

Efektywność procesu UV/H₂O₂ w usuwaniu estrogenów ze środowisk wodnych

Efficiency of the UV/H₂O₂ process for estrogen removal from aqueous media

MARIANNA PIOSIK, KAROLINA LEWANDOWICZ, ZUZANNA KOMPANOWSKA,
JOANNA ZEMBRZUSKA, DOBROCHNA GINTER-KRAMARCZYK, IZABELA KRUSZELNICKA

DOI 10.36119/15.2025.12.19

Celem pracy była ocena skuteczności procesu UV/H₂O₂ w usuwaniu 17 α -estradiolu z wody destylowanej i ścieków modelowych z wykorzystaniem metody QuEChERS-LC-MS/MS. Sama fotoliza UV zapewniała umiarkowaną redukcję (ok. 75% po 45 min), natomiast zastosowanie H₂O₂ wyraźnie zwiększało szybkość i efekt końcowy, prowadząc do niemal całkowitego usunięcia 17 α -estradiolu (ok. 97% po 45 min). W próbie kontrolnej z samym H₂O₂ nie obserwowano ubytku, co potwierdza konieczność aktywacji fotochemicznej. Wyniki wskazują, że UV/H₂O₂ może być skutecznym i szybkim rozwiązaniem do ograniczania estrogenów w ściekach.

Słowa kluczowe: estrogeny, zaawansowane procesy utleniania, UV/H₂O₂, 17 α -estradiol, LC-MS/MS

The aim of this study was to evaluate the effectiveness of the UV/H₂O₂ process in removing 17 α -estradiol from distilled water and model wastewater using the QuEChERS-LC-MS/MS method. UV photolysis alone provided moderate reduction (approx. 75% after 45 min), whereas the addition of H₂O₂ markedly increased the rate and final effect, leading to near-complete removal (approx. 97% after 45 min). In the control test with H₂O₂ only, no loss was observed, confirming the necessity of photochemical activation. The results indicate that UV/H₂O₂ can be an effective and rapid solution for reducing estrogens in wastewater.

Keywords: estrogens, advanced oxidation processes (AOPs), UV/H₂O₂, 17 α -estradiol, LC-MS/MS

Wprowadzenie

Związki estrogenowe należą do najważniejszych zanieczyszczeń endokrynych w środowisku wodnym. Zachowują aktywność biologiczną już przy stężeniach rzędu kilku ng/L, dlatego nawet śladowe ilości mogą wywoływać efekty ekologiczne. W niniejszej pracy skupiono się na 17 α -estradiolu (17 α -E2), izomerze naturalnego estradiolu, który w warunkach środowiskowych może ulegać konwersji do biologicznie silnej aktywnej formy 17 β -E2.

W typowych ciągach technologicznych oczyszczalni ścieków dominującymi mechanizmami usuwania steroidowych estrogenów są sorpcja i biodegradacja [5,7,9]. W fazie wstępnego oczyszczania dominuje proces sorpcji na zawieszinie i osadach, natomiast w biologicznym etapie wtórnym zachodzi zarówno sorpcja na mikroflokach osadu czynnego, jak i biodegradacja realizowana przez zróżnicowaną zespół mikroorganizmów [10]. Skuteczność tych procesów zależy m.in. od czasu

retencji hydraulicznej (HRT), wieku osadu, obciążenia ładunkiem substancji organicznych oraz warunków redoks [3]. Mimo licznych badań szlaki biodegradacji estrogenów nie zostały jeszcze w pełni poznane [8]. W praktyce bardzo dobre rezultaty uzyskują układy osadu czynnego i reaktory BNR (Biological Nutrient Removal) [3]; systemy z osadem w zawieszinie często przewyższają złoża biologiczne (nawet ok. 100% vs. ok. 75% usunięcia) [10]. Oczyszczanie trzeciego stopnia (np. nityfikacja, chlorowanie, dezynfekcja UV) potrafi podnieść skuteczność całkowitą powyżej 90% [10], jednak wiele – zwłaszcza starszych – obiektów charakteryzuje się ograniczoną skutecznością usuwania estrogenów [6].

