Małgorzata KIDA¹
Piotr KOSZELNIK²

WYSTĘPOWANIE FTALANÓW I SUBSTANCJI POWIERZCHNIOWO CZYNNYCH W ŚRODOWISKU

Praca zawiera przegląd literatury na temat występowania ftalanów i substancji powierzchniowo czynnych w różnych komponentach środowiska oraz możliwości usuwania ich ze ścieków. Są to grupy związków, których obecność w życiu jest nieunikniona ze względu na ich powszechne wykorzystanie. Analiza dostępnej literatury wykazała, że wody powierzchniowe i osady denne zawierają wysokie stężenie ftalanów i surfaktantów pochodzących głównie ze ścieków przemysłowych

i komunalnych. W konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków substancje te nie są w dostatecznym stopniu usuwane. W wielu przypadkach znaczna część tych związków jest wprowadzana do środowiska w niezmienionej formie albo w postaci bardziej toksycznych metabolitów. Dodatkowo wyniki badań opublikowane w literaturze są rozbieżne. Autorzy w swoich badaniach potwierdzili, że eliminacja tych związków jest zależna przede wszystkim od matrycy środowiskowej. Ponadto przedstawiono informacje na temat prowadzonych badań w zakresie zastosowania m.in. zaawansowanych metod utleniania, np. takich procesów, jak UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ i O₃/AC, w celu usunięcia tych związków ze ścieków. Jednak stosowanie nowoczesnych technologii utleniania nie pozwala na uzyskanie jednoznacznych wyników, przy czym mogą one jednocześnie zwiększać możliwość tworzenia się pośrednich produktów degradacji, które często są bardziej toksyczne niż związki macierzyste. Zadowalające efekty eliminacji tych związków można uzyskać, stosując różne metody kombinowane, składające się z kilku procesów jednostkowych.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia, ftalany, substancje powierzchniowo czynne, ścieki

¹ Małgorzata Kida, Politechnika Rzeszowska

² Autor do korespondencji/corresponding author: Piotr Koszelnik, Politechnika Rzeszowska, 35-959 Rzeszów, al. Powstańców Warszawy 6, tel. + 48 17 8651065, + 48 17 8652407, pkoszel@prz.edu.pl

1. Wprowadzenie

Rosnące zanieczyszczenie środowiska naturalnego mikrozanieczyszczeniami zarówno organicznymi, jak i nieorganicznymi stanowi nowe wyzwanie dla społeczności naukowej. Do zanieczyszczeń organicznych zalicza się przede wszystkim farmaceutyki, związki zakłócające procesy hormonalne, uboczne produkty dezynfekcji, chemikalia przemysłowe. Liczbę tych związków szacuje się na około 16 mln, w tym prawie 2 mln wytwarzanych jest wyłącznie syntetycznie [40, 42, 47, 55, 58, 62, 97].

Źródła substancji organicznych w środowisku są różne, jednak uważa się, że największy ładunek zanieczyszczeń jest wprowadzany wraz z oczyszczonymi ściekami komunalnymi i przemysłowymi [17, 50, 58]. Wykazano, że pomimo zaawansowanego sposobu oczyszczania ścieków nie wszystkie zanieczyszczenia są całkowicie usuwane. Niektóre z nich pod wpływem oddziaływania czynników środowiskowych i mikroorganizmów ulegają jedynie w pewnym stopniu rozkładowi biochemicznemu, a ich pozostałości oraz metabolity akumulują się w środowisku [10, 21, 40, 55]. Cabeza i in. [10] podają, że ze 170 analizowanych związków 98 jest nadal obecnych w ściekach oczyszczonych i zazwyczaj są to stężenia na poziomie $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Charakterystyczną cechą mikrozanieczyszczeń jest przemieszczanie się w środowisku, względna odporność na rozkład, toksyczność dla organizmów oraz biokumulacja. Podstawowym problemem w tym zakresie jest brak wiedzy na temat ich średnio- i długoterminowego wpływu na zdrowie ludzi i stan środowiska.

Celem niniejszej pracy jest przegląd literatury dotyczący poziomów stężeń wybranych mikrozanieczyszczeń w różnych elementach środowiska oraz określenie możliwości usuwania ich ze ścieków.

2. Plastyfikatory

2.1. Zastosowania i zagrożenia wynikające z obecności plastyfikatorów w środowisku

Od wielu lat plastyfikatory są powszechnie wykorzystywane w przemyśle polimerów w formie dodatków, w kosmetykach, farbach drukarskich, lakierach, klejach, atramencie. Można je znaleźć również w opakowaniach do żywności, wykładzinach, tapetach, zabawkach oraz produktach medycznych jednorazowego użytku. Ogólnie znanych jest ponad 1200 różnorodnych zmiękczaczy, ale znaczenie handlowe ma jedynie od 50 do 100, znajdujących zastosowanie do prawie 60 polimerów i 30 grup produktów. Tylko w ciągu ostatniej dekady ich produkcja na całym świecie wyniosła około 5 mln ton rocznie [5, 29, 43, 76].

Zasadniczą rolą tych substancji jest poprawa elastyczności i przetwarzalności polimerów. Idealny plastyfikator powinien być wysoce kompatybilny z polimerem, stabilny w środowisku zarówno w niskiej, jak i wysokiej temperaturze oraz odporny na promieniowanie ultrafioletowe [43, 45, 76, 91]. Pomimo wielu

zalet i powszechnego zastosowania plastyfikatorów istotnym problemem stało się uwalnianie do środowiska syntetycznych związków organicznych z tych produktów. Zastosowany plastifikator może migrować z elementu tworzywa sztucznego do nośnika, z którym jest w kontakcie [1, 52, 60]. Uwarunkowane jest to wieloma czynnikami i przede wszystkim zależy od właściwości polimeru, rodzaju i ilości zastosowanego miękczacza oraz temperatury [60, 61]. Badania migracji

syntetycznych związków organicznych do środowiska głównie skupiają się na produktach wykonanych z polichlorku winylu (PVC). Powodem tego jest powszechność stosowania PVC wynikająca z niskich kosztów surowców [31, 60, 61].

Gimeno i in. [33] podają, że nawet do 40% całkowitej masy wyrobów PVC mogą tworzyć ftalany, które obecnie są najczęściej stosowanymi miękczaczami stanowiącymi 92% produkcji plastyfikatorów na całym świecie. Są to zazwyczaj trudno lotne estry pochodzące od kwasu ftalowego (PAEs, ang. *Phthalic Acid Esters*). Mniej powszechne są pozostałe grupy mające zastosowanie jako plastyfikatory w produkcji tworzyw sztucznych, takie jak: cytryniany, adypiniany, sebacynian, trójmelitany, azelainiany, estry kwasu fosforowego, miękczacze polimeryczne, epoksydowe i plastyfikatory drugorzędowe [61].

