

Mariusz DUDZIAK\*, Edyta BURDZIK\*, Edyta KUDLEK-JELONEK\*

## **WSTĘPNE BADANIA NAD USUWANIEM BISFENOLU A W PROCESACH UV, O<sub>3</sub> I UV-O<sub>3</sub>**

Wraz z rosnącym uprzemysłowieniem zwiększa się ilość zanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym, w tym również substancji o aktywności estrogenicznej takich jak bisfenol A. Z uwagi na antropogeniczne pochodzenie tego związku uważa się go za reprezentanta grupy ksenoestrogenów. Niebezpieczna aktywność biologiczna bisfenolu A (w tym również toksyczność), stwarza konieczność prowadzenia badań nad jego usuwaniem w procesach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. W ramach pracy do oczyszczania wody modelowej zawierającej bisfenol A w stałym stężeniu 500 µg/dm<sup>3</sup> zastosowano proces fotolizy połączony z ozonowaniem. Jako próbę porównawczą potraktowano usunięcie badanego związku w pojedynczym procesie naświetlania wody promieniami ultrafioletowymi UV (fotoliza). Badania zmierzały w kierunku oceny stopnia usuwania związku w zależności od warunków i rodzaju procesu. Określono, że połączenie fotolizy z ozonowaniem powoduje wzrost usunięcia badanego związku do poziomu około 75%, podczas gdy w przypadku pojedynczego procesu fotolizy poziom ten wynosił ok. 60%. W drugiej części pracy przeprowadzono badania zmierzające do oceny wpływu różnych parametrów procesowych ozonowania na efektywność usuwania bisfenolu A tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody. Wykazano, że największy wpływ na stopień usunięcia badanego związku ma czas ozonowania oraz zastosowana dawka ozonu. Wraz ze wzrostem dawki ozonu wzrasta stopień usunięcia bisfenolu A. Podobną tendencję zaobserwowano wraz z wzrostem czasu ozonowania. Pod względem odczynu wody, najbardziej korzystny dla procesu eliminacji związku okazał się odczyn obojętny i zasadowy. Usuwanie bisfenolu A dla wartości pH wody w zakresie od 7 do 9 przekraczało 70%.

### **1. WPROWADZENIE**

W ostatnich latach wykrywanie, oznaczanie oraz badanie losu mikrozanieczyszczeń o aktywności biologicznej w poszczególnych elementach środowiska, a w szczególności

---

\* Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Kolarskiego 18, 44-100 Gliwice

w ekosystemach wodnych traktowane jest jako jedno z priorytetowych zadań w inżynierii i ochronie środowiska [8, 10]. Na szczególną uwagę w grupie tych zanieczyszczeń zasługują ksenoestrogeny, wykazujące przede wszystkim aktywność estrogeniczną. Związki te są zdolne do łączenia się z receptorami estrogenowymi. Ich hormonalna aktywność jest wysoce niepożądana, ponieważ może prowadzić do szeregu zaburzeń hormonalnych i stanowić przyczynę wielu chorób. Bisfenol A, będący przedstawicielem grupy ksenoestrogenów, wchodzi w skład farb, lakierów, substancji pokrywających wewnątrz m.in. puszek z żywnością oraz wiele rodzajów tworzyw sztucznych [6, 9]. Stąd jego pochodzenie w środowisku przyrodniczym wynika z różnych źródeł. Związek ten również przenika z opakowań do żywności. W organizmie człowieka nie jest metabolizowany, tak więc w konsekwencji przedostaje się wraz z wydzielinami (mocz, kał) do ścieków bytowych. Aktualnie zdarza się, że oczyszczalnie mają problem z usunięciem mikrozanieczyszczeń organicznych,

co powoduje, że bisfenol A przedostaje się do środowiska wodnego [5]. Występowanie ksenoestrogenów w wodach rzecznych jest w bardzo szerokich granicach stężeń na poziomie od kilku ng/dm<sup>3</sup> do kilku µg/dm<sup>3</sup> [3]. Najwyższe stężenie bisfenolu A zarejestrowano w Walii i wynosiło ono 13 µg/dm<sup>3</sup> [2].

