

Jan Perkowski, Agnieszka Bulska, Stanisław Ledakowicz, Teresa Jamroz, Barbara Sencio

Wpływ procesu ozonowania na rozkład i toksyczność niejonowych substancji powierzchniowo czynnych w roztworach wodnych

Substancje powierzchniowo czynne (surfaktanty) należą do związków chemicznych szeroko rozpowszechnionych zarówno w przemyśle, jak i w gospodarstwach domowych (detergenty). Substancje te wykorzystywane są w różnych gałęziach przemysłu włókienniczego, skórzanego i futrzarskiego, górniczego i naftowego, metalurgicznego, gumowego, tworzyw sztucznych i żywic syntetycznych, farb i lakierów, celulozy i papieru, spożywczego, materiałów budowlanych i innych. Substancje powierzchniowo czynne znalazły też zastosowanie w fotografii, drukarstwie, kosmetyce, farmacji, medycynie, ochronie roślin i zootechnice [1–3]. Ich stężenie w różnych rodzajach ścieków mieści się w bardzo szerokich granicach, często od kilku do kilkunastu tysięcy g/m^3 , przy czym najwyższe wartości występują np. w ściekach z myjni, zakładów pralniczych, zakładów metalurgicznych (czyszczenie zakonserwowanych części metalowych) itp.

Najczęściej spotykany podział substancji powierzchniowo czynnych (SPC) związany jest z ich dysocjacją w wodzie. Z tego powodu dzielą się one na kationowe, anionowe, niejonowe i amfoteryczne. Niejonowe substancje powierzchniowo czynne (NSPC) są produktami kondensacji tlenu etylenu oraz alkilofenoli lub długołańcuchowych alkoholi. Stanowią one około 30% wszystkich produkowanych SPC. W ostatnich latach zaobserwowano wzrost ich udziału w światowej produkcji wszelkiego typu detergentów: roczna produkcja oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych wynosi 800 tys. ton, natomiast oksyetylenowanych alkilofenoli – 700 tys. ton. W Europie Zachodniej łączna produkcja NSPC wynosi 190 tys. ton rocznie [4].

Niekorzystne działanie substancji powierzchniowo czynnych polega przede wszystkim na tym, że powodują rozpuszczanie w wodzie toksycznych substancji trudno lub zupełnie w niej nierozpuszczalnych. Poprzez obniżenie napięcia powierzchniowego wody powodują jej pienienie, pogarszają warunki dyfuzji tlenu i obniżają jego zawartość w wodzie. Wpływa to na obniżenie zdolności zbiorników wodnych do samooczyszczania i pogarsza w nich warunki życia biologicznego. SPC są więc substancjami pośrednio szkodliwymi i z tego powodu powinny być usuwane ze ścieków [5].

Niejonowe substancje powierzchniowo czynne, zawierające w swej budowie pierścień aromatyczny, wykazują niewielką

podatność na biodegradację. Dlatego też w wielu krajach produkcja i stosowanie alkilobenzenosulfonianów, a zwłaszcza oksyetylowanych alkilofenoli, wykazujących działanie estrogenne, zostało zakazane. Jednak ze względu na bardzo dobre właściwości użytkowe oraz prostotę i koszt produkcji, są one nadal na świecie wytwarzane i używane, z czego wynika konieczność opracowania efektywnych technologii ich unieszkodliwiania. Jedną z nich może okazać się proces ozonowania ścieków zawierających detergenty, w połączeniu z ich dalszym oczyszczaniem biologicznym [6–14].

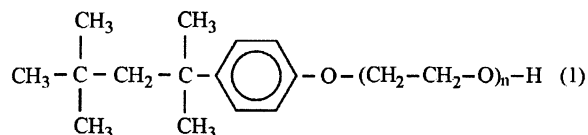
Cel i przedmiot badań

Celem badań było porównanie przebiegu procesu ozonowania wodnych roztworów niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, a także określenie wpływu długości łańcucha polioksyetylenowego i obecności lub braku w cząsteczce pierścienia aromatycznego oraz rodzaju podstawnika alifatycznego (prosty lub rozgałęziony) na szybkość utleniania NSPC i ich podatność na biodegradację. Szybki i dokładny pomiar podatności danej substancji na biodegradację jest bardzo ważny do oceny przydatności procesów wstępnej obróbki chemicznej ścieków przed procesami ich biologicznego oczyszczania. Najczęściej stosowanym w tym celu parametrem jest stosunek BZT₅/ChZT, jednak czas analizy BZT₅ jest długi, a stosowanie uproszczonych testów nie pozwala na osiągnięcie dobrej dokładności. Stąd też dodatkowym celem pracy było powiązanie prostego, szybkiego i dokładnego testu oznaczania toksyczności w odniesieniu do bakterii *Vibrio fischeri*, z podatnością substancji na biodegradację mierzoną za pomocą wartości stosunku BZT₅/ChZT.