Dostępne w literaturze zestawienia dotyczące skuteczności usuwania estrogenów w europejskich oczyszczalniach ścieków są fragmentaryczne i często obejmują tylko część związków, ale ich wspólny wniosek jest spójny: efektywność jest bardzo zróżnicowana – od około 20% do wartości bliskich 100% co, w zestawieniu

z nowymi wymogami unijnymi, jasno wskazuje na potrzebę modernizacji wielu obiektów oraz systematycznego monitoringu stężeń w odplywach [1]. Doświadczenia z Ameryki Północnej potwierdzają skalę potencjalnych korzyści ekologicznych płynących z takich działań: modernizacja komunalnych oczyszczalni ścieków, ukierunkowana m.in. na redukcję ładunku estrogenów w ściekach oczyszczonych, doprowadziła do drastycznego spadku częstości występowania cech interseksualnych u samców strzebli tęczowych (rainbow darter), z poziomu 70–100% przed modernizacją do poniżej 10% po wdrożeniu nowych rozwiązań technologicznych [4]. Wyniki te stanowią silny argument dla przyspieszenia modernizacji oraz wdrożenia skutecznych strategii zarządzania mikrozanieczyszczeniami w europejskich systemach gospodarki wodno-ściekowej.

W 2024 r. przyjęto przekształconą dyrektywę UE w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych, która podnosi wymagania dotyczące stopnia oczyszczania

mgr inż. Marianna Piosik <https://orcid.org/0000-0002-9122-1436>, dr hab. inż. Dobrochna Ginter-Kramarczyk prof. PP <https://orcid.org/0000-0001-6588-4546>, dr hab. inż. Izabela Kruszelnicka prof. PP <https://orcid.org/0000-0003-4400-2553> – Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Inżynierii Środowiska, Poznań
mgr inż. Karolina Lewandowicz, inż. Zuzanna Kompanowska, dr hab. inż. Joanna Zembrzuska prof. PP <https://orcid.org/0000-0002-3993-4818> – Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Poznań;
Adres do korespondencji/Corresponding address: marianna.piosik@put.poznan.pl

ścieków na trzeci (usuwanie azotu i fosforu) lub czwarty stopień oczyszczania (ukierunkowany na mikrozanieczyszczenia m. in. farmaceutyki i składniki kosmetyków, do których należą wybrane estrogeny) [2]. Wdrożenie tych wymagań jest stopniowe i zależne od wielkości aglomeracji oraz lokalnych uwarunkowań, z horyzontem pełnego pokrycia dla największych obiektów w połowie lat 2040. Równoległe państwa członkowskie uruchamiają mechanizmy rozszerzonej odpowiedzialności producenta, aby zasadniczą część kosztów usuwania mikrozanieczyszczeń ponosili producenci leków i kosmetyków. W praktyce oznacza to wieloletnie programy modernizacji zarówno dużych, jak i średnich oczyszczalni oraz rosnące zapotrzebowanie na technologie zaawansowanego oczyszczania (zaawansowane procesy utleniania, ozonowanie, adsorpcja/filtracja), w tym UV/H₂O₂.

Mechanizm działania UV/H₂O₂ opiera się na fotolitycznym rozkładzie nadtlenu wodoru pod wpływem promieniowania UV (254 nm), prowadzącym do generacji wysoko reaktywnych rodników hydroksylowych (\bullet OH) o potencjale oksydacyjnym 2,8 V. Rodniki te oddziałują z pierścieniem fenolowym estrogenów, inicjując procesy hydroksylacji, pęknięcia pierścienia i dalszej mineralizacji do CO₂ i H₂O. Efektywność usuwania zależy m.in. od dawki utleniacza, właściwości optycznych medium (transmisji UV) oraz obecności składników matrycy konkurujących o \bullet OH.

Celem badań była właśnie ocena skuteczności UV/H₂O₂ w degradacji 17 α -estradiolu z uwzględnieniem wpływu matrycy (woda destylowana vs. ścieki modelowe) oraz dawki utleniacza na kinetykę i końcowy stopień degradacji.

