

Katarzyna Styszko, Anna Drobniak

Badania możliwości adsorpcji wybranych ksenobiotyków z roztworów wodnych na popiele lotnym

Ksenobiotyki są substancjami chemicznymi niebędącymi naturalnymi składnikami organizmów żywych. Są to substancje obce, które wnikają do wnętrza organizmów wraz z pokarmem, wodą czy wdychanym powietrzem. Zalicza się do nich kosmetyki, leki (trucizny), używki, a także zanieczyszczenia obecne w żywności, powietrzu oraz wodzie.

Rosnące zużycie leków prowadzi do większego zanieczyszczenia środowiska wodnego farmaceutykami i produktami ich częściowego rozkładu. Dodatkowo do środowiska wodnego przedostaje się wiele innych związków chemicznych, między innymi na skutek szerokiego stosowania środków pielęgnacyjnych, czyszczących i dezynfekcyjnych. Wśród nich należy wymienić triklosan, związek bakteriobójczy oraz bisfenol A, popularny przeciwutleniacz. Związki te trafiają do środowiska wodnego głównie wraz ze ściekami komunalnymi i jako substancje w dalszym ciągu aktywne biologicznie mogą stanowić ekotoksyczne zagrożenie dla organizmów wodnych i człowieka [1, 2]. Aż 34% aptecznego rynku leków w Polsce stanowią preparaty dostępne bez recepty i to one są najczęściej i w największej ilości wykrywane w środowisku [3].

Wraz z rozwojem nowych i doskonaleniem czułości technik analitycznych ukazywało się coraz więcej publikacji dotyczących obecności bioaktywnych zanieczyszczeń w środowisku w ilościach rzędu od ppt do ppb [4–6], które wskazywały na nieskuteczność tradycyjnych technologii oczyszczania ścieków komunalnych w procesie usuwania farmaceutyków i ich metabolitów. W badaniach pozostałości produktów farmaceutycznych i ich metabolitów w środowisku liderami są wciąż Stany Zjednoczone, gdzie od 1982 r. pracownicy agencji naukowo-badawczej USGS (United States Geological Survey) w ramach programu specjalnego – Toxic Substances Hydrology Program – monitorują stan wód naturalnych pod względem obecności substancji toksycznych, w tym również farmaceutyków i innych nowopojawiających się zanieczyszczeń [7, 8]. Szerokie badania w tym zakresie prowadzone są również w Europie, głównie w Niemczech i Szwajcarii. Farmaceutyki i ich metabolity obecne są w ściekach w ilościach od kilkunastu ng/dm^3 do kilkuset $\mu\text{g/dm}^3$ [9–11], przy czym wzrost zużycia leków spowodował zwiększenie ich zawartości w ściekach komunalnych. Niewiele jest publikacji dotyczących wpływu zarówno krótko-, jak i długotrwalej

ekspozycji organizmów żywych na farmaceutyki zawarte w wodzie. Tymczasem długotrwałe narażenie na obecność substancji biologicznie aktywnych, jakimi są farmaceutyki, może powodować wiele nieprzewidywalnych zmian już na poziomie molekularnym w komórkach organizmów żywych [12, 13].

Głównymi źródłami zanieczyszczenia wód farmaceutykami są szpitale, gospodarstwa domowe, zakłady farmaceutyczne, ферmy oraz składowiska odpadów [14]. Farmaceutyki i inne związki z grupy nowopojawiających się zanieczyszczeń trafiając do ścieków mogą ulec procesowi degradacji w trakcie tlenowego i beztlenowego oczyszczania ścieków, a także mogą zostać zatrzymane w strukturze osadu czynnego [15–17]. Stopień ich usuwania nie jest całkowity, w związku z czym mogą być wprowadzane wraz ze ściekami oczyszczonymi do środowiska wodnego w formie pierwotnej lub w postaci metabolitów [18, 19].

Podstawowym źródłem energii elektrycznej i ciepłej w Polsce są kopalne paliwa stałe – węgiel kamienny i węgiel brunatny. Podczas procesu spalania węgla powstają bardzo duże ilości ubocznych produktów. O skali konieczności utylizacji ubocznych produktów spalania w polskiej energetyce świadczą następujące dane: w 2011 r. powstało ponad 15,8 mln t ubocznych produktów spalania węgla kamiennego, w tym około 11,5 mln t popiołu lotnego oraz 4,3 mln t żużla. Z uwagi na budowę chemiczną popioły lotne są materiałami tlenkowymi o składzie zależnym od rodzaju spalanego węgla. Mają one postać miążskiego pyłu o barwie od jasno- do ciemnoszarej. Popioły lotne składają się głównie z tlenków krzemu, glinu i żelaza. Ponadto zawierają różne pierwiastki śladowe, a także niespalony węgiel. Jedną z możliwości wykorzystania popiołów lotnych jest ich zastosowanie jako tanich adsorbentów [20–29]. W pracy przedstawiono wyniki badań skuteczności adsorpcji wybranych ksenobiotyków z roztworów wodnych na popiele lotnym pobranym z elektrofiltru.