Z ponad 30 różnych ftalanów obecnych na rynku najbardziej efektywny jest ftalan di-2-etyloheksylowy (DEHP) (około 51% zużycia). Podobne właściwości plastyfikujące ma ftalan di-izononylowy (DINP), charakteryzujący się jednak mniejszą wydajnością miękczania. Popularny jest również ftalan di-izodecylowy (DIDP) [76]. Ze względu na ich potencjalne zagrożenie środowiskowy los tych związków zyskał duże zainteresowanie wśród badaczy [31]. Udowodniono, że estry kwasu ftalowego mogą się akumulować w organizmach wodnych, a dodatkowo niektóre z nich mogą wywoływać aberracje genetyczne, negatywnie wpływać na rozmnażanie i dalszy rozwój oraz prowadzić do zaburzeń gospodarki hormonalnej. U mężczyzn zatrudnionych przy produkcji PVC zaobserwowano zwiększoną zachorowalność na raka narządów płciowych. Dlatego według US EPA (Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska) związki te są zaliczane do prawdopodobnie rakotwórczych dla człowieka [19, 79]. Oehlmann i in. [69] przeprowadzili analizę efektów biologicznych najczęściej stosowanych plastyfikatorów, w tym głównie ftalanów. Wykazali, że stężenia nawet na niskim poziomie (od $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ do $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$) mogą wywoływać niepożądane skutki, szczególnie dla mięczaków, skorupiaków i płazów. Ostra toksyczność związków macierzystych jest jednak stosunkowo niska, to metabolity (tab. 1.) stanowią znacznie poważniejsze zagrożenie [28].

2.2. Występowanie ftalanów w środowisku

Dyrektywa Komisji 2007/19/WE nakłada ograniczenia na obecność w środowisku pięciu ftalanów (ftalan di-n-butyłowy DBP, ftalan di-2-etyloheksylowy DEHP, ftalan benzylu butylu BBP, ftalan diizononylowy DINP, ftalan diizode-

cytowy DIDP) [24]. Biorąc pod uwagę potencjalne zagrożenia dla zdrowia, granica tolerancji ftalanów w ściekach przemysłowych i w wodzie powierzchniowej została zatem ustalona w Europie na poziomie $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (DEHP jest standardem). Kolejnym warunkiem jest osiągnięcie do 2015 r. 30% zmniejszenia stężenia ftalanów w ściekach przemysłowych. Wartości dopuszczalne zostały również ustanowione przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) w wodzie słodkiej i do picia na poziomie $8,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ DEHP. Niektóre kraje, takie jak USA, Australia, Japonia i Nowa Zelandia, zalecają maksymalną zawartość DEHP w wodzie pitnej ustaliły indywidualnie (odpowiednio $6,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $9,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $100,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, $10,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) [1, 23, 29, 44, 59, 65, 82].

Tabela 1. Najpowszechniejsze ftalany i ich metabolity, na podstawie [28]

Table 1. The most common phthalates and their metabolites, based on [28]

Związki macierzyste	Główne metabolity
DEHP (ftalan di-2-etyloheksyowy)	MEHP (ftalan mono-2-etyloheksyowy)
DIDP (ftalan diizodecylowy)	MIDP (ftalan monoizodecylowy)
DINP (ftalan diizononyowy)	MINP (ftalan monoizononyowy)
DMP (ftalan dimetylu)	MMP (ftalan monometylu)
DEP (ftalan dietylu)	MEP (ftalan monoetylu)
DBP (ftalan di-n-butyłowy)	MBP (ftalan mono-n-butyłowy)

Wprowadzanie dopuszczalnych wartości jest w pełni uzasadnione również ze względu na łatwe rozpraszanie się ftalanów w środowisku w trakcie produkcji, użytkowania i po likwidacji produktów polimerowych [4, 19]. Dostępne dane literaturowe wskazują, że stężenia PAEs w atmosferze mieszczą się w zakresie

od $0,0003$ do $0,077 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, zwykle na obszarach miejskich i podmiejskich są one wyższe w porównaniu z terenami wiejskimi. Dodatkowo badania prowadzone w Północnej Kalifornii przez Rudel i in. [80] potwierdziły wyższe koncentracje BBP, DEHP, DBP, DEP oraz DIBP (ftalan diizobutyłu) w pomieszczeniach zamkniętych, gdzie zawartość DEHP może się mieścić w przedziale od 1 do $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ w warstwie powietrza znajdującego się nad nową wykładziną PVC. Do źródeł zanieczyszczenia atmosfery PAEs uwzględnia się także emisje pochodzące z oczyszczalni ścieków oraz ze spalania odpadów. Wykryto ftalan butylu, izobutyłu i pochodne 2-etyloheksyłu w aerozolu znajdującym się nad zbiornikiem podczas napowietrzania ścieków w stężeniu od $0,071$ do $0,228 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$. Toksyczne działanie większości z tych związków stwarza duże zagrożenie wystąpienia chorób zawodowych. Dlatego ze względów bezpieczeństwa dopuszczalna ekspozycja na stężenie DEHP w powietrzu na stanowiskach pracy Agencja Bezpieczeństwa i Zdrowia Pracy (OSHA) ustaliła na poziomie $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ w ciągu 8 godzin pracy. Ograniczenie ekspozycji na stężenie $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ wynosi 15 min [19, 28, 30, 53, 83, 88].

Za główne źródło wprowadzania ftalanów do ekosystemu wodnego uznano ścieki oczyszczone odprowadzane z oczyszczalni przemysłowych oraz komunalnych [28, 79]. Zwykle ilości tych związków w wodach powierzchniowych mieszczą się w przedziale od 0,3 do 98 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [30, 98]. Jednak w literaturze często znajduje się potwierdzenie na znacznie wyższe wartości ftalanów w wodach powierzchniowych, np. stężenie DEHP w Niemczech odnotowano na poziomie 2700 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [30], we Włoszech 4600 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [92]. Z kolei słaba ich rozpuszczalność w wodzie skutkuje adsorpcją na zawieszonych cząstkach stałych i kumulacją w osadach dennych (od 0,2 do 8,4 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) [19, 30]. Przykładowe badania przeprowadzone w chińskim mieście wykazały obecność 16 PAEs we wszystkich próbkach wody i osadów ze zbiorników znajdujących się na terenie miasta [1].

Nagromadzenie ftalanów w wodach naturalnych powoduje dystrybucję w pozostałych systemach wodnych [1]. W Niemczech Luks-Betlej i in. [57] wykryli w wodzie do picia stężenie DEHP w zakresie 0,05÷0,06 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, w Grecji 0,93 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [75]. Wartości te nie przekraczają poziomów dopuszczalnych. Jednak ze względu na stosunkowo łatwe przenikanie tych związków z różnych powierzchni materiałów codziennego użytku do produktów spożywczych i powietrza należy w pierwszej kolejności dążyć do zminimalizowania ich obecności w wodzie. Zwłaszcza że codzienne spożycie tych związków szacuje się na 7 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ m.c. [1, 75].

2.3. Usuwanie ftalanów ze ścieków

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków może zachodzić przede wszystkim w wyniku: adsorpcji do zawieszonych substancji stałych lub tłuszczów i olejów, rozkładu biologicznego, chemicznej degradacji oraz poprzez ulatnianie. Znaczenie procesu adsorpcji zwiększa się wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej i logarytmu współczynnika podziału oktanol-woda ($\log K_{ow}$), którego wartość dla ftalanów waha się od 4,2 do 8,9. Niemniej jednak, substancje charakteryzujące się wyższym $\log K_{ow}$ praktycznie nie ulegają biodegradacji, co wykazał Byrns [9] dla związków o $\log K_{ow} \geq 4$. Stwierdzono także, że stężenia PAEs o małej (np. DEP) i średniej masie cząsteczkowej (np. DBP) były znacznie niższe po procesie oczyszczania ścieków w porównaniu ze związkami o wysokiej masie cząsteczkowej (np. BBP, DINP, DIDP, DEHP). Należy zauważyć, że ftalany o dużej masie cząsteczkowej, takie jak DINP, DIDP i DEHP, stanowią więcej niż 80% PAEs stosowanych w Europie [11, 19, 58, 70, 77, 86, 87, 90].

