

Ewa Felis, Sabina Borok, Korneliusz Miksch

## Ocena zdolności wybranych biomimetyków hormonalnych do sorpcji na kłaczkach osadu czynnego

Egzogenne związki chemiczne wpływające na działanie hormonów naturalnie występujących w organizmach żywych, a także na ich syntezę, wydzielanie i transport, często definiowane są jako „biomimetyki hormonalne” lub też „substancje zaburzające procesy endokrynne” (endocrine disrupting compounds – EDCs; endocrine disruptors – EDs) [1]. Specyficzna budowa i właściwości biomimetyków hormonalnych sprawiają, że mogą one naśladować działanie hormonów poprzez wiązanie się do specyficznych receptorów i wywoływać podobną odpowiedź jak naturalne hormony lub blokować receptory, uniemożliwiając działanie naturalnym hormonom [2]. Narażenie na związki zakłócające funkcjonowanie układu hormonalnego może powodować różne skutki zdrowotne u ludzi i zwierząt. Przez powiązanie układu dokrewnego właściwie z całym organizmem, zakłócenia lub choroby wywoływane przez biomimetyki hormonalne mogą dotyczyć poszczególnych organów, układu rozrodczego, immunologicznego, neurologicznego czy też działań kancerogennych. Substancje zaliczane do tej grupy identyfikowane są niemal we wszystkich elementach środowiska naturalnego, łącznie z glebą, wodami powierzchniowymi oraz powietrzem atmosferycznym [3–8]. Jako przykłady substancji zaburzających procesy endokrynne można wymienić niektóre wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyly, dioksyny, farmaceutyki (np. syntetyczne estrogeny, stanowiące składniki preparatów hormonalnej terapii zastępczej), czy też obecne w ściekach przemysłowych chemikalia proprodukcyjne.

Szczególny problem stanowią biomimetyki hormonalne wprowadzane do oczyszczalni ścieków miejskich lub przemysłowych. Wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi lub niewłaściwie oczyszczonymi ściekami przemysłowymi substancje te poddawane są procesom oczyszczania, gdzie najczęściej wykorzystuje się metodę osadu czynnego. Jako przykłady biomimetyków hormonalnych można wymienić nonylofenol czy bisfenol A, które występują w ściekach surowych i oczyszczonych w różnych ilościach. W badaniach prowadzonych w jednej z oczyszczalni ścieków, nonylofenol w ściekach surowych był obecny w ilości  $0,41 \pm 4,60 \text{ mg/m}^3$ , a jego zawartość w ściekach po procesie oczyszczania w bioreaktorze membranowym mieściła się w zakresie  $0,22 \pm 1,68 \text{ mg/m}^3$ , przy czym średnia skuteczność usuwania

tej substancji ze ścieków wynosiła  $55 \pm 25\%$  [9]. Zawartość bisfenolu A w ściekach surowych zmieniała się w przedziale  $23,96 \pm 159,53 \text{ mg/m}^3$ , natomiast po procesie oczyszczania w tym reaktorze zmniejszyła się do  $2,51 \pm 10,12 \text{ mg/m}^3$ . Odpowiadało to średniej skuteczności usuwania tej substancji ze ścieków wynoszącej  $93 \pm 6\%$  [9]. Wyniki tych badań uwzględniały jedynie różnicę w zawartości substancji w ściekach surowych i oczyszczonych, nie uwzględniały jednak ich ewentualnej sorpcji wewnątrz reaktora biologicznego podczas procesu oczyszczania ścieków. Wiele substancji zaliczanych do biomimetyków hormonalnych ma właściwości lipofilowe, co oznacza, że w środowisku naturalnym mogą ulegać bioakumulacji i sorpcji [2,3]. Oznacza to także, że podczas biologicznego oczyszczania ścieków ubytek tych substancji może być spowodowany nie tylko ich biodegradacją, ale także sorpcją na kłaczkach osadu czynnego lub być wynikiem obu tych procesów. Parametrem, który może wskazywać na właściwości sorpcyjne substancji w tkankach organizmów, a w zasadzie na tendencje do rozpuszczania się w wodzie (w odniesieniu do rozpuszczalności w n-oktanolu) jest współczynnik podziału n-oktanol/woda ( $K_{ow}$ ). Zgodnie z definicją, współczynnik podziału jest to stosunek stężeń równowagowych substancji rozpuszczonej w układzie dwufazowym, składającym się z dwóch niemieszających się rozpuszczalników. Współczynnik podziału jest wyrażany ilorazem dwóch stężeń i często przedstawia się go w postaci logarytmu dziesiętnego.