Materiały i metody

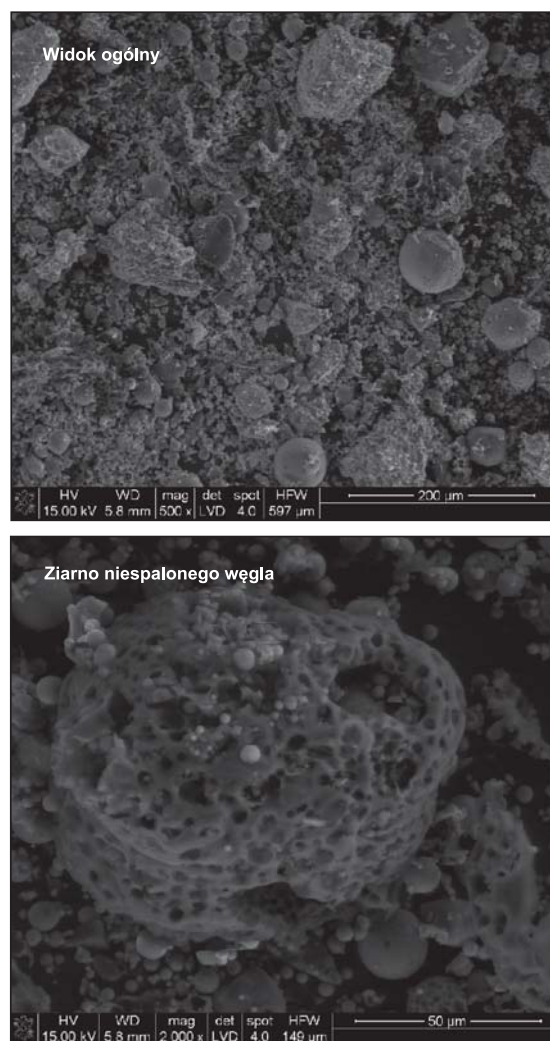
Badania adsorpcji wybranych związków z grupy ksenobiotyków przeprowadzono z użyciem popiołu lotnego powstałego ze spalania węgla kamiennego z dodatkiem biomasy w kotłach energetycznych typu pyłowego. W badaniach wykorzystano popiół pobrany z pierwszej strefy elektrofiltru, ze względu na największą zawartość niespalonego węgla w stosunku do popiołu z pozostałych stref elektrofiltru. Badaniom poddano trzy próbki popiołu (P1, P2, P3) zawierające różną ilość niespalonego węgla, w celu

oceny wpływu jego zawartości na skuteczność usuwania badanych związków. Zawartość niespalonego węgla w próbkach popiołu wynosiła odpowiednio 6,4% (P1), 4,9% (P2) oraz 0,5% (P3), przy czym próbkę P3 zastosowano tylko do wstępnej oceny adsorpcji (ze względu na bardzo mały udział niespalonego węgla nie udało się wyznaczyć izoterm adsorpcji).

Przeprowadzono analizę wybranych właściwości fizycznych i chemicznych zastosowanego popiołu, takich jak zawartość niespalonego węgla, struktura uziarnienia, powierzchnia właściwa, wielkość ziaren oraz pH. Zawartość niespalonego węgla w popiele oznaczono gravimetrycznie na podstawie pomiaru strat prażenia próbek popiołu w temperaturze 850°C w piecu muflowym (PLM 7/2,5, temperatura maksymalna 1150°C), zgodnie z PN-77/G-4528/02. Poprawność wyników uzyskanych gravimetrycznie sprawdzono metodą Sheffielda, zgodnie z PN/G-04521, przy czym nie stwierdzono znaczących różnic w wynikach uzyskanych tymi metodami. Do wyznaczenia wartości powierzchni właściwej zastosowano aparat do pomiarów adsorpcji fizycznej i chemisorpcji z użyciem przystawki do adsorpcji par i spektrometrem mas Autosorb®-1-C (Quantachrome Instruments, USA). Analiza poprzedzona była przepłukaniem badanych próbek helem i ich wygrzewaniem pod próżnią w temperaturze 150°C przez 24 h. Wartość powierzchni właściwej wyznaczono wykorzystując teorię adsorpcji Brunauera-Emmeta-Tellera (BET). Próbkę popiołu lotnego charakteryzowały się małą powierzchnią właściwą w zakresie od 1,43 m²/g do 1,86 m²/g. Strukturę uziarnienia próbek popiołu lotnego zbadano używając ultra wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowego Nova Nano SEM 2000 (FEI Europe Company) z działem z emisją polową (emiter Schotkyego – FEG). Przykładowe zdjęcia struktury ziaren popiołu przedstawiono na rysunku 1.

Większość ziaren popiołów ma kształt kulisty o gładkiej powierzchni, natomiast większe ziarna przybierają kształty od form owalnych do podłużnych, a nawet warstwowe. Są one pozostałością po niespalonym węglu lub po częściach mineralnych, które nie uległy stopieniu w trakcie spalania. Dominującymi składnikami popiołów ze spalania węgla kamiennego oraz popiołów ze współspalania węgla kamiennego i biomasy są kwarc, mulit oraz faza szklista. W popiołach wypadających w pierwszej strefie elektrofiltru największy udział ma frakcja ziaren powyżej 63 µm, która stanowi wagowo ponad 56%. Roztwory wodne popiołów mają charakter silnie zasadowy (pH=11,7).

