

Korneliusz MIKSCH, Ewa FELIS

e-mail: korneliusz.miksch@polsl.pl

Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, Gliwice
Centrum Biotechnologii, Politechnika Śląska, Gliwice**Wykorzystanie sztucznego światła słonecznego do usuwania wybranych farmaceutyków ze środowiska wodnego****Wstęp**

Informacje o obecności farmaceutyków w środowisku wodnym w ciągu ostatnich dwóch dekad docierają niemal z całego świata [Ternes i Joss, 2005]. Mimo, że substancje te identyfikowane są w środowisku wodnym w stężeniach od kilku ng/dm³ do kilkudziesięciu µg/dm³, stanowią one poważne zagrożenie dla organizmów żywych, ponieważ stale wykazują aktywność biologiczną. Farmaceutyki ze względu na swoje właściwości fizyczno-chemiczne są dodatkowo trudno biodegradowalne oraz stosunkowo mobilne. Stanowi to bezpośrednie zagrożenie dla organizmów żywych bytujących w wodach, do których docierają farmaceutyki, a ze względu na miejsce w łańcuchu troficznym mogą także być niebezpieczne dla samego człowieka.

Oczyszczone ścieki miejskie lub oczyszczone ścieki bytowo-gospodarcze są najczęściej wymieniane jako główne źródło obecności tych substancji w środowisku wodnym [Kummerer, 2009a; Kummerer 2009b]. Spowodowane jest to faktem, że tradycyjne metody oczyszczania ścieków bazujące na różnych modyfikacjach technologii osadu czynnego w połączeniu z chemiczną koagulacją nie są przeznaczane do eliminacji tego typu zanieczyszczeń. Dlatego poszukuje się innych metod, które mogłyby być stosowane jako procesy jednostkowe lub w skojarzeniu z istniejącymi technologiami (np. jako ostatni stopień oczyszczania ścieków). W tym kontekście wymienia się coraz częściej zaawansowane procesy utleniania, włączając w to procesy inicjowane światłem [Klavaritoti i in., 2009; Homem i Santos, 2011].

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości zastosowania światła słonecznego do rozkładu dwóch farmaceutyków, a mianowicie: sulfametoksazolu (SMX) i diklofenaku (DCF). Substancje te zostały wytypowane do badań ze względu na ich powszechne stosowanie oraz zidentyfikowanie ich pozostałości we wszystkich elementach środowiska wodnego, włączając w to ścieki, wody powierzchniowe, wodę gruntową, a nawet wodę pitną [Kummerer 2009b; Ternes i Joss, 2005].

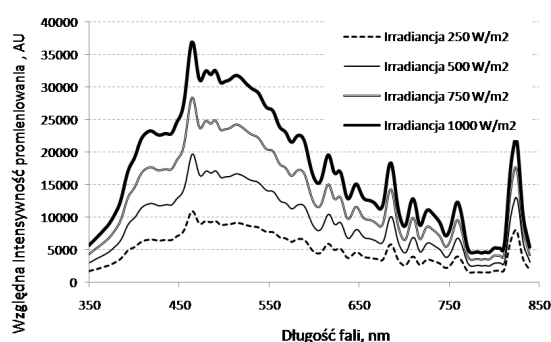
Badania doświadczalne**Materiały**

Badania przeprowadzono w roztworach wodnych badanych substancji przygotowanych w wodzie destylowanej, której odczyn przed przystąpieniem do eksperymentu korygowany był do wartości $pH\ 7,0 \pm 0,2$.