W technikach oczyszczania ścieków, aby określić skuteczność sorpcji danej substancji, a także przewidzieć jej zachowanie podczas biologicznego oczyszczania, coraz częściej posługuje się parametrem zwanym współczynnikiem podziału osad czynny/woda ( $K_D$ ) [3, 10]. Dzięki niemu można ocenić zdolność danego związku do sorpcji na kłaczkach osadu czynnego. Zgodnie z danymi literaturowymi można stwierdzić, że substancje, które mają wartość  $K_D > 300 \text{ dm}^3/\text{kg}$  mogą ulegać sorpcji na kłaczkach osadu czynnego [11, 12].

Celem badań było określenie zdolności trzech wybranych substancji zaliczanych do grupy biomimetyków hormonalnych – bisfenolu A (BPA), 4-n-nonylofenolu (4NP) oraz polichlorowanego bifenyly nr 7 (PCB7) – do sorpcji w procesie osadu czynnego. Skuteczność sorpcji tych substancji na kłaczkach osadu czynnego określono poprzez wyznaczenie wartości współczynnika podziału osad czynny/woda. Badania przeprowadzono wykorzystując osad czynny z oczyszczalni ścieków miejskich Zabrze–Śródmieście oraz oczyszczalni ścieków przemysłowych w Zakładach Azotowych Kędzierzyn SA.

Dr inż. E. Felis: Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Bioprocessowej, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, [ewa.felis@polsl.pl](mailto:ewa.felis@polsl.pl)

Mgr inż. S. Borok, prof. dr hab. inż. K. Miksch: Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Katedra Biotechnologii Środowiskowej, ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, [korneliusz.miksch@polsl.pl](mailto:korneliusz.miksch@polsl.pl)

## Metodyka badań

Badania sorpcji wybranych biomimetyków hormonalnych (BPA, 4NP i PCB7) na kłaczkach osadu czynnego przeprowadzono w oparciu o zmodyfikowaną metodykę przedstawioną w pracy [13]. Przed przystąpieniem do badań osad czynny został odpowiednio przygotowany przez przepłukanie go wodą i odwirowanie. Po zabiegach wstępnych osad zdezaktywowano siarczanem rtęci(II) (związek ten powoduje dezaktywację osadu, nie zmieniając znacząco struktury jego kłaczków) [13]. Następnie osad ponownie odwirowano i przepłukano wodą destylowaną. W dalszej kolejności określono aktywność oddechową osadu czynnego, aby mieć pewność, że zmiany ilości badanych związków podczas eksperymentu wywołane były procesem sorpcji, a nie wynikały z rozkładu tych substancji przez mikroorganizmy osadu czynnego. Po stwierdzeniu braku aktywności oddechowej osadu czynnego, osad ponownie przepłukano wodą i odwirowano. Tak przygotowany osad czynny wprowadzono do szklanych kolb, w których wykonano dalsze badania. Zawartość osadu czynnego w kolbach wynosiła  $3 \text{ g/dm}^3$ , a początkowa ilość każdej z badanych substancji  $10 \text{ g/m}^3$ . Zawartość badanych substancji w próbkach kontrolowano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). W trakcie badań szczelnie zamknięte kolby wraz z całą zawartością wytrząsano na wytrząsarce laboratoryjnej. Próbkę do analiz pobrano za pomocą szklanej strzykawki i przefiltrowano w celu oddzielenia osadu od fazy ciekłej. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono w trzech powtórzeniach.

