

MARZENA SMOL, MARIA WŁODARCZYK-MAKUŁA*

MOŻLIWOŚCI USUWANIA WWA ZE ŚCIEKÓW W PROCESACH FIZYCZNO-CHEMICZNYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono przegląd literatury dotyczącej zastosowania procesów fizyczno-chemicznych do usuwania WWA ze ścieków. Opisano uwarunkowania prawne dotyczące WWA w ściekach oraz podano efektywność utleniania chemicznego, fotodegradacji, sorpcji i procesów membranowych w rozkładzie lub usuwaniu tych mikrozanieczyszczeń.

Słowa kluczowe: WWA, utlenianie, fotoutlenianie, sorpcja, procesy membranowe

WPROWADZENIE

Wśród wielu mikrozanieczyszczeń, których obecność stwierdza się w wodach powierzchniowych i podziemnych, na szczególną uwagę zasługują wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Wiąże się to z kancerogennym, mutagennym i teratogennym oddziaływaniem na organizmy, wielokrotnie potwierdzonym badaniami toksykologicznymi. WWA są związkami występującymi nie tylko w wodach lecz także w innych elementach środowiska [Alloway i Ayres 1999; Bilek i Gawlik 2006; Greń i wsp. 2008; Kaleta 2007; Manahan 2006]. Dotychczasowe badania wykazały, że WWA obecne w wodach naturalnych są głównie pochodzenia antropogennego, a znacznie mniejsze ilości są wynikiem syntezy biologicznej. Głównym źródłem WWA w wodach są ścieki, zwłaszcza przemysłowe. Największe stężenia WWA odnotowano w ściekach z przeróbki paliw: w ściekach koksowniczych, gazowniczych, rafinerii czy suchej destylacji węgla. Obecność WWA w wodach może się także wiązać ze spływem powierzchniowym z asfaltowych nawierzchni dróg. WWA mogą być bowiem wymywane z bitumicznej nawierzchni dróg oraz zawierać produkty ścierania się opon samochodowych [Caban-Pabian 2002; Chełmicki 2002; Greń i wsp. 2008]. Na terenach przemysłowych, WWA w formie zaadsorbowanej na

* Politechnika Częstochowska; Wydział Inżynierii i Ochrony Środowiska; Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków

najdrobniejszych cząstkach pyłów, znajdują się w wodach w wyniku depozycji z zanieczyszczonej atmosfery [Alloway i Ayres 1999]. Ponadto, jak wykazano we wcześniejszych badaniach, ścieki komunalne oczyszczone nawet w wysokim stopniu, wnoszą znaczny ładunek WWA do odbiorników powierzchniowych [Włodarczyk-Makuła 2007]. Celem pracy jest przedstawienie na podstawie literatury możliwości zastosowania fizyczno-chemicznych procesów do efektywnego usunięcia tych toksycznych zanieczyszczeń ze ścieków.

PRZEPISY PRAWNE DOTYCZĄCE WWA

Konwencja sztokholmska z 2001 r. [Dz. U. Nr 14, poz. 76, 2001] dotycząca trwałych zanieczyszczeń organicznych została przyjęta przez Parlament Europejski i Radę w 2004 r. Rezultatem było rozporządzenie WE Nr 850/2004 i zmiana Dyrektywy 79/117/EWG ogłoszone w Dz. Urz. UE seria L Nr 1582,30.4.2004. We wspomnianej dyrektywie do trwałych zanieczyszczeń organicznych zaliczanych jest 8 związków chemicznych z grupy polichlorowanych insektycydów, heksachlorobenzen (HCB) oraz 7 polichlorowanych bifenyli (PCB), 7 polichlorowanych dibenzodioksyn (PCDD) i 10 polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF). Jednak we wcześniej opublikowanym rozporządzeniu wymienia się także policykliczne węglowodory aromatyczne (WWA). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne jako toksyczne substancje organiczne określane są w ramowej Dyrektywie Wodnej jako jedne z priorytetowych zanieczyszczeń wód. Dla państw członkowskich UE, w tym Polski, oznacza to, że konieczne jest monitorowanie wód powierzchniowych i podziemnych [Wolska 2008]. W wodach powierzchniowych odnotowano występowanie co najmniej 100 węglowodorów zaliczanych do WWA, lecz do analiz wskazuje się często zróżnicowaną liczbę tych związków. W odniesieniu do wód przeznaczonych do spożycia, spośród wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wyróżnia się benzo(a)piren jako najsilniejszy pod względem toksyczności [Dz. U. Nr 61, poz. 417, 2007 ze zmianami z dnia 20 kwietnia 2010 roku Dz. U. Nr 72, poz. 466, 2010]. W prawodawstwie krajowym istnieje pewna rozbieżność w odniesieniu do analiz WWA. Z jednej strony nie podaje się dopuszczalnych stężeń dla odprowadzanych ścieków do odbiornika [Dz. U. Nr 137, poz. 984, 2006 oraz Dz. U. Nr 27, poz. 169, 2009], a z drugiej wymienia się te związki w przepisach dotyczących monitoringu wód [Dz. U. nr 81, poz. 685, 2009] oraz ich klasyfikacji [Dz. U. Nr 143, poz. 896, 2008; Dz. U. Nr 162, poz. 1008, 2008]. Według Rozporządzenia Ministra Środowiska dotyczącego warunków jakim powinny odpowiadać ścieki odprowadzane do wód lub do ziemi WWA można jedynie zakwalifikować do substancji, które należy eliminować jako te, które wykazują działanie rakotwórcze, mutagenne lub teratogenne [Dz. U. Nr 137, poz. 984, 2006 oraz Dz. U. Nr 27, poz. 169, 2009]. W Rozporządze-

