

Mariusz DUDZIAK¹

WPŁYW ZŁOŻONEGO PROCESU UTLENIAJĄCEGO NA TOKSYCZNOŚĆ WODY ZAWIERAJĄCEJ BISFENOL A

THE IMPACT OF COMPLEX OXIDIZING PROCESS ON TOXICITY OF WATER CONTAINING BISPENOL A

Abstrakt: Wodę zawierającą bisfenol A poddano napromieniowaniu UV (zanurzeniowa lampa średniociśnieniowa o mocy elektrycznej 150 W) bez i z dodatkiem H₂O₂ (dawka 6-12 mg/dm³). Do kontroli jakości wody zastosowano biotest Microtox[®], wykorzystujący bakterie bioluminescencyjne *Aliivibrio fischeri*. Określono, że rozkład bisfenolu A zależał zarówno od czasu napromieniowania UV, jak i dawki H₂O₂. Zaskakujące z kolei były obserwacje związane z wartością inhibicji bioluminescencji w badanych roztworach. Rozkład związku nie powodował obniżenia wartości inhibicji bioluminescencji charakteryzującej roztwór, co wskazuje na powstawanie toksycznych produktów pośrednich. Z kolei łączne zastosowanie nadtlenu wodoru z promieniowaniem UV poprawia stopień rozkładu bisfenolu A, ale jednocześnie powoduje wzrost wartości inhibicji bioluminescencji roztworów. Z tego względu w doborze najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu utleniającego nie można opierać się wyłącznie na skuteczności rozkładu związków, lecz należy również rozważyć toksyczność roztworu poprocesowego.

Słowa kluczowe: bisfenol A, uzdatnianie wody, toksyczność, biotest Microtox[®]

Wprowadzenie

Współczesne technologie oczyszczania wody i ścieków coraz częściej wykorzystują różne procesy chemicznego utleniania. Utlenianie w uzdatnianiu wody może być stosowane w różnym celu, w tym najczęściej do utleniania Fe(II), Mn(II) i innych zredukowanych substancji nieorganicznych, utleniania substancji organicznych pochodzenia naturalnego i antropogenicznego oraz dezynfekcji [1]. W związku z tym utleniacze chemiczne mogą być dodawane do oczyszczanej wody w różnych miejscach układu technologicznego, stąd wyróżnia się utlenianie wstępne, pośrednie i końcowe (dezynfekcja). Podczas oczyszczania ścieków utlenianie stosowane jest jako zasadniczy etap technologii, np. w przypadku ścieków przemysłowych [2], lub jako metoda doczyszczania ścieków komunalnych zawierających biologicznie aktywne związki organiczne [3-6]. Oprócz tlenu do utleniaczy stosowanych w oczyszczaniu wody i ścieków należą: chlor, ditlenek chloru, ozon, nadmanganian potasu i nadtlenek wodoru [1, 2]. Z kolei procesy utleniania, w których wykorzystuje się generowany rodnik hydroksylowy (lub inny rodnik nadtlenkowy), należą do grupy zaawansowanych procesów utleniania (ang. *Advanced Oxidation Processes - AOP*). W procesach zaawansowanego utleniania wykorzystuje się synergizm działania utleniaczy (ozon, nadtlenek wodoru) oraz promieniowania UV, zwiększający efekty i szybkość rozkładu związków organicznych [2].

Jak wykazują wieloletnie badania, żaden z dostępnych i możliwych do zastosowania w praktyce utleniaczy chemicznych nie jest obojętny dla jakości oczyszczonej wody czy też ścieków [1, 2]. Wszystkie silne utleniacze w większym lub mniejszym stopniu powodują

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

^{*} Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

tworzenie ubocznych produktów utleniania często o nieznannej aktywności biologicznej. Problem ten dotyczy również zaawansowanych procesów utleniania, chociaż w tym przypadku informacje literaturowe na ten temat są ograniczone.

Biorąc powyższe pod uwagę, w niniejszej pracy podjęto wstępne badania dotyczące oceny zmiany toksyczności wody zawierającej wybrany ksenobiotyk, tj. bisfenol A, w trakcie jej uzdatniania przy zastosowaniu złożonego procesu utleniającego UV-H₂O₂.