Opis badań

Odczynniki: Pepton kazeinowy (BTL sp. z o.o.); bulion wzbogacony (Wytwórnica Surowic i Szczepionek w Warszawie); chlorek amonu (POCH); chlorek sodu (Chempur); chlorek wapnia bezwodny (Chempur); siarczan(VI) magnezu siedmiowodny (Chempur); diwodorofosforan(V) potasu (Chempur); wodorofosforan(V) dipotasu (Chempur); 17 α -estradiol, \geq 98% (Sigma-Aldrich); metanol (Chempur); nadtlenu wodoru, roztwór 30% (Chempur); woda destylowana; acetonitryl (Supelco). Mix 1 (QuEChERS, Biocomma): 1,0 g chlorku sodu; 1,0 g cytrynianu trisodowego; 0,5 g cytrynianu disodowego; 4,0 g siarczanu(VI) magnezu. Mix 2 (QuEChERS, Biocomma): 0,15 g PSA; 0,15 g C18; 0,90 g siarczanu(VI) magnezu.

Przygotowanie próbek: Matrycę ścieków modelowych przygotowano zgodnie z recepturą obejmującą składniki

odżywcze i sole nieorganiczne. Do 300 mL matrycy (woda destylowana lub ścieki modelowe) wprowadzano 17 α -estradiol tak, aby uzyskać stężenie początkowe C₀ = 1 mg/L.

Opis części doświadczalnej (UV/H₂O₂): Proces realizowano w reaktorze UV wyposażonym w lampę UV1G-M, Philips 6 W, 254 nm. Objętość robocza pojedynczego doświadczenia: 300 mL. Zaplanowano pięć serii: UV (bez H₂O₂), H₂O₂ (bez UV), oraz UV/H₂O₂ z dawkami 0,1 mL, 0,2 mL, 0,3 mL roztworu 30% na 300 mL matrycy. Przed każdą serią pobierano próbę zerową. Czas trwania każdej serii: 45 min. Próbkę pobierano co 5 min, każdorazowo dwukrotnie po 1 mL. Serię fotolizy UV wykonano dwukrotnie (wyniki prezentowane jako wartości uśrednione). Nadtlenu wodoru dozowano bezpośrednio po pobraniu próby zerowej, tuż przed włączeniem lampy UV. Pobrane próbki natychmiast poddawano procedurze QuEChERS i dalszemu oznaczeniu LC-MS/MS.

Ekstrakcja QuEChERS: Do próbki odmierzano 1 mL próbki i rozcieńczano 4 mL wody destylowanej, po czym dodawano 15 mL acetonitrylu. Następnie wsypanyo mix 1 (QuEChERS): 1,0 g NaCl, 1,0 g cytrynianu trisodowego, 0,5 g cytrynianu disodowego i 4,0 g MgSO₄. Próbkę wytrząsano ręcznie przez 1 min, po czym mieszano w rotatorze przez 10 min (100 rpm, ruch 360°) i odwirowywano przez 5 min przy 4000 rpm. Z fazy nadosadowej pobierano 10 mL do nowej próbki, dodawano mix 2 (QuEChERS): 0,15 g PSA, 0,15 g C18 i 0,90 g MgSO₄, ponownie wytrząsano ręcznie przez 1 min, a następnie mieszano w rotatorze przez 10 min (100 rpm, 360°). Po kolejnym wirowaniu (5 min, 4000 rpm) odbierano 7 mL cieczy nadosadowej i odparowywano do sucha; suchą pozostałość rozpuszczano w 1 mL fazy ruchomej stosowanej do rozdzielania chromatograficz-