W ściekach surowych, jak i oczyszczonych stężenia poszczególnych ftalanów w różnych krajach znacznie się różnią. W australijskiej oczyszczalni ścieków (240 000 RLM) pracującej według technologii osadu czynnego Tan i in. [87] określili na dopływie zawartość DEHP na poziomie 0,716 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$,

1,08 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ – DEP, 0,201 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ – DBP, 0,134 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ – BBP. Clara i in. [15]

na podstawie prowadzonych badań w 17 oczyszczalniach ścieków w Austrii, zaprojektowanych do przyjmowania ładunków odpowiadających RLM w zakresie od 2000 do 4000000 i charakteryzujących się różnymi technologiami oczyszczania, uzyskali w ściekach dopływających wartości stężeń dla DEHP w granicach $3,4\div 34 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, DEP – $0,77\div 9,2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, DBP – n.w. $\div 8,7 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Natomiast oznaczone wartości ftalanów w ściekach oczyszczonych były stosunkowo niewielkie. Clara i in. [16] zaobserwowali wartości DEHP na poziomie od 0,083 do 6,6 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, dla DBP od n.w. do $2,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, dla BBP od 0,088 do $1,4 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Porównywalne stężenia podają w swoich pracach Dargnat i in. [19] oraz Gasperi i in. [32]. Natomiast według Fromme i in. [30] zawartość DEHP w ściekach oczyszczonych może osiągać do $182 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Rozbieżności prawdopodobnie wynikają ze specyfiki prowadzonych procesów oczyszczania, jak i z charakterystyki dopływających ścieków, co jednocześnie potwierdza brak sprecyzowanej skutecznej metody usuwania tych związków.

Ftalan di-2-etyloheksylowy jest zwykle wykrywany w najwyższych stężeniach zarówno w surowych, jak i w oczyszczonych ściekach. Jego rozpuszczalność w wodzie jest bardzo niska, $\log K_{ow}$ wysoki (równy 7), co wskazuje na znaczny stopień sorpcji tego związku do osadów (do $154 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [5, 11, 19, 30, 31, 63, 64, 70]. W oczyszczalni ścieków (120 000 RLM) pracującej według technologii osadu czynnego Dargnat i in. [19] odnotowali obniżenie stężenia DEHP na poziomie 78%. Dla pozostałych ftalanów (ftalan dimetylu DMP, ftalan dietylu DEP, ftalan benzylu butylu BBP i ftalan di-n-oktylu DNOP) w zależności od stosowanej technologii spadek zawartości obserwuje się w zakresie od 73 do 90% [86, 87]. Zhang i in. [99] uznali, że biodegradacja (w warunkach tlenowych i beztlenowych) wymaga długiego czasu, aby ftalany stały się nieszkodliwe. Natomiast Klopffer [46] twierdzi, że DEHP jest związkiem trwałym, bardzo odpornym na biodegradację. Z kolei Marttinen i in. [64] dla analizowanej oczyszczalni (250 000 RLM) podają całkowity stopień usunięcia DEHP osiągający 97%, przy czym 14% następuje w wyniku biodegradacji, a 68% adsorpcji. Według Fauser i in. [26] w wyniku biodegradacji w oczyszczalni ścieków (80 000 RLM) następuje $60\div 70\%$ usunięcie ftalanu di-2-etyloheksylowego, $20\div 35$ w procesie sorpcji. Dlatego w celu opracowania skutecznych metod eliminacji ftalanów niezbędne jest wcześniejsze określenie nie tylko właściwości fizyczno-chemicznych, ale również specyfiki zachowania się tych związków w środowisku.

W konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków PAEs nie są w dostatecznym stopniu usuwane i ścieki oczyszczone wnoszą znaczny ładunek tych związków do odbiorników. Ujemny wpływ ftalanów na stan środowiska wodnego wymaga opracowania nowych technologii oczyszczania i/lub optymalizacji istniejących procesów [84]. Dane literaturowe do efektywnych metod zaliczają

m.in. procesy zaawansowanego utleniania oraz procesy membranowe. Często wzajemnie się one uzupełniają (tzw. technologie hybrydowe), co pozwala osiągać zadowalającą skuteczność w usuwaniu mikrozanieczyszczeń. Zaawansowane utlenianie znalazło zastosowanie w różnym stopniu do oczyszczania ścieków. W skali technicznej są to układy z użyciem ozonu, nadtlenu wodoru, promieniowania ultrafioletowego oraz układy katalityczne (z cząstkami lub naniesionymi warstewkami TiO_2 , reakcja Fentona) [6, 66, 73, 99]. Medellin-Castillo i in. [66]

w swoich badaniach wykazali obniżenie stężenia DEP w ściekach pochodzących z miejskiej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w Granadzie (Hiszpania), na poziomie 21% ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$), 43% ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) i 54% (O_3/AC). Tym samym potwierdzili, że technologie zaawansowanego utleniania, takie jak $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

i O_3/AC , przebiegają szybciej i skuteczniej w stosunku do konwencjonalnych (O_3 , UV). Ogromny potencjał w usuwaniu DEHP ze ścieków mają procesy adsorpcyjne wykorzystujące organiczne lub nieorganiczne materiały adsorpcyjne, takie jak węgiel aktywny, nanorurki węglowe, trioctan celulozy, adsorbenty polimerowe, biomasa i wiele innych [13, 29, 39, 59, 78, 95]. W dostępnych danych literaturowych nie znaleziono informacji na temat prowadzonych eksperymentów w zakresie zastosowania elektrochemii, fotoelektrokatalizy czy sonifikacji w celu usunięcia DEHP ze ścieków czy wody.

3. Substancje powierzchniowo czynne

3.1. Zastosowanie i zagrożenia wynikające z obecności substancji powierzchniowo czynnych w środowisku

Syntetyczne środki powierzchniowo czynne są wykorzystywane w różnorodnych procesach przemysłowych oraz gospodarstwach domowych [56]. Znajdują zastosowanie w wielu preparatach, m.in. w detergentach, szamponach, w środkach czyszczących, a także w obróbce tkanin, celulozy, papieru, farb i tworzyw sztucznych [14, 34]. Tak uniwersalne przeznaczenie powoduje, że roczne ich zużycie na całym świecie ciągle rośnie, w 2002 r. w Europie Zachodniej wartość ta wyniosła 2,5 mln ton (bez mydła), a w 2011 wzrosła do 2,95 mln ton, przy czym dominującą rolę odgrywają anionowe i niejonowe środki powierzchniowo czynne. Anionowe stanowią 41% rocznego zużycia, natomiast niejonowe – 47% [7, 12, 34, 35].

Znanych jest kilka systemów klasyfikacji surfaktantów, które mają odzwierciedlenie w konkretnych dziedzinach ich zastosowań. Najpowszechniej stosowana klasyfikacja opiera się na budowie chemicznej. W zależności od rodzaju grupy hydrofilowej wyróżnia się [14, 89, 93]:

- anionowe środki powierzchniowo czynne,
- niejonowe środki powierzchniowo czynne,

- kationowe środki powierzchniowo czynne,
- amfoteryczne środki powierzchniowo czynne.