Charakterystykę ksenobiotyków użytych w badaniach przedstawiono w tabeli 1. Do testów adsorpcji wybrano związki biologicznie aktywne z różnych grup terapeutycznych. Ketoprofen (KTP) i diklofenak (DCF), o działaniu przeciwzapalnym i przeciwbólowym, są powszechnie stosowane w wielu preparatach leczniczych dostępnych bez recepty. Karbamazepinę (CBZ) stosuje się między innymi w leczeniu depresji. Bezaifibat (BZF), lek regulujący przemianę tłuszczów w organizmie, zmniejszający ilość trójglicerydów, cholesterolu i lipoprotein w surowicy krwi, zwiększa frakcję lipoprotein HDL. Lek hormonalny 17- α -etynyloestradiol (EE2), syntetyczny estrogen, jest składnikiem większości współczesnych dwuskładnikowych środków antykoncepcyjnych. Estriol (E3) należy do naturalnych hormonów. Wśród ksenobiotyków wybranych do badań oprócz leków znalazły się również dwa powszechnie stosowane związki – bisfenol A (BPA), stosowany jako przeciwutleniacz w środkach spożywczych i kosmetycznych



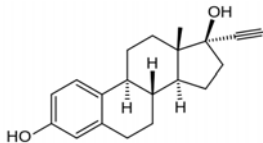
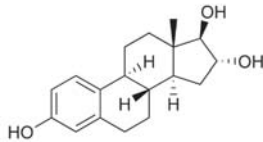
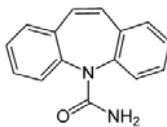
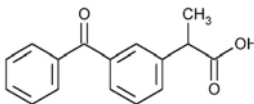
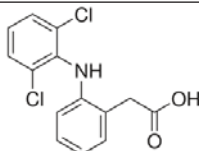
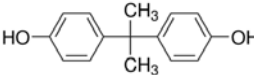
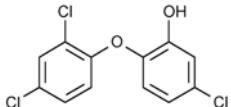
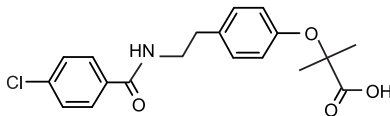
Rys. 1. Zdjęcia (SEM) popiołu lotnego
Fig. 1. SEM images of coal fly ash

oraz trikloksan (TCS), środek o właściwościach przeciugrzybicznych i bakteriobójczych, który jest składnikiem mydeł antybakteryjnych, antyperspirantów, past do zębów, kosmetyków, tkanin antybakteryjnych itp.

Wykonanie badań

W pierwszym etapie badań oceniono skuteczność adsorpcji ksenobiotyków w zależności od dawki adsorbentu. W tym celu przygotowano roztwory modelowe zawierające adsorbent w ilościach 5000 g/m³, 10000 g/m³ i 20000 g/m³. Do tak przygotowanych mieszanin popiołowo-wodnych dodano po 40 µl roztworu adsorptywów (25 g/m³). Na tej podstawie określono optymalną dawkę adsorbentu pozwalającą na wyznaczenie izoterm sorpcji. Określono, że roztwór o zawartości adsorbentu równej 5000 g/m³ pozwolił na uzyskanie ponad 20% adsorpcji analitów, co z kolei pozwoliło na ich ilościowe oznaczenie w roztworach po procesie adsorpcji. Na podstawie wcześniejszych prac autorów, dotyczących adsorpcji wybranych ksenobiotyków oraz danych literaturowych uznano, że 24-godzinny czas kontaktu roztworów z popiołem lotnym będzie wystarczający do ustalenia się stanu równowagi. Drugi etap badań polegał na wyznaczeniu izoterm adsorpcji poszczególnych adsorptywów. Pojemność sorpcyjną popiołów w stosunku do wybranych związków wyznaczono metodą porcjową.

Tabela 1. Właściwości badanych ksenobiotyków
Table 1. Characteristics of tested xenobiotics

Nazwa	Wzór strukturalny	Funkcja	Rozpuszczalność w wodzie, g/m ³	pKa
17- α -Etynyloestradiol (EE2)		lek hormonalny	11	10,34
Estriol (E3)		hormon naturalny	15	10,25
Karbamazepina (CBZ)		lek psychotropowy	152	13,90
Ketoprofen (KTP)		niesteroidowy lek przeciwzapalny	21	3,88
Diklofenak (DCF)		niesteroidowy lek przeciwzapalny	33	4,18
Bisfenol A (BPA)		przeciwutleniacz	120	9,60
Triklosan (TCS)		środek bakteriobójczy	10	7,90
Bezafibrat (BZF)		lek regulujący przemianę tłuszczów	1,55	3,97

Na początek mieszaniny popiołowo-wodne kondycjonowano roztworem CaCl₂ (0,01 mol/dm³) przez 24 h. Następnie pierwszy roztwór dekantowano i zalewano adsorbent kolejną porcją roztworu CaCl₂. Po ponownym kilkogodzinnym procesie kondycjonowania do próbek dodano odpowiednie objętości wzorca adsorptywów o stężeniu 25 g/m³, uzyskując roztwory zawierające odpowiednio 0,10 g/m³, 0,15 g/m³, 0,20 g/m³, 0,25 g/m³ oraz 0,30 g/m³. Tak przygotowane roztwory następnie wytrząsano przez 24 h.

Próbki analityczne uzyskane we wstępnej fazie badań, gdzie stosowano roztwory bez wstępnego przemywania popiołów, sprawiały duże problemy analityczne, między innymi na skutek wytrącania osadów w fiolkach chromatograficznych. W związku z tym zdecydowano się na stosowanie etapu przemywania popiołu.

Po upływie doby próbki przefiltrowano i zakwaszono 2 M roztworem HCl do pH=2. Kolejnym krokiem było przeprowadzenie ekstrakcji do fazy stałej (SPE) z użyciem kolumn HLB Oasis (Waters). Kolumny do ekstrakcji przygotowano przez kondycjonowanie złoża kolejno 3 cm³ octanu etylu, 3 cm³ metanolu i 3 cm³ wody zdejonizowanej o pH=2. Następnie wprowadzono odmierzone, przefiltrowane roztwory na kolumny, w celu ekstrakcji analitów. Kolumnienki suszono pod zmniejszonym ciśnieniem przez około 20 min. Po wysuszeniu anality eluowano 3 cm³ octanu etylu. Zebrane ekstrakty odparowano do sucha w temperaturze 70°C w strumieniu argonu. Suchą pozostałość rozpuszczono odpowiednio w 100 µl roztworu wzorca wewnętrznego (w przypadku próbek ślepych – w metanolu).