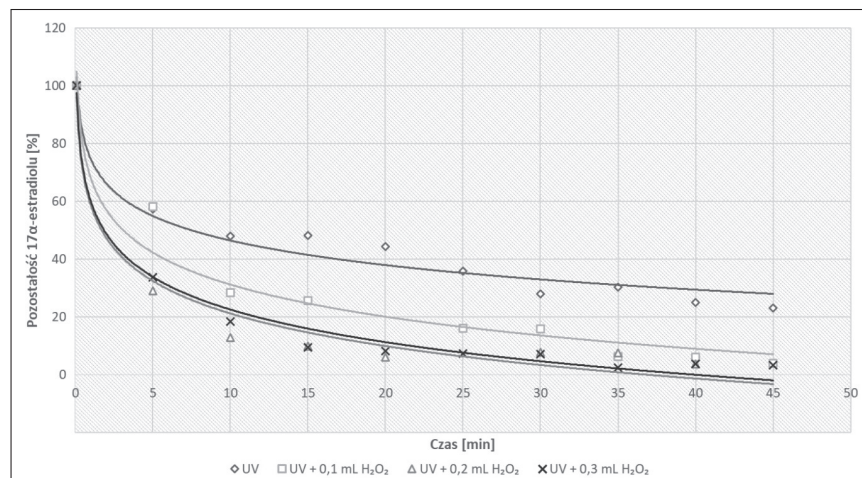
nego i filtrowano przez membranę PTFE o średnicy porów 0,22 μ m i poddano końcowemu oznaczeniu LC-MS/MS.

Analiza instrumentalna: Oznaczenie 17 α -E2 prowadzono metodą opartą na technice LC-MS/MS (Ultimate 3000 RSLC – API 4000 QTRAP,). Rozdzielanie chromatograficzne prowadzono w kolumnie RP-C18 (Hypersil Gold, 100 \times 2,1 mm, 1,9 μ m), którą termostatowano w temp. 35 °C. Zastosowano fazę ruchomą: A – 5 mM octan amonu; B – metanol oraz elucję gradientową. Gradient: 0 min 90% B \rightarrow 3 min 100% B \rightarrow 5 min 100% B. Objętość nadsztyku wynosiła 10 μ L. Detekcję prowadzono z wykorzystaniem tandemowego spektrometru mas z jonizacją poprzez elektrozpraszanie w trybie jonów dodatnich. Analizę jakościowo-ilościową prowadzono w trybie monitorowania reakcji fragmentacji (MRM). Monitorowane przejścia (jon pseudomolekularny [M+1]⁺ \rightarrow jon fragmentacyjny): m/z 255 \rightarrow 159 (ilościowe) i 255 \rightarrow 133 (potwierdzające).

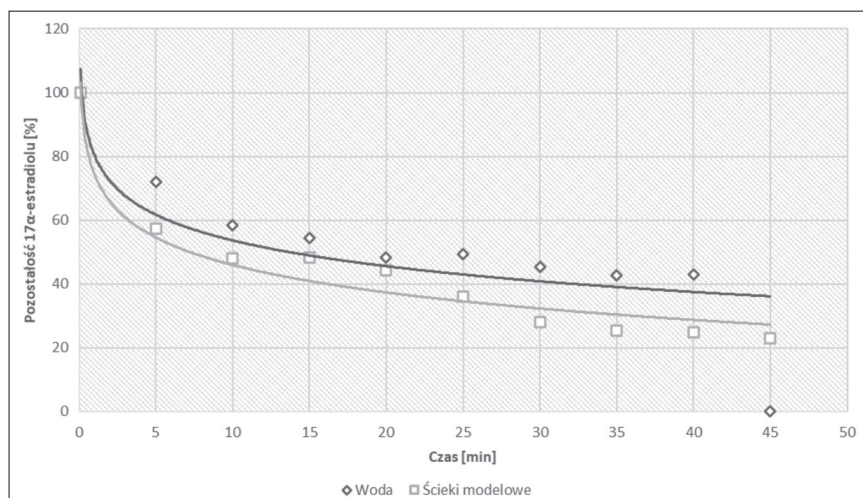
Wyniki

Fotoliza UV (bez H₂O₂): W ciągu pierwszych 5 minut naświetlania stężenie 17 α -E2 spadło do ok. 60% wartości początkowej, po czym tempo degradacji wyraźnie spadło. Po 45 minutach fotolizy w ściekach modelowych pozostawało ok. 23% związku (ok. 75% degradacji), co potwierdza umiarkowaną skuteczność samego promieniowania UV w badanych warunkach (rys. 1).

