature.* 140 (1937).
- [143] A.V.M. Parke, D. Taylor, The chemical action of ultrasonic waves, *J. Chem. Soc.* (1956) 4442–4450.
- [144] C. Pétrier, The use of power ultrasound for water treatment (2014) 940–972.  
<https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-028-6.00031-4>.
- [145] P. Colarusso, N. Serpone, Sonochemistry II.- Effects of ultrasounds on homogeneous chemical reactions and in environmental detoxification, *Res. Chem. Intermed.* 22 (1996) 61–89.  
<https://doi.org/10.1163/156856796X00386>.
- [146] Y. Lur'e, P.F. Kandzas, A. Mokina, Oxidation of phenol in an ultrasonic field, *J. Phys. Chem.* 36 (1962) 1422–1425.
- [147] F.R. Young, *Sonoluminescence*, CRC Press. Boca Rat. (2005) 31–82.
- [148] K. Yasui, *Acoustic Cavitation and Bubble Dynamics* (2018) 24–121.  
<http://www.springer.com/series/15634>.
- [149] E. Zielewicz, Dezintegracja ultradźwiękowa osadu nadmiernego w pozyskiwaniu lotnych kwasów tłuszczowych, *Zesz. Nauk. Inżynieria Środowiska/Politechnika Śląska.* (2007) 25–37.
- [150] M. Dular, T. Griessler-Bulc, I. Gutierrez-Aguirre, E. Heath, T. Kosjek, A. Krivograd Klemenčič, M. Oder, M. Petkovšek, N. Rački, M. Ravnikar, A. Šarc, B. Širok, M. Zupanc, M. Žitnik, B. Kompare, Use of hydrodynamic cavitation in (waste)water treatment, *Ultrason. Sonochem.* 29 (2016) 577–588.

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.10.010>.

- [151] S. Merouani, O. Hamdaoui, Y. Rezgui, M. Guemini, Modeling of ultrasonic cavitation as an advanced technique for water treatment, *Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 1465–1475. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.950994>.
- [152] F. V. de Andrade, R. Augusti, G.M. de Lima, Ultrasound for the remediation of contaminated waters with persistent organic pollutants: A short review, *Ultrason. Sonochem.* 78 (2021) 1-14. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105719>.
- [153] V. Naddeo, A. Cesaro, D. Mantzavinos, D. Fatta-Kassinos, V. Belgiorno, Water and wastewater disinfection by ultrasound irradiation-a critical review, *Glob. Nest J.* 16 (2014) 561–577. <https://doi.org/10.30955/gnj.001350>.
- [154] S. Park, J.S. Park, H. Lee, J. Heo, Y. Yoon, K. Choi, N. Her, Ultrasonic degradation of endocrine disrupting compounds in seawater and brackish water, *Environ. Eng. Res.* 16 (2011) 137–148. <https://doi.org/10.4491/eer.2011.16.3.137>.
- [155] H. Carrère, C. Dumas, A. Battimelli, D.J. Batstone, J.P. Delgenès, J.P. Steyer, I. Ferrer, Pretreatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.06.129>.
- [156] M. Ashokkumar, The characterization of acoustic cavitation bubbles - An overview, *Ultrason. Sonochem.* 18 (2011) 864–872. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2010.11.016>.
- [157] A. Warade, R. Gaikwad, Review on wastewater treatment by hydrodynamic cavitation, *IOSR J. Environ. Sci.* 10 (2016) 67–72.
- [158] D. Liu, E. Vorobiev, R. Savoie, J.L. Lanoisellé, Comparative study of ultrasound-assisted and conventional stirred dead-end microfiltration of grape pomace extracts, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 708–714. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.005>.
- [159] A.S. Badday, A.Z. Abdullah, K.T. Lee, M.S. Khayoon, Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 4574–4587. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.057>.
- [160] M. Gągól, A. Przyjazny, G. Boczkaj, Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes based on cavitation – A review, *Chem. Eng. J.* 338 (2018) 599–627.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.049>.