Stężenia równowagowe badanych związków w roztworach wodnych wyznaczono techniką HPLC/UV-Vis – chromatograf ciekowy Varian Star wyposażony w detektor spektrofotometryczny oraz kolumnę Kinetex C18 (dł. 7,5 cm, śr. 4,6 mm, wypełnienie 2,6 μm w technologii core-shell). Fazę ruchomą, zmienną w czasie, stanowiły metanol, acetonitryl i woda destylowana zakwaszona kwasem octowym do pH=3,5. Jako wzorzec wewnętrzny zastosowano roztwór 1-hydroksypyrenu (HDX) o stężeniu 20 μg/cm³. Kalibrację wskaźnika detektora wykonano metodą krzywej wzorcowej w zakresie 6 roztworów wzorcowych w metanolu o stężeniach 1÷30 μg/cm³. W tabeli 2 zebrano parametry krzywych kalibracyjnych oraz stopień odzyskania poszczególnych analitów w całej procedurze badawczej. Metodą regresji liniowej wyznaczono współczynniki prostej i ich niepewności, które następnie posłużyły do wyznaczenia granic wykrywalności (LOD) oraz oznaczalności (LOQ).

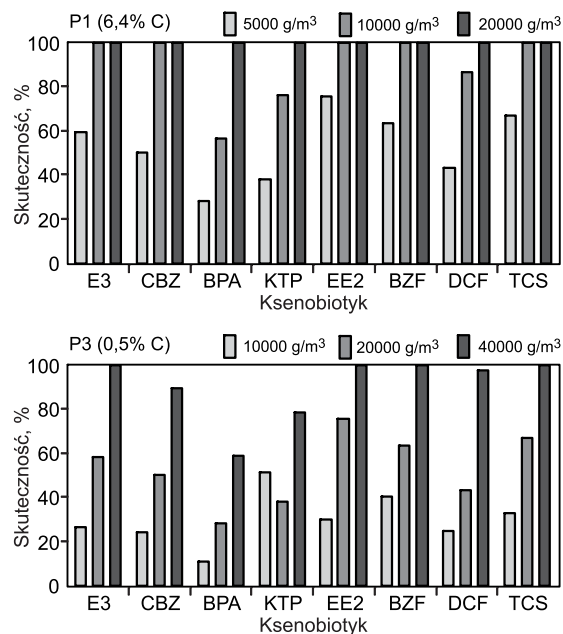
Tabela 2. Wartości współczynnika regresji liniowej (R²) krzywych kalibracyjnych analitów, granice wykrywalności i oznaczalności oraz stopień odzyskania analitów

Table 2. Linear regression coefficients (R²) of analyte calibration curves, limits of detection and quantification as well as the degree of analyte recovery

Analit	R ²	LOD μg/cm ³	LOQ μg/cm ³	Stopień odzyskania, %
E3	0,9924	0,144	0,437	82,2
CBZ	0,9955	0,111	0,336	96,4
BPA	0,9895	0,170	0,515	102,6
KTP	0,9964	0,099	0,299	105,1
BZF	0,9955	0,107	0,323	102,9
EE2	0,9957	0,109	0,330	92,6
DCF	0,9966	0,096	0,292	84,8
TCS	0,9943	0,124	0,377	60,0

Dyskusja wyników

Wpływ dawki adsorbentu na skuteczność adsorpcji wybranych związków przedstawiono na rysunku 2. W badaniach zastosowano popiół z zawartością niespalonego węgla 6,4% (P1) oraz 0,5% (P3). Wyniki przedstawione na tym rysunku wskazują, że na skuteczność procesu adsorpcji badanych związków istotnie wpływał udział niespalonego węgla w popiele. W przypadku popiołu P3, z 0,5% udziałem niespalonego węgla, dobrą skuteczność usuwania większości analitów z roztworu uzyskano dopiero po zastosowaniu dawki popiołu w ilości 40000 g/m³. W przypadku popiołu P1, z ponad 6% udziałem niespalonego węgla, była wymagana o połowę mniejsza dawka adsorbentu, aby osiągnąć ten sam stopień usunięcia ksenobiotyków. Biorąc pod



Rys. 2. Skuteczność usuwania ksenobiotyków na popiele lotnym
Fig. 2. Efficacy of xenobiotics removal on fly ash

uwagę te same dawki adsorbentów, skuteczność adsorpcji na popiele P1 była o 50% większa niż na popiele P3. Otrzymane wyniki pozwoliły na optymalny dobór dawki adsorbentu w kolejnym etapie badań dotyczącym wyznaczania izoterm adsorpcji.