Wśród anionowych surfaktantów najliczniejszą grupę stanowią liniowe alkilobenzenosulfoniany (LAS), które zastąpiły rozgałęzione alkilobenzenosulfoniany (ABS) przede wszystkim ze względu na lepszą biodegradowalność. W grupie niejonowych dominującymi związkami są etoksylaty alkoholi (AEO) i alkilofenoloetoksylany (APE). Około 80% APE to etoksylaty nonylofenolu (NPE), natomiast większość z pozostałych 20% to etoksylaty oktylofenolu (OPE) [20, 34, 37, 74]. Oktylofenolowe związki oksyetylenowane (OPE) ulegają względnie łatwemu rozpadowi na jeszcze bardziej szkodliwe oktylofenole (OP), oktylofenolowe związki oksyetylenowane o krótszym łańcuchu (mono-, di-, tetraoksyetylenowane) i oktylofenolowe związki etylenokarboksylowane. Również NPE o długich łańcuchach związków oksyetylenowanych nie są trwałe i ulegają szybkiej biodegradacji do nonylofenolu (NP), di-etoksylatu i etoksykarboksylatu. NPE i OPE są mniej toksyczne dla organizmów wodnych w porównaniu z ich produktami degradacji (NP i OP), dlatego usunięcie prekursorów umożliwi jednoczesną kontrolę tych powstających zanieczyszczeń [7].

W literaturze można znaleźć wiele informacji odnośnie stopnia zagrożenia ekologicznego syntetycznymi środkami powierzchniowo czynnymi [7, 12, 34, 35, 96]. Ogólnie przyjmuje się, że toksyczność dla wszystkich środków powierzchniowo czynnych wzrasta wraz ze wzrostem hydrofobowości cząsteczki. Duże znaczenie w oddziaływaniu tych związków na organizmy ma również czas ekspozycji [7, 38, 89]. W przypadku potencjalnej estrogeniczności surfaktantów większe zainteresowanie społeczności naukowej stanowią metabolity niż związki macierzyste. Szczególną uwagę zwraca się na produkty pośrednie NPE, które należą do związków trwałych w środowisku wodnym i mogą powodować długo utrzymujące się w nim niekorzystne zmiany. Źródła literaturowe podają, że NP gromadzi się w rybach i może być głównym powodem ich feminizacji (tab. 2.). Natomiast u człowieka prowadzi do zakłóceń endokrynologicznych i zaburzeń systemu odpornościowego. Z kolei obecność (na odpowiednim poziomie) anionowych środków powierzchniowo czynnych powoduje zahamowanie aktywności życiowej niektórych ryb, natomiast u człowieka wywołuje reakcje alergiczne [50].

Tabela 2. Wpływ surfaktantów na środowisko naturalne, na podstawie [89]

Table 2. The influence of surfactants on the environment, based on [89]

Surfaktanty	Toksyczność dla ryb	Toksyczność dla innych organizmów wodnych	Bio-degradacja	Bio-akumulacja	Metabolity stanowiące zagrożenie ekologiczne
Anionowe	++	++	++	+/-	+/-
Niejonowe	++	++	++	+/-	++

Kationowe	++	++	++	+/-	+/-

++ bardzo znaczący, + znaczący, +/- mało znaczący

3.2. Występowanie substancji powierzchniowo czynnych w środowisku

Głównym źródłem substancji powierzchniowo czynnych w środowisku są ścieki przemysłowe i komunalne. Odnotowane stężenia tych związków mieszczą się w szerokich przedziałach (tab. 3.). Według Larego-Martina i in. [49] w wodzie powierzchniowej zawartość związków z grupy niejonowych substancji powierzchniowo czynnych AEO mieści się w zakresie od 100 do 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Ze względu na swoje właściwości mogą one podlegać akumulacji w osadach dennych, osiągając poziom do 3,64 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ AEO [49]. W przypadku NPE wartość ta może sięgać nawet do 72 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [74]. Ponadto wyniki badań opisane w literaturze wskazują na możliwość infiltracji substancji powierzchniowo czynnych do wód podziemnych. Wielu autorów wykazało, że ich obecność w wodach podziemnych przyczynia się do zwiększenia rozpuszczalności innych niebezpiecznych zanieczyszczeń organicznych. W konsekwencji migracja zanieczyszczeń

w środowisku gruntowo-wodnym jest zintensyfikowana [37, 41]. Surfaktanty są również uważane za jedno z najpowszechniej występujących zanieczyszczeń w glebie. Wpływają na jej właściwości biologiczne, przede wszystkim na stabilność agregatów glebowych, przewodność hydrauliczną gruntów, metabolizm drobnoustrojów. Mimo to w ostatnim czasie coraz większe znaczenie ma zastosowanie surfaktantów w rekultywacji zanieczyszczonych gruntów, wody powierzchniowej oraz podziemnej. Ich obecność w glebie jest jednak spowodowana głównie poprzez nawadnianie ściekami komunalnymi oraz aplikowanie osadów ściekowych jako nawozów. Stwierdzono, że po trzech latach stosowania osadów ściekowych stężenie anionowego środka powierzchniowo czynnego może osiągnąć 13÷27 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Mogą być one unieruchomione przez adsorpcję i/lub procesy strącania. Zasięg tych procesów zależy od właściwości gleby oraz od rodzaju środka powierzchniowo czynnego [36, 72].

Tabela 3. Stężenie surfaktantów w wodzie powierzchniowej i w osadach dennych

Table 3. The concentration of surfactants in surface water and sediments

Surfaktanty		Woda powierzchniowa	Osady denne	Literatura
Anionowe	alkilobenzenosulfoniany (LAS)	0,240÷9,706 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	0,03÷17,76 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[81]
	siarczany alkilowe (AS)	0,073÷0,176 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	0,11÷0,24 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[49, 51, 81]
Niejonowe	etoksylaty nonylofenolu (NPE)	2,5÷97,6 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	0,1÷72 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[50, 74]

	etoksylaty alkoholi (AEO)	100÷2000 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$	0,64÷3,64 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[49, 50]

Niebezpieczeństwo wynikające z obecności substancji powierzchniowo czynnych w wodach powierzchniowych jest związane również z inhibitującym wpływem tych związków na proces samooczyszczania. Powstają uciążliwe piany w ekosystemach wodnych ograniczające dostęp tlenu dla organizmów wodnych. W konsekwencji tego określenie norm jakości środowiska było niezbędne. Zostały one zaproponowane dla wód powierzchniowych przez Komisję Europejską (2006) i wyrażone jako średnie roczne stężenie: dla NP wartość ta wynosi do $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, dla OP do $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Natomiast w USA Agencja Ochrony Środowiska ustaliła, że stężenie nonylofenolu nie powinno przekraczać w wodzie słodkiej $6,6 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, a w wodzie słonej $1,7 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [8].

Badania opisane w literaturze wskazują, że występowanie w środowisku wodnym nonylofenolu jest ściśle skorelowane ze ściekami oczyszczonymi usuwanymi do odbiorników, wyższe stężenia tego związku notuje się w miejscach, gdzie ścieki są oczyszczane z terenów uprzemysłowionych, zurbanizowanych i innych obszarów związanych z działalnością człowieka [74]. Dodatkowo, największe stężenia NP, jak donosi Li i in. [54], występują w sezonie letnim. Związane jest to ze wzrostem aktywności drobnoustrojów w wyższych temperaturach, co prowadzi do zwiększonej degradacji NPE. Przykładowe badania dotyczące oznaczania w środowisku wodnym tych substancji były opisane przez Kuch i in. [48]. W próbkach wody pobranych z rzeki z południowych Niemiec określili oni stężenie NP w zakresie $0,0067\div0,134 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, OP – $0,0008\div0,054 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. W USA według Fergusona i in. [27] zawartość NP wyniosła $0,077\div0,416 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, OP – $0,00156\div0,007 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, natomiast Dachs i in. [18] podają wartość stężenia NP równe $12\div95 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. W Hiszpanii maksymalna zawartość nonylofenolu była obserwowana na poziomie $644 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [85], w Tajwanie – $10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ [22]. Z kolei w przypadku rzek, do których nie wprowadza się ścieków oczyszczonych, notowano stężenia tych związków rzędu $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ [94].