Materiały i metodyka badań

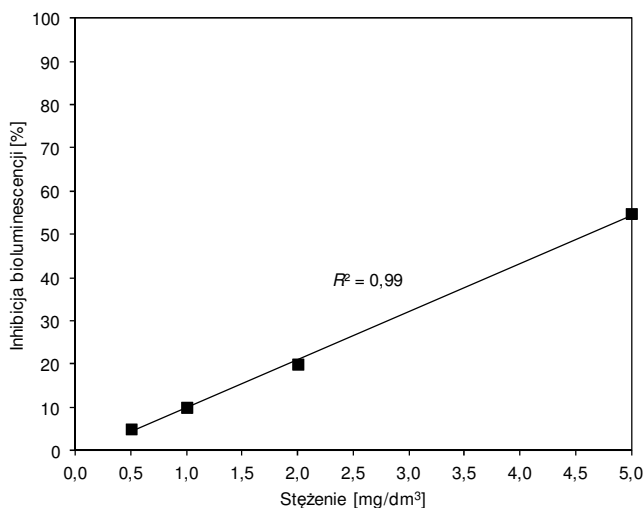
Do badań wybrano bisfenol A (organiczny związek z grupy fenoli stosowany do produkcji tworzyw sztucznych). Przedmiotem badań były roztwory modelowe sporządzone na bazie wody zdejonizowanej oraz wzorca badanego ksenobiotyku o stężeniu od 0,5 do 5,0 mg/dm³. Wzorzec bisfenolu A pochodził z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Odczyn roztworów korygowano do pH 7 za pomocą 0,1 mol/dm³ HCl lub 0,2 mol/dm³ NaOH. Związek oznaczano metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz analizy chromatografii cieczowej (HPLC). Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki SupelcleanTM ENVI-18 (objętość 6 cm³, faza stała 1,0 g) firmy Supelco (Poznań, Polska). Złożę kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano metanolem (5 cm³) i acetonitrylem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielony związek odmyto za pomocą mieszaniny acetonitrylu i metanolu (60:40, v/v) o objętości 1 cm³. Analizę jakościowo-ilościową ksenobiotyku w ekstraktach, po wcześniejszym ich zatężeniu w lekkim strumieniu azotu, przeprowadzono przy użyciu HPLC z detektorem UV ($\lambda = 218$ nm) firmy Varian (Warszawa, Polska). Zastosowano kolumnę Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μ m. Jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę acetonitrylu i wody (85:15, v/v). W badaniach wykorzystywano rozpuszczalniki organiczne o czystości analitycznej firmy Avantor Performance Materials Poland S.A. (Gliwice, Polska).

W zakresie badań wstępnych w sporządzonych roztworach modelowych oceniono inhibicję bioluminescencji w zależności od stężenia bisfenolu A (rys. 1). Analizy przeprowadzono z użyciem biotestu Microtox[®] zgodnie z procedurą *Screening Test* systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 firmy Tigret Sp. z o.o. (Warszawa, Polska), pełniącym funkcje zarówno inkubatora, jak i fotometru. Procent inhibicji bioluminescencji względem próby kontrolnej (bakterie niepoddane działaniu potencjalnego toksykantu) zmierzono po 5-minutowym czasie ekspozycji.

Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem stężenia ksenobiotyku w wodzie następował równocześnie wzrost wartości inhibicji bioluminescencji. Przedstawiona graficzna zależność między stężeniem ksenobiotyku i wartością inhibicji bioluminescencji wskazuje na liniową korelację obu parametrów ($R^2 = 0,99$), co potwierdza, że toksyczność wody zależy od stężenia ksenobiotyku. Na tej podstawie można przyjąć hipotezę badawczą, że podczas skutecznej eliminacji ksenobiotyku z wody za pomocą różnych procesów fizykochemicznych powinno następować obniżenie efektu toksycznego. Odstępstwo od tej reguły może świadczyć o występowaniu innych niebezpiecznych zjawisk towarzyszących realizacji tych procesów.

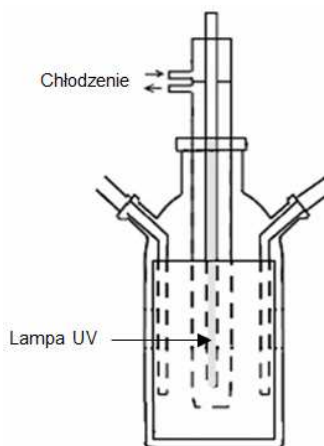
Proces napromieniowania roztworów modelowych UV prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą

zanurzeniową o mocy elektrycznej 150 W (rys. 2) w czasie 45 min. Napromieniowanie prowadzono porównawczo bez i z dodatkiem nadtlenku wodoru (H_2O_2). Analizowane dawki H_2O_2 były w zakresie od 6 do 12 mg/dm^3 . W badaniach stosowano 30% nadtlenek wodoru o czystości analitycznej firmy Przedsiębiorstwo Przemysłowo-Handlowe Stanlab Sp. J. (Gliwice, Polska) po wcześniejszym 10-krotnym rozcieńczeniu. Próbki do analiz pobierano w różnych czasach prowadzenia procesu, tj. 5, 10, 15, 20, 30 i 45 min. Za pomocą analizy chromatograficznej oceniono stopień rozkładu badanego ksenobiotyku, a przy pomocy biotestu Microtox[®] inhibicję bioluminescencji.