Stężenia równowagowe badanych adsorptywów w fazie stałej wyznaczono na podstawie różnic między stężeniami początkowymi i równowagowymi adsorptywów w fazie ciekłej z uwzględnieniem stopnia odzyskania adsorptywów w trakcie całej procedury analitycznej. Izoterm adsorpcji wyznaczono stosując model Freundlicha, który jest bardzo użyteczny do opisu procesów adsorpcyjnych na niejednorodnych powierzchniach porowatych, takich jak osady, gleba, popiół. Izoterm adsorpcji wyznaczone w układzie $\log C_s = f(\log C_w)$ z użyciem próbek popiołu P1 i P2 przedstawiono na rysunku 3 (w celu lepszej czytelności izotermę przedstawiono na czterech wykresach). Analizując przebieg adsorpcji stwierdzono dużą zdolność badanego popiołu do wiązania ksenobiotyków, mimo małej wartości powierzchni właściwej adsorbentu. Parametry adsorpcji (tab. 3) wyznaczono z liniowej postaci równania Freundlicha:

$$\log C_s = \frac{1}{n} \log C_w + \log K_F \quad (1)$$

w którym:

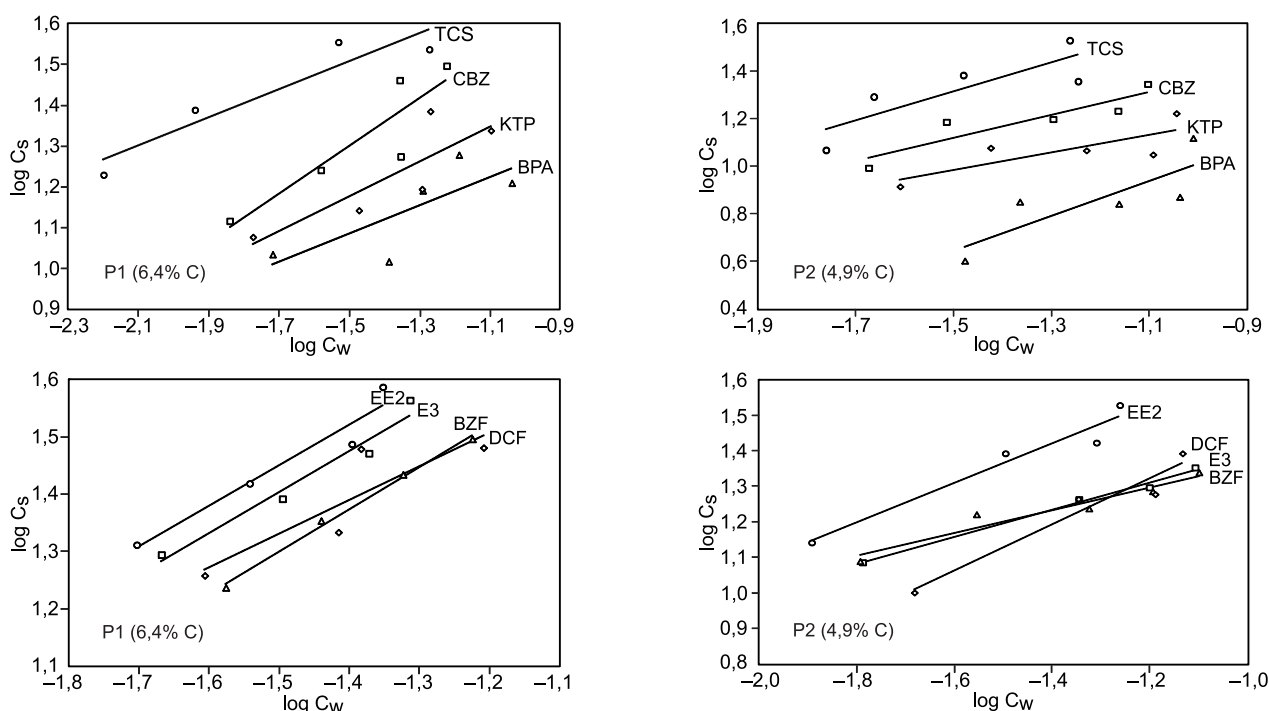
K_F – stała Freundlicha, $\mu\text{g}^{1-1/n}(\text{dm}^3)^{1/n}/\text{kg}$

C_s , C_w – stężenie równowagowe, odpowiednio w fazach stałej i ciekłej, $\mu\text{g}/\text{kg}$, mg/m^3

Tabela 3. Wartości parametrów izotermi Freundlicha opisującej adsorpcję ksenobiotyków

Table 3. Freundlich isotherm parameters describing xenobiotics adsorption

Adsorbent		E3	CBZ	BPA	KTP	BZF	EE2	DCF	TCS
P1 6,4% C	K_F	301,3±1,4	118,4±2,3	53,1±2,2	72,5±2,3	253,9±1,1	325,7±1,5	164,5±2,2	106,4±1,4
	n	0,2316	0,5872	0,3456	0,4303	0,2320	0,2647	0,4533	0,2703
	R^2	0,9585	0,7081	0,5973	0,6332	0,9947	0,9408	0,7528	0,8812
P2 4,9% C	K_F	47,0±1,4	69,5±1,5	31,6±3,6	34,3±3,6	47,9±1,2	153,6±2,1	93,8±1,7	74,7±2,2
	n	0,2955	0,4827	0,5282	0,3674	0,3204	0,5705	0,5351	0,6056
	R^2	0,7174	0,8270	0,7072	0,6300	0,9320	0,7440	0,7792	0,6966



Rys. 3. Liniowa postać izoterm Freundlicha opisujących adsorpcję ksenobiotyków na popiele lotnym

Fig. 3. Linear form of Freundlich adsorption isotherms of xenobiotics on fly ash

Małe wartości parametru n (od 0,2 do 0,6) otrzymane na podstawie izoterm adsorpcji poszczególnych ksenobiotyków potwierdziły spadek skuteczności adsorpcji wraz ze wzrostem stężenia analitów w roztworze wodnym. Jednocześnie potwierdziły właściwy wybór modelu Freundlicha do opisu adsorpcji wybranych ksenobiotyków na popiele. Zastosowanie w tym przypadku modelu liniowego nie znalazło uzasadnienia.