3.3. Substancje powierzchniowo czynne w procesie oczyszczania ścieków

Oczyszczalnie ścieków mogą usuwać substancje powierzchniowo czynne w tradycyjnych procesach. Jednak wyniki niektórych badań wskazują, że nie są one wystarczająco skuteczne [34, 56]. González i in. [35] wyznaczyli współczynnik eliminacji NPE i jego metabolitów na poziomie 54% i stwierdzili, że nie są one usuwane wydajnie konwencjonalnym osadem czynnym. Camacho-Muñoz i in. [12] badali ścieki z czterech oczyszczalni ścieków w Sewilii (Hiszpania),

o nazwie Północ (350000 RLM), Południe (950000 RLM), Zachód (200000 RLM), Wschód (200000 RLM). Nie zaobserwowali znacznego ubytku w stężeniach niejonowych środków powierzchniowo czynnych (<20%), a nawet niekie-

dy odnotowali ich wzrost. W przeciwieństwie do nich anionowe były skutecznie usuwane (>96%). Może to wynikać z niskich stężeń tych pierwszych związków mierzonych na dopływie ścieków, które wpływają na kinetykę ich usuwania, a także z mechanizmu biodegradacji NPE (NP ulega rozkładowi i jednocześnie jest produkowane w wyniku degradacji etoksylatów nonylofenolu).

Ze względu na ich właściwości fizyczne, różnorodną strukturę chemiczną i szeroki zakres stężeń, w jakim występują w ściekach, znalezienie optymalnej metody jest bardzo złożone. Należy jednak zauważyć, że niektóre z nich pozwalają wyłącznie na oddzielenie zanieczyszczeń od głównego strumienia, co nie rozwiązuje problemu ich likwidacji w osadach ściekowych. W literaturze najczęściej jako metody proponowane do usuwania surfaktantów podaje się procesy membranowe, adsorpcję przy użyciu konwencjonalnych i niekonwencjonalnych adsorbentów. Przykładowo, prowadzono w skali laboratoryjnej badania nad wykorzystaniem separacji magnetycznej. W wyniku adsorpcji na powierzchni magnetytu otrzymano wysoki stopień usunięcia kationowych substancji powierzchniowo czynnych (do 90%), względnie dobry anionowych (do 20%) i niejonowych (do 40%) [7]. Pozytywne efekty uzyskano także w przypadku stosowania zaawansowanych procesów utleniających [34, 74]. Nagarnaik i in. [67], zastosowali m.in. UV/H₂O₂ i Fe/H₂O₂ do oczyszczania ścieków komunalnych (tab. 4.).

Autorzy w swoich badaniach potwierdzili, że eliminacja tych związków jest zależna przede wszystkim od matrycy środowiskowej.

Tabela 4. Procentowe usunięcie NPE i OPE, na podstawie [67]

Table 4. Percent removal of NPE and OPE, based on [67]

Proces	Usunięcie NPE [%]		Usunięcie OPE [%]	
	ścieki surowe	ścieki oczyszczone	ścieki surowe	ścieki oczyszczone
UV/H ₂ O ₂	8,5	62,2	53	14,8
Fe/H ₂ O ₂	8,9	27,7	5,2	26,7

Wyniki obecnie prowadzonych badań wykazują, że usunięcie NPE i OPE można zwiększyć poprzez połączenie istniejących metod oczyszczania, np. stosując utlenianie – biodegradację, utlenianie – adsorpcję [71]. Przyszłe badania nad usuwaniem mikrozanieczyszczeń ze ścieków powinny także zmierzać w kierunku uwzględnienia interakcji pomiędzy związkami znajdującymi się w mieszaninie [74].

4. Podsumowanie

Potrzeba zapewnienia ochrony zasobów wodnych i jakości ekosystemu wymaga znajomości zanieczyszczeń i prognozowania ich wielkości [19, 25].

Zarówno plastyfikatory, jak i substancje powierzchniowo czynne są problematyczne ze względu na ich wszechobecność w środowisku naturalnym [68]. Zostały

one wykryte w różnorodnych próbkach środowiskowych, w tym również w organizmie człowieka. Stanowią poważne zagrożenie ze względu na toksyczność, względną oporność na rozkład oraz zdolność do kumulacji na cząstkach stałych i w organizmach [79]. Wykrycie tych związków w wodach powierzchniowych i osadach dennych świadczy o tym, że eliminacja w procesach oczyszczania ścieków i samooczyszczania wód zachodzi w niewielkim stopniu [2]. Niestety istniejące oczyszczalnie ścieków nie są przystosowane do ich usuwania [58]. Dodatkowo wyniki badań opublikowanych w literaturze są rozbieżne, co może

być spowodowane specyfiką prowadzonych procesów oczyszczania, charakterystyką dopływających ścieków oraz zachowaniem się tych związków w środowisku. Z kolei nowoczesne technologie utleniania nie uzyskują zadowalających i jednoznacznych wyników oraz zwiększają możliwość tworzenia się pośrednich produktów degradacji, które często są bardziej toksyczne niż związki macierzyste.

Istotne znaczenie mają także ciągle zmieniające się regulacje prawne dotyczące oczyszczanych ścieków oraz czystości wody do spożycia wymuszające wprowadzanie nowych rozwiązań technologicznych, które umożliwią dostosowanie się do wymogów [6]. Ocena ryzyka z obecności tych związków wymaga dokładnej analizy na temat ich źródeł i przede wszystkim rozkładu w procesach oczyszczania ścieków. Uzasadnione jest więc rozpoznanie pełnego spektrum metabolitów powstających w wyniku degradacji mikrobiologicznej. Co więcej, badania te mogą zostać wykorzystane do ustalenia kinetyki oraz przebiegu rozkładu związków macierzystych i ich metabolitów, poszerzając dziedzinę nauki zajmującą się mobilnością związków antropogenicznych w środowisku, a także kreowaniem nowych alternatywnych rozwiązań [44]. W trakcie opracowywania tych metod priorytetem jest dążenie do zminimalizowania wpływu mikrozanieczyszczeń na środowisko naturalne [3].

Literatura

- [1] Abdel daiem M.M., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Pérez R., Méndez-Díaz J.D., Sánchez-Polo M.: Environmental impact of phthalic acid esters and their removal from water and sediments by different technologies – A review. *Journal of Environmental Management*, vol. 109, 30 October 2012, pp. 164-178.
- [2] Affek K., Załęska-Radziwiłł M.: Badanie biodegradacji i ekotoksyczności metabolitów biochemicznego rozkładu 17 α – etynyloestradiolu, [w:] *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*, T.M. Traczewska (red.). Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2012, s. 9-18.

