2015

Mariusz Dudziak

Próba oceny wpływu składu roztworu modelowego na rozkład wybranych ksenobiotyków w procesie utleniania z wykorzystaniem promieni nadfioletowych i nadtlenku wodoru

Współczesne technologie oczyszczania wody i ścieków coraz częściej wykorzystują różne procesy chemicznego utleniania. Utleniacze w oczyszczaniu wody mogą być stosowane w różnym celu, w tym najczęściej do utleniania Fe(II), Mn(II) i innych zredukowanych substancji nieorganicznych, utleniania substancji organicznych pochodzenia naturalnego i antropogenicznego oraz dezynfekcji [1]. W związku z tym utleniacze chemiczne mogą być dodawane do oczyszczanej wody w różnych miejscach układu technologicznego, stąd wyróżnia się utlenianie wstępne, pośrednie i końcowe. W technologii oczyszczania ścieków proces utleniania może być stosowany jako zasadniczy etap technologii, np. w przypadku ścieków przemysłowych [2] lub jako metoda doczyszczania ścieków komunalnych zawierających biologicznie aktywne związki organiczne [3-6]. Oprócz tlenu do utleniaczy stosowanych w oczyszczaniu wody i ścieków należą chlor, dwutlenek chloru, ozon, nadmanganian potasu i nadtlenek wodoru [1]. Z kolei techniki utleniania, w których wykorzystuje się powstający rodnik hydroksylowy (lub inny rodnik nadtlenkowy) należą do grupy zaawansowanych procesów utleniania (advanced oxidation processes – AOP). W procesach tych wykorzystuje się także synergię różnych utleniaczy (ozon, nadtlenek wodoru) oraz promieniowania nadfioletowego, zwiększającą skuteczność i szybkość rozkładu związków organicznych [7,8].

Niestety, jak wykazują dotychczasowe badania, żaden z dostępnych i możliwych do zastosowania w praktyce utleniaczy chemicznych nie jest obojętny dla jakości oczyszczonej wody, czy też ścieków [1–8]. Wszystkie silne utleniacze w większym lub mniejszym stopniu powodują tworzenie ubocznych produktów utleniania o często nieznanej aktywności biologicznej. Zjawisko to może mieć zasadniczy wpływ na toksyczność oczyszczanego roztworu. Problem ten dotyczy również zaawansowanych procesów utleniania, chociaż w tym przypadku informacje literaturowe są wciąż ograniczone. Z tego względu w niniejszej pracy podjęto problem oceny stopnia rozkładu wybranych ksenobiotyków i zmianę toksyczności roztworu w procesach UV i UV/H₂O₂.

Przedmiot i metody badań

Do badań wybrano dwa zupełnie odmienne ksenobiotyki – bisfenol A (związek organiczny z grupy fenoli, stosowany do produkcji tworzyw sztucznych) oraz diklofenak (niesteroidowy lek o działaniu przeciwzapalnym, przeciwbólowym i przeciwgorączkowym). Przedmiotem badań były rozwory modelowe sporządzone z użyciem wody zdejonizowanej i ścieków oczyszczonych oraz wzorców ksenobiotyków o stężeniu 0,5÷5,0 g/m3. Ścieki oczyszczone, które pierwotnie nie zawierały badanych związków pobrano z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków zlokalizowanej w południowo-wschodniej Polsce. Charakterystykę fizyczno-chemiczno badanych roztworów modelowych przedstawiono w tabeli 1. Wzorce badanych ksenobiotyków pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Odczyn roztworów korygowano do pH=7 za pomocą $HCl (0,1 \text{ mol/dm}^3)$ lub NaOH (0,2 mol/dm³).