W przypadku trudnobiodegradowalnych substancji, do których należy bisfenol A konwencjonalne metody oczyszczania ścieków, jak wcześniej wspomniano, często są nieskuteczne i nieefektywne. Alternatywę w takim przypadku stanowią np. zaawansowane metody utleniania (ang. Advance Oxigen Processes - AOP). Czynnikiem utleniającym w AOP są wolne rodniki, a zwłaszcza rodniki hydroksylowe (OH<sup>•</sup>). Rodniki te, odznaczają się bardzo wysokim potencjałem redoks (2,8 V), co umożliwia im szybkie i nieselektywne utlenianie związków organicznych. Procesy AOP prowadzą zazwyczaj do mineralizacji zanieczyszczeń, polegającej na ich utlenieniu do dwutlenku węgla, wody i nieorganicznych związków. Do najczęściej stosowanych metod zaawansowanego utleniania zaliczamy utlenianie ozonem, nadtlenkiem wodoru lub odczynnikami Fentona. Obecnie w procesach zaawansowanego utleniania podejmowane są także próby wykorzystania zjawisko synergizmu działania utleniaczy (O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) oraz promieniowania UV, zwiększającego efekty i szybkość rozkładu substancji organicznych [4]. Są jednak przykłady wskazujące, że nie zawsze taki efekt się uzyskuje.

Obecność bisfenolu A w środowisku wodnym, z uwagi na biologiczną aktywność tego związku, stwarza konieczność badań nad jego usuwaniem ze strumieni wodnych. Niniejsza praca prezentuje wstępne badania nad efektywnością usuwania bisfenolu A w procesie fotolizy (UV) i ozonowania (O<sub>3</sub>) jak i w układzie łączącym obie te metody (UV-O<sub>3</sub>). W zakresie pracy badano także wpływ różnych parametrów procesowych ozonowania na eliminację bisfenolu A tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody.

## 2. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 2.1. PROCES FOTOLIZY (UV) I OZONOWANIA (O<sub>3</sub>)

Utlenianiu w procesie UV-O<sub>3</sub> poddano roztwór wody modelowej sporządzonej na bazie wody zdejonizowanej (pH = 7) z dodatkiem bisfenolu A w stałym stężeniu 500 µg/dm<sup>3</sup>. Odczyn wody korygowano roztworem kwasu solnego (HCl) o stężeniu 0,1 mol/dm<sup>3</sup> lub roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) 0,1 mol/dm<sup>3</sup>. Wzorec badanego zanieczyszczenia pochodził z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Proces fotolizy prowadzono w temperaturze 20°C w reaktorze porcjowym firmy Heraeus (Warszawa, Polska) ze średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W. Naświetlanie prowadzono w sposób ciągły przez 30 minut. Z kolei ozon wprowadzano do reaktora poprzez dyfuzor ceramiczny po 10 minutowym czasie naświetlania. Ozon wytwarzano z powietrza w generatorze Ozoner FM 500 o wydajności 0,14 mg/s firmy WRC Multiozon (Gdańsk, Polska). Obrona do badań dawka ozonu wynosiła 3 mg/dm<sup>3</sup>, a czas kontaktu utleniacza z wodą wynosił 1 min. Wprowadzenie ozonu do reaktora z opóźnieniem czasowym w stosunku do naświetlania miało za zadanie umożliwić porównanie efektywności pojedynczego procesu naświetlania wody oraz procesu łącznego naświetlanie-ozonowanie.

### 2.2. OZONOWANIE WODY

W zakresie pracy badano także wpływ różnych parametrów procesowych ozonowania na stopień usuwania bisfenolu A tj. dawka ozonu, czas reakcji, wartość pH oczyszczanej wody. W tabeli 1 przedstawiono szczegóły dotyczące poszczególnych eksperymentów.