Rys. 1. Wpływ stężenia bisfenolu A na wartość inhibicji bioluminescencji

Fig. 1. Impact of bisphenol A concentration on the bioluminescence inhibition value

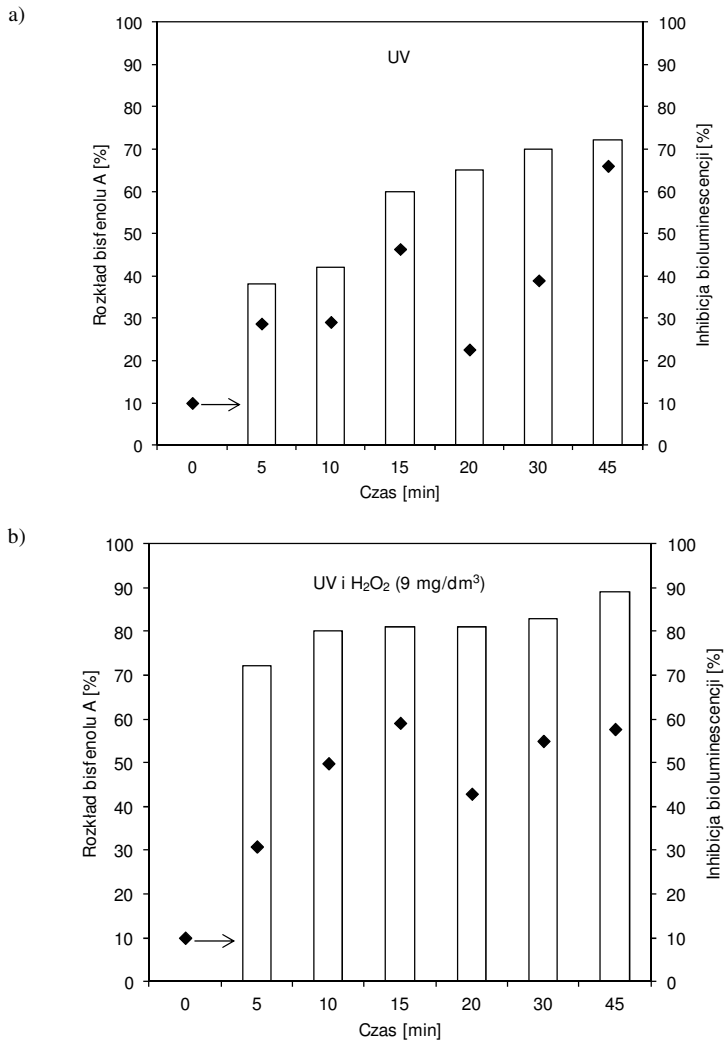


Rys. 2. Schemat laboratoryjnego reaktora UV firmy Heraeus

Fig. 2. The scheme of laboratory UV reactor Heraeus

Wyniki i dyskusja

Stopień rozkładu badanego ksenobiotyku oraz zmianę inhibicji bioluminescencji w roztworach, zachodzącą podczas napromieniowania UV bez i z dodatkiem nadtlenku wodoru H_2O_2 (dawka 9 mg/dm^3) w zależności od czasu procesu, przedstawiono na rysunku 3.

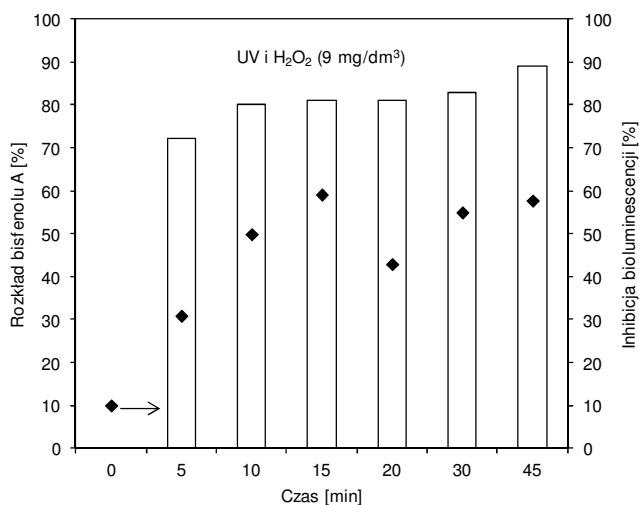


Rys. 3. Rozkład bisfenolu A oraz zmiana inhibicji bioluminescencji w roztworach poddawanych napromieniowaniu a) bez i b) z dodatkiem H_2O_2