Tabela 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna roztworów modelowych Table 1. Physicochemical characteristics of model solutions

Wskaźnik jednostka	Woda zdejonizowana	Ścieki oczyszczone
pН	7,0	7,0
Przewodność właściwa, µS/cm	5,180	1058
Absorbancja w UV _{254nm}	0,000	0,218
Ogólny węgiel organiczny, gC/m ³	0,00	11,51

Do pomiarów pH, temperatury i przewodności właściwej roztworów stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab[®] 740 (WTW, Wrocław). Absorbancję mierzono przy długości fali 254 nm z użyciem spektrofotometru UV VIS Cecil 1000 (Analytik Jena AG, Poznań, Polska), a zawartość ogólnego węgla organicznego określano analizatorem HiPerTOC (Thermo Elektron, Gliwice). Ksenobiotyki oznaczano metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz chromatografii cieczowej (HPLC) (Varian, Warszawa). W przypadku bisfenolu A do ekstrakcji wykorzystano kolumienki SupelcleanTM ENVI-18 – objętość 6 cm³, faza

Dr hab. inż. M. Dudziak: Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Zakład Chemii Środowiska i Procesów Membranowych, ul. Stanisława Konarskiego 18, 44-100 Gliwice *mariusz.dudziak@polsl.pl*

stała 1,0 g (Supelco, Poznań). Złoże kolumienki przed ekstrakcją kondycjonowano metanolem (5 cm³) i acetonitrylem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielony związek odmyto za pomocą mieszaniny acetonitrylu i metanolu (60:40, obj.) o objętości 1 cm³. Ekstrakcja diklofenaku prowadzona była z użyciem takich samych kolumienek, przy czym złoże przed ekstrakcją kondycjonowano metanolem (5 cm³), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm³). Wydzielony związek odmyto metanolem (3 cm³). Analizę jakościowo-ilościową ksenobiotyków w ekstrakatach, po ich wcześniejszym zatężeniu w lekkim strumieniu azotu, przeprowadzono przy użyciu HPLC z detektorem UV – długość fali λ=218 nm w przypadku bisfenolu A i λ =220 nm w przypadku diklofenaku. Zastosowano kolumnę Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm i uziarnieniu 5 µm. Jako fazę ruchomą zastosowano mieszaninę acetronitrylu i wody (85:15, obj.). W badaniach wykorzystywano rozpuszczalniki organiczne o czystości analitycznej (Avantor Performance Materials Poland SA, Gliwice).

W zakresie badań wstępnych, w sporządzonych roztworach wody zdejonizowanej oceniono inhibicję bioluminescencji w zależności od stężenia bisfenolu A i diklofenaku (rys. 1). Analizy przeprowadzono z użyciem biotestu Mikrotox[®] zgodnie z procedurą Screening Test systemu MicrotoxOmni w analizatorze Microtox Model 500 (Tigret sp. z o.o., Warszawa) pełniącym funkcję zarówno inkubatora, jak i fotometru. Inhibicję bioluminescencji (%) względem próbki kontrolnej (bakterie niepoddane działaniu potencjalnego środka toksycznego) zmierzono po 5-min. czasie ekspozycji. Stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem ilości ksenobiotyku w roztworze wody zdejonizowanej nastąpił równocześnie wzrost wartości inhibicji bioluminescencji, przy czym intensywność tego zjawiska zależała od rodzaju ksenobiotyku. Na przykład przy zawartości ksenobiotyków w roztworze równej 5 g/m³, wartość inhibicji bioluminescencji wynosiła w przypadku bisfenolu A 55%, a diklofenaku 11%. Przedstawiona na rysunku 1 zależność między zawartością ksenobiotyku a wartością inhibicji bioluminescencji wskazuje na liniową korelację obu wskaźnikow (R²>0,99), co potwierdza, że toksyczność roztworu zależała od ilości ksenobiotyku. Na tej podstawie można przyjąć hipotezę badawczą, że podczas skutecznej eliminacji ksenobiotyków z roztworów wodnych w różnych procesach



Rys. 1. Wpływ zawartości bisfenolu A i diklofenaku na wartość inhibicji bioluminescencji Fig. 1. Impact of bisphenol A and diclofenac concentration on bioluminescence inhibition

fizyczno-chemicznych powinno następować zmniejszenie efektu toksycznego. Odstępstwo od tej reguły może dowodzić występowania niebezpiecznych zjawisk towarzyszących tym procesom. Wartości inhibicji bioluminescencji w przypadku ścieków, w porównaniu do wody zdejonizowanej, były mniejsze średnio o około 10%, bez względu na rodzaj badanego ksenobiotyku.