Tabela 1. Konfiguracja parametrów procesowych ozonowania

Eksperyment	Badany parametr	Dawka ozonu [mg/dm <sup>3</sup> ]	Czas reakcji [min]	Wartość pH
1	dawka ozonu	1-10	1	7
2	czas ozonowania	3	1-10	7
3	pH wody	3	1	4-9

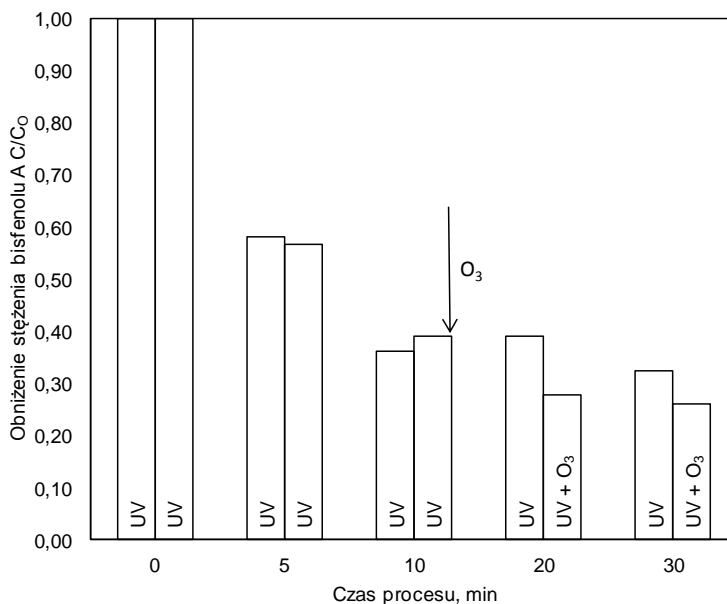
### 2.3. OZNACZANIE BISFENOLU A

Bisfenol A oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy chromatograficznej HPLC z detekcją UV. Do ekstrakcji wykorzystano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 (objętość 6 cm<sup>3</sup> i 1,0 g fazy) firmy Supelco. Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm<sup>3</sup>) i metanolem (5 cm<sup>3</sup>), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm<sup>3</sup>). Wydzielone związki eluowano

mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm<sup>3</sup>. Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali 235 nm). Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu 5 μm. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy POCH.

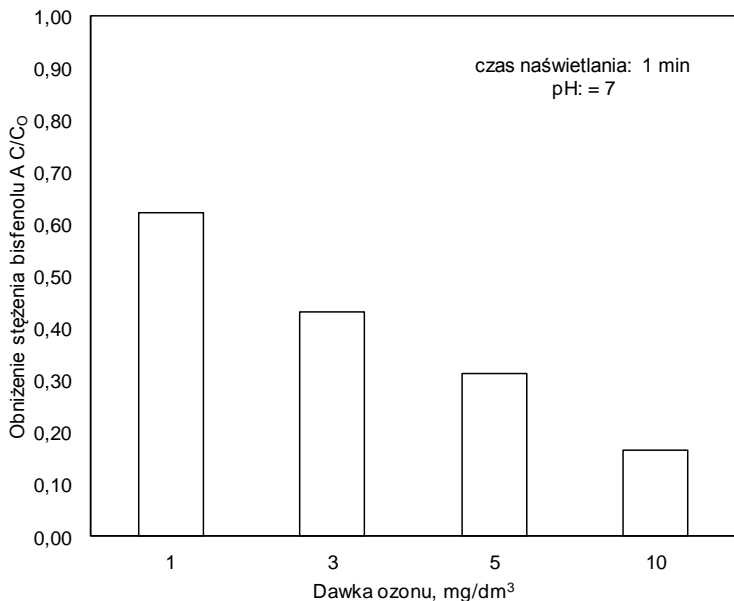
### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