Pomiaru zawartości badanej substancji w fazie ciekłej dokonano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej, pracującej w systemie faz odwróconych. Analiz dokonano stosując kolumnę Hypersil Gold (PR-C18, firmy Thermo Electron Corporation). Wykorzystany w badaniach system HPLC składał się z pompy HPLC, automatycznego podajnika próbek ASI-100 firmy Gynkotec oraz detektora UV-VIS (UVD 340 U firmy Gynkotec). Analizy przeprowadzono przy prędkości przepływu fazy ruchomej przez kolumnę równej  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Identyfikacji i pomiaru stężenia substancji w próbce dokonano za pomocą programu Chromleon, który automatycznie analizował sygnał z detektora UV-VIS. W programie tym dokonywano też obróbki otrzymanych wyników. Analizę BPA przeprowadzono przy udziale objętościowym acetonitrylu do wody równym 60:40 (czas retencji BPA – 2,9 min). Analizę PCB-7 i 4NP przeprowadzono przy udziale objętościowym acetonitrylu do wody równym 90:10 (czas retencji PCB-7 – 3,6 min, a 4NP – 4,3 min).

Wartość współczynnika podziału osad czynny/woda (zgodnie z założeniami przyjętymi w pracy [3]) obliczono z zależności:

$$K_D = X/S \quad (1)$$

w której:

X – ilość substancji zasorbowanej na kłaczkach osadu czynnego, g/kg

S – ilość substancji w fazie ciekłej,  $\text{g/dm}^3$

Obliczenia wykonano po ustaleniu się równowagi pomiędzy zawartością substancji w fazie ciekłej i fazie stałej. Zgodnie z zaleceniami podanymi w pracy [13] przyjęto, że stan równowagi ustalił się, jeżeli w kolejnych 2÷3 próbkach pobranych w odstępnie minimum 1 h stężenie badanych substancji osiągnęło porównywalną wartość (w celu potwierdzenia uzyskanych wyników, badania prowadzono przez min. 24 h).

## Omówienie wyników badań

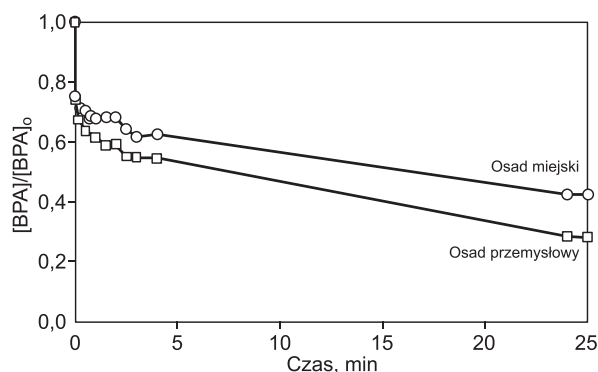
Badania wykazały, że wszystkie substancje ulegały sorpcji na kłaczkach osadu czynnego, bez względu na jego pochodzenie. W niektórych przypadkach uwagę zwracają duże wartości odchylenia standardowego (tab. 1), jednakże z takimi wartościami można spotkać się w literaturze – np. w publikacji [12] wyznaczona wartość współczynnika  $K_D$  w przypadku 17( $\alpha$ )-etinylestradiolu wynosiła  $418 \pm 221 \text{ dm}^3/\text{kg}$ .