Proces naświetlania roztworów modelowych promieniami nadfioletowymi (UV) prowadzono w reaktorze o objętości 0,6 dm³ firmy Heraeus (Warszawa, Polska). Czas naświetlania wynosił 60 min. Wewnątrz reaktora osadzona była średniociśnieniowa lampa zanurzeniowa o mocy elektrycznej 150W chłodzona wodą wodociągową przepływającą w płaszczu wodnym w celu utrzymania stałej temperatury 20°C. Do układu w sposób ciągły doprowadzano powietrze w celu wymieszania zawartości reaktora i dostarczenia tlenu niezbędnego w procesie fotokatalizy. Porównawczo proces UV prowadzono z dodatkiem nadtlenku wodoru (H2O2) w ilości 6 g/m3, który dodawano do roztworu przed włączeniem lampy. W badaniach stosowano 30% nadtlenek wodoru o czystości analitycznej (PP-H Stanlab sp. j., Gliwice) po wcześniejszym 10-krotnym rozcieńczeniu. Próbki do analiz pobierano po różny czasie trwania procesu, tj. 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min i 60 min. Stopień rozkładu badanych ksenobiotyków określono za pomocy analizy chromatograficznej, a inhibicję bioluminescencji z użyciem biotestu Microtox® Stopień rozkładu ksenobiotyków (%) określono z zależności R=[(C_o-C_t)/C_o]100, w której C_o oznacza początkową zawartość danego związku (g/m³), a Ct – zawartość tego związku w czasie trwania procesu (g/m³).

Dyskusja wyników

Stopień rozkładu badanych ksenobiotyków w wodzie zdejonizowanej oraz zmiana inhibicji bioluminescencji zachodząca podczas naświetlania promieniami nadfioletowymi w zależności od czasu procesu została przedstawiona na rysunku 2. Zawartość poszczególnych ksenobiotyków wynosiła 1 g/m³. Stopień rozkładu badanych związków w czasie napromieniowania wody UV zależał od rodzaju badanego ksenobiotyku i np. po 5 min trwania procesu wynosił około 24% w przypadku diklofenaku i około 38% w przypadku bisfenolu A. Można również zauważyć, że skuteczność rozkładu bisfenolu A zwiększała się wraz z czasem naświetlania wody promieniami UV, natomiast rozkład diklofenaku obserwowano głównie w pierwszych 15 min trwania procesu. Zaskakujace były obserwacje zwiazane z wartościa inhibicji bioluminescencji. W poczatkowym czasie prowadzenia procesu (5÷20min) rozkład bisfenolu A nie powodował zmniejszenia wartości inhibicji bioluminescencji. Wartość tego wskaźnika była większa niż określona w roztworze przed procesem (rys. 1), natomiast po 30-min. naświetlaniu wartość inhibicji bioluminescencji była równa zero. W przypadku diklofenaku wartości inhibicji bioluminescencji charakteryzujące poszczególne roztwory poddane napromieniowaniu UV były o wiele mniejsze niż obserwowane w przypadku bisfenolu A. Jednak przez cały czas prowadzenia procesu wskaźnik ten przyimował wartości powyżej zera. Zwiekszenie wartości inhibicji bioluminescencji podczas napromieniowania UV wskazuje na powstawanie biologicznie aktywnych produktów ubocznych rozkładu badanych związków, przy czym zarówno intensywność, jak i przebieg tego zjawiska wyraźnie zależały od rodzaju usuwanego ksenobiotyku.





Uzyskane wyniki analiz zinterpretowano w oparciu o prosty system klasyfikacji toksyczności próbek wykorzystywany przez wielu badaczy [10, 11]. Podstawą systemu klasyfikacji jest wielkość obserwowanego efektu wywołanego u wykorzystanych organizmów wskaźnikowych. W przypadku, gdy wynosi on poniżej 25%, wówczas próbkę klasyfikuje się jako nietoksyczną. Efekt powyżej 25%, 50% i 75% wskazuje odpowiednio na niską toksyczność, toksyczność i wysoką toksyczność analizowanej próbki. Na tej podstawie określono, że produkty uboczne powstające podczas rozkładu bisfenolu A w początkowym czasie prowadzenia procesu z wykorzystaniem promieni UV powodowały, że roztwór był toksyczny. W przypadku diklofenaku powstające produkty uboczne nie miały wpływu na toksyczność roztworu. Związek ten, w porównaniu do bisfenolu A, wywoływał mniejszy efekt toksyczny roztworu poddanego oczyszczaniu, co zostało określone podczas badań wstępnych (rys. 1). Z tego względu można sądzić, że na analizowane zjawisko może mieć wpływ początkowa toksyczność usuwanego ksenobiotyku.