Do najlepiej adsorbujących się na badanym popiele ksenobiotyków należały 17- α -etynyloestriol ($K_F=325$) oraz estriol ($K_F=301$). Badane w pracy ksenobiotyki mają charakter jonowy. Związki zawierające w swojej budowie grupę karboksylową są całkowicie zdysocjowane w alkalicznych roztworach popiołów. Można wnioskować o występowaniu oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią aktywną adsorbentów a badanymi kwasami organicznymi, jak diklofenak, ketoprofen i bezafibrat, na co wskazują duże wartości stałej Freundlicha tych związków. Nie można również wykluczyć tego typu oddziaływań między grupami hydroksylowymi pozostałych ksenobiotyków a powierzchnią aktywną popiołu. Jednocześnie w wiązaniu ksenobiotyków mogą brać udział grupy hydroksylowe i silanowe fazy mineralnej popiołu. Ksenobiotyki mające grupy funkcyjne zawierające azot mogą tworzyć z grupami hydroksylowymi i silanowymi wiązania wodorowe, co mogą potwierdzać duże wartości stałej K_F otrzymane w przypadku karbamazepiny i diklofenaku.

W badaniach z użyciem popiołu P1, o większej zawartości niespalonego węgla (6,4%), otrzymano większe wartości stałej Freundlicha w przypadku wszystkich ksenobiotyków. Należy jednak zauważyć, że współczynniki korelacji liniowej izoterm adsorpcji bisfenolu A i ketoprofenu były małe (odpowiednio 0,5973 i 0,6332). Matryca roztworów otrzymanych w wyniku kontaktu popiołu z wodą była bardzo złożona, co znacznie utrudniło badania adsorpcji na tego typu materiałach. Większe wartości K_F otrzymane w przypadku popiołu P1 potwierdzają znaczenie udziału niespalonego węgla w popiele w procesie adsorpcji.

W tabeli 4 przedstawiono wartości współczynnika podziału oktanol/woda (K_{ow}) badanych ksenobiotyków oraz wartości współczynnika podziału odniesione do zawartości niespalonego węgla (K_{oc}) opisanego równaniem:

$$K_{oc} = K_F / f_{oc} \quad (2)$$

w którym:

f_{oc} – zawartość niespalonego węgla, kg/kg

Występowanie korelacji pomiędzy tymi współczynnikami wskazuje, że niespalony węgiel odgrywa ważną rolę w adsorpcji substancji, a zachodzące oddziaływania mają charakter niepolarny.

Wyznaczone wartości współczynnika K_{oc} badanych związków były równe lub większe od wartości współczynnika K_{ow} , co potwierdza bardzo duży udział niespalonego węgla w procesach adsorpcji ksenobiotyków na popiele.

Tabela 4. Wartości współczynnika podziału odniesione do zawartości węgla organicznego (K_{oc}) oraz współczynnika podziału oktanol/woda (K_{ow}) badanych ksenobiotykówTable 4. Organic carbon partition coefficient (K_{oc}) versus octanol/water partition coefficient (K_{ow}) for tested xenobiotics

Ksenobiotyk	$\log K_{ow}$	$\log K_{oc}$	
		P1 6,4% C	P2 4,9% C
E3	2,94	4,67	3,87
CBZ	2,71	4,27	4,04
BPA	3,32	3,92	3,69
KTP	3,29	4,05	3,73
BZF	3,97	4,60	3,87
EE2	3,67	4,71	4,38
DCF	4,06	4,41	4,17
TCS	4,76	4,22	4,07

Właściwości adsorpcyjne popiołów lotnych i możliwości ich zastosowania do oczyszczania między innymi ścieków przemysłowych znalazły potwierdzenie w wielu pracach badawczych. Popioły lotne mogą być z powodzeniem stosowane jako adsorbenty do usuwania jonów metali [29–31], barwników [24, 32, 33], fenoli i innych związków organicznych [20, 34]. Możliwość zastosowania popiołów lotnych do usuwania pozostałości farmaceutyków z roztworów wodnych jest tematyką nową. Zgodnie z wiedzą autorów niniejszej pracy pojawiło się jedno opracowanie przedstawiające usuwanie karbamazepiny na glebie z domieszką popiołu lotnego [35]. Dotychczas opublikowane prace potwierdzają również możliwość wykorzystania niespalonego węgla zawartego w popiele oraz uzyskania skutecznych materiałów adsorpcyjnych na bazie popiołów lotnych [21, 22, 25, 36–40].

Podsumowanie

Duże wartości stałej K_F , otrzymane podczas adsorpcji poszczególnych ksenobiotyków na popiele lotnym, potwierdziły możliwość wykorzystania tego typu adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych, przy czym adsorpcja badanych związków w głównej mierze zależała od obecności niespalonego węgla w popiele. Znaczny udział węgla w popiołach ogranicza ich zastosowanie do produkcji materiałów budowlanych. Wiąże się to z koniecznością unieszkodliwiania tego odpadu przez jego składowanie i niesie za sobą negatywne konsekwencje środowiskowe i ekonomiczne. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że popioły lotne mogą być obiecującym materiałem adsorpcyjnym. Istotnym ograniczeniem takiego wykorzystania popiołów jest silnie zasadowy charakter mieszanin popiołowo-wodnych oraz możliwość wymywania metali śladowych, a także regeneracja i zagospodarowanie zużytego adsorbentu.

Praca została sfinansowana w ramach działalności statutowej (11.11.210.244).