niu Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych w ramach monitoringu diagnostycznego wód powierzchniowych wymienia się 8 związków należących do grupy WWA. Są to naftalen, antracen, fluoranten, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylene oraz indeno(123cd)piren [Dz. U. nr 81, poz. 685, 2009]. Te same węglowodory wymienia się w Rozporządzeniu dotyczącym sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, gdzie podaje się wartości graniczne wybranych WWA w zależności od rodzaju tych wód [Dz. U. Nr 162, poz. 1008, 2008]. Dla oceny stanu wód podziemnych wymienia się BaP i sumę WWA (bez wyszczególnienia jakie związki należy analizować). Podaje się stężenie WWA dla tła hydrogeochemicznego oraz wartości stężeń dopuszczalne dla klas od I do V [Dz. U. Nr 143, poz. 896, 2008].

PRZEMIANY WWA W ŚRODOWISKU

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są związkami zaliczanymi do ksenobiotyków względnie odpornych na rozkład biochemiczny, co oznacza że w pewnych warunkach możliwa jest ich degradacja. Intensywność przemian WWA w środowisku zależy od ich właściwości fizyczno-chemicznych, od warunków środowiskowych, a także od obecności innych składników jak również rodzaju mikroorganizmów [Bilek i Gawlik 2006; Włodarczyk-Makuła 2007]. Pozostając w środowisku mogą reagować z innymi składnikami matrycy, co może prowadzić do powstania pochodnych, często bardziej toksycznych. Jak już wspomniano WWA w pewnych warunkach mogą ulegać rozkładowi w procesach bez udziału mikroorganizmów. Do fizyczno-chemicznych przemian WWA w środowisku zalicza się ulatnianie, fotolizę, utlenianie, wymywanie i chemiczne utlenianie, a także sorpcję na powierzchni cząstek stałych lub trwałe związanie w olejach i tłuszczach oraz reakcje przyłączania i podstawiania [Brown i wsp. 2003; Dąbrowska i wsp. 2002; Fasnacht i Blough 2003; Garcí'a-Martí'nez i wsp. 2006; Kaleta 2007; Kowal i Świdarska-Bróz 2007; Little i wsp. 2002; Manahan 2006; Pérez-Gregorio i wsp. 2010; Włodarczyk-Makuła 2007]. Należy podkreślić, że w wyniku takich procesów jak ulatnianie i wymywanie, WWA są jedynie przesunięte do innego środowiska, a w wyniku sorpcji pozostają w formie związanej z cząstkami stałymi co utrudnia przebieg procesów biodegradacji.