Badania przeprowadzono na wodnych roztworach niejonowych substancji powierzchniowo czynnych. Jest to grupa szeroko stosowanych SPC o zbliżonej budowie chemicznej. Są one produktami kondensacji tlenu etylenu z alkoholami lub fenolami, przy czym różnią się długością łańcucha polioksyetylenowego, mogącego dochodzić do kilkudziesięciu merów oraz rodzajem fenolu lub alkoholu. W pierwszym wypadku występuje pierścień benzenowy i łańcuch alifatyczny (rozgałęziony lub prosty o różnej długości) w pozycji para do grupy hydroksylowej, natomiast w drugim – nasycone alkohole alifatyczne o zróżnicowanej długości i różnym rozgałęzieniu łańcucha.

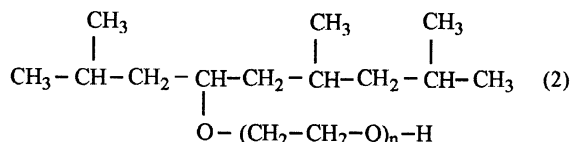
Do badań wybrano związki należące do czterech grup NSPC o nazwach handlowych Triton, Tergitol, Synerponic i Brij, produkowanych przez firmę Fluka Chemie AG.

Produkty z grupy Triton X są najbardziej znaną grupą NSPC. Są one efektem kondensacji tlenku etylenu z p-(1,1,3,3-tetra-metylobutylo)fenolem (rozgałęziony oktylofenol). Ich wzór strukturalny jest następujący:



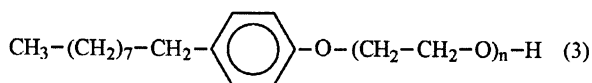
Do badań zastosowano Triton X-45, Triton X-100, Triton X-114, Triton X-165, Triton X-305 i Triton X-705, odpowiednio o średniej liczbie grup oksyetylenowych około 5, 10, 8, 16, 30 i 70.

Produkty z grupy Tergitol TMN są efektem kondensacji 2,6,8-trimetylo-4nonanolu z tlenkiem etylenu. Wzór strukturalny przedstawia się następująco:



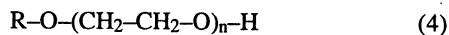
Średnia liczba grup oksyetylenowych wynosi około 6 i 10, odpowiednio dla Tergitolu TMN6 i Tergitolu TMN10. Tergitole rozpuszczają się dobrze w wodzie i w większości polarnych i niepolarnych rozpuszczalników oraz olejach. Są stabilne chemicznie w obecności rozcieńczonych kwasów, zasad i soli.

Produkty z grupy Synperonic NP są efektem kondensacji prostolańcuchowego nonylofenolu z tlenkiem etylenu. Ich wzór strukturalny jest następujący:



gdzie n oznacza średnią liczbę grup oksyetylenowych, która wynosi 10 i 30, odpowiednio dla Synperonic NP10 i Synperonic NP30.

Produkty z grupy Brij są efektem kondensacji alkoholi alifatycznych (np. cetylowego, stearynowego, oleilowego) z tlenkiem etylenu, o wzorze ogólnym:



W badaniach zastosowano Brij-56 i Brij-58, zawierające średnią liczbę grup oksyetylenowych odpowiednio 10 i 20. Są one pochodnymi alkoholu heksadecylowego (cetylowego), gdzie R = C₁₆H₃₃. Charakteryzują się słabą rozpuszczalnością w wodzie i przy niskiej liczbie grup oksyetylenowych nie tworzą miceli.

Zastosowane w pracy NSPC różnią się zarówno długością łańcucha oksyetylenowego jak i alifatycznego, który może być prosty (Synperonic i Brij) lub rozgałęziony (Triton i Tergitol). NSPC z grup Triton i Synperonic mają w cząsteczce pierścień benzenowy, natomiast Tergitol i Brij są go pozbawione. Niektóre właściwości badanych NSPC przedstawiono w tabeli 1.

Metody analityczne

Analizę roztworów niejonowych substancji powierzchniowo czynnych przeprowadzono metodą polarograficzną, a także stosując oznaczenia ChZT i BZT₅ oraz test bioluminescencyjny.

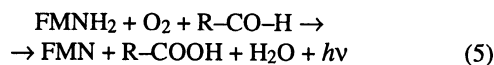
♦ Metoda polarograficzna polega na zjawisku tłumienia fali tlenowej w roztworze elektrolitu (KCl) wskutek dodania do niego substancji powierzchniowo czynnej, powodującej zmiany napięcia powierzchniowego na granicy elektroda ręciowa-roztwór. Polarogram próbki bez NSPC charakteryzuje się maksimum fali tlenowej, przy czym wraz ze wzrostem stężenia NSPC następuje obniżenie jej wysokości proporcjonalne do stężenia (w wąskim zakresie stężeń). Pomiar wykonano za pomocą polarografu OH-107 (Radelkis, Węgry). Metoda analizy polarograficznej odzwierciedla zmiany napięcia powierzchniowego roztworu, a tym samym wskazuje na obecność różnego typu substancji powierzchniowo czynnych, tj. zarówno wyjściowego NSPC, jak i tych produktów utlenienia, które wpływają na obniżenie napięcia powierzchniowego wody.

♦ Oznaczenie ChZT i BZT₅ wykonano zgodnie z Polską Normą.