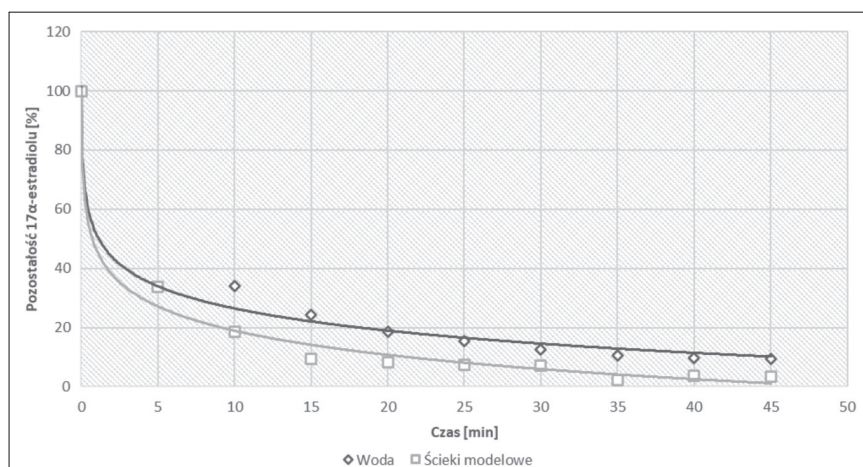
Proces UV/H₂O₂ – wpływ dawki utleniacza: Dodatek H₂O₂ istotnie zwiększał szybkość reakcji i końcowy efekt degradacji 17 α -E2 (rys. 1). Dla dawki 0,1 mL H₂O₂ po 10 min stężenie obniżyło się poniżej 30%, a po 45 min do ok. 4%. Dalsze zwiększanie dawki (0,2–0,3 mL) nie przynosiło już dodatkowych korzyści: po 45 min. pozostawało ok. 3% 17 α -E2 (ok. 97% degradacji). Wyniki wskazują,



Rys. 1. Zmiana C/C₀ 17 α -E2 w czasie dla fotolizy UV oraz procesu UV/H₂O₂
Fig. 1. Time course of C/C₀ of 17 α -E2 for UV photolysis and UV/H₂O₂



Rys. 2
Zmiana C/C_0 17 α -E2 w czasie dla fotolizy UV w wodzie i ściekach
Fig. 2. Time course of C/C_0 of 17 α -E2 for UV photolysis in water and wastewater



Rys. 3.
Zmiana C/C_0 17 α -E2 w czasie dla procesu UV + 0,3 mL H_2O_2 w wodzie i ściekach
Fig. 3. Time course of C/C_0 of 17 α -E2 for UV + 0,3 mL H_2O_2 in water and wastewater

że dawka 0,2 mL jest wystarczająca – zapewni wysoką szybkość początkową i pełny efekt końcowy, bez nadmiernej ilości H_2O_2 , która mogłaby prowadzić do niekorzystnej konsumpcji rodników $\bullet OH$.

H_2O_2 (bez UV): W kontrolnej próbie z samym H_2O_2 (0,2 mL) nie odnotowano degradacji 17 α -E2 – przez 45 minut stężenie utrzymywało się blisko 100% stężenia początkowego, co potwierdza, że kluczowym czynnikiem aktywującym proces jest promieniowanie UV.

Porównanie ścieków modelowych i wody destylowanej: Analiza przebiegów reakcji wskazuje na szybszą i głębszą degradację w ściekach modelowych niż w wodzie destylowanej zarówno dla fotolizy UV (rys. 2), jak i procesu UV/ H_2O_2 (rys. 3). Różnice te można wiązać z odmiennym wpływem składników matrycy (pochłanianie i/lub generowanie rodników oraz konkurencja reakcji ubocznych).

Wnioski:

1. UV/ H_2O_2 znacząco zwiększa szybkość i stopień degradacji 17 α -E2 względem samego UV; w badanych

warunkach 0,2 mL H_2O_2 /300 mL to dawka wystarczająca do uzyskania ok. 97% usunięcia po 45 min.

2. Dalsze zwiększanie dawki H_2O_2 (do 0,3 mL) nie poprawia efektu końcowego, co wskazuje na istnienie optimum związane z konkurencyjną konsumpcją $\bullet OH$.

3. Matryca ściekowa korzystnie wpływa na proces rozkładu estrogenów metodą UV/ H_2O_2 , co wskazuje na jej potencjał jako technologii 3 lub 4 stopnia oczyszczania ścieków.