- [3] Barnabé S., Beauchesne I., Cooper D.G., Nicell J.A.: Plasticizers and their degradation products in the process streams of a large urban physicochemical sewage treatment plant. *Water Res.*, no. 42, 2008, pp. 153-162.
- [4] Barreca S., Indelicato R., Orecchio S., Pace A.: Photodegradation of selected phthalates on mural painting surfaces under UV light irradiation. *Microchemical Journal*, vol. 114, May 2014, pp. 192-196.
- [5] Bergé A., Cladière M., Gasperi J., Coursimault A., Tassin B., Moilleron R.: Meta-analysis of environmental contamination by phthalates. *Environmental Science and Pollution Research*, no. 19, 2012, pp. 3798-3819.
- [6] Biń A.K.: Pogłębione utlenianie w oczyszczaniu ścieków. *Ecomanager*, nr 5(14), 2011, <http://e-czytelnia.abrys.pl/index.php?mod=tekst&id=12975>.
- [7] Borghi C.C., Fabbri M., Fiorini M., Mancini M., Ribani P.L.: Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric iron oxide powders. *Separation and Purification Technology*, vol. 83, 15 November 2011, pp. 180-188.
- [8] Brooke L., Thursby G.: Ambient aquatic life water quality criteria for nonylphenol. Report for the United States EPA. Office of Water, Office of Science and Technology, Washington, DC, USA 2005.
- [9] Byrns G.: The fate of xenobiotic organic compounds in wastewater treatment plants. *Water Research*, vol. 35, issue 10, July 2001, pp. 2523-2533.
- [10] Cabeza Y., Candela L., Ronen D., Teijon G.: Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 239-240, 2012, pp. 32-39.
- [11] Cai Q.-Y., Mo C.-H., Wu Q.-T., Zeng Q.-Y., Katsoyiannis A.: Occurrence of organic contaminants in sewage sludges from eleven wastewater treatment plants, China. *Chemosphere*, vol. 68, issue 9, August 2007, pp. 1751-1762.
- [12] Camacho-Muñoz D., Martín J., Santos J.L., Aparicio I., Alonso E.: Occurrence of surfactants in wastewater: Hourly and seasonal variations in urban and industrial wastewaters from Seville (Southern Spain). *Science of the Total Environment*, vol. 468-469, 15 January 2014, pp. 977-984.
- [13] Chen C.Y.: The oxidation of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in aqueous solution by UV/H₂O₂ photolysis. *Water Air Soil Pollut.*, no. 209 (1-4) 2010, pp. 411-417.
- [14] Clara M., Scharf S., Scheffknecht C., Gans O.: Occurrence of selected surfactants in untreated and treated sewage. *Water Research*, vol. 41, issue 19, November 2007, pp. 4339-4348.
- [15] Clara M., Windhofer G., Hartl W., Braun K., Simon M., Gans O., Scheffknecht C., Chovanec A.: Corrigendum to "Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment". *Chemosphere*, no. 78(9), 1078-1084.
- [16] Clara M., Windhofer G., Hartl W., Braun K., Simon M., Gans O., Scheffknecht C., Chovanec A.: Occurrence of phthalates in surface runoff, untreated and treated wastewater and fate during wastewater treatment. *Chemosphere*, vol. 78, issue 9, February 2010, pp. 1078-1084.
- [17] Corada-Fernández C., Lara-Martín P.A., Candela L., González-Mazo E.: Vertical distribution profiles and diagenetic fate of synthetic surfactants in marine and

- freshwater sediments. *Science of The Total Environment*, vol. 461-462, 1 September 2013, pp. 568-575.
- [18] Dachs J., van Ry D.A., Eisenreich S.J.: Occurrence of estrogenic nonylphenols in the urban and coastal atmosphere of the lower Hudson river estuary. *Environ. Sci. Technol.*, no. 33 (1999), pp. 266-2679.
- [19] Dagnat C., Teil M.-J., Chevreuil M., Blanchard M.: Phthalate removal throughout wastewater treatment plant. Case study of Marne Aval station (France). *Science of the Total Environment*, vol. 407, issue 4, 1 February 2009, pp. 1235-1244.
- [20] David A., Fenet H., Gomez E.: Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations. *Mar. Pollut. Bull.*, no. 58 (2009), pp. 953-960.
- [21] Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartemann P.: Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, vol. 214, issue 6, November 2011, pp. 442-448.
- [22] Ding W.-H., Tzing S.-H., Lo J.-H.: Occurrence and concentrations of aromatic surfactants and their degradation products in river waters of Taiwan. *Chemosphere*, no. 38 (1999), pp. 2597-2606.
- [23] Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U.UE L z dnia 22 grudnia 2000 r.).
- [24] Dyrektywa Komisji 2007/19/WE z dnia 2 kwietnia 2007 r. zmieniająca dyrektywę 2002/72/WE w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi oraz Dyrektywę Rady 85/572/EWG ustanawiającą wykaz płynów modelowych do zastosowania w badaniach migracji składników materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi (tekst mający znaczenie dla EOG).
- [25] Farrell M., Jones D.L.: Critical evaluation of municipal solid waste composting and potential compost markets *Bioresource Technology*, vol. 100, issue 19, October 2009, pp. 4301-4310.
- [26] Fauser P., Vikelsøe J., Sørensen P.B., Carlsen L.: Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant-fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge. *Water Research*, vol. 37, issue 6, March 2003, pp. 1288-1295.
- [27] Ferguson P.L., Iden C.R., Brownawell B.J.: Distribution and fate of neutral alkylphenol ethoxylate metabolites in a sewage-impacted urban estuary. *Environ. Sci. Technol.*, no. 35, 2001, pp. 2428-2435.
- [28] Fernández M.A., Gómara B., González M.J.: Occurrence of phthalates and their metabolites in the environment and human health implications. *The Handbook of Environmental Chemistry Emerging Organic Contaminants and Human Health*, 2012.
- [29] Ferreira de Oliveira T., Chedeville O., Cagnon B., Fauduet H.: Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: Influence of pH. *Desalination*, vol. 269, issues 1-3, 15 March 2011, pp. 271-275.
- [30] Fromme H., Kuchler T., Otto T., Pilz K., Müller J., Wenzel A.: Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water Research*, vol. 36, issue 6, 2002, pp. 1429-1438.

- [31] Gao D., Li Z., Wen Z., Ren N.: Occurrence and fate of phthalate esters in full-scale domestic wastewater treatment plants and their impact on receiving waters along the Songhua River in China. *Chemosphere*, vol. 95, January 2014, pp. 24-32.
- [32] Gasperi J., Garnaud S., Rocher V., Moilleron R.: Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France). *Science of The Total Environment*, vol. 407, issue 8, 1 April 2009, pp. 2900-2908.
- [33] Gimeno P., Thomas S., Bousquet C., Maggio A.-F., Civade C., Brenier C., Bonnet P.-A.: Identification and quantification of 14 phthalates and 5 non-phthalate plasticizers in PVC medical devices by GC-MS. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, vol. 949-950, April 2014, pp. 99-108.
- [34] Gomez V., Ferreres L., Pocurull E., Borrull F.: Determination of non-ionic and anionic surfactants in environmental water matrices. *Talanta*, vol. 84, issue 3, 15 May 2011, pp. 859-866.
- [35] González S., Petrovic M., Barceló D.: Removal of a broad range of surfactants from municipal wastewater – Comparison between membrane bioreactor and conventional activated sludge treatment. *Chemosphere*, vol. 67, issue 2, February 2007, pp. 335-343.
- [36] Hernández-Leal L., Temmink H., Zeeman G., Buisman C.J.N.: Removal of micropollutants from aerobically treated grey water via ozone and activated carbon. *Water Research*, vol. 45, issue 9, April 2011, pp. 2887-2896.
- [37] Isobe T., Takada H.: Determination of degradation products of alkylphenol polyethoxylates in municipal wastewaters and rivers in Tokyo, Japan. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 23, no. 3, March 2004, pp. 599-605.
- [38] Jakubowska A.: Współczesne surfaktanty i ich struktury micelarne tworzone w roztworach wodnych. *Wiadomości Chemiczne*, nr 67, 2013, s. 983-999.
- [39] Julinová M., Slavík R.: Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: A short review. *Journal of Environmental Management*, vol. 94, issue 1, February 2012, pp. 13-24.
- [40] Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K.: Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie ultrafiltracji. *Ochrona Środowiska*, nr 1 (68), 1998, s. 7-12.
- [41] Kaleta J.: Substancje powierzchniowo czynne w środowisku wodnym. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, t. 8, nr 1, 2005, s. 99-115.
- [42] Kasprzyk-Hordern B., Dinsdale R.M., Guwy A.J.: The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, vol. 43, issue 2, February 2009, pp. 363-380.
- [43] Kermanshahi pour A., Cooper D.G., Mamer O.A., Maric M., Nicell J.A.: Mechanisms of biodegradation of dibenzoate plasticizers. *Chemosphere*, vol. 77, issue 2, September 2009, pp. 258-263.
- [44] Kermanshahi pour A., Roy R., Cooper D.G., Maric M., Nicell J.A.: Biodegradation kinetics of dibenzoate plasticizers and their metabolites. *Biochemical Engineering Journal*, vol. 70, 15 January 2013, pp. 35-45.