W dalszej kolejności badano rozkład ksenobiotyków (rys. 3) oraz zmianę inhibicji bioluminescencji (rys. 4) w złożonym procesie utleniania, łączącym zastosowanie nadtlenku wodoru i promieni nadfioletowych. Oczyszczaniu poddano porównawczo wodę zdejonizowaną i ścieki oczyszczone zawierające ksenobiotyki w ilości 1 g/m³. Zastosowanie nadtlenku wodoru łącznie z promieniami UV, w porównaniu do procesu wykorzystującego jedynie promienie UV, w przypadku wody zdejonizowanej wyraźnie poprawiło stopień rozkładu ksenobiotyków (rys. 2), ale jednocześnie spowodowało znaczne zwiększenie wartości inhibicji bioluminescencji badanych roztworów.



Rys. 3. Wpływ rodzaju roztworu modelowego na rozkład ksenobiotyków w procesie UV/H₂O₂ (dawka 6 gH₂O/m³, zawartość ksenobiotyków 1 g/m³) Fig. 3. Impact of model solution type on xenobiotic degradation in UV/H₂O₂ process (dose 6 gH₂O/m³, xenobiotic concentration of 1 g/m³)





Tendencja ta wystąpiła w przypadku obu badanych związków. Zwiększona intensywność rozkładu ksenobiotyków była zapewne wynikiem powstawania większej ilości rodników hydroksylowych ('OH) w obecności utleniacza. Z kolei obserwowany wzrost wartości inhibicji bioluminescencji wskazywał na powstawanie produktów ubocznych rozkładu badanych zwiazków o znacznej aktywności biologicznej. W przypadku rozkładu bisfenolu A powstające produkty, z wyłączeniem czasu 5 min, wywołały toksyczność roztworu. Z kolei w przypadku diklofenaku powstające produkty w pierwszych 30 min powodowały niską toksyczność, a w dalszym czasie prowadzenia procesu - toksyczność roztworu. Na podstawie uzyskanych wyników można też stwierdzić, że intensywność powstawania aktywnych biologicznie produktów ubocznych rozkładu badanych związków była większa podczas realizacji złożonego procesu utleniania (UV/H2O2) niż w procesie wykorzystującym tylko promienie nadfioletowe (UV) (rys. 2).

Zaobserwowano, że rozkład ksenobiotyków w ściekach oczyszczonych poddanych działaniu UV z dodatkiem H₂O₂ był większy niż w wodzie zdejonizowanej (rys. 3). Mogło to być związane z obecnością w ściekach substancji wykazujących podobne działanie do fotosensybilizatorów [9], które wspomagają rozkład ksenobiotyków. Wytłumaczenie tego zjawiska wymaga jednak prowadzenia dalszych badań. Trudne do interpretacji sa wyniki oceny inhibicji bioluminescencji w przypadku ścieków oczyszczonych. Wskaźnik ten w większości analizowanych próbek przyjmował wartości poniżej zera. Takie wyniki analiz wskazują na zwiększenie aktywności metabolicznej organizmów testowych. Oczyszczone roztwory nie wykazują więc efektu toksycznego wobec bakterii. Autorzy pracy [12] również rozważali złożony proces utleniania UV/H2O2 w aspekcie rozkładu wybranych ksenobiotyków z grupy tetracyklin będących składnikami antybiotyków. Porównawczo proces utleniania prowadzono z wykorzystaniem wody powierzchniowej i ścieków, do których dodano wzorce badanych związków. Określono, że w momencie zmniejszenia początkowej ilości ksenobiotyków o około 51% (po 60min procesu) nastąpiło zwiększenie wartości inhibicji bioluminescencji w przypadku wody powierzchniowej zawierającej 20 g/m³ wybranej tetracykliny z około 13% do ok. 40%. Z kolej gdy zbliżony eksperyment przeprowadzono z użyciem ścieków, wówczas wartość inhibicji bioluminescencji była mniejsza i wynosiła około 27%. Jednak w tych warunkach uzyskano również pogorszenie skuteczności usuwania ksenobiotyku. W przypadku rozpuszczenia tej samej naważki wzorca tetracykliny w badanych roztworach wartość inhibicji bioluminescencji w przypadku ścieków była również mniejsza niż w przypadku wody powierzchniowej.