- [161] S.H. Cho, J.Y. Kim, J.H. Chun, J.D. Kim, Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 269 (2005) 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.063>.
- [162] W.X. Tan, K.W. Tan, K.L. Tan, Developing high intensity ultrasonic cleaning (HIUC) for post-processing additively manufactured metal components, *Ultrasonics*. 126 (2022) 106829. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultras.2022.106829>.
- [163] I. Lee, J.I. Han, The effects of waste-activated sludge pretreatment using hydrodynamic cavitation for methane production, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 1450–1455. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.03.006>.
- [164] Y. Fang, T. Yamamoto, S. Komarov, Cavitation and acoustic streaming generated by different sonotrode tips, *Ultrason. Sonochem.* 48 (2018) 79–87. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.011>.
- [165] Y.T. Shah, A.B. Pandit, V.S. Moholkar, Cavitation reactors, in: *Cavitation React. Eng.* (1999) 193–245.
- [166] G.I. Eskin, D.. Eskin, *Ultrasonic Treatment of Light Alloy Melts*, CRC Press (2014) 1-14.
- [167] O.V. Abramov, *High-Intensity Ultrasonics: Theory and Industrial Applications*, Gordon Breach Sci. Publ. (1998).
- [168] M. Zupanc, Ž. Pandur, T. Stepišnik Perdih, D. Stopar, M. Petkovšek, M. Dular, Effects of cavitation on different microorganisms: The current understanding of the mechanisms taking place behind the phenomenon. A review and proposals for further research, *Ultrason. Sonochem.* 57 (2019) 147–165. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.009>.
- [169] M. Versoza, W. Jung, M.L. Barabad, Y. Lee, K. Choi, D. Park, Inactivation of filter bound aerosolized MS2 bacteriophages using a non-conductive ultrasound transducer, *J. Virol. Methods*. 255 (2018) 76–81. <https://doi.org/10.1016/j.jviromet.2018.02.015>.
- [170] T.A. Bigelow, J. Xu, D.J. Stessman, L. Yao, M.H. Spalding, T. Wang, Lysis of *Chlamydomonas reinhardtii* by high-intensity focused ultrasound as a function of exposure time, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1258–1264. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.11.014>.
- [171] S. Kim, P.A. Thiessen, E.E. Bolton, J. Chen, G. Fu, A. Gindulyte, L. Han, J. He, S. He, B.A. Shoemaker,



- J. Wang, B. Yu, J. Zhang, S.H. Bryant, PubChem substance and compound databases, *Nucleic Acids Res.* (2016). <https://doi.org/10.1093/nar/gkv951>.
- [172] K. Cygnarowska, Analysis of the Suitability of Currently Used Methods for Assessing the Toxicity of Contaminants Found in Sewage Sludge and Biowaste, in: *Environ. Saf. Biowaste Circ. Econ.* (2021) 36–46.
- [173] S. Werle, M. Dudziak, Evaluation of toxicity of sewage sludge and gasification waste-products, *Przem. Chem.* 92 (2013) 1350–1353.
- [174] M. Dudziak, Microtox as a tool to evaluate unfavourable phenomenon occurrences during micropollutants decompositions in AOPs, *Archit. Civ. Eng. Environ.* 8 (2015) 85–90. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:208724566>.
- [175] T. Kimura, T. Sakamoto, J.M. Leveque, H. Sohmiya, M. Fujita, S. Ikeda, T. Ando, Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, *Ultrason. Sonochem.* 3 (1996) 1–4. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(96\)00021-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(96)00021-1).
- [176] D. Chen, Applications of ultrasound in water and wastewater treatment, *Handb. Appl. Ultrasound Sonochemistry Sustain.* (2011) 373–405. <https://doi.org/10.1201/b11012-16>.
- [177] T. Kamizela, M. Kowalczyk, Analiza wpływu ultradźwięków na zjawiska depolimeryzacji na przykładzie zmian lepkości flokulantów, *Inżynieria i Ochr. Środowiska.* 14 (2011) 5–16.
- [178] T.J. Mason, J.P. Lorimer, *Sonochemistry: Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, (1988).
- [179] B. David, Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. Part I: Monocomponent PAH solution, *Ultrason. Sonochem.* 16 (2009) 260–265. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.07.013>.
- [180] R.A. Al-Juboori, V. Aravinthan, T. Yusaf, Impact of pulsed ultrasound on bacteria reduction of natural waters, *Ultrason. Sonochem.* 27 (2015) 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.05.007>.
- [181] J. Copik, E. Kudlek, M. Dudziak, Removal of PAHs from Road Drainage System by Ultrasonication, *Environ. Sci. Proc.* 9 (2021) 4. <https://doi.org/10.3390/environsciproc2021009004>.
- [182] M. Lim, Y. Son, J. Khim, The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of