- [45] Khan M.H., Jung J.Y.: Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*, vol. 72, issue 4, June 2008, pp. 690-696.
- [46] Klopffer W.: Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part V: Anthropogenic chemicals in sewage sludge. *Chemosphere*, no. 33 (1996), pp. 1067-1081.
- [47] Kryłów M.: Mikrozanieczyszczenia środowiska wodnego. *Czasopismo Techniczne*, z. 4, 2005, s. 17-26.
- [48] Kuch H.M., Ballschmiter K.: Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the pictogram per liter range. *Environ. Sci. Technol.*, no. 35 (2001), pp. 3201-3206.
- [49] Lara-Martin P.A., Gómez-Parra A., González-Mazo E.: Development of a method for the simultaneous analysis of anionic and non-ionic surfactants and their carboxylated metabolites in environmental samples by mixed-mode liquid chromatography – mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, vol. 1137, issue 2, 29 December 2006, pp. 188-197.
- [50] Lara-Martin P.A., Gómez-Parra A., González-Mazo E.: Sources, transport and reactivity of anionic and non-ionic surfactants in several aquatic ecosystems in SW Spain: A comparative study. *Environmental Pollution*, vol. 156, issue 1, November 2008, pp. 36-45.
- [51] Lara-Martin P.A., Petrovic M., Gómez-Parra A., Barceló D., González-Mazo E.: Presence of surfactants and their degradation intermediates in sediment cores and grabs from the Cadiz Bay area. *Environmental Pollution*, vol. 144, issue 2, November 2006, pp. 483-491.
- [52] Lattuat-Derieux A., Egasse C., Thao-Heu S., Balcar N., Barabant G., Lavédrine B.: What do plastics emit? HS-SPME-GC/MS analyses of new standard plastics and plastic objects in museum collections. *Journal of Cultural Heritage*, vol. 14, issue 3, May 2013, pp. 238-247.
- [53] Lepri L., Del Bubba M., Masi F., Udisti R., Cini R.: Particle size distributions of organic compounds in aqueous aerosols collected from above sewage aeration tanks. *Aerosol. Sci. Technol.*, no. 32, 2000, pp. 404-420.
- [54] Li D., Kim M., Shim W.J., Yim U.H.O., J.R., Kwon Y.S.: Seasonal flux of nonylphenol in Han River, Korea. *Chemosphere*, no. 56, 2004, pp. 1-6.
- [55] Linares R.V., Yangali-Quintanilla V., Li Z., Amy G.: Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane. *Water Research*, vol. 45, issue 20, 15 December 2011, pp. 6737-6744.
- [56] Liwarska-Bizukojc E., Scheumann R., Drews A., Bracklow U., Kraume M.: Effect of anionic and nonionic surfactants on the kinetics of the aerobic heterotrophic biodegradation of organic matter in industrial wastewater. *Water Research*, vol. 42, issues 4-5, February 2008, pp. 923-930.
- [57] Luks-Betlej K., Popp P., Janoszka B., Paschke H.: Solid-phase microextraction of phthalates from water. *Journal of Chromatography A*, vol. 938, issues 1-2, 14 December 2001, pp. 93-101.
- [58] Luo Y., Guo W., Ngo H.H., Nghiem L.D., Hai F.I., Zhang J., Liang S., Wang X.C.: A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of The Total Environment*, vol. 473-474, 1 March 2014, pp. 619-641.

- [59] Magdouli S., Daghrir R., Brar S.K., Drogui P., Tyagi R.D.: Di 2-ethylhexylphthalate in the aquatic and terrestrial environment: A critical review. *Journal of Environmental Management*, vol. 127, 30 September 2013, pp. 36-49.
- [60] Marcilla A., García S., García-Quesada J.C.: Migrability of PVC plasticizers. *Polymer Testing*, vol. 27, issue 2, April 2008, pp. 221-233.
- [61] Marcilla A., García S., García-Quesada J.C.: Study of the migration of PVC plasticizers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 71, issue 2, June 2004, pp. 457-463.
- [62] Martínez C., Ramírez N., Gómez V., Pocurull E., Borrull F.: Simultaneous determination of 76 micropollutants in water samples by headspace solid phase microextraction and gas chromatography – mass spectrometry. *Talanta*, vol. 116, 15 November 2013, pp. 937-945.
- [63] Marttinen S.K., Kettunen R.H., Rintala J.A.: Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates. *Science of The Total Environment*, vol. 301, issues 1-3, 1 January 2003, pp. 1-1.
- [64] Marttinen S.K., Kettunen R.H., Sormunen K.M., Rintala J.A.: Removal of bis (2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant. *Water Research*, vol. 37, issue 6, March 2003, pp. 1385-1393.
- [65] Maycock D., Fawell J., Merrington G., Watts C.: Review of England and Wales monitoring data for which a national or international standard has been set. *Guidel. Drinking Water Qual.*, 2008, pp. 1-14.
- [66] Medellín-Castillo N.A., Ocampo-Pérez R., Leyva-Ramos R., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Méndez-Díaz J.D.: Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). *Science of The Total Environment*, vol. 442, 1 January 2013, pp. 26-35.
- [67] Nagarnaik P.M., Boulanger B.: Advanced oxidation of alkylphenol ethoxylates in aqueous systems. *Chemosphere*, vol. 85, issue 5, October 2011, pp. 854-860.
- [68] Nalli S., Cooper D.G., Nicell J.A.: Metabolites from the biodegradation of di-ester plasticizers by *Rhodococcus rhodochrous*. *Science of the Total Environment*, vol. 366, issue 1, 31 July 2006, pp. 286-294.
- [69] Oehlmann J., Schulte-Oehlmann U., Kloas W., Jagnytsch O., Lutz I., Kusk K.O., Wollenberger L., Santos E.M., Paull G.C., Van Look K.J.W., Tyler C.R.: A critical analysis of the biological impacts of plasticizers on wildlife. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 2009, vol. 364, no. 1526, pp. 2047-2062.
- [70] Oliver R., May E., Williams J.: The occurrence and removal of phthalates in a trickle filter STW. *Water Research*, vol. 39, issue 18, November 2005, pp. 4436-4444.
- [71] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A.: Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination – A review. *Science of The Total Environment*, vol. 409, issue 20, 15 September 2011, pp. 4141-4166.
- [72] Paria S.: Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 138, issue 1, 21 April 2008, pp. 24-58.