Fig. 3. Decomposition of bisphenol A and change of the inhibition of bioluminescence in solutions irradiated a) without and b) with the addition of H_2O_2

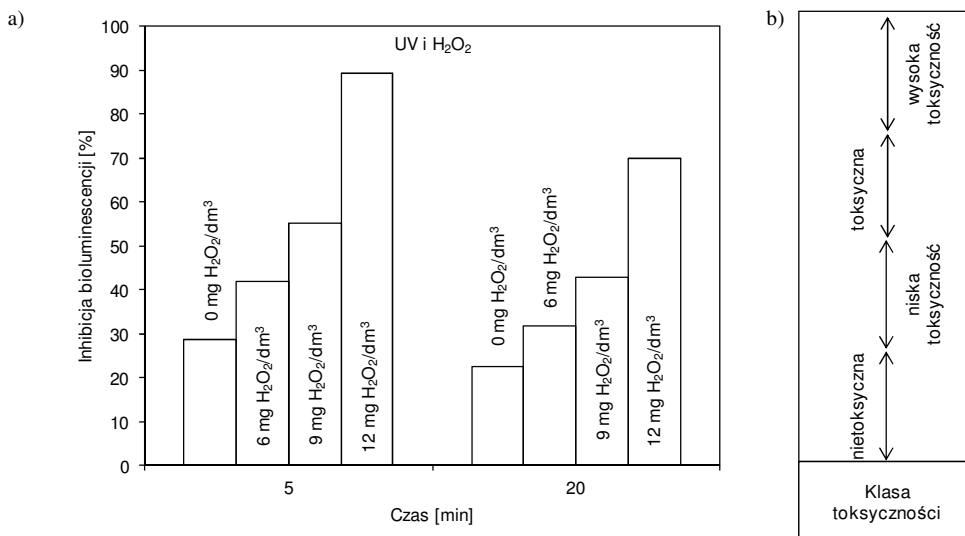
W czasie napromieniowania wody UV następował rozkład badanego ksenobiotyku. Skuteczność rozkładu bisfenolu A zwiększała się wraz z czasem naświetlania wody promieniami UV. Zaskakujące z kolei były obserwacje związane z wartością inhibicji bioluminescencji w badanych roztworach. Rozkład bisfenolu A nie powodował zmniejszenia wartości inhibicji bioluminescencji roztworu. Bez względu na czas napromieniowania UV wartość inhibicji bioluminescencji w badanych roztworach była większa niż określona w roztworze przed procesem. Wartość inhibicji bioluminescencji wyraźnie zależała od czasu prowadzenia procesu. Najwyższą wartość tego parametru odnotowano w próbce roztworu pobranej po 45-minutowym czasie trwania procesu, w którym paradoksalnie rozkład bisfenolu A był największy. Różnica w wartościach inhibicji bioluminescencji pomiędzy roztworami zawierającymi badany związek była już obserwowana w przeprowadzonych badaniach wstępnych (rys. 1). Natomiast zastosowanie nadtlenu wodoru łącznie z promieniowaniem UV wyraźnie poprawiło stopień rozkładu badanego ksenobiotyku, ale jednocześnie spowodowało znaczny wzrost wartości inhibicji bioluminescencji roztworów. Zwiększona intensywność rozkładu ksenobiotyku była zapewne wynikiem powstawania większej ilości rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$) w obecności utleniacza. Obserwowany wzrost wartości inhibicji bioluminescencji podczas napromieniowania UV bez, jak też z dodatkiem nadtlenu wodoru H_2O_2 wskazuje na powstawanie toksycznych produktów pośrednich rozkładu związku, przy czym intensywność tego zjawiska była większa podczas realizacji złożonego procesu utleniającego UV- H_2O_2 .

Dla wybranych czasów prowadzenia procesu napromieniowania UV, tj. 5 i 20 min, oceniono wpływ dawki nadtlenu wodoru na rozkład bisfenolu A (rys. 4) i wartość inhibicji bioluminescencji roztworu (rys. 5a).