Tabela 1. Wartości współczynnika podziału osad czynny/woda wybranych biomimetyków

Table 1. Values of the solid-water distribution coefficient ( $K_D$ ) of the selected endocrine disruptors

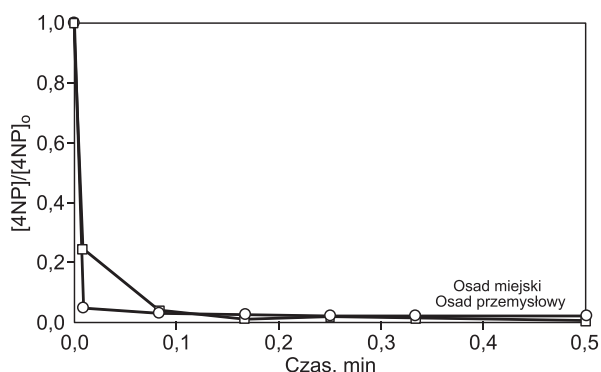
Osad czynny	Współczynnik $K_D$ , $\text{dm}^3/\text{kg}$		
	BPA	4NP	PCB7
Oczyszczalnia ścieków miejskich	$475 \pm 161$	$15975 \pm 56$	$35452 \pm 5713$
Oczyszczalnia ścieków przemysł.	$897 \pm 301$	$\geq 26162$	$15499 \pm 526$

Spośród przebadanych związków, BPA był substancją, która w najmniejszym stopniu ulegała sorpcji na kłaczkach osadu czynnego. Jednak już podczas analizy pierwszych próbek pobranych po 30 s od rozpoczęcia procesu z osadem z miejskiej oczyszczalni ścieków obserwowano zmniejszenie ilości BPA w fazie ciekłej z początkowej  $10 \text{ g/m}^3$  do  $7,52 \pm 0,04 \text{ g/m}^3$ , a po 4 h jego ilość wynosiła  $6,26 \pm 0,22 \text{ g/m}^3$ . Badania prowadzono przez 25 h, przy czym w dwóch ostatnich godzinach badań stwierdzono zawartość BPA równą  $4,23 \text{ g/m}^3$  i tę wartość przyjęto do obliczenia wartości współczynnika  $K_D$ . W przypadku prowadzenia badań nad sorpcją BPA na kłaczkach osadu pochodzącego z przemysłowej oczyszczalni ścieków, w pierwszych minutach testu obserwowano podobne zachowanie BPA, jak podczas testów z osadem miejskim. Także po 30 s procesu ilość BPA w fazie ciekłej zmalała z początkowych  $10 \text{ g/m}^3$  do około  $7,42 \pm 0,6 \text{ g/m}^3$ , natomiast po 4 h wynosiła  $5,45 \pm 0,3 \text{ g/m}^3$ . W ostatniej godzinie ilość BPA wyniosła  $2,81 \text{ g/m}^3$  i tę wartość przyjęto do wyznaczenia współczynnika  $K_D$ . Obliczone wartości współczynnika  $K_D$  równe  $475 \pm 161 \text{ dm}^3/\text{kg}$  i  $897 \pm 301 \text{ dm}^3/\text{kg}$ , odpowiednio w przypadku osadu czynnego z miejskiej i przemysłowej oczyszczalni ścieków, były większe od  $300 \text{ dm}^3/\text{kg}$ , co oznaczało, że BPA może ulegać znacznej sorpcji na osadzie czynnym podczas procesu biologicznego oczyszczania ścieków [11], a obserwowany ubytek tej substancji ze ścieków nie był jedynie wynikiem jej biodegradacji, lecz konsekwencją zachodzących jednocześnie procesów biodegradacji i sorpcji. Zmiany ilości BPA podczas badań przedstawiono na rysunku 1.