- phenol and bisphenol A, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1976–1981. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.03.021>.
- [183] T. Mason, D. Peters, Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications, *Pract. Sonochemistry.* (2002) 1–26. <https://doi.org/10.1533/9781782420620>.
- [184] E. Kudlek, Influence of UV Irradiation Spectra on the Formation of Micropollutant Decomposition By-Products during Heterogeneous Photocatalysis, *Proceedings.* 16 (2019) 51. <https://doi.org/10.3390/proceedings2019016051>.
- [185] J. Whysner, M.V. Reddy, P.M. Ross, M. Mohan, E.A. Lax, Genotoxicity of benzene and its metabolites, *Mutat. Res. - Rev. Mutat. Res.* 566 (2004) 99–130. [https://doi.org/10.1016/S1383-5742\(03\)00053-X](https://doi.org/10.1016/S1383-5742(03)00053-X).
- [186] J. Copik, E. Kudlek, M. Dudziak, Degradation of bisphenol A and Pyrene from highway retention basin water using ultrasound enhanced by UV irradiation, *Archit. Civ. Eng. Environ.* 2 (2022) 135–148. <https://doi.org/10.2478/ACEE-2022-0021>.
- [187] M. Dudziak, E. Kudlek, E. Burdzik-Niemiec, Decomposition of micropollutants and changes in the toxicity of water matrices subjected to various oxidation processes, *Desalin. Water Treat.* 117 (2018) 181–187. <https://doi.org/10.5004/dwt.2018.22233>.
- [188] N. Tran, P. Drogui, F. Zaviska, S.K. Brar, Sonochemical degradation of the persistent pharmaceutical carbamazepine, *J. Environ. Manage.* 131 (2013) 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.09.027>.
- [189] A. Ziylan, S. Dogan, S. Agopcan, R. Kidak, V. Aviyente, N.H. Ince, Sonochemical degradation of diclofenac: Byproduct assessment, reaction mechanisms and environmental considerations, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21 (2014) 5929–5939. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2514-7>.
- [190] A.L. Camargo-Perea, A. Rubio-Clemente, G.A. Peñuela, Use of ultrasound as an advanced oxidation process for the degradation of emerging pollutants in water, *Water (Switzerland).* 12 (2020) 1–23. <https://doi.org/10.3390/W12041068>.
- [191] J.D. Seymour, R.B. Gupta, Oxidation of Aqueous Pollutants Using Ultrasound: Salt-Induced Enhancement, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3453–3457. <https://doi.org/10.1021/ie970069o>.
- [192] L. Sanchez-Prado, R. Barro, C. Garcia-Jares, M. Llompарт, M. Lores, C. Petrakis, N. Kalogerakis, D.

- Mantzavinos, E. Psillakis, Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 689–694. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2008.01.007>.
- [193] N.N. Mahamuni, A.B. Pandit, Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2005.01.004>.
- [194] Z. Laughrey, E. Bear, R. Jones, M.A. Tarr, Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species, *Ultrason. Sonochem.* 8 (2001) 353–357. [https://doi.org/10.1016/S1350-4177\(00\)00080-8](https://doi.org/10.1016/S1350-4177(00)00080-8).
- [195] G. Cravotto, S. Di Carlo, V. Tumiatti, C. Roggero, H.D. Bremner, Degradation of persistent organic pollutants by Fenton’s reagent facilitated by microwave or high-intensity ultrasound, *Environ. Technol.* 26 (2005) 721–724. <https://doi.org/10.1080/09593332608618513>.
- [196] M. Draye, M.L. Chevallier, V. Quinty, C. Besnard, A. Vandepoosele, G. Chatel, M. Draye, M.L. Chevallier, V. Quinty, C. Besnard, A. Vandepoosele, CHAPTER 8 . Sustainable Activation of Chemical Substrates Under Sonochemical Conditions To cite this version : HAL Id : hal-03546738, 2022.
- [197] W.-L. Chen, J.-Y. Cheng, X.-Q. Lin, Systematic screening and identification of the chlorinated transformation products of aromatic pharmaceuticals and personal care products using high-resolution mass spectrometry., *Sci. Total Environ.* 637–638 (2018) 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.011>.
- [198] R. Hu, L. Zhang, J. Hu, Study on the kinetics and transformation products of salicylic acid in water via ozonation., *Chemosphere.* 153 (2016) 394–404. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.074>.
- [199] W.T. Vieira, M.B. De Farias, M.P. Spaolonzi, M.G.C. Da Silva, M.G.A. Vieira, Latest advanced oxidative processes applied for the removal of endocrine disruptors from aqueous media - A critical report, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105748>.
- [200] A.M. Jr., S.C. Oliveira, M.E. Osugi, V.S. Ferreira, F.H. Quina, R.F. Dantas, S.L. Oliveira, G.A. Casagrande, F.J. Anaissi, V.O. Silva, R.P. Cavalcante, F. Gozzi, D.D. Ramos, A.P.P. da Rosa, A.P.F. Santos, D.C. de Castro, J.A. Nogueira, Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, in: M.N. Rashed (Ed.), *Org. Pollut.*, IntechOpen, Rijeka, 2013. <https://doi.org/10.5772/53188>.