LITERATURA

1. D. TAYLOR, T. SENAC: Human pharmaceutical products in the environment – the 'problem' in perspective. *Chemosphere* 2014, Vol. 115, pp. 95–99.
2. D.J. CALDWELL, F. MASTROCCO, L. MARGIOTTA-CASALUCI, B.W. BROOKS: An integrated approach for prioritizing pharmaceuticals found in the environment for risk assessment, monitoring and advanced research. *Chemosphere* 2014, Vol. 115, pp. 4–12.
3. J. DĘBSKA, A. KOT-WASIK, J. NAMIEŚNIK: Fate and Analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment. *Analytical Chemistry* 2004, Vol. 34, No. 1, pp. 51–67.
4. C. TIXIER, H.P. SINGER, S. OELLERS, S.R. MULLER: Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental Science & Technology* 2003, Vol. 37, No. 6, pp. 1061–1068.
5. N.M. VIENO, H. HARKKI, T. TUHKANEN, L. KRONBERG: Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science & Technology* 2007, Vol. 41, No. 14, pp. 5077–5084.
6. B. KASPRZYK-HORDERN, A. DABROWSKA, N. VIENO, L. KRONBERG, J. NAWROCKI: Occurrence of acidic pharmaceuticals in the Warta River in Poland. *Chemia Analityczna* 2008, Vol. 53, No. 2, pp. 289–303.
7. K.K. BARNES, D.W. KOLPIN, E.T. FURLONG, S.D. ZAUGG, M.T. MEYER, L.B. BARBER: A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – I) Groundwater. *Science of The Total Environment* 2008, Vol. 402, No. 2–3, pp. 192–200.
8. M.J. FOCAZIO, D.W. KOLPIN, K.K. BARNES, E.T. FURLONG, M.T. MEYER, S.D. ZAUGG, L.B. BARBER, M.E. THURMAN: A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States – II) Untreated drinking water sources. *Science of The Total Environment* 2008, Vol. 402, No. 2–3, pp. 201–216.
9. P.H. ROBERTS, K.V. THOMAS: The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of The Total Environment* 2006, Vol. 356, No. 1–3, pp. 143–153.
10. K. STAMATELATOU, C. FROUDA, M. FOUNTOULAKIS, P. DRILLIA, M. KORNAROS, G. LYBERATOS: Pharmaceuticals and health care products in wastewater effluents: the example of carbamazepine. *Water Science and Technology: Water Supply* 2003, Vol. 3, No. 4, pp. 131–137.
11. T.A. TERNES: Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 1998, Vol. 32, No. 11, pp. 3245–3260.
12. I. MICHIIHIKO, C. MIN-YU, J. CHANG-SUK, F. MASA-NORI: Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of biodegradation products of bisphenol-A. *Environmental Toxicology* 2002, Vol. 17, No. 5, pp. 457–461.
13. C. MIN-YU, I. MICHIIHIKO, F. MASA-NORI: Acute toxicity, mutagenicity, and estrogenicity of bisphenol-A and other bisphenols. *Environmental Toxicology* 2002, Vol. 17, No. 1, pp. 80–86.
14. K. STYSZKO-GROCHOWIAK, K. SOSNOWSKA, J. GOŁAŚ: Problem występowania farmaceutyków w środowisku wodnym. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2009, nr 9, ss. 52–53.
15. A. JELIC, M. GROS, A. GINEBREDA, R. CESPEDES-SÁNCHEZ, F. VENTURA, M. PETROVIC, D. BARCELO: Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment. *Water Research* 2011, Vol. 45, No. 3, pp. 1165–1176.
16. A. JELIC, F. FATONE, S. DI FABIO, M. PETROVIC, F. CECCHI, D. BARCELO: Tracing pharmaceuticals in a municipal plant for integrated wastewater and organic solid waste treatment. *Science of The Total Environment* 2012, Vol. 433, pp. 352–361.
17. M. CARBALLA, F. OMIL, J.M. LEMA, M.A. LLOMPART, C. GARCÍA-JARES, I. RODRÍGUEZ, M. GÓMEZ, T. TERNES: Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 12, pp. 2918–2926.
18. D. LOFFLER, J. ROMBKE, M. MELLER, T.A. TERNES: Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environmental Science & Technology* 2005, Vol. 39, No. 14, pp. 5209–5218.
19. K. STYSZKO, K. SOSNOWSKA, P. WOJTANOWICZ, J. GOLAS, J. GORECKI, M. MACHERZYNSKI: Sorption of ibuprofen on sediments from the Dobczyce (Southern Poland) drinking water reservoir. *Archives of Environmental Protection* 2010, Vol. 36, No. 4, pp. 81–91.
20. S. WANG, Q. MA, Z.H. ZHU: Characteristics of coal fly ash and adsorption application. *Fuel* 2008, Vol. 87, No. 15–16, pp. 3469–3473.
21. J. ZHANG, H. CUI, B. WANG, C. LI, J. ZHAI, Q. LI: Preparation and characterization of fly ash cenospheres supported CuO–BiVO₄ heterojunction composite. *Applied Surface Science* 2014, Vol. 300, pp. 51–57.
22. M. VISA, A.-M. CHELARU: Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment. *Applied Surface Science* 2014, Vol. 303, pp. 14–22.
23. S. WANG, H. WU: Environmental-benign utilization of fly ash as low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol. 136, No. 3, pp. 482–501.