W procesie fotolizy, wraz z narastającym czasem naświetlania wody obniżało się stężenie bisfenolu A (rys. 1). Największe obniżenie stężenia związku zaobserwowano w początkowym czasie naświetlania, w zakresie od 0 do 10 minut. Dla przykładu dla czasu naświetlania 5 min stężenie związku obniżyło się o ok. 40%. Następnie, pomimo dalszego naświetlania wody stężenie ksenoestrogenu utrzymywało się na zbliżonym poziomie (około 60%). Natomiast, gdy w drugim realizowanym doświadczeniu w początkowym czasie naświetlania (10 min) wprowadzono do reaktora ozon, stopień obniżenia zanieczyszczenia wzrósł do 75%. Wyniki te dowodzą, że proces fotolizy połączony z ozonowaniem pozwala osiągnąć wyższy stopień usunięcia bisfenolu A, niż obserwowany jest w przypadku prowadzenia pojedynczego procesu fotolizy.



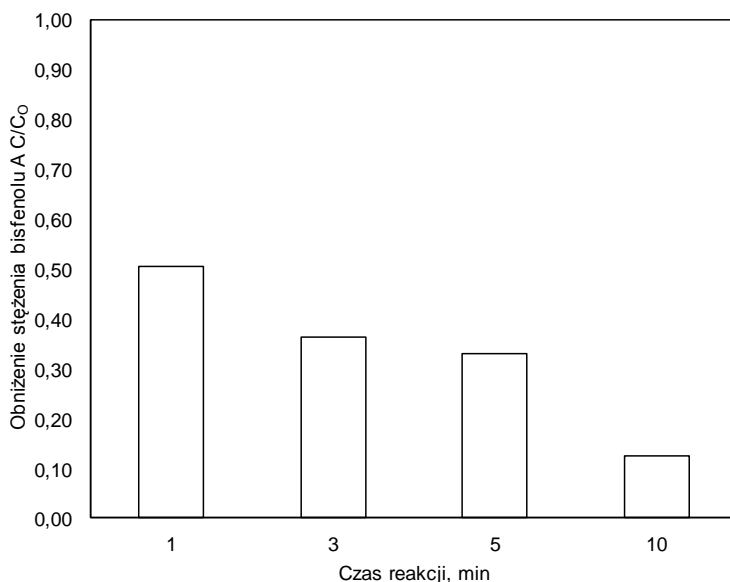
Rys. 1. Obniżenie stężenia bisfenolu A w procesie fotolizy bez i z ozonowaniem wody

Na rysunku 2 przedstawiono zależność pomiędzy dawką ozonu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A. Określono, że stężenie bisfenolu A obniża się wraz z zwiększaniem dawki ozonu. Przy dawce ozonu  $1 \text{ mg/dm}^3$  usunięcie badanego ksenoestrogenu wynosiło około 40%. Z kolei, gdy zastosowano pięciokrotnie wyższą dawkę ozonu ( $5 \text{ mg/dm}^3$ ) usunięcie związku wzrosło do 70%. Jednak zastosowanie dawki ozonu  $10 \text{ mg/dm}^3$  spowodowało już nieznaczne obniżenie stężenia bisfenolu A w wodzie w odniesieniu do dawki ozonu  $5 \text{ mg/dm}^3$ .



