

Mariusz DUDZIAK¹ i Aleksandra ZGÓRSKA²

POWSTAWANIE PRODUKTÓW UBOCZNYCH ORAZ ICH TOKSYCZNOŚĆ W PROCESACH UTLENIANIA WODY ZAWIERAJĄCEJ ZEARELENON

THE FORMATION AND TOXICITY OF BY-PRODUCTS DURING OXIDATION OF WATER CONTAMINATED WITH ZEARELENONE

Abstrakt: Stosując wybrane procesy chemicznego utleniania, oczyszczaniu poddano wodę zawierającą zearalenon w stałym stężeniu 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Badania zmierzały w kierunku oceny powstawania produktów ubocznych oraz ich toksyczności w procesach utleniania wody zawierającej aktywne biologicznie mikrozanieczyszczenia. W pracy porównawczo badano proces ozonowania wody (dawka ozonu 1 mg/dm^3 , czas kontaktu 1 min) i fotokatalizy (dawka katalizatora 100 $\text{mg TiO}_2/\text{dm}^3$, czas 5 min). Produkty uboczne oznaczano metodą chromatografii GC-MS, a toksyczność próbek wody oceniono z użyciem biotestów wykorzystujących bakterie luminescencyjne *Vibrio fischeri*. Pod względem powstawania ubocznych produktów utleniania bardziej niekorzystny okazał się proces ozonowania wody, jednakże oczyszczona woda nie wykazała efektu toksycznego, podobnie jak woda poddana fotokatalizie.

Słowa kluczowe: zearalenon, ozonowanie, fotokataliza, uboczne produkty utleniania, efekt toksyczny

Wprowadzenie

Podczas procesu chemicznego utleniania mogą powstawać nowe zanieczyszczenia będące produktami reakcji utleniacza ze składnikami oczyszczanej wody [1]. Zanieczyszczenia te są nazywane ubocznymi produktami utleniania (UPU) [1, 2]. Mimo że stężenia UPU w wodach przeznaczonych do spożycia przez ludzi są zwykle bardzo małe, to ze względu na toksyczne, genotoksyczne, mutagenne bądź rakotwórcze działanie większości z nich są traktowane jako zanieczyszczenia niebezpieczne dla zdrowia konsumentów wody [3]. Wśród UPU wyróżnia się niehalogenowane związki organiczne (produkty niepełnego utleniania prekursorów organicznych), halogenowane związki organiczne (trihalometany, kwasy halogenooctowe i in.) oraz UPU nieorganiczne [2].

Dotychczas nie są znane metody analityczne oznaczania wszystkich UPU, jak również ich aktywności biologicznej, z tego względu podjęto badania dotyczące oceny powstawania ubocznych produktów oraz ich toksyczności w wybranych procesach utleniania wody zawierającej zearalenon (mikotoksyna o właściwościach estrogennych).

Materiały i metodyka badań

Utlenianiu poddano roztwór wody modelowej sporządzony na bazie wody zdejonizowanej ($\text{pH} = 7$) z dodatkiem zearalenonu w stałym stężeniu 500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Wzorzec badanego mikrozanieczyszczenia pochodził z firmy Sigma-Aldrich.

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 16 98, fax 32 237 10 47, email: mariusz.dudziak@polsl.pl

² Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Politechnika Śląska, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 15, fax 32 237 29 46, email: aleksandra.zgorska@polsl.pl

Spośród metod chemicznego utleniania wody w pracy porównawczo badano procesy ozonowania i fotokatalizy. Próbki wody po wybranych procesach utleniania oceniono pod kątem powstawania produktów ubocznych (metoda GC-MS) oraz ich toksyczności (test Microtox[®]).

Proces ozonowania prowadzono w temperaturze 20°C w cylindrycznym reaktorze o objętości 1000 cm³. Ozon wytwarzano z powietrza w generatorze Ozoner FM 500 o wydajności 0,14 mg/s firmy WRC Multiozon (Gdańsk, Polska) i wprowadzano do reaktora przez dyfuzor ceramiczny. Stężenie ozonu w reaktorze oznaczano metodą jodometryczną. W celu usunięcia pozostałości ozonu do próbek mieszanin poreakcyjnych dodawano 24 mmol/dm³ Na₂SO₃ (cz.d.a., P.P.H. Stanlab, Gliwice, Polska). Obrona do badań dawka ozonu wynosiła 1 mg/dm³, a czas kontaktu utleniacza z wodą wynosił 60 s, co ustalono na podstawie wyników badań własnych [4].