4. Ze względu na zastosowanie matrycy modelowych, przed ewentualnym wdrożeniem zaleca się testy pilotażowe na ściekach rzeczywistych oraz ocenę toksyczności resztkowej i produktów pośrednich.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły wysoką skuteczność procesu UV/ H_2O_2 w degradacji 17 α -estradolu w warunkach laboratoryjnych. Sama fotoliza UV prowadziła do ok. 75% usunięcia związku w ciągu 45 min, natomiast wprowadze-

nie nadtlenu wodoru istotnie zwiększało tempo reakcji oraz efektywność końcową. Dla dawek 0,2–0,3 mL roztworu H_2O_2 (30%) na 300 mL roztworu modelowego uzyskano ok. 97% degradacji po 45 min, przy braku zauważalnej degradacji w próbie kontrolnej z samym H_2O_2 . Zaobserwowano również korzystniejszy przebieg degradacji w próbkach ścieków modelowych niż w wodzie destylowanej, co wskazuje na wpływ charakterystyki matrycy na generację oraz konsumpcję rodników $\bullet OH$.

Badania sfinansowano przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego [0713/SBAD/1013, 0713/SBAD/1014, 0911/SBAD/2504].

WYKAZ LITERATURY

- [1] Ciślak M, Kruszelnicka I, Zembrzuska J, Ginter-Kramarczyk D; Estrogen pollution of the European aquatic environment: A critical review; Water Research; 2023; 229; 119413; doi:10.1016/j.watres.2022.119413.
- [2] European Parliament and the Council of the European Union; Directive (EU) 2024/3019 of 27 November 2024 concerning urban wastewater treatment (recast); Official Journal of the European Union; 2024; L; 12-12-2024; CELEX:32024L3019.
- [3] Grdulska A, Kowalik R; Estrogen Removal from Wastewater; Structure and Environment; 2020; 12; 133–141; doi:10.30540/sae-2020-014.
- [4] Hicks KA, Fuzzen MLM, McCann EK, Arlos MJ, Bragg LM, Kleywegt S, Tetreault GR, McMaster ME, Servos MR; Reduction of Intersex in a Wild Fish Population in Response to Major Municipal Wastewater Treatment Plant Upgrades; Environmental Science & Technology; 2017; 51; 1811–1819; doi:10.1021/acs.est.6b05370.
- [5] Mohagheghian A, Nabizadeh R, Mesdghinia A, Rastkari N, Mahvi AH, Alimohammadi M, Yunesian M, Ahmadvani R, Nazmara S; Distribution of estrogenic steroids in municipal wastewater treatment plants in Tehran, Iran; Journal of Environmental Health Science & Engineering; 2014; 12; 97; doi:10.1186/2052-336X-12-97.
- [6] Nazari E, Suja F; Effects of 17 β -estradiol (E2) on aqueous organisms and its treatment problem: a review; Reviews on Environmental Health; 2016; 31; –; doi:10.1515/revh-2016-0040.
- [7] Pessoa GP, de Souza NC, Vidal CB, Alves JAC, Firmino PIM, Nascimento RF, dos Santos AB; Occurrence and removal of estrogens in Brazilian wastewater treatment plants; Science of the Total Environment; 2014; 490; 288–295; doi:10.1016/j.scitotenv.2014.05.008.
- [8] Pratush A, Ye X, Yang Q, Kan J, Peng T, Wang H, Huang T, Xiong G, Hu Z; Biotransformation strategies for steroid estrogens and androgen pollution; Applied Microbiology and Biotechnology; 2020; 104; 2385–2409; doi:10.1007/s00253-020-10374-9.
- [9] Silva CP, Otero M, Esteves V; Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: A review; Environmental Pollution; 2012; 165; 38–58; doi:10.1016/j.envpol.2012.02.002.
- [10] Ting YF, Praveena SM; Sources, mechanisms, and fate of steroid estrogens in wastewater treatment plants: a mini review; Environmental Monitoring and Assessment; 2017; 189; 178; doi:10.1007/s10661-017-5890-x.