Do przemian biologicznych zalicza się bioakumulację i biodegradację (metabolizm, kometabolizm). Biodegradacja, polegająca na rozkładzie organicznych związków kompleksowych pod wpływem enzymów produkowanych przez mikroorganizmy może być prowadzona przez czyste szczepy bakterii, mieszane populacje, grzyby, promieniowce, cyjanobakterie i glony. Może za-

chodząc zarówno w warunkach tlenowych, jak i beztlenowych, i może być hamowana lub stymulowana przez obecność innych substancji chemicznych. Na przykład obecność pestycydów i takich zanieczyszczeń nieorganicznych jak metale ciężkie inhibituje biodegradację. Z kolei przyspieszać rozkład może tlen, bowiem wykazano około 100-krotnie szybszy rozkład węglowodorów w warunkach tlenowych w porównaniu z beztlenowymi [Traczewska 2003; Włodarczyk-Makuła 2007]. Mikroorganizmy występujące naturalnie w środowisku zwykle nie są zdolne do rozkładu WWA bezpośrednio po skażeniu. Dlatego konieczna jest adaptacja mikroflory do rozkładu węglowodorów, polegająca na wykształceniu zdolności do produkcji odpowiednich enzymów lub/i indukowanie zmian genetycznych umożliwiających ich produkcję. Szybkość tych przemian jest zróżnicowana czasowo dla różnych populacji i różnych związków.

UTLENIANIE CHEMICZNE

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są częściowo usuwane ze ścieków wraz z innymi zanieczyszczeniami podczas procesów oczyszczania i gromadzone w osadach. Ze względu na to, że w ściekach oczyszczonych pozostaje pewna ilość tych związków skuteczną metodą zmniejszenia stężenia WWA może być chemiczne utlenianie [Brown i wsp. 2003; Greń i wsp. 2008; Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Ntainjua i Taylor 2009]. Efektywność utleniania zależy od rodzaju i dawki utleniacza, czasu kontaktu, odczynu środowiska a także od stężenia utlenianych związków. Do stosowanych utleniaczy należą chlor, ditlenek chloru, podchloryn sodu, nadmanganian potasu, ditlenek diwodoru, ozon, odczynnik Fentona, kwas nadoctowy. Utleniacze mogą być stosowane oddzielnie lub łącznie. Utlenianie chemiczne WWA prowadzi głównie do przemian tych związków i zwykle nie pozwala na całkowite utlenianie do H_2O i CO_2 . Jest to proces wielostopniowy i może być katalizowany. Dodawanie utleniacza ma na celu zainicjowanie powstawania rodników, głównie hydroksylowych ($\cdot OH$) posiadających bardzo duży potencjał utleniający [Bilek i Gawlik 2006; Greń i wsp. 2008; Kowal i Świdorska-Bróz 2007; Ntainjua i Taylor 2009]. Jako produkty utleniania chemicznego powstają pochodne chlorowe (chloroepoksy-chinony) lub halogenowe związki lotne. Forma utleniona jest zazwyczaj bardziej toksyczna. Uważa się, że formy nieaktywne biologiczne jak na przykład piren, w tych warunkach nabierają właściwości toksycznych. Podczas utleniania WWA z wykorzystaniem podchlorynu sodowego jako utleniacza identyfikuje się chlorowe produkty utleniania co wyklucza zastosowanie tego reagenta [Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. Skutecznym utleniaczem chemicznym, wykorzystywanym do usuwania związków WWA może być nadmanganian potasu, dla którego efektywność oceniono na ponad 70% [Brown i wsp. 2003]. Wysoką skuteczność rozkładu WWA można uzyskać wykorzystując ozon. Nie wszyst-

kie węglowodory jednak są podatne na rozkład w jednakowym stopniu. Wykazują bowiem zróżnicowaną odporność na ozonowanie. Produkty utleniania WWA ozonem mogą wykazywać właściwości toksyczne oraz szybko reagować z chlorem, dlatego zaleca się stosowanie dodatkowego zabiegu np. sorpcję na węglu aktywnym. W celu zwiększenia efektów utleniania WWA ozonem można przeprowadzić ozonowanie wody uprzednio napromieniowanej promieniami UV. W obecności promieni UV występować będzie fotolityczne ozonowanie, podczas którego ozon reaguje z wodą wytwarzając H_2O_2 , który następnie rozpada się do jonów OH^- , wspomagających rozpad ozonu do rodników hydroksylowych. Produktami rozpadu WWA pod wpływem ozonu są dialdehydy. Połączenie promieniowania UV z ozonem może znaleźć zastosowanie w procesach uzdatniania wody i doczyszczania ścieków. Jak wspomniano jednym z parametrów decydujących o skuteczności procesu utleniania jest odczyn i największą wydajność oraz szybkość procesu obserwuje się przy odczynie kwaśnym. Mniejsze znaczenie na efektywność procesu utleniania ma czas kontaktu [Kowal i Świdorska-Bróz 2007].