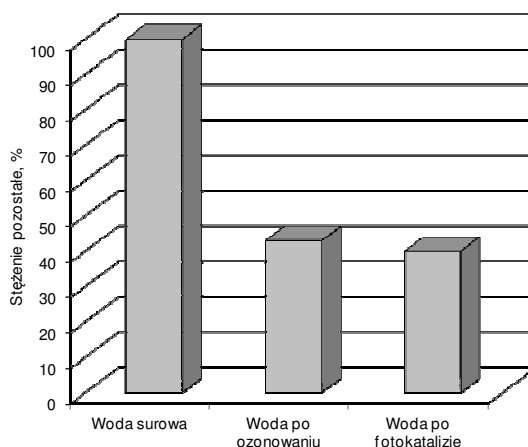
Proces fotokatalizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Jako katalizator zastosowano komercyjny ditlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Dawka ditlenku tytanu wynosiła 100 mg TiO₂/dm³, a czas naświetlania wynosił 300 s. Szczegóły doboru warunków prowadzenie utleniania fotokatalitycznego przedstawiono w pracy [5].

Zearalenon oraz potencjalne produkty uboczne jego utleniania oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy GC-MS. Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean[™] ENVI-18 (objętość 6 cm³ i 1,0 g fazy) firmy Supelco. Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielone związki odmyto acetonitrylem (4 cm³). Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny Saturn 2100 T firmy Varian (Warszawa, Polska), w skład którego wchodzi kapilarny chromatograf gazowy (GC) sprzężony on-line ze spektrometrem masowym (MS) typu pułapka jonowa. Stosowano kapilarną kolumnę chromatograficzną VF-5ms o wymiarach 30 m x 0,25 mm i grubości fazy stacjonarnej 0,25 μm firmy Varian. Anality rozdzielano, wykorzystując program temperaturowy pieca kolumny w zakresie od 140 do 280°C (temperatura injektora 280°C). Temperatura pułapki jonowej i źródła jonów wynosiła 200°C. Zaprezentowana metoda jest modyfikacją szlaku oznaczania zearalenonu opisanego w [6, 7].

Toksyczność próbek wody po procesach utleniania oceniono na podstawie wyników testu Microtox[®], umożliwiającego ocenę toksyczności ostrej z wykorzystaniem luminescencyjnego szczepu bakterii morskich *Vibrio fischeri*. Ekspozycja bakterii na działanie substancji toksycznych prowadzi do zmian w procesach metabolicznych, co w konsekwencji powoduje zmiany natężenia światła emitowanego przez mikroorganizmy [8]. Badanie przeprowadzono zgodnie z procedurą WET (*Whole Effluent Toxicity*) systemu MicrotoxOmni w analizatorze pełniącym funkcje zarówno inkubatora, jak i fotometru. Szereg rozcieńczeń badanej substancji przygotowano na bazie 2% roztworu chlorku sodowego (cz.d.a., POCH SA, Gliwice, Polska). Po 15 minutach ekspozycji zmierzono procent inhibicji/stymulacji bioluminescencji względem próbki kontrolnej (2% NaCl). Ocenę statystyczną wyników badań prowadzono przy zastosowaniu testu t-Studenta na poziomie ufności równym 0,05.

Wyniki i dyskusja

Dla obranych warunków prowadzenia procesu utleniania nieznacznie wyższą intensywność obniżenia stężenia zearalenonu w wodzie uzyskano w procesie fotokatalizy niż podczas ozonowania (rys. 1).