Aparatura i metodyka

Prezentowane badania mają charakter badań wstępnych. Przeprowadzono je w fotoreaktorze *Solarbox System 1500e (Co.For.Me.Ga, Włochy)*, który był wyposażony w lampę ksenonową, emitującą promieniowanie symulujące widmo emisyjne Słońca (Rys.1). Badania główne prowadzono przy 4 różnych wielkościach irradancji, a mianowicie: 250 W/m², 500 W/m², 750 W/m² oraz 1000 W/m². Stosowana w badaniach irradancja była zgodna z wartością irradancji światła słonecznego, która jest mierzona w krajach europejskich. Przykładowo, w Polsce, średnia irradancja w zimowy słoneczny dzień to 250 W/m², średnioroczna irradancja dla Polski oscyluje wokół wartości 500 W/m², natomiast irradancję 1000 W/m², można zmierzyć w Polsce w letni, słoneczny dzień [Lewandowski, 2001]. W badaniach głównych, szklaną zlewkę, do której wprowadzano wodny roztwór badanego leku w objętości 200 cm³ umieszczano na mieszadle magnetycznym, wewnątrz fotoreaktora. Ciecz reakcyjna naświetlana była od góry, a jej zawartość była stale mieszana. Komorę reaktora chłodzono powietrzem, do temperatury 30°C. Po określonym czasie prowadzenia eksperymentu (0', 15', 30', 45', 60', 90', 105' i 120') ze zlewki umieszczonej w fotoreaktorze pobierano

próbki do analiz, w których oznaczano stężenia badanych substancji. Dodatkowo przeprowadzono badania uzupełniające, w których zastosowano irradancję 500 W/m², natomiast naświetlana była inna objętość cieczy reakcyjnej, a mianowicie: 100 cm³, 200 cm³ oraz 350 cm³. Badania te pozwoliły odpowiedzieć na pytanie o wpływ stosowanej objętości cieczy badawczej (tj. różnej drogi optycznej światła) na efektywność prowadzonego procesu. Badania prowadzono w dwóch powtórzeniach.



Rys. 1. Widmo emisyjne lampy ksenonowej stosowanej w badaniach

Stężenie badanych substancji, tj. SMX i DCF, kontrolowane było za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej, połączonej z detekcją UV. Fazę mobilną stanowiła mieszanina acetonitrylu i buforu octanowego ($pH\ 5,7$), zmieszanego w stosunku objętościowym 40/60 (v/v). Prędkość przepływu fazy nośnej przez kolumnę wynosiła 1,0 cm³/min. Fazę stacjonarną stanowiła kolumna *Hypersil GOLD (Thermo Scientific; Dionex)*. Granica oznaczalności dla obu badanych substancji wynosiła 0,2 mg/dm³.

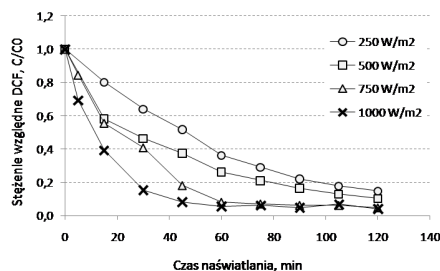
Wyniki i dyskusja**Proces rozkładu DCF**

Podczas badań głównych, prowadzonych z 200 cm³ roztworu podstawowego, średnie stężenie DCF przed naświetlaniem wynosiło $2,91 \pm 0,26\ mg/dm^3$. Można było zauważyć, że efektywność procesu rozkładu DCF zależy od stosowanej dawki promieniowania. Na rys.2. przedstawiono przebieg procesu rozkładu DCF, w zależności od stosowanej irradancji.

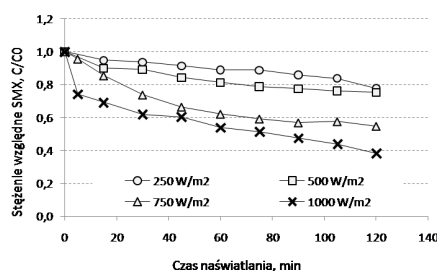
Zaobserwowano, że badana substancja była podatna na rozkład za pomocą światła emitowanego przez lampę ksenonową, zainstalowaną w systemie *Solarbox*, jednakże przebieg i efektywność samego procesu zależne były od stosowanej dawki promieniowania. I tak przypadku irradancji równej 250 W/m², po 120 min naświetlania, DCF był ciągle obecny w roztworze reakcyjnym, a jego średnie stężenie wynosiło $0,26 \pm 0,1\ mg/dm^3$. W przypadku irradancji równej 1000 W/m² sygnał analityczny pochodzący od DCF był ciągle rejestrowany przez urządzenie pomiarowe, ale stężenie tej substancji było poniżej granicy wykrywalności. Po 120 minutach procesu, wartości średnich usunięć DCF ze ścieków wahały się w przedziale 85% (irradancja 250 W/m²) – 99% (irradancja 1000 W/m²).