♦ Oznaczenie ekotoksyczności roztworów NSPC przeprowadzono za pomocą testu bioluminescencyjnego ToxAlert[®] 10, który polega na pomiarze luminometrem stopnia tłumienia światła emitowanego przez żywe komórki fotoluminescencyjnych bakterii w obecności NSPC. W tym celu zastosowano liofilizaty fotobakterii *Vibrio fischeri* NRR1 B-11177, które po regeneracji pozwalają na uzyskanie odpowiedzi w ciągu 30 min.

W badaniach określających toksyczny charakter związków organicznych najczęściej wykorzystywanym modelem biologicznym są bakterie. Ze względu na krótki czas generacji tych organizmów istnieje możliwość uzyskania stosunkowo szybkiej odpowiedzi na zmiany środowiska wywołane toksykantami. Pomiar luminescencji stanowi dogodną metodę oceny aktywności życiowej organizmów.

Bioluminescencja, polegająca na emisji promieniowania świetlnego w wyniku reakcji biochemicznych zachodzących w żywej komórce, jest procesem utleniania zredukowanego substratu nukleotydu flawinowego (FMNH₄) w obecności tlenu przy udziale enzymu lucyferazy [18,19]:



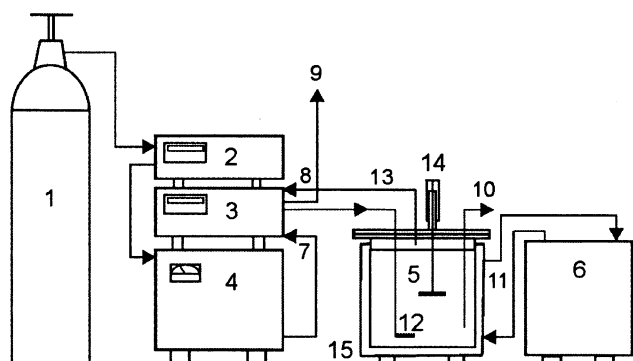
Sposób przeprowadzenia badań

Układ do ozonowania wodnych roztworów NSPC składał się z ozonatora wraz z wyposażeniem, naczynia reakcyjnego oraz układu płuczek sorpcyjnych (rys. 1). Tlen z butli stalowej tłoczony był do ozonatora przez dwie kolumny osuszające wypełnione CaCl₂ i P₂O₅, a następnie przez miernik służący do odczytu natężenia przepływu tlenu. Układ ozonatora zawierał laboratoryjny generator ozonu BMT 802X oraz mierniki stężenia ozonu BMT 964, pozwalające mierzyć zawartość ozonu w tlenie na wlocie i wylocie z reaktora. Roztwór o objętości 1 dm³ umieszczono w szklanym reaktorze o pojemności 1,5 dm³, zaopatrzonym w płaszcz termostatu. Doplływającą do reaktora mieszaninę tlenu z ozonem wprowadzano do roztworu za pomocą porowatej płytki, pozwalającej na drobnopecherzykowe rozdrobnienie gazu. We wszystkich przeprowadzonych doświadczeniach przepływ tlenu wynosił 10 dm³/h, a temperatura reakcji 25 °C. Stężenie ozonu w gazie na wlocie do reaktora wynosiło 20 gO₃/m³, a na wylocie wzrastało wraz z czasem reakcji od 4 gO₃/m³ do 16 gO₃/m³.

Tabela 1. Właściwości fizyczno-chemiczne niejonowych substancji powierzchniowo czynnych [15–17]

Nazwa	Wzór sumaryczny	Masa cząsteczkowa g/mol	Stężenie micelarne	Gęstość g/cm ³	Punkt mętności °C	EC ₅₀ * g/m ³
Tergitol TMN6	C ₂₄ H ₅₀ O ₇	543	0,058% wag	1,009	37	494
Tergitol TMN10	C ₃₂ H ₆₆ O ₁₁	683	0,094% wag	1,044	77	263
Syemperonic NP10	C ₃₅ H ₆₈ O ₁₁	664	75 g/m ³	1,059	–	29
Syemperonic NP30	C ₇₅ H ₁₄₈ O ₃₁	1544	287 g/m ³	–	–	68
Brij 56	C ₃₆ H ₇₄ O ₁₁	682	0,002 mM	–	32+34	5
Brij 58	C ₅₆ H ₁₁₄ O ₂₁	1120	0,007 mM	–	38+39	–
Triton X-45	C ₂₄ H ₄₂ O ₆	426	43 g/m ³	1,040	–	8
Triton X-114	C ₃₀ H ₅₄ O ₉	558	90 g/m ³	1,054	–	14
Triton X-100	C ₃₄ H ₆₂ O ₁₁	646	150 g/m ³	1,066	–	149
Triton X-165	C ₄₆ H ₈₆ O ₁₇	910	400 g/m ³	–	–	216
Triton X-305	C ₇₄ H ₁₄₂ O ₃₁	1526	1100 g/m ³	–	–	1508
Triton X-705	C ₁₅₄ H ₃₀₂ O ₇₁	3286	2080 g/m ³	–	–	2895

* wartości zostały wyliczone na podstawie badań własnych [17]