Powyższe obserwacje dowodzą, że podczas usuwania ksenobiotyków w procesach zaawansowanego utleniania zachodzą różne złożone zjawiska. Zarówno rozkład poszczególnych związków, jak i toksyczność próbek zależą od składu roztworu zawierającego dany ksenobiotyk. Ocena procesu utleniania ksenobiotyków prowadzona z użyciem wody zdejonizowanej może dać jedynie ogólne informacje o produktach ubocznych tego procesu i ich oddziaływaniu biologicznym (w tym np. toksykologicznym), ale wciąż są niezbędne badania z wykorzystaniem roztworów rzeczywistych. Należy podkreślić również fakt, że identyfikacja ubocznych produktów utleniania wymaga zastosowania czasochłonnych chromatograficznych procedur analitycznych, natomiast zaletą stosowania w tym zakresie biotestów jest szybkość ich wykonania. Podczas realizacji procesu UV/H₂O₂ nastąpiło również znaczne zmniejszenie wartości absorbancji w nadfiolecie oraz zawartości ogólnego węgla organicznego w ściekach (rys. 5). Zjawisko to zależało od czasu procesu i rodzaju badanego wskaźnika. Na przykład po 5 min trwania procesu zmniejszenie zawartości ogólnego węgla organicznego i absorbancji w nadfiolecie wynosiło odpowiednio około 15% i 29%, natomiast po 45 min – odpowiednio 45% i 73%.



Wnioski

• W procesie naświetlania promieniami nadfioletowymi wody zdejonizowanej zawierającej wzorce badanych ksenobiotyków stopień rozkładu bisfenolu A był większy niż diklofenaku. W przypadku bisfenolu A wraz ze wzrostem czasu trwania procesu wzrastał również stopień rozkładu tego związku, natomiast w przypadku diklofenaku zjawisko to obserwowane było głównie w pierwszych 15 min trwania procesu. W trakcie tego procesu powstawały biologicznie aktywne uboczne produkty rozkładu ksenobiotyków, co określono poprzez ocenę inhibicji bioluminescencji badanych roztworów. Na podstawie wartości tego wskaźnika stwierdzono, że produkty uboczne powstające podczas rozkładu bisfenolu A powodowały toksyczność roztworu, natomiast w przypadku diklofenaku nie miały one takiego działania. Jednakże na obserwowane zjawisko może mieć wpływ początkowa toksyczność usuwanego związku.

+ Łączne zastosowanie nadtlenku wodoru i promieni nadfioletowych zwiększyło stopień rozkładu badanych ksenobiotyków, ale jednocześnie spowodowało znaczny wzrost wartości inhibicji bioluminescencji w przypadku wody zdejonizowanej. Bez względu na rodzaj badanego związku, powstające produkty uboczne w przyjętych warunkach procesowych powodowały toksyczność tego roztworu modelowego. W przypadku bisfenolu A zjawisko to występowało już po 5 min trwania procesu, a w przypadku diklofenaku - po 30 min. Efekt ten nie był obserwowany, gdy jako roztwór modelowy zastosowano ścieki oczyszczone. Oprócz rozkładu badanych związków zmniejszeniu uległy również wartości innych wskaźników jakości ścieków, tj. ogólnego węgla organicznego i absorbancji w UV. Wynika stąd, że podczas usuwania ksenobiotyków w procesach zaawansowanego utleniania zarówno rozkład badanych związków, jak i toksyczność produktów ich rozkładu zależały od rodzaju i składu roztworu modelowego.

◆ Na podstawie przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy badań można stwierdzić, że biotest Microtox[®] jest dobrym i szybkim narzędziem do oceny nowych technologii oczyszczania roztworów wodnych w aspekcie występowania niebezpiecznych zjawisk, takich jak np. powstawanie ubocznych toksycznych produktów rozkładu usuwanych zanieczyszczeń.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych.