- [201] Q. Han, W. Dong, H. Wang, H. Ma, P. Liu, Y. Gu, H. Fan, X. Song, Degradation of tetrabromobisphenol a by ozonation: Performance, products, mechanism and toxicity., *Chemosphere*. 235 (2019) 701–712. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.204>.
- [202] S. Khuntia, S.K. Majumder, P. Ghosh, Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles, *Chem. Eng. Res. Des.* 98 (2015) 231–239. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.003>.
- [203] U. von Gunten, Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.* 37 (2003) 1443–1467. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00457-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00457-8).
- [204] J. Staehelin, J. Hoigne, Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 1206–1213. <https://doi.org/10.1021/es00142a012>.
- [205] X. Si, Z. Hu, D. Ding, X. Fu, Effects of effluent organic matters on endocrine disrupting chemical removal by ultrafiltration and ozonation in synthetic secondary effluent, *J. Environ. Sci.* 76 (2019) 57–64. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.03.025>.
- [206] G.A. Zoumpouli, F. Siqueira Souza, B. Petrie, L.A. Féris, B. Kasprzyk-Hordern, J. Wenk, Simultaneous ozonation of 90 organic micropollutants including illicit drugs and their metabolites in different water matrices, *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 6 (2020) 2465–2478. <https://doi.org/10.1039/d0ew00260g>.
- [207] R. Gulde, B. Clerc, M. Rutsch, J. Helbing, E. Salhi, C.S. Mc Ardell, U. von Gunten, Oxidation of 51 micropollutants during drinking water ozonation: Formation of transformation products and their fate during biological post-filtration, *Water Res.* 207 (2021) 117812. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117812>.
- [208] M. Lee, L.C. Blum, E. Schmid, K. Fenner, U. von Gunten, A computer-based prediction platform for the reaction of ozone with organic compounds in aqueous solution: kinetics and mechanisms, *Environ. Sci. Process. Impacts.* 19 (2017) 465–476. <https://doi.org/10.1039/C6EM00584E>.
- [209] S. Lim, J.L. Shi, U. von Gunten, D.L. Mc Curry, Ozonation of organic compounds in water and wastewater: A critical review, *Water Res.* 213 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118053>.

- [210] E. Kudlek, Identification of Degradation By-Products of Selected Pesticides during Oxidation and Chlorination Processes, *Ecol. Chem. Eng. S.* 26 (2019) 571–581. <https://doi.org/10.1515/eces-2019-0042>.
- [211] E. Kudlek, Identification of by-products of decomposition of selected pesticides during advanced oxidation processes, *Proc. ECOpole.* 12 (2018) 513–521. [https://doi.org/10.2429/proc.2018.12\(2\)052](https://doi.org/10.2429/proc.2018.12(2)052).
- [212] R. Xiao, D. Diaz-Rivera, L.K. Weavers, Factors influencing pharmaceutical and personal care product degradation in aqueous solution using pulsed wave ultrasound, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2824–2831. <https://doi.org/10.1021/ie303052a>.
- [213] H. Fu, R.P.S. Suri, R.F. Chimchirian, E. Helmig, R. Constable, Ultrasound-induced destruction of low levels of estrogen hormones in aqueous solutions., *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5869–5874. <https://doi.org/10.1021/es0703372>.
- [214] J. Wang, Z. Wang, C.L.Z. Vieira, J.M. Wolfson, G. Pingtian, S. Huang, Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology, *Ultrason. Sonochem.* 55 (2019) 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.01.017>.
- [215] C. V. Rekhate, J.K. Srivastava, Recent advances in ozone-based advanced oxidation processes for treatment of wastewater- A review, *Chem. Eng. J. Adv.* 3 (2020) 100031. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100031>.
- [216] N.J. Bejarano-Pérez, M.F. Suárez-Herrera, Sonochemical and sonophotocatalytic degradation of malachite green: The effect of carbon tetrachloride on reaction rates, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 612–617. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.09.009>.
- [217] Z. Eren, N.H. Ince, Sonolytic and sonocatalytic degradation of azo dyes by low and high frequency ultrasound, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 1019–1024. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.021>.
- [218] A. Hassani, A. Khataee, S. Karaca, C. Karaca, P. Gholami, Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite, *Ultrason. Sonochem.* 35 (2017) 251–262. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.09.027>.
- [219] K.H. Chu, Y.A.J. Al-Hamadani, C.M. Park, G. Lee, M. Jang, A. Jang, N. Her, A. Son, Y. Yoon, Ultrasonic treatment of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in

