

Jolanta BOHDZIEWICZ, Mariusz DUDZIAK, Edyta KUDLEK, Gabriela KAMIŃSKA

e-mail: jolanta.bohdziewicz@polsl.pl

Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, Gliwice

## Toksykologiczna ocena procesu fotolitycznego oczyszczania strumieni wodnych zawierających wybrane substancje priorytetowe oraz związki farmaceutyczne

### Wstęp

Obecność w środowisku wodnym różnych substancji chemicznych, produktów ich rozkładu lub wzajemnych reakcji należy aktualnych tematów badań inżynierii i ochrony środowiska.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 sierpnia 2013 [Dyrektywa PE 2013/39/UE] określająca podstawowe cele zrównoważonej polityki wodnej nakazuje stały monitoring środowiska wodnego pod kątem identyfikacji i określenia stężeń substancji priorytetowych, stanowiących nie tylko źródło znacznego ryzyka dla środowiska wodnego, ale dla całego środowiska przyrodniczego. Do substancji tych zalicza się m. in. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (np. benzo(a)piren i antracen) oraz domieszki przemysłowe (np. oktylofenol i pentachlorofenol).

Wniosek Komisji Europejskiej rozszerzył listy o kolejne substancje priorytetowe należące do związków stosowanych w środkach ochrony roślin oraz produkty biobójcze, chemikalia przemysłowe, uboczne produkty spalania i wybrane substancje farmaceutyczne tj. 17 $\alpha$ -etynyloestradiol, 17 $\beta$ -estradiol i diklofenak [Wniosek PE i Rady, 2011-2013]. Zatwierdzenie wniosku skutkuje uwzględnieniem nowych substancji w planach gospodarowania wodami i osiągnięciem nowych standardów jakości do 2021 r. [Kwaśniewska, 2012]. Konieczne staje się zatem opracowanie skutecznej metody eliminacji wyżej wymienionych związków ze środowiska, jak również wskazanie szybkiej, skutecznej i opłacalnej pod względem ekonomicznym metody oceny jakości oczyszczanych wód pod względem ekotoksykologicznym. Alternatywę dla powszechnie stosowanych ciągów oczyszczania ścieków opartych na osadzie czynnym stanowią procesy zaawansowanego utleniania. Jednak podczas ich przebiegu istnieje niebezpieczeństwo powstawania nowych, wysoko toksycznych zanieczyszczeń będących produktami reakcji pomiędzy utleniaczem a składnikami oczyszczanej wody [Fatta-Kassinos i in., 2011; Dudziak i Zgórska, 2013].

W niniejszej pracy przedstawiono badania, których celem było określenie toksyczności roztworów wodnych zawierających wybrane substancje priorytetowe, a poddanych procesowi fotolizy. Ocenę toksyczności przeprowadzono w oparciu o test *Microtox*<sup>®</sup>.

### Badania doświadczalne

#### Materiały

W badaniach oceniono efektywność rozkładu mikrozanieczyszczeń organicznych z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych – antracen (ANT), benzo(a)piren (BaP), domieszek przemysłowych – pentachlorofenol (PCP), oktylofenol (OP) oraz niesteroidowych związków farmaceutycznych – diklofenak (DCL). Przedmiot badań stanowiły roztwory modelowe sporządzone na bazie wody zdejonizowanej z dodatkiem wzorców mikrozanieczyszczeń rozpuszczonych w metanolu o stężeniu 0,5 mg/dm<sup>3</sup>. Wzorce utlenianych substancji pochodziły z firmy *Sigma-Aldrich* (Poznań, Polska). Odczyn roztworów korygowano do pH 7 za pomocą 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl lub 0,2 mol/dm<sup>3</sup> NaOH. Poszczególne eksperymenty dla badanych związków prowadzono oddzielnie.

#### Aparatura i metodyka

Proces iradiacji roztworów modelowych UV prowadzono w temperaturze 20 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C w laboratoryjnym reaktorze firmy *Heraeus* (Warszawa, Polska) wyposażonym w średniociśnieniową lampą zanurze-

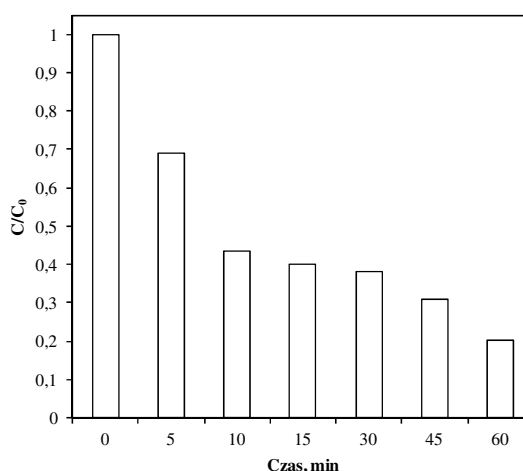
niową o mocy elektrycznej 150 W. Do napowietrzania układu reakcyjnego zastosowano pompkę napowietrzającą o wydajności 0,25 cm<sup>3</sup> powietrza na 1 h, zapewniająca dostarczenie odpowiedniej ilości tlenu. Próbkę do analiz pobierano po 5, 10, 15, 30, 45 i 60 min. prowadzenia procesu.