Rys. 1. Schemat stanowiska doświadczalnego (1 – butla z tlenem, 2 – miernik przepływu, 3 – analizator ozonu, 4 – generator ozonu, 5 – reaktor, 6 – termostat, 7 – analiza ozonu na wlocie do reaktora, 8 – analiza ozonu za reaktorem, 9 – wylot gazów poreakcyjnych, 10 – miejsce poboru mieszaniny reakcyjnej, 11 – zasilenie płaszcza termostatu, 12 – płytka porowata 13 – króciec wylotowy gazu z reaktora, 14 – mieszadło, 15 – płaszcz termostatu)

(w czasie 20 godz. ozonowania). Gaz po reakcji odprowadzany był do atmosfery po uprzednim rozkładzie nieprzereagowanego ozonu. Po zakończeniu procesu układ został przepłukany tlenem, co zapewniło całkowite usunięcie nieprzereagowanego ozonu z układu laboratoryjnego oraz mieszaniny reakcyjnej.

Dyskusja wyników

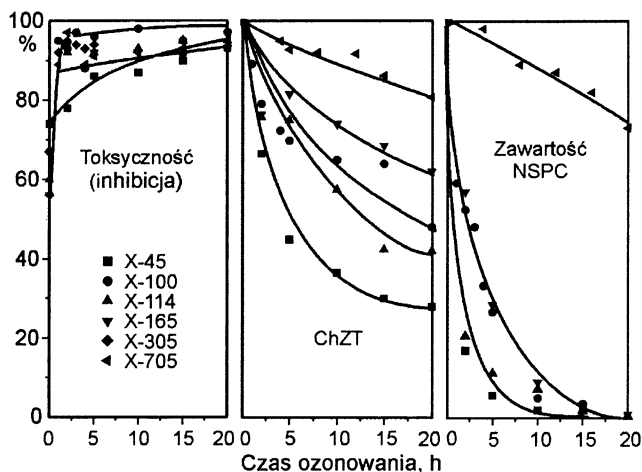
Dla roztworów NSPC z grupy Triton X możliwe było określenie wpływu średniej długości łańcucha polioksyetylenowego na ich toksyczność i rozkład w wyniku ozonowania. Przy bardzo zróżnicowanej wartości mas molowych, rozpuszczalności w wodzie, krytycznego stężenia micelnarnej i EC₅₀ największym problemem był dobór stężeń początkowych roztworów NSPC. Zastosowanie jednej wartości stężenia dla wszystkich NSPC (molowego czy masowego) spowodowało z jednej strony problemy z poprawnym oznaczeniem analizowanych wskaźników, brakiem możliwości śledzenia zmian toksyczności roztworu, a także problemy z występowaniem związków w formie monomerycznej czy też zagregowanej (micelarnej). Z tych względów postanowiono nie stosować jednakowego stężenia NSPC, lecz tak dobrać ich wartości, aby możliwie najlepiej śledzić zmiany wartości analizowanych wskaźników. Jako główne kryterium przyjęto wartość wyjściowej toksyczności roztworu. Założono, że może ona ulegać zarówno zwiększeniu jak i zmniejszeniu. Najkorzystniej było przyjąć takie stężenie początkowe roztworu,

którego inhibicja w odniesieniu do bakterii *Vibrio fischeri* była na poziomie 50%.

W tabeli 2 przedstawiono początkowe wartości stężeń NSPC oraz ChZT i stosunku BZT₅/ChZT, będącego miarą podatności roztworu na biodegradację dla zastosowanych do badań substancji z grupy Triton X. Wyniki wpływu ozonowania na zmianę ChZT i toksyczność roztworów NSPC typu Triton X przedstawiono na rysunku 2. Jak wynika z tabeli 1, toksyczność NSPC zależała od długości łańcucha polioksyetylenowego, przy czym im krótszy był łańcuch, tym niższa była wartość EC₅₀, a zatem wyższa toksyczność [17]. Wpływ ozonowania na zmianę toksyczności roztworów NSPC był raczej nieoczekiwany, ponieważ wraz ze wzrostem pochłoniętej dawki ozonu toksyczność wszystkich badanych roztworów wzrosła. Uzyskane wyniki wykazały, że długość łańcucha polioksyetylenowego nie miała wyraźnego wpływu na toksyczność roztworów z grupy Triton podczas ich ozonowania. Po godzinie reakcji toksyczność znacznie wzrosła, a wartość inhibicji wynosiła powyżej 90%.

Tabela 2. Wartości wyjściowe zastosowanych w badaniach wodnych roztworów NSPC typu Triton X

Nazwa	Stężenie g/m ³	ChZT gO ₂ /m ³	BZT ₅ /ChZT
Triton X-45	70	190	0,04
Triton X-114	150	360	0,03
Triton X-100	120	242	0,05
Triton X-165	200	418	0,04
Triton X-305	1500	2850	0,01
Triton X-705	3000	5370	0,01



Rys. 2. Zmiany toksyczności, ChZT i zawartości NSPC typu Triton X podczas ozonowania