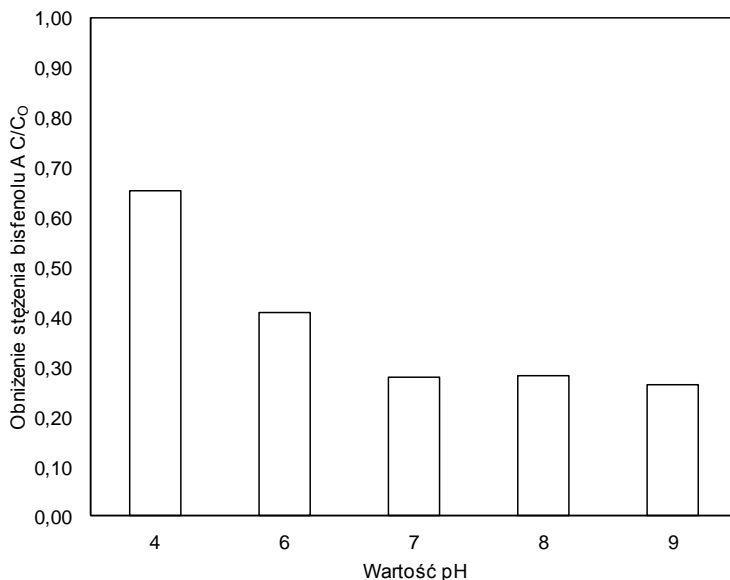
Rys. 2. Wpływ dawki ozonu na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

W dalszej kolejności badano wpływ czasu kontaktu ozonu z wodą na obniżenie stężenia bisfenolu A (rys. 3). W przypadku zastosowania dawki ozonu, wynoszącej odpowiednio  $3 \text{ mg O}_3/\text{dm}^3$  i wydłużenia czasu reakcji do 10 minut nastąpiło obniżenie stężenia bisfenolu A do ok. 90%. Otrzymane wyniki dowodzą, że czas reakcji ma duży wpływ na efektywność usunięcia bisfenolu A w procesie ozonowania. Im dłuższy czas reakcji tym wyższy stopień usunięcia ksenoestrogenu.



Rys. 3. Wpływ ozonowania na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

Na rysunku 4 przedstawiono zależność pomiędzy wartością pH wody poddawanej ozonowaniu, a obniżeniem stężenia bisfenolu A. Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że efektywność procesu ozonowania jest wyższa w warunkach odczynu obojętnego i zasadowego, niż w środowisku kwaśnym. Wynika to z występującego różnego mechanizmu reakcji pomiędzy usuwaną substancją, a ozonem w zależności od odczynu wody. Teoretycznie, można wyróżnić dwa typy reakcji ozonu z zanieczyszczeniami zawartymi w wodzie tj. reakcje bezpośrednie ozonu cząsteczkowego i reakcje pośrednie poprzez rodniki tworzące się w procesie rozpadu ozonu w wodzie. Bezpośredni „atak” ozonu na cząsteczki substancji jest wysoce selektywny i ogranicza się wyłącznie do nienasyconych związków alifatycznych, aromatycznych oraz aminowych. Powstałe produkty są bardzo nietrwałe i przekształcają się w łatwo biodegradowalne związki karbonylowe [1]. Pośredni „atak” odbywa się poprzez wolne rodniki hydroksylowe HO<sup>•</sup> i hydroksynadtlenkowe HO<sub>2</sub><sup>•</sup> tworzone podczas reakcji ozonu z wodą. Działanie rodników w porównaniu z ozonem cząsteczkowym jest mniej selektywne [7]. Szybkość rozkładu ozonu do rodników HO<sup>•</sup> i HO<sub>2</sub><sup>•</sup> wzrasta ze wzrostem wartości pH wody. W środowisku zasadowym reakcje przebiegają głównie według mechanizmu rodnikowego. W konsekwencji obniżenie stężenia bisfenolu A po procesie ozonowania prowadzonego dla wody o pH w zakresie od 7-9 wyniosło około 70%, a w przypadku odczynu kwaśnego (pH = 4) obniżenie stężenia bisfenolu A było niskie na poziomie około 30%.