24. S. KARA, C. AYDINER, E. DEMIRBAS, M. KOBAYASHI, N. DIZGE: Modeling the effects of adsorbent dose and particle size on the adsorption of reactive textile dyes by fly ash. *Desalination* 2007, Vol. 212, No. 1–3, pp. 282–293.
25. J. ZHANG, H. CUI, B. WANG, C. LI, J. ZHAI, Q. LI: Fly ash cenospheres supported visible-light-driven BiVO₄ photocatalyst: Synthesis, characterization and photocatalytic application. *Chemical Engineering Journal* 2013, Vol. 223, pp. 737–746.
26. Z.T. YAO, X.S. JI, P.K. SARKER, J.H. TANG, L.Q. GE, M.S. XIA, Y.Q. XI: A comprehensive review on the applications of coal fly ash. *Earth-Science Reviews* 2015, Vol. 141, pp. 105–121.
27. K. STYSZKO-GROCHOWIAK, J. GOŁAŚ, H. JANKOWSKI, S. KOZIŃSKI: Characterization of the coal fly ash for the purpose of improvement of industrial on-line measurement of unburned carbon content. *Fuel* 2004, Vol. 83, No. 13, pp. 1847–1853.
28. I. POŁOWCZYK, A. BASTRZYK, W. SAWIŃSKI, T. KOŻLECKI, P. RUDNICKI, Z. SADOWSKI, A. SOKOŁOWSKI: Właściwości sorpcyjne popiołów ze spalania węgla. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 2010, vol. 49, nr 1, ss. 93–94.
29. I. POŁOWCZYK, A. BASTRZYK, T. KOŻLECKI, P. RUDNICKI, W. SAWIŃSKI, Z. SADOWSKI, A. SOKOŁOWSKI: Application of the fly ash agglomerates in the sorption of arsenic. *Polish Journal of Chemical Technology* 2007, Vol. 9, No. 2, pp. 37–41.
30. Z. SARBAK, M. KRAMER-WACHOWIAK: Wykorzystanie popiołów lotnych jako adsorbentów metali ciężkich. *Przemysł Chemiczny* 2012, vol. 91, nr 2, ss. 189–192.
31. J. PIĘNCZAK, J. WARCHOŁ: Sorbenty stosowane do usuwania B(III) z roztworów wodnych. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury* 2013, vol. 60, nr 4, ss. 139–156.
32. A.K. SHAH, Z.M. ALI, A.R. MEMON, A.J. LAGHARI, M.A. MUGHAL, S.F.A. SHAH, H. SALEEM: Exploitation of low cost coal fly ash adsorbent with coagulants for the treatment of industrial complex nature dyes wastewater. *International Journal of Scientific & Engineering Research* 2013, Vol. 4, No. 9, pp. 109–119.
33. M. SARKAR, M. DAS: Projekt i działanie adsorbera ze stałym złożem do usuwania zieleni malachitowej z roztworu jednoskładnikowego jak również dwuskładnikowego. *Rocznik Ochrona Środowiska* 2001, vol. 3, ss. 129–137.
34. M.K. SWARCEWICZ, J. SOBCHAK, W. PAZDZIOCH: Removal of carbamazepine from aqueous solution by adsorption on fly ash-amended soil. *Water Science and Technology* 2013, Vol. 67, No. 6, pp. 1396–402.
35. S. WANG, H. LI: Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium. *Journal of Hazardous Materials* 2005, Vol. 126, No. 1–3, pp. 71–77.
36. W. FRANUS: Characterization of X-type zeolite prepared from coal fly ash. *Polish Journal of Environmental Studies* 2012, Vol. 21, No. 2, pp. 337–343.
37. W. FRANUS, J.D. CZERWINSKI, T. BAJDA, B. SZALA, P. TUREK: Sorption of selected organic compounds on organo-zeolites. *Geology, Geophysics & Environment* 2012, Vol. 38, pp. 539–540.
38. W. FRANUS, M. WDOVIN: Wykorzystanie popiołów lotnych klasy F do produkcji materiału zeolitowego na skalę póltechniczną. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 2011, vol. 14, nr 2, ss. 79–91.
39. L. BANDURA, W. FRANUS, R. PANEK, M. WDOVIN: Synthesis of zeolites from fly ashes – the industrial scale. *Global Journal on Advances Pure and Applied Sciences* 2013, Vol. 1, pp. 574–579.
40. M. FRANUS, R. PANEK, L. BANDURA, W. FRANUS, M. WDOVIN: The conversion technology of fly ash into zeolites. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2011, Vol. 16, No. 6, pp. 1217–1223.

Styszko, K., Drobnik, A. Adsorption Potential of Fly Ash for Xenobiotics Removal from Water Solutions. *Ochrona Środowiska* 2015, Vol. 37, No. 1, pp. 25–31.

Abstract: Xenobiotics, e.g. drug metabolites, present in surface waters are posing new technological problems. Wastewater treatment processes do not effectively remove compounds of this type and their metabolites, therefore alternative methods of their elimination from water solution are sought. Fly ash is produced as an industrial by-product causing severe environmental problems. The main way of fly ash utilization is in the building industry, civil engineering, mining, post-excavation and landfill restoration. The potential use of fly ashes for selected xenobiotics removal

from water solutions was evaluated. For this purpose, the fly ashes from combustion of coal with varying unburnt carbon content (0.5%, 4.9% and 6.4%) were examined. High Freundlich adsorption constant (K_F), determined from adsorption experiments for individual xenobiotics on fly ash, confirmed utilization potential of such adsorbents for organic contaminant removal from water solutions. Adsorption of the compounds tested depended on the unburnt carbon content in the ash. The highest values of Freundlich constants were obtained for fly ash with the highest content of the unburnt carbon.

Keywords: Sewage, pharmaceuticals, degradation, by-products.