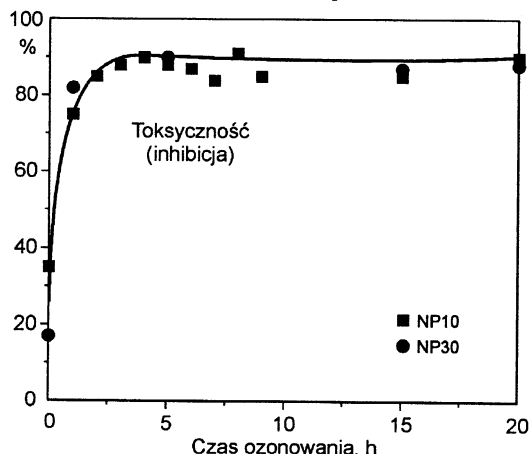
Podczas ozonowania bardzo szybko powstają związki, które są silnie toksyczne w stosunku do bakterii *Vibrio fischeri*. Praktycznie są one obecne w roztworze w stężeniu powodującym całkowitą inhibicję ich czynności fizjologicznych przez cały czas reakcji. Mimo wyraźnego spadku wartości ChZT roztworu, wynoszącego nawet powyżej 70% dla roztworu Triton X-45, nie zaobserwowano spadku toksyczności (inhibicja ok. 90%).

Na podstawie danych literaturowych [6–9] należy sądzić, że podczas ozonowania następuje skrócenie łańcucha polioksyetylenowego, co powoduje wzrost toksyczności, jednakże najprawdopodobniej końcowym produktem utleniania jest aldehyd mrówkowy. Powstaje on w sposób ciągły, utleniając się powoli do kwasu mrówkowego, aby w końcu ulec mineralizacji. Ponieważ związane jest to głównie z utlenianiem i rozrywaniem łańcucha oksyetylenowego, więc toksyczność roztworów powinna najszybciej narastać dla cząsteczek o długim łańcuchu polioksyetylenowym.

Procentowe wydajności rozkładu NSPC, mierzone zmianą ChZT roztworu, były najwyższe dla Tritonu X-45, a najniższe dla Tritonu X-705 i wynosiły odpowiednio 70% i 20% po 20 godz. reakcji ozonowania. Jednak przeliczając je na wartości bezwzględnej obniżki ChZT, wartości te wynosiły odpowiednio około 120 gO₂/m³ i 1130 gO₂/m³.

Dla NSPC typu Synperonic zastosowano wodne roztwory NP10 i NP30 o stężeniu odpowiednio 100 g/m³ i 150 g/m³. Odpowiadające tym stężeniom początkowym wartości ChZT wynosiły 211 gO₂/m³ i 292 gO₂/m³. Wyjściowa wartość podatności na rozkład biologiczny, określona stosunkiem BZT₅/ChZT, była niska i wynosiła odpowiednio około 0,06 i 0,05. Także i w tym wypadku stwierdzono ostry wzrost toksyczności roztworów w trakcie ozonowania (rys. 3). Był on praktycznie niezależny od długości łańcucha polioksyetylenowego. Nieznaczna różnica wystąpiła jedynie w odniesieniu do wartości początkowej. Związek o krótszym łańcuchu miał wyższą wartość inhibicji. Praktycznie po 2 godz. procesu ozonowania ustaliła się inhibicja na poziomie 90%. Toksyczne dla bakterii *Vibrio fischeri* produkty reakcji powstały już w pierwszych etapach procesu utleniania, a ich stężenie utrzymywało się na wysokim poziomie przez 20 godz. reakcji.

Proces ozonolizy roztworów NSPC typu Triton i Synperonic jest reakcją selektywną, polegającą w pierwszym etapie na przyłączeniu cząsteczki ozonu do pierścienia benzenowego



Rys. 3. Wpływ ozonowania na zmianę toksyczności NSPC typu Synperonic NP10 i NP30

i następnie jego otwarciu. Etap ten jest szybki i zachodzi w czasie pierwszych kilku (kilkudziesięciu) minut reakcji, w zależności od stężenia SPC. Powstający przejściowy produkt ma nadal właściwości powierzchniowo czynne. Kolejne etapy to atak ozonu na łańcuch polioksyetylenowy i prawdopodobnie rozerwanie cząsteczki [20,21]. Odmienny przebieg ma proces biodegradacji, który według danych literaturowych już w początkowym okresie polega na skracaniu łańcucha polioksyetylenowego, bądź zupełnym oderwaniu tego łańcucha i utworzeniu glikoli polieetylenowych [22].

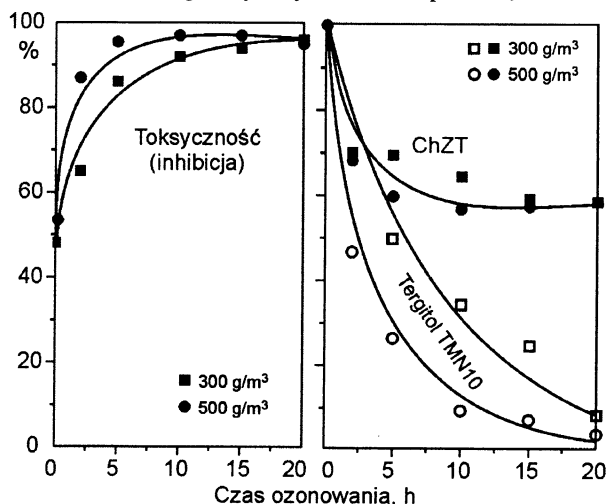
Wartości stężeń początkowych NSPC oraz ChZT i stosunku BZT₅/ChZT dla badanych roztworów typu Tergitol zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości wyjściowe zastosowanych w badaniach wodnych roztworów NSPC typu Tergitol