Rys. 1. Stężenie pozostałe zearalenonu w wodzie po procesach ozonowania i fotokatalizy

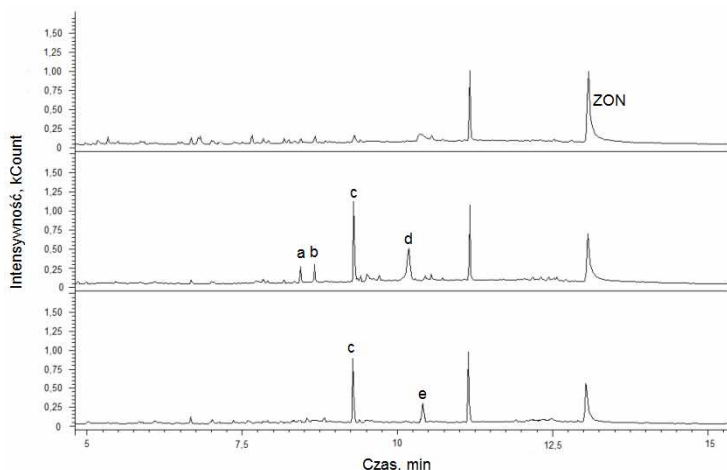
Fig. 1. The reminded zearalenone concentration in water after ozonation and photocatalysis processes

Z kolei analiza jakościowa wody zawierającej zearalenon poddanej chemicznemu utlenianiu z zastosowaniem metody GC-MS potwierdziła zjawisko powstawania ubocznych produktów utleniania w obu porównywanych procesach (rys. 2). Jednakże, więcej produktów utleniania zidentyfikowano w wodzie poddanej ozonowaniu (4 różne związki) niż po procesie fotokatalizy (2 związki). Identyfikacja powstających produktów utleniania chemicznego będzie prowadzona w dalszych pracach z tego zakresu.

Obecnie obserwuje się rosnące zainteresowanie utlenianiem fotokatalitycznym w aspekcie degradacji i usuwania wielu zanieczyszczeń z wody i ścieków (m.in. naturalnych substancji organicznych, tj. kwasów fulwowych i humusowych, a także pestycydów, substancji powierzchniowo czynnych, farmaceutyków i barwników) [9-14]. Wynika to z faktu, że w metodzie tej nie potrzebujemy żadnych dodatkowych reagentów z wyjątkiem katalizatora, który w końcowym bilansie reakcji nie ulega zużyciu [15]. Skuteczność fotokatalizy zależy głównie od wartości parametrów prowadzenia procesu, takich jak dawka fotokatalizatora oraz intensywność i czas promieniowania [11].

Na podstawie wyników testu Microtox[®] dokonano oceny toksyczności wody po procesach chemicznego utleniania (tab. 1). Wykazano, że woda modelowa zawierająca zearalenon wpływa na obniżenie aktywności metabolicznej bakterii *Vibrio fischeri*, ocenianej na podstawie pomiaru intensywności luminescencji, o 29% (maksymalny efekt dla próbki nierozcieńczonej). Badanie dowiodło ponadto, że zastosowanie procesu fotokatalizy i ozonowania powoduje istotną statystycznie redukcję toksyczności wody modelowej. Zastosowanie wybranych procesów utleniania nie tylko obniża toksyczność

próbki, ale wpływa jednocześnie na stymulację bioluminescencji bakterii morskich we wszystkich stężeniach testowych. Nerozcieńczona próbka poddana procesowi fotokatalizy generuje wzrost efektywności luminescencji bakterii o około 25% względem próbki kontrolnej (stymulacja $-24,33\%$), podczas gdy proces ozonowania wpływa na wzrost aktywności metabolicznej organizmów testowych o ponad 60% (stymulacja $-61,33\%$).



Rys. 2. Chromatogram GC-MS dla zearalenonu (ZON) w badanych procesach utleniania wody (1 - wyjściowy związek $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; 2 - ozonowanie $1 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$, $t = 1 \text{ min}$; 3 - fotokataliza P25, $100 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$, $t = 5 \text{ min}$; a-e: uboczne produkty utleniania)

Fig. 2. GC-MS chromatogram of zearalenone (ZON) at particular water treatment stages (1 - initial compound $500 \mu\text{g}/\text{dm}^3$; 2 - ozonation $1 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$, $t = 1 \text{ min}$; 3 - photocatalysis P25, $100 \text{ mg TiO}_2/\text{dm}^3$, $t = 5 \text{ min}$; a-e: oxidation by-products)