Stopień rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń organicznych oceniano za pomocą analizy chromatograficznej (HPLC z detektorem UV) poprzedzonej ekstrakcją do fazy stałej (SPE). Toksyczność próbek wyznaczono zgodnie z procedurą *Screening Test* systemu *MicrotoxOmni* w analizatorze *Microtox Model 500* firmy *Modern Water* (Warszawa, Polska) wykorzystującym jako organizm wskaźnikowy bakterie *Aliivibrio fischeri* wykazujące wysoką wrażliwość na szerokie spektrum toksycznych substancji organicznych i nieorganicznych [Hsieh i in., 2003]. Procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (bakterie nie poddane działaniu toksykanta) zmierzono po czasie ekspozycji wynoszącym 5 min.

W badaniach wykorzystywano ponadto kolumnienki *Supelclean<sup>TM</sup> ENVI-18* (objętość 6 cm<sup>3</sup>, faza stała 1,0 g) firmy *Supelco* (Poznań, Polska) oraz rozpuszczalniki organiczne o czystości analitycznej firmy *Avantor Performance Materials Poland S.A.* (Gliwice, Polska).

### Wyniki i dyskusja

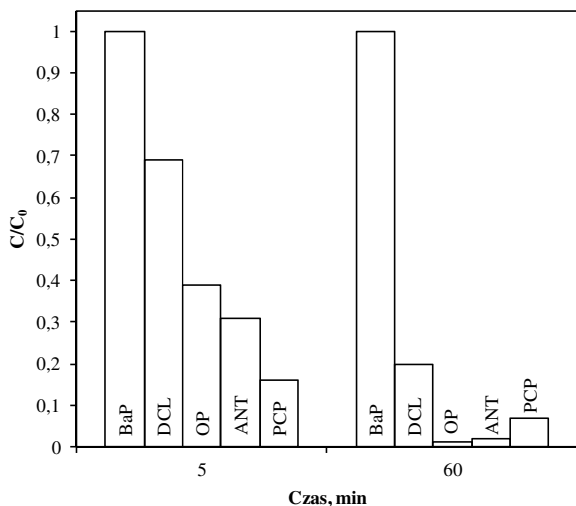
Wpływ czasu naświetlania promieniami UV na stopień rozkładu badanych mikrozanieczyszczeń przedstawiono na przykładzie DCL na rys. 1. Skuteczność rozkładu farmaceutyku wzrastała wraz z czasem prowadzenia fotolizy. Stwierdzono, że rozkładu tego związków najintensywniej przebiegał w pierwszych 10 minutach prowadzenia procesu. Po 5 i 10 min pozwolił na obniżenie jego stężenia odpowiednio o 31 i 56%. Dalsze utlenianie skutkowało 80% degradacją DCL.



Rys. 1. Rozkład DCL w procesie napromieniowania roztworu UV

Dla wybranych czasów prowadzenia procesu napromieniowania UV tj. 5 i 60 min wyznaczono obniżenie stężenia pozostałych badanych mikrozanieczyszczeń (rys. 2) i wartość inhibicji bioluminescencji roztworów (rys. 3). W czasie napromieniowania wody promieniami UV następował rozkład badanych mikrozanieczyszczeń. Podobnie jak w przypadku DCL obniżeniu uległy stężenia ANT, OP oraz PCP. Proces utleniania prowadzony przez 60 min pozwolił na

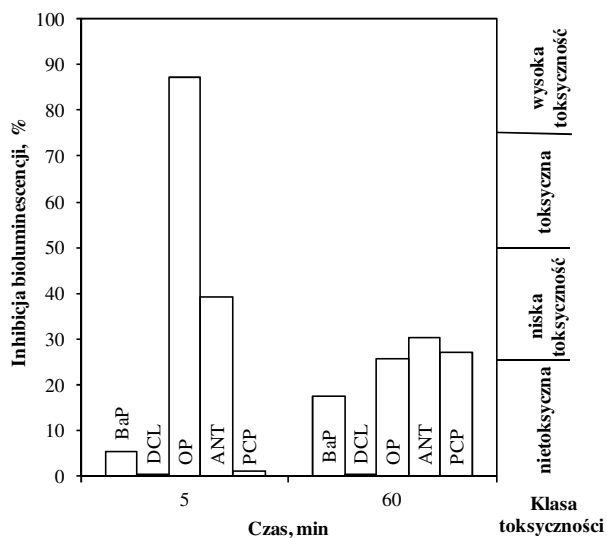
ponad 97% ich usunięcie. Wykazano jednak, że naświetlanie roztworu zawierającego BaP nie poskutkowało rozkładem tego węglowodoru. W związku z tym należałoby rozważyć wprowadzenie do środowiska reakcji dodatkowego źródła wysokoreaktywnych jonów hydroksylowych i aktywnych form tlenu lub fotokatalizatora w postaci nanocząstek  $TiO_2$ . Stopień usunięcia mikrozanieczyszczeń zależał ściśle od rodzaju badanego związku i jego podatności na rozkład fotochemiczny.