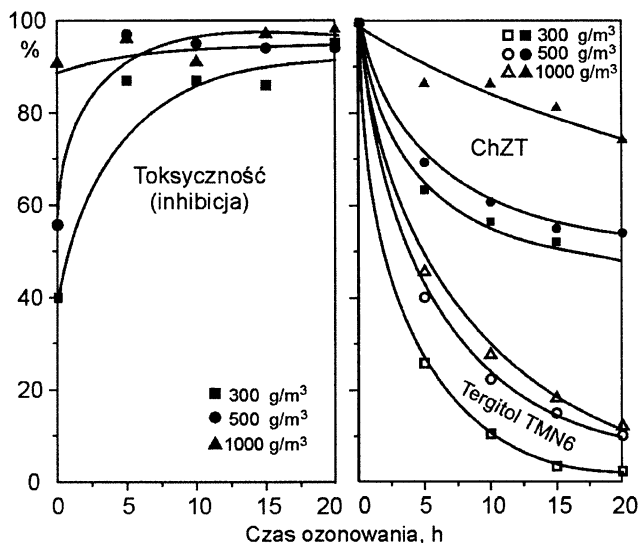
Nazwa	Stężenie g/m ³	ChZT gO ₂ /m ³	BZT ₅ /ChZT
Tergitol TMN6	300	560	0,16
Tergitol TMN6	500	930	0,13
Tergitol TMN6	1000	1700	0,12
Tergitol TMN10	300	554	0,08
Tergitol TMN10	500	892	0,06

Brak obecności pierścienia aromatycznego w cząsteczce NSPC nie wpłynął na spadek toksyczności roztworów wyjściowych. Przy znacznie niższych wartościach początkowej inhibicji uzależnionej (rys. 4 i 5) od stężenia oraz długości łańcucha polioksyetylenowego [17], w wyniku ozonowania roztworów tych związków wystąpił wzrost inhibicji do 95+97%, przy czym nieznaczne różnice w wartościach inhibicji nie przekroczyły 10%. Analizowane związki po 20 godz. ozonowania uległy znacznemu rozkładowi (ok. 50% obniżenia ChZT). Przy wyższych stężeniach NSPC zaobserwowano niższy efekt zmniejszania ChZT, lecz bezwzględne wartości obniżki były duże i wynosiły od 230 gO₂/m³ do 480 gO₂/m³.

Ostatnią grupą NSPC poddaną utlenianiu były roztwory z grupy Brij. Zarówno Brij 56 jak i Brij 58 wykazują słabą rozpuszczalność w wodzie i niskie wartości stężeń micelarnych. Zastosowane stężenia początkowe wynosiły 150 g/m³ i 30 g/m³, co odpowiadało wartościom ChZT odpowiednio 332 gO₂/m³ i 58 gO₂/m³. Wyjściowa wartość podatności na rozkład biologiczny, wyrażona za pomocą stosunku

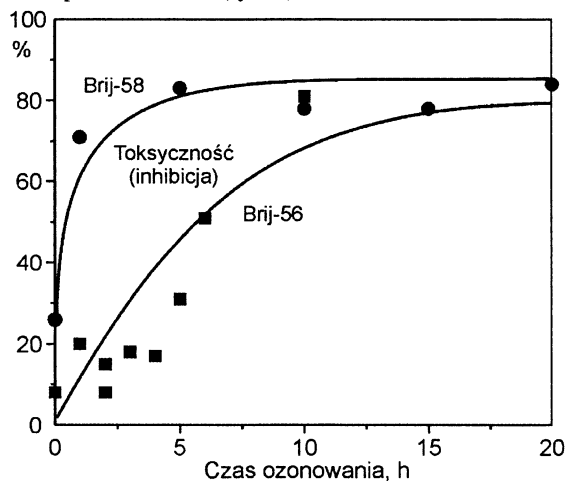


Rys. 4. Wpływ ozonowania na zmianę toksyczności, ChZT i zawartości NSPC typu Tergitol TMN10



Rys. 5. Wpływ ozonowania na zmianę toksyczności, ChZT i zawartości NSPC typu Tergitol TMN6

BZT₅/ChZT, była możliwa do określenia tylko dla roztworu Brij 56 i wynosiła około 0,17. Poddane ozonowaniu roztwory Brij występowały w postaci micelarnej (CMC 1,4 g/m³ i 7,8 g/m³, odpowiednio dla Brij 56 i Brij 58). Przy niskich wartościach początkowej inhibicji (ok. 20%) wzrost toksyczności roztworu był znacznie wolniejszy, niż w wypadku wszystkich innych badanych NSPC. Także wyraźnie niższe były wartości końcowe, gdy inhibicja roztworu praktycznie ustaliła się na poziomie 80% (rys. 6).