Proces rozkładu SMX

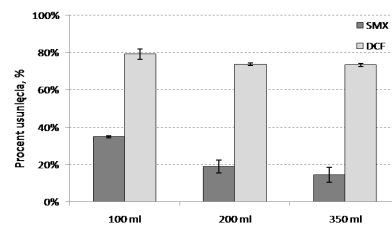
Inny przebieg procesu obserwowany był w przypadku naświetlania roztworu SMX. Początkowe stężenie tej substancji w wodzie destylowanej wynosiło $4,10 \pm 0,27\ mg/dm^3$. Wprawdzie efektywność usuwania SMX także zależała od zastosowanej dawki promieniowa-



Rys. 2. Rozkład DCF w procesie fotolizy prowadzonej w reaktorze Solarbox



Rys. 3. Rozkład SMX w procesie fotolizy prowadzonej w reaktorze Solarbox



Rys. 4. Efektywności usunięcia DCF i SMX w procesie fotolizy prowadzonej przy różnych objętościach naświetlanego roztworu w reaktorze Solarbox

nia, ale SMX nie był substancją tak podatną na fotochemiczny rozkład, jak było to obserwowane w przypadku DCF. Bez względu na użytą w badaniach intensywność promieniowania, po 120 min naświetlania SMX był zawsze wykrywany w roztworze poreakcyjnym (Rys. 3). Jego stężenie w roztworze poreakcyjnym zmieniło się w przedziale od $1,68 \pm 0,13 \text{ mg/dm}^3$ (irradiacja 1000 W/m^2) do $3,21 \pm 0,12 \text{ mg/dm}^3$ (irradiacja 250 W/m^2). Średnie usunięcia SMX, jakie były obserwowane podczas prowadzenia badań zawierały się w przedziale 22% (irradiacja 250 W/m^2) – 62% (irradiacja 1000 W/m^2).

Uzyskane wyniki badań pozwoliły na wyznaczenie parametrów kinetycznych obserwowanych procesów. W przypadku stosowanych stężeń początkowych na poziomie kilku mg/dm^3 oraz stosowania do procesu sztucznego światła słonecznego można zastosować pewne uproszczenie i dopasować do wyników pomiarowych model funkcji (pseudo) pierwszego rzędu [Esplugas i in., 2002]. Wyznaczone, zgodnie z równaniami kinetycznymi pierwszego rzędu, wartości pseudo pierwszorzędowych stałych szybkości rozkładu badanych substancji w procesie fotolizy w systemie Solarbox (k), współczynniki determinacji (R^2) oraz wartości czasu połowicznej przemiany badanych związków ($1/2 t$) przedstawiono w tab.1.

Tab. 1. Parametry kinetyczne rozkładu DCF i SMX w systemie Solarbox

Substancja	Irradiacja [W/m^2]	k [h^{-1}]	R^2	$1/2 t$ [h]
DCF	250	0,99	0,997	0,70
	500 W/m^2	1,69	0,988	0,41
	750 W/m^2	2,27	0,979	0,31
	1000 W/m^2	2,95	0,976	0,23
SMX	250 W/m^2	0,09	0,968	7,70
	500 W/m^2	0,13	0,919	5,25
	750 W/m^2	0,32	0,914	2,18
	1000 W/m^2	0,40	0,912	1,75

Wyznaczone parametry kinetyczne wskazują, że fotochemiczny proces rozkładu DCF w porównaniu z rozkładem SMX zachodzi zdecydowanie szybciej – uzyskane wartości stałych kinetycznych są co najmniej o jeden rząd wielkości wyższe w przypadku DCF. Można także zauważyć, że czas połowicznej przemiany DCF we wszystkich eksperymentach jest mniejszy niż 1 h, natomiast jeżeli chodzi o SMX, to czas połowicznej przemiany, w zależności od stosowanej irradiacji zmienia się w przedziale od 1,75 h (irradiacja 1000 W/m^2) do 7,70 h (irradiacja 250 W/m^2). W literaturze są dostępne informacje na temat zastosowania światła do rozkładu badanych związków [Klavarioti i in., 2009], jednakże najczęściej stałe kinetyczne obliczane są dla eksperymentów prowadzonych w obecności światła, wspomaganym różnymi dawkami TiO_2 [Rizzo i in., 2009]. Nie zmienia to faktu, że obliczone wartości parametrów kinetycznych rozkładu badanych związków w niniejszych eksperymentach są zgodne z danymi prezentowanymi w literaturze [Klavarioti i in., 2009; Rizzo i in., 2009].