- water: A review, *Chem. Eng. J.* 327 (2017) 629–647. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.137>.
- [220] V. Belova, D.A. Gorin, D.G. Shchukin, H. Möhwald, Selective Ultrasonic Cavitation on Patterned Hydrophobic Surfaces, *Angew. Chemie Int. Ed.* 49 (2010) 7129–7133. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/anie.201002069>.
- [221] L. Zhang, V. Belova, H. Wang, W. Dong, H. Möhwald, Controlled Cavitation at Nano/Microparticle Surfaces, *Chem. Mater.* 26 (2014) 2244–2248. <https://doi.org/10.1021/cm404194n>.
- [222] V.I. Roldugin, N.A. Tikhonov, Heterogeneous Nucleation on Fractal Surfaces, *Dokl. Phys. Chem.* 383 (2002) 84–87. <https://doi.org/10.1023/A:1014790615570>.
- [223] V. Belova, D.A. Gorin, D.G. Shchukin, H. Möhwald, Controlled Effect of Ultrasonic Cavitation on Hydrophobic/Hydrophilic Surfaces, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 3 (2011) 417–425. <https://doi.org/10.1021/am101006x>.
- [224] N. Zhang, G. Xian, X. Li, P. Zhang, G. Zhang, J. Zhu, Iron Based Catalysts Used in Water Treatment Assisted by Ultrasound: A Mini Review., *Front. Chem.* 6 (2018) 12. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00012>.
- [225] S. Thangavel, N. Raghavan, G. Kadarkarai, S.-J. Kim, G. Venugopal, Graphene-oxide (GO)–Fe<sup>3+</sup> hybrid nanosheets with effective sonocatalytic degradation of Reactive Red 120 and study of their kinetics mechanism, *Ultrason. Sonochem.* 24 (2015) 123–131. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.11.019>.
- [226] P.N. Amaniampong, F. Jérôme, Catalysis under ultrasonic irradiation: a sound synergy, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 22 (2020) 7–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2019.11.002>.
- [227] E. Kudlek, Decomposition of Contaminants of Emerging Concern in Advanced Oxidation Processes, *Proceedings.* 2 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.3390/ecws-2-04949>.
- [228] M.R. Mills, K. Arias-Salazar, A. Baynes, L.Q. Shen, J. Churchley, N. Beresford, C. Gayathri, R.R. Gil, R. Kanda, S. Jobling, T.J. Collins, Removal of ecotoxicity of 17 $\alpha$ -ethinylestradiol using TAML/peroxide water treatment, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1-14. <https://doi.org/10.1038/srep10511>.
- [229] T. Olmez-Hanci, D. Dursun, E. Aydin, I. Arslan-Alaton, B. Girit, L. Mita, N. Diano, D.G. Mita, M. Guida, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV-C and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C treatment of Bisphenol A: Assessment of toxicity, estrogenic activity,

- degradation products and results in real water, *Chemosphere*. 119 (2015) 115–123. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.06.020>.
- [230] M. Muruganandham, J.-S. Yang, J.J. Wu, Effect of Ultrasonic Irradiation on the Catalytic Activity and Stability of Goethite Catalyst in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at Acidic Medium, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 691–698. <https://doi.org/10.1021/ie060752n>.
- [231] Z. Guo, R. Feng, J. Li, Z. Zheng, Y. Zheng, Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives., *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 164–169. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.056>.
- [232] M. Abbasi, N.R. Asl, Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 942–947. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.045>.
- [233] M. Goel, H. Hongqiang, A.S. Mujumdar, M.B. Ray, Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study, *Water Res.* 38 (2004) 4247–4261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.08.008>.
- [234] Y. Ku, Y.-H. Tu, C.-M. Ma, Effect of hydrogen peroxide on the decomposition of monochlorophenols by sonolysis in aqueous solution., *Water Res.* 39 (2005) 1093–1098. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.11.036>.
- [235] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater, *Desalination*. 277 (2011) 1–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.049>.