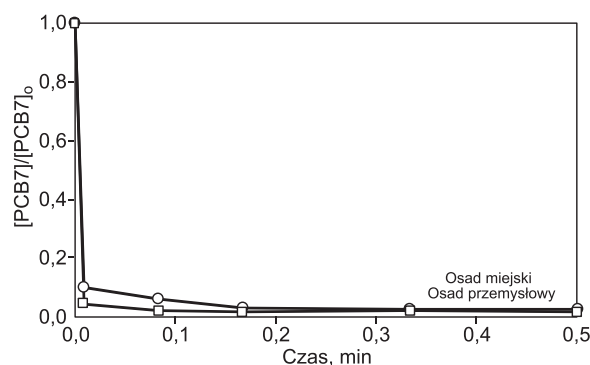
Rys. 1. Sorpcja bisfenolu A na kłaczkach osadu czynnego  
Fig. 1. Sorption of bisphenol A onto activated sludge flocs

Podobnie jak w przypadku BPA, podczas prowadzenia badań związanych z wyznaczeniem wartości współczynnika podziału osad czynny/woda, początkowa zawartość 4NP wynosiła  $10 \text{ g/m}^3$ . Zarówno w przypadku osadu czynnego pochodzącego z miejskiej oczyszczalni ścieków, jak i z oczyszczalni ścieków przemysłowych, proces sorpcji 4NP na kłaczkach osadu zachodził bardzo gwałtownie już w pierwszych sekundach testu. W przypadku osadu z miejskiej oczyszczalni ścieków już po 30 s średnia zawartość 4NP w fazie ciekłej wynosiła  $0,47 \pm 0,03 \text{ g/m}^3$ , co oznaczało, że sorpcji uległo około 95% początkowej ilości 4NP wprowadzonej do układu badawczego. W kolejnych minutach testu obserwowano ustalanie się stanu równowagi – po 15 min procesu zawartość 4NP w fazie ciekłej wynosiła  $0,2 \text{ g/m}^3$  i ta wartość utrzymywała się aż do zakończenia eksperymentu trwającego 27 h. W przypadku osadu pochodzącego z przemysłowej oczyszczalni ścieków znaczącą sorpcję tego związku zaobserwowano już w pierwszych minutach prowadzenia procesu. Zawartość 4NP w fazie ciekłej po 30 s procesu wyniosła średnio  $2,43 \text{ g/m}^3$ , co oznaczało, że ilość tej substancji zmniejszyła się o 75%. Po 5 min zawartość 4NP wynosiła już tylko  $0,39 \text{ g/m}^3$ , natomiast po 20 min eksperymentu ilość tej substancji w jednej z próbek (na cztery, w których prowadzono badania) wynosiła poniżej granicy wykrywalności, a po 30 min zawartość 4NP zmalała do wartości niewykrywalnej w dalszych dwóch próbkach. Tylko w jednej próbce ostatniej serii 4NP był wykrywalny w ilości  $0,1 \text{ g/m}^3$  (wykrywalna ilość 4NP utrzymywała się w tej próbce od 20. do 90. minuty badań). Po 2 h od rozpoczęcia procesu zawartość 4NP zmniejszyła się do wartości poniżej granicy wykrywalności we wszystkich próbkach. Ze względu na to, że w kolejnych punktach pomiarowych nie stwierdzono obecności badanej substancji w żadnej z próbek, eksperyment przerwano po 5 h. W przypadku 4NP i osadu z przemysłowej oczyszczalni ścieków podjęto próbę pośredniego oszacowania wartości współczynnika podziału osad czynny/woda. Współczynnik ten określono przyjmując wartości, gdy 4NP był wykrywalny w trzech próbkach. Dlatego też można stwierdzić, że w przypadku 4NP wartość współczynnika  $K_D$  była większa niż  $26162 \text{ dm}^3/\text{kg}$ . Obliczony współczynnik miał tylko charakter szacunkowy i pozwalał na stwierdzenie sorpcji 4NP na badanym osadzie czynnym. W celu dokładniejszego i jednoznacznego obliczenia wartości współczynnika  $K_D$  w podanych warunkach, niezbędne jest zastosowanie bardziej czułej metody analitycznej, np. chromatografii cieczowej z detekcją masową. Na rysunku 2 przedstawiono przebieg procesu sorpcji 4NP na kłaczkach osadu pochodzącego z miejskiej i przemysłowej oczyszczalni ścieków (w ciągu pierwszych 30 min prowadzenia procesu).