Wpływ procesów utleniania na toksyczność wody

Tabela 1

The influence of the oxidation processes on the water toxicity

Table 1

Stężenie [%]	Rodzaj wody		
	Woda surowa	Woda po fotokatalizie	Woda po ozonowaniu
	Inhibicja bioluminescencji [%]		
	Średnia \pm SD	Średnia \pm SD	Średnia \pm SD
12,50	$07,50 \pm 3,54$	$-01,00 \pm 1,41^*$	$-31,67 \pm 3,79^*$
25,00	$15,50 \pm 4,95$	$-6,50 \pm 0,71^*$	$-45,00 \pm 2,00^*$
50,00	$19,50 \pm 2,12$	$-12,00 \pm 1,41^*$	$-49,67 \pm 2,08^*$
100,00	$29,00 \pm 6,56$	$-24,33 \pm 6,66^*$	$-61,33 \pm 2,08^*$

*Wynik istotny statystycznie względem wody surowej na poziomie istotności $\alpha = 0,05$; SD - odchylenie standardowe

Wnioski

- Zarówno ozonowanie, jak i fotokataliza umożliwiają obniżenie stężenia zearalenonu w wodzie, przy czym oba badane procesy powodują powstawanie ubocznych produktów utleniania badanej mikotoksyny.

- Pod względem ilości ubocznych produktów utleniania bardziej niekorzystny okazał się proces ozonowania wody niż fotokataliza.
- Bez względu na rodzaj zastosowanego procesu utleniania oraz intensywność zjawiska powstawania ubocznych produktów utleniania oczyszczona woda nie wykazała efektu toksycznego.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N523 5533 38.

Literatura

- [1] Von Gunten U. Water Res. 2003;37:1443-1467. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00457-8.
- [2] Kowal AL, Świdarska-Bróź M. Oczyszczanie wody. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2009.
- [3] Andreozzi R, Campanella L, Frayssse B, Garric J, Gonnella A, Lo Giudice R, et al. Water Sci Technol. 2004;50:23-28.
- [4] Dudziak M. Arch Environ Prot. 2012;38:103-109. DOI: 10.2478/v10265-012-0022-8.
- [5] Dudziak M. Ochr Środow. 2012;34:29-32.
- [6] Dudziak M. Pol J Environ Stud. 2011;1:231-235.
- [7] Dudziak M. Ecol Chem Eng A. 2011;17:1397-1404.
- [8] Trajkovska S, Mbaye M, Gaye Seye MD, Aaron JJ, Chevreuil M, Blanchoud H. Anal Bioanal Chem. 2009;394:1099-1106. DOI: 10.1007/s00216-009-2783-z.
- [9] Homem V, Santos LJ. Environ Manage. 2011;92:2304-2347. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
- [10] Chuang LC, Luo CH, Huang SW. Adv Mater Res. 2012;396-398:772-775. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.772.
- [11] Mozia S, Morawski AW. Catal Tod. 2012;193:213-220. DOI: 10.1016/j.cattod.2012.03.016.
- [12] Konstantinos IK, Vasilios AS, Triantafyllos AA. Water Res. 2002;36:2733-2742. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00505-X.
- [13] Méndez-Arriaga F, Esplugas S, Gimenezd J. Water Res. 2008;42:585-594. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.002.
- [14] Méndez-Arriaga F, Torres-Palma RA, Pétriera C, Esplugasd S, Gimenezd J, Pulgarin C. Water Res. 2009;43:3984-3991. DOI: 10.1016/j.watres.2009.06.059.
- [15] Hajduk P. BMP Ochr Środow. 2011;2:65-67.

FORMATION AND TOXICITY OF BY-PRODUCTS DURING OXIDATION OF WATER CONTAMINATED WITH ZEARALENONE

¹Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

²Environmental Biotechnology Department, Silesian University of Technology, Gliwice

Abstract: The chosen processes of chemical oxidation were used to treat water which contained constant amount of zearalenone ie 500 µg/dm³. The study was focused on the by-products formation and their toxic effect evaluation for the oxidation of water contaminated with biologically active micropollutants. The comparison two processes ie water ozonation (ozone dose 1 mg/dm³, contact time 1 min) and photocatalysis (catalyst dose 100 mg TiO₂/dm³, time 5 min) was made. The by-products were determined via GC-MS chromatography, while the water samples toxicity were determined using the luminescence bacteria *Vibrio fischeri* biotests. The study revealed that the ozonation process was more disadvantageous considering by-products formation, but the treated water did not show the toxic effect, similarly as one treated via catalysis.

Keywords: zearalenone, ozonation, photocatalysis, oxidation by-products, toxic effects