Rys. 6. Wpływ ozonowania na zmianę toksyczności NSPC typu Brij

Stosunek BZT₅/ChZT jest miarą podatności substancji na rozkład biochemiczny. Wartość ta jednak bywa obciążona dużym błędem, zwłaszcza w wypadku roztworów substancji trudno rozkładalnych chemicznie i biologicznie oraz gdy są to roztwory rozcieńczone (niskie ChZT). Dlatego też czasem lepiej jest analizować nie wartości bezwzględne tego stosunku, lecz jego zmiany w trakcie badań.

Jak wykazały wcześniejsze badania biodegradowalności roztworów NSPC [17], wartości wyjściowe stosunku BZT₅/ChZT są uzależnione przede wszystkim od rodzaju NSPC. Mniej podatne na rozkład są NSPC mające w swej budowie pierścienie aromatyczny, a więc z grup Triton i Synperonic. Najwyższą wartością stosunku BZT₅/ChZT (ok. 0,2) charakteryzowały się roztwory z grupy Brij. Decydujące znaczenie

miała tu struktura chemiczna, tzn. długi i prosty łańcuch alifatyczny (16 atomów węgla) oraz w miarę krótki łańcuch polioksyetylenowy (10 merów). W trakcie ozonowania wodnych roztworów NSPC nastąpił wyraźny spadek ChZT, natomiast obniżenie BZT₅ było nieco wolniejsze. Zaobserwowano powolny wzrost podatności badanych roztworów na biodegradację. Po kilkunastu godzinach ozonowania wartość BZT₅/ChZT wzrosła o około 0,1. Podatność na rozkład biochemiczny dla utlenionych ozonem roztworów typu Triton, Tergitol i Synperonic wyniosła kilkanaście procent, natomiast dla roztworów Brij osiągnęła 30%. (tab. 4).

Tabela 4. Wartości stosunku BZT₅/ChZT dla wybranych roztworów NSPC w procesie ozonowania

Nazwa	Stężenie początkowe g/m ³	BZT ₅ /ChZT	
		przed ozonowaniem	po ozonowaniu
Brij 56	150	0,17	0,29
Tergitol TMN10	300	0,08	0,16
Synperonic NP10	100	0,06	0,17
Triton X-100	120	0,05	0,15

Uzyskane za pomocą testu ToxAlert[®]10 wyniki zmian toksyczności roztworów NSPC poddanych procesowi ozonowania wykazały brak ich powiązania z wartościami stosunku BZT₅/ChZT. Stąd wniosek, że ten prosty i szybki test nie może być brany pod uwagę przy prognozowaniu biodegradowalności roztworów różnego typu niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, czy też ścieków je zawierających.

Podsumowanie

Ozonowanie wodnych roztworów niejonowych substancji powierzchniowo czynnych, niezależnie od ich typu, prowadzi do ich znacznego rozkładu, czego dowodem są duże spadki wartości ChZT. Roztwór traci właściwości powierzchniowo czynne już w pierwszych godzinach prowadzenia procesu. Przebieg reakcji utleniania zarówno dla NSPC będących pochodnymi alkilofenolu, jak i wyższych alkoholi, zachodzi z dużymi wydajnościami dla stężeń poniżej i powyżej micelarnego, a więc gdy występują w postaci monomerycznej lub zagregowanej.

We wszystkich analizowanych wypadkach, podatność na rozkład biochemiczny ozonowanego roztworu NSPC, mierzona stosunkiem BZT₅/ChZT, uległa nieznacznej poprawie o kilka-kilkanaście procent. Analizując zmiany inhibicji, uzyskane przy pomocy testu ToxAlert[®]10, należy stwierdzić, że nie może być on wykorzystywany do szybkiej oceny biodegradowalności roztworów NSPC poddawanych procesowi ozonowania.

Podczas reakcji utleniania roztworów NSPC powstają związki toksyczne w stosunku do bakterii *Vibrio fischeri*. Ich stężenie już po pierwszych godzinach ozonowania osiąga wysoką wartość, tak że inhibicja roztworu wynosi powyżej 90%. Proces dalszego utleniania nie zmienia stopnia inhibicji, co oznacza, że toksyczne związki powstają przez cały czas ozonowania. Toksyczność ta była jednakowa zarówno dla pochodnych alkilofenoli (Triton i Synperonic), jak i alkoholi (Tergitol i Brij).

Badania wykonano częściowo w ramach projektu badawczego KBN 4 T09B 008 24.