LITERATURA

- A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŻ: Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.
- K. BARBUSIŃSKI: Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
- R. ROSAL, A. RODRÍGUEZ, J.A. PERDIGÓN-MELÓN, M. MEZCUA, M.D. HERNANDO, P. LETÓN, E. GAR-CÍA-CALVO, A. AGÜERA, A.R. FERNÁNDEZ-ALBA. Removal of pharmaceuticals and kinetics of mineralization by O₃/H₂O₂ in a biotreated municipal wastewater. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 14, pp. 3719–3728.
- S. CARBONARO, M.N. SUGIHARA, T.J. STRATHMANN. Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent. *Applied Catalysis B: Environmental* 2013, Vol. 129, No. 1, pp. 1–12.
- J. CHOI, H. LEE, Y. CHOI, S. KIM, S. LEE, W. CHOI, J. LEE: Heterogeneous photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Effects of wastewater effluent matrix and catalyst modifications. *Applied Catalysis B: Environmental* 2014, Vol. 147, No. 4, pp. 8–16.

Dudziak, M. Evaluation Attempt of Influence of Model Solution Composition on Selected Xenobiotic Degradation upon Oxidation with UV and Hydrogen Peroxide. *Ochrona Srodowiska* 2015, Vol. 37, No. 2, pp. 21–25.

Abstract: Modern technologies of water and wastewater treatment have been increasingly employing various processes of chemical oxidation. These processes generate by-products of often unknown biological activity. This is the reason why attempts at evaluation of the two xenobiotics (bisphenol A, diclofenac) degradation level were made as well as of the change in model solution toxicity in the UV and UV/H₂O₂ oxidation. Assessment of the advanced oxidation mechanism was performed using deionized water and treated wastewater with analytical standards of tested

- L. PRIETO-RODRÍGUEZ, I. OLLER, N. KLAMERTH, A. AGÜERA, E.M. RODRÍGUEZ, S. MALATO: Application of solar AOPs and ozonation for elimination of micropollutants in municipal wastewater treatment plant effluents. *Water Resource* 2013, Vol. 47, No. 4, pp. 1521–1528.
- L. PENGXIAO, Z. HANMIN, F. YUJIE, Y. FENGLIN, Z. JIANPENG: Removal of trace antibiotics from wastewater: A systematic study of nanofiltration combined with ozone-based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal* 2014, Vol. 240, No. 3, pp. 211–220.
- J. RICHARD, A. BOERGERS, C. vom EYSER, K. BESTER, J. TUERK: Toxicity of the micropollutants bisphenol A, ciprofloxacin, metoprolol and sulfamethoxazole in water samples before and after the oxidative treatment. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 2014, Vol. 217, No. 4–5, pp. 506–514.
- M. NEAMTU, F.H. FRIMMEL: Degradation of endocrine disrupting bisphenol A by 254 nm irradiation in different water matrices and effect on yeast cells. *Water Resource* 2006, Vol. 40, No. 20, pp. 3745–3750.
- G. RICCO, M.C. TOMEI, R. RAMADORI, G. LAERA: Toxicity assessment of common xenobiotic compounds on municipal activated sludge: Comparison between respirometry and Microtox[®]. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 8, pp. 2103–2110.
- L. PÕLLUMAA, A. KAHRU, L. MANUSADZIANAS: Biotest- and chemistry-based hazard assessment of soils, sediments and solid wastes. *Journal of Soils and Sediments* 2004, Vol. 4, No 4, 267–275.
- J.J. LÓPEZ-PEÑALVER, M. SÁNCHEZ-POLO, C.V. GÓ-MEZ-PACHECO, J. RIVERA-UTRILLA: Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/ H₂O₂ oxidation processes. *Journal of Chemical Technology* & *Biotechnology* 2010, Vol. 85, No. 10, pp. 1325–1333.

compounds added as model solutions. It was demonstrated that xenobiotic degradation level was higher when oxidation was carried out in the treated wastewater compared to the deionized water. When deionized water was used as an environmental matrix xenobiotic degradation by-products were formed and affected the model solution toxicity both during the UV and UV/H₂O₂ process. The toxicity of model solution was a function of the oxidation type, the UV exposure time and the compound being degraded. It becomes evident that during xenobiotic removal in the advanced oxidation process complex phenomena occur that have not yet been fully understood.

Keywords: Advanced oxidation processes, bisphenol A, diclofenac, degradation, toxicity.