Rys.2. Sorpcja 4-n-nonylofenolu na kłaczkach osadu czynnego  
Fig.2. Sorption of 4-n-nonylphenol onto activated sludge flocs

Podczas badań nad PCB7, już po 30 s od chwili zainicjowania procesu z osadem z oczyszczalni ścieków miejskich zawartość PCB7 zmniejszyła się z  $10 \text{ g/m}^3$  do ok.  $1 \text{ g/m}^3$ , co oznaczało, że około 90% wprowadzonej dawki uległo sorpcji już w pierwszych sekundach procesu. Zawartość PCB7 w fazie ciekłej zmniejszała się podczas kolejnych minut testu – po 10 min wynosiła średnio  $0,31 \text{ g/m}^3$ , a w kolejnych minutach utrzymywała się w przedziale  $0,2 \div 0,3 \text{ g/m}^3$  aż do trzeciej godziny badań, kiedy osiągnęła wartość  $0,1 \text{ g/m}^3$ . W próbkach pobranych po 23 h, 24 h i 25 h zawartość PCB7 wynosiła również  $0,1 \text{ g/m}^3$ , dlatego tę wartość uznano za stężenie równowagowe PCB7. Obliczony współczynnik podziału osad czynny/woda wyniósł  $35452 \pm 5713 \text{ dm}^3/\text{kg}$ . Podobnie jak w przypadku osadu czynnego z oczyszczalni ścieków miejskich, tak i w badaniach z wykorzystaniem osadu z oczyszczalni ścieków przemysłowych, w pierwszych 30 s eksperymentu zaobserwowano znaczne zmniejszenie zawartości PCB7 do  $0,45 \text{ g/m}^3$ . W próbkach pobranych po 5 min ilość PCB7 wynosiła zaledwie  $0,2 \text{ g/m}^3$ , przy czym jego średnia zawartość w kolejnych próbkach wahała się w granicach  $0,17 \div 0,2 \text{ g/m}^3$ . We wszystkich próbkach pobranych po 24 h od chwili zainicjowania procesu średnia zawartość PCB7 w fazie ciekłej wynosiła około  $0,2 \text{ g/m}^3$ . Wartość obliczonego na tej podstawie współczynnika  $K_D$  wynosiła  $15499 \pm 526 \text{ dm}^3/\text{kg}$ . Na rysunku 3 przedstawiono przebieg procesu sorpcji PCB7 podczas wykonywanych testów.



Rys.3. Sorpcja polichlorowanego bifenylu nr 7 na kłaczkach osadu czynnego

Fig.3. Sorption of polychlorinated biphenyl No. 7 onto activated sludge flocs

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że wartość współczynnika podziału osad czynny/woda zależała od rodzaju osadu czynnego, który wykorzystano w badaniach. W przypadku BPA i 4NP większe wartości współczynnika  $K_D$  uzyskano podczas badań z osadem czynnym z oczyszczalni ścieków przemysłowych, natomiast w przypadku PCB7 większą wartość współczynnika  $K_D$  zanotowano stosując osad z oczyszczalni ścieków miejskich. Można zatem sądzić, że sorpcja na kłaczkach osadu czynnego powinna być definiowana nie tylko w odniesieniu do określonej substancji, ale także określonego osadu czynnego. Obliczone wartości współczynnika  $K_D$  w przypadku wybranych biomimetyków hormonalnych ( $475 \div 35452 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ) wskazują jednoznacznie, że podczas biologicznego oczyszczania ścieków należy uwzględnić zjawisko sorpcji tych substancji na kłaczkach osadu czynnego. Oznacza to, że podczas biologicznego oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego wybrane substancje przechodzą z fazy ciekłej (ścieków) do fazy stałej (osad czynny), nie ulegając przy tym rozkładowi biologicznemu. Z dużym prawdopodobieństwem można stwierdzić, że