Badania dodatkowe, które przeprowadzono w ramach eksperymentu, miały na celu określenia zależności pomiędzy objętością naświetlanej cieczy, a efektywnością usuwania zawartych w niej farmaceutyków. Im mniejsza warstwa absorbująca cieczy (w tym przypadku

objętość cieczy reakcyjnej), tym lepsza penetracja światła. Badania prowadzono przez okres 1 h, przy objętości stosowanych roztworów: 100 cm^3 , 200 cm^3 i 350 cm^3 . Badania prowadzono przy irradiacji 500 W/m^2 . Stężenia początkowe badanych związków w roztworach reakcyjnych wynosiły $3,14 \text{ mg/dm}^3$ (DCF) i $3,03 \text{ mg/dm}^3$ (SMX). Przedstawione na rys.4 wyniki wskazują, że usunięcie DCF po 60 min naświetlania, bez względu na stosowaną objętość roztworu reakcyjnego, przekroczyła wartość 70% (i zmieniała się w przedziale $73\div 79\%$), natomiast SMX był znacznie mniej efektywnie usuwany i można było zaobserwować znaczący wpływ objętości cieczy reakcyjnej na efektywność zachodzącego procesu. Przy objętości roztworu równej 100 cm^3 , średnie usunięcie SMX wyniosło 35%, natomiast przy dwóch badanych objętościach nie przekroczyło ono 20%.

Wnioski

Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że oba związki, tj. DCF i SMX, były substancjami podatnymi na rozkład w reaktorze Solarbox.

DCF był jednakże bardziej podatny na rozkład w tych warunkach. Po 120 min naświetlania, przy irradiacji równej 1000 W/m^2 , substancja ta była praktycznie niewykrywalna w roztworze reakcyjnym. Także wartości wyznaczonych parametrów kinetycznych wskazują, że proces fotochemicznego rozkładu DCF zachodzi zdecydowanie szybciej (uzyskane wartości stałych kinetycznych były przynajmniej o 1 rząd wielkości wyższe w porównaniu z wartościami obserwowanymi przy SMX). Na usunięcie DCF nie wpływała w sposób znaczący objętość roztworu poddawanego naświetlaniu.

Aby uzyskać odpowiednią efektywność usunięcia SMX należy wydłużyć czas naświetlania lub zintensyfikować proces przez wprowadzenie do układu np. fotokatalizatora.

LITERATURA

- Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodriguez M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.*, **36**, 1034-1042. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00301-3
- Homem V., Santos L., 2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - a review. *J. Environ. Manage.*, **92**, 2304-2347. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.05.023
- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D., 2009. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int.*, **35**, 402-417. DOI: 10.1016/j.envint.2008.07.009
- Kümmerer K., 2009a. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part I. *Chemosphere*, **75**, 417-434. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.11.086
- Kümmerer K., 2009b. Antibiotics in the aquatic environment - a review - part II. *Chemosphere*, **75**, 435-444. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.12.006
- Lewandowski W.M., 2001. *Proekologiczne źródła energii odnawialnej*. WNT, Warszawa
- Rizzo L., Meric S., Kassinos D., Guida M., Russo F., Belgiorno V., 2009. Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. *Water Res.*, **43**, 979-988. DOI: 10.1016/j.watres.2008.11.040
- Ternes T.A., Joss A. (eds), 2005. *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances. The challenge of micropollutants in urban water management*. IWA Publishing, London, New York

Badania były częściowo finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu UMO-2012/05/B/ST8/02739 „Mechanizm usuwania farmaceutyków w oczyszczalniach hydrofilowych”.