Rys. 4. Zależność rozkładu bisfenolu A w procesie napromieniowania roztworu UV od dawki H_2O_2 (czas procesu 5 i 20 min)

Fig. 4. The dependence of decomposition of bisphenol A in the UV irradiation process of the solution in the function of a dose of H_2O_2 (process time of 5 and 20 min)



Rys. 5. a) Zmiana inhibicji bioluminescencji roztworów zawierających bisfenol A w procesie napromieniowania wody UV od dawki H₂O₂; b) ich klasa toksyczności: czas procesu 5 i 20 min

Fig. 5. a) Changing of the bioluminescence inhibition of the solutions containing bisphenol A in the UV irradiated water in the function of the H₂O₂ dose; b) their toxicity class: time of the process equal to 5 and 20 min

Wraz ze wzrostem dawki H₂O₂ zwiększał się zarówno stopień rozkładu bisfenolu A, jak i wartość inhibicji bioluminescencji określona dla roztworu (rys. 4). Porównując wartości badanych parametrów dla dwóch wybranych czasów trwania procesu, tj. 5 i 20 min, można stwierdzić, że dłuższy czas powoduje zmniejszenie toksyczności roztworów (rys. 5a). Jednak bez względu na dawkę nadtlenu wodoru roztwory poddawane napromieniowaniu nawet w dłuższym czasie trwania procesu wykazywały inhibicję funkcji życiowych bakterii *Allivibrio fischeri* na poziomie > 25%, co sytuuje je poza klasą roztworów nietoksycznych (rys. 5b). Nietoksyczny był wyłącznie roztwór poddany napromieniowaniu UV bez H₂O₂ w czasie 20 min. Biorąc powyższe pod uwagę, można stwierdzić, że w doborze warunków prowadzenia procesu należy rozważyć nie tylko jego skuteczność, ale również możliwość występowania zjawisk niekorzystnych.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych w ramach pracy badań sformułowano następujące wnioski szczegółowe dotyczące oceny jakości wody zawierającej bisfenol A w trakcie jej napromieniowania UV bez i z dodatkiem H₂O₂:

- stopień rozkładu ksenobiotyku zależał od czasu napromieniowania UV,
- rozkład związku nie powodował obniżenia wartości inhibicji bioluminescencji charakteryzującej roztwór, co wskazuje na powstawanie toksycznych produktów pośrednich,

- łączne zastosowanie nadtlenu wodoru z promieniowaniem UV poprawia stopień rozkładu ksenobiotyku, ale jednocześnie powoduje wzrost wartości inhibicji bioluminescencji roztworów,
- w doborze najkorzystniejszych warunków prowadzenia procesu utleniającego nie można opierać się wyłącznie na skuteczności rozkładu związku, lecz należy również rozważyć toksyczność roztworu poprocesowego.

Literatura

- [1] Kowal AL, Świdarska-Bróz M. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2009.
- [2] Barbusiński K. Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych. Gliwice: Wyd Politechniki Śląskiej; 2013.
- [3] Rosal R, Rodríguez A, Perdígón-Melón JA, Mezcuá M, Hernando MD, Letón P, et al. Water Res. 2008;42:3719-3728. DOI: 10.1016/j.watres.2008.06.008.
- [4] Prieto-Rodríguez L, Oller I, Klammerth N, Rodríguez EM, Malato S. Water Res. 2013;47:1521-1528. DOI: 10.1016/j.watres.2012.11.002.
- [5] Carbonaro S, Sugihara MN, Strathmann TJ. Appl Catal B: Environ. 2013;129:1-12. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.014.
- [6] Choi J, Lee H, Choi Y, Soonhyun K, Seokheon L, Lee S, et al. Appl Catal B: Environ. 2014;147:8-16. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.032.

THE IMPACT OF COMPLEX OXIDIZING PROCESS ON TOXICITY OF WATER CONTAINING BISPENOL A

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

Abstract: Water containing bisphenol A was UV irradiated (medium pressure immersion lamp with the electric power of 150 W) with and without the addition of H₂O₂ (6-12 mg/dm³ dose). To control of the water quality Microtox[®] biotest was used. Bioluminescent bacteria *Allivibrio fischeri* was involved. Decomposition of bisphenol A was depended on the UV irradiation time and dose of the H₂O₂. The observations connected with the bioluminescence value in the examined solutions were surprised. Decomposition of the compound did not cause of decrement the bioluminescence inhibition value characterizing solution indicating the formation of toxic intermediates products. However, the combined use of H₂O₂ with UV radiation improves the rate of decomposition of bisphenol A, but also causes an increase in bioluminescence inhibition of the solutions. For this reason selection of the most favorable conditions for the oxidative process have to be proceed based on both agents: effectiveness of the compounds decomposition and the toxicity of the solution after process.

Keywords: bisphenol A, water treatment, toxicity, Microtox[®] biotest