w trakcie procesów przeróbki osadów ściekowych, a także podczas składowania lub rolniczego wykorzystania przetworzonych osadów, substancje te mogą ulec desorpcji, stając się dodatkowym źródłem zanieczyszczenia środowiska wodnego biomimetykami hormonalnymi. Ponadto do oceny występowania tych substancji w próbkach środowiskowych nie wystarczy badanie ich ilości w fazie ciekłej, gdyż może ono nie wykazać ich obecności w danym środowisku (np. w zbiornikach wodnych, w ściekach). Szczególnie w przypadku PCB7 i 4NP można zauważyć, że ulegają one szybko i w bardzo znacznym stopniu procesowi sorpcji (>90%) w czasie kontaktu mniejszym niż 1min. Dlatego też w celu przeprowadzenia dokładnego bilansu biomimetyków hormonalnych należy kontrolować ich obecność jednocześnie w próbkach ciekłych i stałych.

## Wnioski

◆ Biomimetyki hormonalne, takie jak bisfenol A (BPA), 4-n-nonylofenol (4NP) i polichlorowany bifenyl nr 7 (PCB7), miały zdolność do kumulacji w osadzie czynnym, a wyznaczone wartości współczynnika podziału osad czynny/woda ( $K_D$ ) były większe od  $300 \text{ dm}^3/\text{kg}$ , co oznaczało, że podczas biologicznego oczyszczania ścieków ich usuwanie odbywało się na drodze sorpcji lub w procesie sorpcji i biodegradacji.

◆ BPA w najmniejszym stopniu (spośród badanych) ulegał sorpcji na kłaczkach osadu czynnego. Wartości współczynnika  $K_D$  wynosiły  $475 \pm 161 \text{ dm}^3/\text{kg}$  oraz  $897 \pm 301 \text{ dm}^3/\text{kg}$ , odpowiednio w przypadku osadu czynnego z oczyszczalni ścieków miejskich i przemysłowych.

◆ W przypadku PCB7 oraz 4NP, sorpcja na kłaczkach osadu czynnego zachodziła bardzo gwałtownie – już po 30 s procesu stwierdzono ich usunięcie z fazy ciekłej wynoszące 90%. Obliczone wartości współczynnika  $K_D$  w przypadku tych substancji wynosiły  $35452 \pm 5713 \text{ dm}^3/\text{kg}$  oraz  $15499 \pm 526 \text{ dm}^3/\text{kg}$ , odpowiednio w przypadku osadu czynnego z oczyszczalni ścieków miejskich i przemysłowych. Większe powinowactwo PCB7 do sorpcji stwierdzono w przypadku osadu z oczyszczalni ścieków miejskich.

◆ Nie określono jednoznacznie wartości współczynnika  $K_D$  w przypadku 4NP i osadu z oczyszczalni ścieków przemysłowych. Obliczona wartość  $K_D \geq 26162 \text{ dm}^3/\text{kg}$  stanowiła jedynie wartość szacunkową. W przypadku testów z osadem czynnym z oczyszczalni ścieków miejskich obliczona wartość współczynnika  $K_D$  była równa  $15975 \pm 56 \text{ dm}^3/\text{kg}$ .

Praca została sfinansowana z grantu nr PZB/MNiSW/07/2006/31.