Rys. 2. Zależność rozkładu mikrozanieczyszczeń w procesie fotolizy (czas procesu 5 i 60 min)

Porównując stopień inhibicji bioluminescencji ze stopniem rozkładu związków nie zaobserwowano pomiędzy tymi dwoma wielkościami wyraźnej korelacji. Teoretycznie obniżenie stężenia mikrozanieczyszczeń powinno skutkować równoczesnym obniżeniem toksyczności roztworów. Odstępstwo od tej reguły dowodzi powstawania toksycznych produktów rozkładu utlenianych związków.

Dla roztworów zawierających OP, ANT oraz DCL odnotowano wraz z czasem naświetlania wyraźne obniżenie wielkości inhibicji bioluminescencji (Rys. 3). Zgodnie z klasyfikacją toksyczności [Cwalina i Wiącek-Rosińska, 2003; Hsieh i in., 2004; Werle i Dudziak, 2013] roztwór OP po 5 min irradacji promieniami UV odznaczał się wysoką toksycznością. Z kolei po czasie 60 min został sklasyfikowany jako nietoksyczny.



Rys. 3. Zmiana inhibicji bioluminescencji roztworów zawierających badane mikrozanieczyszczenia w procesie fotolizy i ich klasa toksyczności (czas procesu 5 i 60 min)

W przypadku fotokatalizy roztworów BaP oraz PCP zaobserwowano zahamowanie procesów metabolicznych bakterii *Aliivibrio fischeri* skutkujący obniżeniem intensywności ich świecenia. Można przypuszczać, że w wyniku utleniania tych związków dochodzi do ich niepełnej degradacji i powstania toksycznych produktów ubocznych. Pomimo wysokiego stopnia usunięcia uzyskanego w trakcie utleniania ANT oraz PCP roztwory modelowe podobnie jak roztwór OP charakteryzowały się niską toksycznością.

Biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że skuteczność utleniania fotolitycznego badanych mikrozanieczyszczeń zależy nie tylko od stopnia ich usunięcia, ale również generowania toksycznych ubocznych produktów w tym procesie. Mogą one wykazywać niejednokrotnie wyższą bioaktywność w porównaniu z substancjami macierzystymi.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że zastosowanie testu *Microtox*<sup>®</sup> jest jak najbardziej przydatne w ocenie ryzyka wynikającego z możliwości powstawania toksycznych produktów ubocznych w procesie utleniania badanych substancji priorytetowych i związków farmaceutycznych.

Wykazano, że stopień rozkładu mikrozanieczyszczeń w procesie fotolizy zależał od rodzaju związku i czasu napromieniowania UV, natomiast intensywność ich rozkładu nie korelowała z inhibicją bioluminescencji charakteryzującą toksyczność roztworu. Wskazywało to na powstawanie toksycznych ubocznych produktów rozkładu substancji priorytetowych.

Stwierdzono, że wybór procesu usuwania ze strumieni wodnych substancji priorytetowych i farmakologicznych powinien opierać się nie tylko na ocenie skuteczności degradacji toksycznych związków, ale również na monitorowaniu procesu powstawania ubocznych produktów ich utleniania, niejednokrotnie niemniej toksycznych.

## LITERATURA

- Dudziak M, Zgórska A., 2013. Powstawanie produktów ubocznych oraz ich toksyczność w procesach utleniania wody zawierającej zearalenon. *Proc ECOpole*. 7, nr 1, 319-323
- Cwalina B., Wiącek-Rosińska A., 2003. Testy toksyczności ostrej wykorzystujące bioluminescencję bakterii w ocenie efektów skażenia i remediacji środowiska. *Arch. Environ. Prot.*, 29, nr 4, 107-114
- 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
- Fatta-Kassinos D., Vasquez M.L., Kümmerer K., 2011. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere*, 85, nr 5, 693-709. DOI:10.1016/j.chemosphere.2011.06.082
- Hsieh C.-Y., Meng-Hsiun T., Ryan D.K., Pancorbo O.C., 2004. Toxicity of the 13 priority pollutant metals to *Vibrio fischeri* in the *Microtox*<sup>®</sup> chronic toxicity test. *Sci. Total Environ.*, 320, 37-50. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00451-0
- Kwaśniewska D., 2012. Rozbudowa wskaźników świadczących o jakości wód. *Ochrona Środowiska w praktyce*, nr 3
- Werle S., Dudziak M., 2013. Ocena toksyczności osadów ściekowych oraz produktów ubocznych powstających podczas ich zgazowania. *Przem. Chem.*, 92 nr 7, 1350-1353.
- Wniosek dotyczący dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady zmieniającej dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w odniesieniu do substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej, 2011-2013. Sygnatura Komisji Europejskiej: COM(2011) 876 - wersja ostateczna. Sygnatura Rady UE: 6019/12

*Praca została wykonana w ramach projektu własnego UMO-2013/11/B/ST8/04391 „Mechanizm i skuteczność usuwania substancji aktywnych biologicznie z odpływu z oczyszczalni komunalnych w wybranych procesach fizykochemicznych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.*