- [73] Pham T.T.H., Tyagi R.D., Brar S.K., Surampalli R.Y.: Effect of ultrasonication and Fenton oxidation on biodegradation of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in wastewater sludge. *Chemosphere*, vol. 82, issue 6, February 2011, pp. 923-928.
- [74] Priac A., Morin-Crini N., Druart C., Gavoille S., Bradu C., Lagarrigue C., Torri G., Winterton P., Crini G.: Alkylphenol and alkylphenol polyethoxylates in water and wastewater: A review of options for their elimination. *Arabian Journal of Chemistry* (available online 2 June 2014).
- [75] Psillakis E., Kalogerakis N. Hollow-fibre liquid-phase microextraction of phthalate esters from water. *Journal of Chromatography A*, vol. 999, issues 1-2, 30 May 2003, pp. 145-153.
- [76] Rahman M., Brazel C.S.: The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Progress in Polymer Science*, vol. 29, issue 12, December 2004, pp. 1223-1248.
- [77] Ratola N., Cincinelli A., Alves A., Katsoyiannis A.: Occurrence of organic micro-contaminants in the wastewater treatment process. A mini review. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 239-240, 15 November 2012, pp. 1-18.
- [78] Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M.Á., Prados-Joya G., Ocampo-Pérez R.: Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, vol. 93, issue 7, October 2013, pp. 1268-1287.
- [79] Roslev P., Vorkamp K., Aarup J., Frederiksen K., Nielsen P.H.: Degradation of phthalate esters in an activated sludge wastewater treatment plant. *Water Research*, vol. 41, issue 5, March 2007, pp. 969-976.
- [80] Rudel R.A., Dodson R.E., Perovich L.J., Morello-Frosch R., Camann D.E., Zuniga M.M., Yau A.Y., Just A.C., Green Brody J.: Semivolatile endocrine-disrupting compounds in paired indoor and outdoor air in two northern california communities. *environ. Sci. Technol.*, no. 44, 2010, pp. 6583-6590.
- [81] Sanderson H., Dyer S.D., Price B.B., Nielsen A.M., van Compernelle R., Selby M., Stanton K., Evans A., Ciarlo M., Sedlak R.: Occurrence and weight-of-evidence risk assessment of alkyl sulfates, alkyl ethoxysulfates, and linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in river water and sediments. *Science of The Total Environment*, vol. 368, issues 2-3, 15 September 2006, pp. 695-712.
- [82] Serodio P., Nogueira J.M.F.: Considerations on ultra-trace analysis of phthalates in drinking water. *Water Res.*, no. 40 (13), 2006, pp. 2572-2582.
- [83] Sidhu S., Gullet B., Striebich R., Klosterman J.R., Contreras J., DeVito M.: Endocrine disrupting chemical emissions from combustion sources: Diesel particulate emissions and domestic waste open burn emissions. *Atmos Environ*, no. 39, 2005, pp. 801-811.
- [84] Smol M., Włodarczyk-Makula M.: Możliwości usuwania WWA ze ścieków w procesach fizyczno-chemicznych. *Inżynieria Środowiska, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Zielonogórskiego*, nr 141, 2011.
- [85] Solé M., de Alda L.M.J., Castillo M., Porte C., Ladegaard-Pedersen K., Barcelo D.: Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalanian area (NE Spain). *Environ. Sci. Technol.*, no. 34 (2000), pp. 5076-5083.
- [86] Tan B.L.L., Hawker D.W., Müller J.F., Leusch F.D.L., Tremblay L.A., Chapman H.F.: Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. *Environment International*, vol. 33, issue 5, July 2007, pp. 654-669.

- [87] Tan B.L.L., Hawker D.W., Müller J.F., Leusch F.D.L., Tremblay L.A., Chapman H.F.: Modelling of the fate of selected endocrine disruptors in a municipal wastewater treatment plant in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*, vol. 69, issue 4, September 2007, pp. 644-654.
- [88] Teil M.J., Blanchard M., Dagnat C., Larcher-Tiphagne K., Chevreuil M.: Occurrence of phthalate diesters in rivers of the Paris district (France). *Hydrol Process*, no. 21, 2007, pp. 2515-2525.
- [89] Tomaszewicz-Potępa A., Odrobina M.: Laboratoryjne określenie wpływu stężenia detergentów na aktywność osadu czynnego z uwzględnieniem parametrów ścieków miejsko-przemysłowych. *Ekologia i Technika*, vol. XI, nr 2, 2003, s. 3-9.
- [90] Ventrice P., Ventrice D., Russo E., De Sarro G.: Phthalates: European regulation, chemistry, pharmacokinetic and related toxicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 36, issue 1, July 2013, pp. 88-96.
- [91] Vieira M.G.A., Da Silva M.A., Dos Santos L.O., Beppu M.M.: Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*, no. 47 (3) 2011, pp. 254-263.
- [92] Vitali M., Guidotti M., Macilenti G., Cremisini C.: Phthalate esters in freshwaters as markers of contamination sources – A site study in Italy. *Environment International*, vol. 23, issue 3, 1997, pp. 337-347.
- [93] Wibbertmann A., Mangelsdorf I., Gamon K., Sedlak R.: Toxicological properties and risk assessment of the anionic surfactants category: Alkyl sulfates, primary alkane sulfonates, and α -olefin sulfonates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 74, issue 5, July 2011, pp. 1089-1106.
- [94] Writer J.H., Barber L.B., Brown G.K., Taylor H.E., Kiesling R.L., Ferrey M.L., Jahns N.D., Bartell S.E., Schoenfuss H.L.: Anthropogenic tracers, endocrine disrupting chemicals, and endocrine disruption in Minnesota lakes. *Sci. Total Environ.*, no. 409, 2010, pp. 100-111.
- [95] Xu et al.: Photochemical degradation of diethyl phthalate with UV/H₂O₂. *J. Hazard. Mater.*, no. 139 (1), 2007, pp. 132-139.
- [96] Ying G.G.: Fate, behavior and effects of surfactants and their degradation products in the environment. *Environment International*, vol. 32, issue 3, April 2006, pp. 417-431.
- [97] Yu C-P., Deeb R.A., Chu K.H.: Microbial degradation of steroidal estrogens *Chemosphere*, vol. 91, issue 9, May 2013, pp. 1225-1235.
- [98] Yuwatini E., Hata N., Taguchi S.: Behavior of di(2-ethylhexyl) phthalate discharged from domestic waste water into aquatic environment. *J. Environ. Monitor*, no. 8, 2006, pp. 191-196.
- [99] Zhang W., Xu Z., Pan B., Lv L., Zhang Q., Zhang Q., Du W., Pan B., Zhang Q.: Assessment on the removal of dimethyl phthalate from aqueous phase using a hydrophilic hyper cross linked polymer resin NDA-702. *J. Colloid Interf. Sci.*, 311, 2007, pp. 382-390.

ENVIRONMENTAL FATE OF SELECTED MICROPOLLUTANTS

Summary

The work includes a review of the literature on the properties and the occurrence phthalates and surfactants in various components of the environment and the possibility of their removal from wastewater. Analysis of the available literature showed that surface waters and sediments contain high concentrations of phthalates and surfactants from industrial and municipal wastewater. In many cases, the degree of removal is insufficient and a significant part of these compounds is introduced to the environment in unmodified form or in the form of more toxic metabolites. The results

of a study published in the literature are inconsistent. The authors in their study confirmed that the elimination of these compounds depends primarily on the environmental matrix. In addition, provides information on research in the application of advanced oxidation methods (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ i O₃/AC) to remove these compounds from wastewater. Advanced oxidation methods do not

get clear results. Advanced oxidation methods may increase the possibility of formation of intermediate degradation products, which are often more toxic than the parent com-

pounds. Good results are achieved by employing combined methods, consisting of several processes.

Keywords: micropollutants, phthalates, surfactants, wastewater

Przesłano do redakcji: 15.12.2014 r.

Przyjęto do druku: 28.03.2015 r.

DOI: 10.7862/rb.2015.19