## LITERATURA

1. J.G. VOS, E. DYBING, H.A. GREIM, O. LADEFOGED, C. LAMBRE, J.V. TARAZONA I. BRANDT, A.D. VETHAK: Health effects of endocrine-disrupting chemicals on wildlife, with special reference to the European situation. *Critical Reviews in Toxicology* 2000, Vol. 30, pp. 71–133.
2. A. BIŁYK, G. NOWAK-PIECHOTA: Zanieczyszczenie środowiska związkami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu. *Ochrona Środowiska* 2004, vol. 26, nr 3, ss. 29–35.
3. T.A. TERNES, A. JOSS [Eds.]: Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management. IWA Publishing, London 2006.
4. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Badania zawartości ksenoestrogenów w wodzie metodą ekstrakcji sorpcyjnej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 9–14.
5. M. PETROVIC, M. SOLE, M.J.L. de ALDA, D. BARCELO: Endocrine disruptors in sewage treatment plants, receiving river waters, and sediments: Integration of chemical analysis and biological effects on feral carp. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2002, Vol. 21, pp. 2146–2156.
6. A. SOARES, B. GUIEYSSE, B. JEFFERSON, E. CARTMELL, J.N. LESTER: Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International* 2008, Vol. 34, pp. 1033–1049.
7. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Usuwanie zanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych w wysokociśnieniowych procesach membranowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 33–36.
8. G.-G. YING, B. WILLIAMS, R. KOOKANA: Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates. A review. *Environment International* 2002, Vol. 28, pp. 215–226.
9. J. LEE, B.C. LEE, J.S. RA, J. CHO, I.S. KIM, N.I. CHANG, H.K. KIM, S.D. KIM: Comparison of the removal efficiency of endocrine disrupting compounds in pilot scale sewage treatment processes. *Chemosphere* 2008, Vol. 71, pp. 1582–1592.
10. D.S. AGA: Fate of Pharmaceuticals in the Environment and in Water Treatment Systems. CRC Press, Taylor & Francis, New York 2008.
11. A. JOSS, E. KELLER, A. ALDER, A. GOEBEL, C. McARDELL, T.A. TERNES, H. SIEGREEST: Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 2005, Vol. 39, pp. 3139–3152.
12. M. CARBALLA, G. FINK, F. OMIL, J. LEMA, T.A. TERNES: Determination of the solid-water distribution coefficient ( $K_D$ ) for pharmaceuticals, estrogens and musk fragrances in digested sludge. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 287–295.
13. M. CLARA: Das Verhalten ausgewählter organischer Spurenstoffe bei der biologischen Abwasserreinigung. Dissertation, TU-Wien 2003.

Felis, E., Borok, S., Miksch, K. Assessing the Ability of Some Endocrine Disruptors to Sorb onto Activated Sludge Floes. *Ochrona Środowiska* 2011, Vol. 33, No. 2, pp. 49–52.

**Abstract:** Three substances of choice classified as endocrine disruptors, namely bisphenol A (BPA), 4-n-nonylphenol (4NP) and polychlorinated biphenyl No. 7 (PCB7), were analyzed for sorbability in the course of the activated sludge process. The extent of their sorption onto activated sludge flocs was expressed in terms of the solid-water distribution coefficient ( $K_D$ ). The experiments were performed using samples of activated sludge derived from the Zabrze Środumiescie Municipal Sewage Treatment Plant and from the Industrial Wastewater Treatment Plant at Zakłady

Azotowe Kedzierzyn SA. The experimental values of the  $K_D$  coefficient obtained with the sewage sludge amounted to  $475 \pm 161 \text{ dm}^3/\text{kg}$  (BPA),  $15975 \pm 56 \text{ dm}^3/\text{kg}$  (4NP) and  $35452 \pm 5713 \text{ dm}^3/\text{kg}$  (PCB7), those attained with the industrial sludge being  $897 \pm 301 \text{ dm}^3/\text{kg}$  (BPA),  $\geq 26162 \text{ dm}^3/\text{kg}$  (4NP), and  $15499 \pm 526 \text{ dm}^3/\text{kg}$  (PCB7). The values of the solid-water distribution coefficient determined in the course of this study have revealed a high extent of sorption onto activated sludge flocs for all of the substances tested during biological treatment of both municipal sewage and industrial wastewater.

**Keywords:** Activated sludge, solid-water distribution coefficient ( $K_D$ ), endocrine disruptor, sorption.