LITERATURA

1. D. R. KARSA: Industrial Applications of Surfactants. The Royal Society of Chemistry, London 1987.
2. N. M. OS, J. R. HAAK, L. A. M. RUPERT: Physico-Chemical Properties of Selected Anionic, Cationic and Nonionic Surfactants. Elsevier, 1993, pp. 305–376.
3. J. PRZONDO: Środki powierzchniowo czynne, własności i zastosowanie. Część I, II i III. Przegląd Włókienniczy, 1996, nr 10, ss. 15–18; nr 11, ss. 20–22; nr 12, ss. 19–21.
4. E. BIAŁOWAŚ, W. HRECZUK, J. SZYMANOWSKI: Zaplecze surowcowe, produkcja i zastosowanie związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) na progu nowego milenium. Przemysł Chemiczny, 2001, nr 8/10.
5. M. J. SCOTT, M. N. JONES: The biodegradation of surfactants in the environment. Biochimica et Biophysica Acta, 2000, 1508, pp. 235–251.
6. N. NARKIS, B. BEN-DAVID, M. SCHNEIDER-ROTHEL: Ozone-induced biodegradability of non-ionic surfactant. Water Research, 1980, 14, pp. 1225–1232.
7. N. NARKIS, D. BEN-DAVID, M. SCHNEIDER-ROTEL: Non-ionic surfactants interactions with ozone. Tenside, Surfactants Detergents, 1987, 24(4), pp. 200–204.
8. A. BRAMBILLA, E. BOLZACCHINI, M. ORLANDI, S. POLESSELLO, B. RINDONE: Reactivity of two models of non-ionic surfactants with ozone. Water Research, 1997, 31(8), pp. 1839–1846.
9. B. DELANGHE, C. I. MERKRAS, N. J. D. GRAHAM: Aqueous ozonation of surfactants: A review. Ozone Science & Engineering, 1991, 13(6), pp. 639–673.
10. W. UNGAR, C. JONAS, K. SCHWAMMLEIN, O. LEITZKE: Selective degradation of surfactants with ozone. Proc. "Regional Conference on Ozone, UV Light, AOP in Water Treatment", Amsterdam 1997, pp. 29–56.
11. J. PERKOWSKI, J. RADZYMIŃSKI, S. LEDAKOWICZ: Ozonation of aqueous solutions of Triton X-100. Conf. proc. "Application of ozone in wastewater treatment", Warsaw 1994, pp. 382–392.
12. S. LEDAKOWICZ, J. PERKOWSKI: Kinetics of ozonation of non-ionic detergent in aqueous solutions. Proc. "Ozone World Congress", Vol. 1, Kyoto 1997, pp. 343–348.
13. A. GIEŁDOWSKA, J. PERKOWSKI, L. KOS: The use of ozone in decomposition of aqueous solutions of non-ionic surfactants. Proc. "International Conference on Ozone in Global Water Sanitation", Amsterdam 2002, pp. IV-3-1–IV-3-15.
14. J. PERKOWSKI, S. LEDAKOWICZ: Przebieg ozonowania Tergitolu TMN6 w roztworach wodnych. Ochrona Środowiska, 2000, nr 4, ss. 9–14.
15. Adres internetowy: <http://www.sigma.sial.com>.
16. S. LEDAKOWICZ, J. MILLER, J. PERKOWSKI: Critical micelle concentration of nonionic detergents. Tenside, Surfactants, Detergents, 1997, 34, pp. 190–194.
17. S. LEDAKOWICZ, T. JAMROZ, B. SENCIO, J. PERKOWSKI: Biotoxicity and biodegradability of aqueous solutions of nonionic surfactants. Part I. Effect of chemical structure of detergents. Tenside, Surfactants, Detergents, 2002, 39(4), pp. 108–113.
18. M. KIESSLING, M. RAYNER-BRANDES: ToxAlert systems for the toxicity testing of environmental samples with luminescent bacteria. G.I.T. Laboratory Journal, 1998, 3, 4, pp. 254–255.
19. G. BITTON, R. J. DUTKA: Toxicity Testing using Microorganisms. CRC Press. Inc., 1989.
20. A. BULSKA, J. PERKOWSKI, S. SYPNIEWSKI, W. JÓŹWIĄK: Rozkład niejonowych środków powierzchniowo czynnych pod wpływem ozonu. Przemysł Chemiczny, 2003, nr 8–9, ss. 1006–1009.
21. N. GETOFF: Radiation induced decomposition of phenol and chlorinated phenols in water. Conf. proc. "Application of isotopes and radiation in conservation of the environments", Karlsruhe 1992, pp. 171–181.
22. M. FRAŃSKA, R. FRAŃSKI, A. SZYMAŃSKI, Z. ŁUKASZEWSKI: A central fission pathway in alkylphenol ethoxylate biodegradation. Water Research, 2003, 37, pp. 1005–1014.

Perkowski, J., Bulska, A., Ledakowicz, S., Jamroz, T., Sencio, B. Effect of Ozonation on Non-Ionic Surfactants Toxicity in Aqueous Solutions. Ochrona Środowiska 2004, Vol. 26, No. 2, pp. 21–26.

Abstract: Aqueous solutions of non-ionic surfactants belonging to four different groups – Triton, Synperonic, Brij and Tergitol – were ozonated. Variations in the toxicity of the solution (using the ToxAlert[®]10 assay) and in the reduction of COD (the measure of surfactant degradation) were determined in the course of the ozonation process. It was found that with no exception the increase in the ozone dose and in the extent of

surfactant degradation was concomitant with the decrease in the bioluminescence of the bacterial species *Vibrio fischeri* used as a measure of increasing toxicity. Ozonation brought about a notable degradation of all the investigated surfactants, which manifested in a COD reduction of up to 60% and in the damping of the oxygen wave in polarography measurements. It was also found that the biodegradability of the surfactant solutions, measured in terms of BOD₅ to COD ratio, increased slightly as a result of ozonation.

Keywords: Non-ionic surfactant, ozonation, degradation, toxicity.