Rys. 4. Wpływ wartości pH wody na usunięcie bisfenolu A w procesie ozonowania

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych wstępnych badań dotyczących usuwania bisfenolu A wykazano, że łączne wykorzystanie naświetlania i ozonowania jest korzystniejsze niż stosowanie tych procesów w układach pojedynczych. W przypadku pojedynczego procesu naświetlania w celu uzyskania wysokiej skuteczności usuwania bisfenolu A niezbędne było zastosowanie długiego czasu naświetlania. Z kolei w procesie ozonowania obniżenie stężenia badanego związku wyraźnie uzależnione było od zastosowanej dawki ozonu, czasu reakcji oraz wartości pH oczyszczanej wody. Skuteczność usunięcia bisfenolu A wzrastała wraz ze wzrostem wartości powyżej wymienionych parametrów.

#### LITERATURA

- [1] BIŃ A.K., *Ozon w środowisku wodnym*, [w:] Występowanie i właściwości ozonu. Polska Akademia Nauk, Łódź, 2005, 140-187.
- [2] CZAPLIKA M.; Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, [w:] Science of the Total Environment, 2004, 322, 21-39.

- [3] DUDZIAK M., BODZEK M.; *Removal of xenoestrogens from water during reverse osmosis and nanofiltration – effect of selected phenomena on separation of organic micropollutants*, [w:] Architecture Civil Environmental Engineering, 2008, 1, 95-101.
- [4] DUDZIAK M., *Separcja mikrozanieczyszczeń estrogenicznych wysokociśnieniowymi technikami membranowymi*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- [5] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, PWN, Warszawa 2009.
- [6] MATEJCZYK M., ZALEWSKI P., *Związki endokryjne aktywne i ich aktywność biologiczna*. Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych, 2011, 290-291, 17-32.
- [7] PERKOWSKI J., KOS L., *Wykorzystanie ozonu w technologii oczyszczania Ścieków*, [w:] Zastosowanie ozonu, Polska Akademia Nauk, Łódź 2005.
- [8] STUER-LAURIDSEN F., BIRKVED M., HANSEN L.P., HOLTEN LÜTZHØFT H.-C., HALLING-SØRENSEN B., *Chemosphere*, 2000, 40, 783-793.
- [9] TOYAMA Y., SUZUKI-TOYOTA F., MAEKAWA M, ITO C, TOSHIMORI K., *Adverse effects of bisphenol A to spermiogenesis in mice and rats*, [w:] Archives of Histology and Cytology, 2004, 67, 373-381.
- [10] ZUCCATO E., CALAMARIUM D., NATANGELO M., FANELLI R., *The Lancet*, 2000, 385, 1789-1790.

#### PRELIMINARY INVESTIGATIONS INTO THE REMOVAL OF BISPHENOL A WITH THE PROCESSES OF UV, O<sub>3</sub> I UV-O<sub>3</sub>

The growth of industrialisation increases the amounts of water pollutants including the substances of estrogenic activity such as bisphenol A. In view of its anthropogenic origin this compound is classified as a representative of xenoestrogens. A dangerous biological activity of bisphenol A (including its toxicity) leads to investigations on its removal in the processes of water purification and sewage treatment. In this work a combined application of photolysis and ozonation was used to purify the model water containing bisphenol A with a constant concentration of a 500 µg/dm<sup>3</sup>. In a case control study the examined compound was removed in a separate process of water irradiation with UV light administration (photolysis) An attempt was made to assess the degree of bisphenol A removal depending on the conditions and type of the processes used. The results indicated that the combination of photolysis and ozonation increased the bisphenol A removal rate up to the level of 75% whereas in case of a separate photolysis performance the level of approximately 60% was maintained. The second part of this study aimed to assess the influence of different parameters of ozonation, i.e. the ozonation dosage, reaction time, pH value of the purified water on the efficacy of the investigated process. The research proved that the length of exposure to ozonation and the ozone dosage have the highest effect on the degree of bisphenol A removal. The micropollutant removal rate rose with ozone dosage increase. A similar pattern was observed for the increased exposure to ozonation. Neutral and alkaline water reactions were the most efficient in terms of the compound removal process. The removal of bisphenol A for the water pH ranges 7 to 9 exceeded the rate of 70%.