FOTOUTLENIANIE

Fotodegradacja jest procesem chemicznej przemiany związków chemicznych pod wpływem działania światła lub fotonów [Fasnacht i Blough 2003; Garcí'a-Martí'nez i wsp. 2006; Little i wsp. 2002; Nadal i wsp. 2006; Niu i wsp. 2007]. Jak już opisano, WWA wykazują wysoką wrażliwość na obecność tlenu oraz innych związków utleniających. Oddziaływanie promieniowania słonecznego w procesie degradacji WWA w środowisku wodnym może prowadzić do reakcji fotolizy bezpośredniej lub pośrednich reakcji fotochemicznych. Bezpośrednia fotoliza polega na degradacji związków WWA w wyniku bezpośredniego wzbudzenia światłem pojedynczych cząsteczek. Podczas działania promieniowania UV możliwe jest przekształcenie WWA w inne związki, zerwanie wiązań chemicznych oraz rozpad pierścienia aromatycznego przez wolne rodniki lub/i całkowita degradacja. Reakcje utleniania fotochemicznego zachodzą szczególnie łatwo z uwagi na zdolność WWA do adsorpcji promieni UV. Czynnikiem fotoutleniającym w fotolizie pośredniej są wolne rodniki, zwłaszcza rodniki hydroksylowe ($\cdot OH$), ale także ozon oraz NO_3 . Rodniki hydroksylowe charakteryzują się szybkim i nieselektywnym utlenianiem wielu związków organicznych. Ich zawartość i zdolność do szybkich reakcji ze związkami jest uzależniona od intensywności światła słonecznego oraz ich koncentracji w ozonie i H_2O . Wyróżnia się następujące etapy powstawania rodników fotochemicznych: adsorpcja kwantu energii przez cząsteczkę, zerwanie wiązania chemicznego cząsteczki przez promieniowanie o odpowiedniej energii oraz tworzenie się wysoce reaktywnych form przejściowych rodników $\cdot OH$,

·OOH [Dąbrowska i wsp. 2002]. WWA nie są jednak w jednakowym stopniu rozkładane podczas fotoutleniania, np. naftalen nie podlega fotolizie, zaś inne, silnie zaadsorbowane związki na powierzchni cząstek stałych, mogą ulegać fotoutlenianiu, lecz szybkość tego procesu jest bardzo mała. Na skutek działania promieniowania świetlnego oraz tlenu powstają głównie chinony, diole oraz aldehydy [Włodarczyk-Makuła 2007]. Badania potwierdzają, że fotodegradacja WWA zachodzi znacznie szybciej w wodzie niż w glebie. Wykazano także, że związki o niższych masach molowych ulegają łatwiej procesowi fotodegradacji [García-Martínez i wsp. 2006; Nadal i wsp. 2006; Niu i wsp. 2007]. Wzrost intensywności światła może przyczyniać się do rozerwania pierścieni aromatycznych i dalej także do degradacji powstających pochodnych [Little i wsp. 2002]. Wzrost intensywności światła wraz z podwyższeniem zawartości tlenu przyspieszyły rozkład B(a)P, będącego najbardziej niebezpiecznym węglowodorem [Włodarczyk-Makuła 2007]. Również wzrost polarności rozpuszczalnika przyspiesza szybkość procesu degradacji WWA. Wzrost szybkości procesu fotolizy większości WWA zaobserwowano w obecności alg - z uwagi na to, że mają one zdolność pochłaniania światła słonecznego. Występowanie mikroorganizmów oraz związków humusowych również może przyspieszyć reakcje fotochemiczne rozkładu WWA. W zaawansowanych metodach utleniania można stosować mieszane układy utleniające. Największą skuteczność w rozkładzie WWA otrzymano w układach opartych na dwóch lub trzech składnikach / czynnikach, np. O_3/UV , $O_3/H_2O_2/UV$ [Dąbrowska i wsp. 2002].

SORPCJA

WWA zaliczane są do związków łatwo adsorbowanych, co potwierdzają wysokie wartości współczynnika podziału oktanol/woda. Są hydrofobowe i w roztworach zawierających zawiesinę głównie występują w formie zaadsorbowanej. Sorpcja nie jest procesem destrukcji WWA, lecz tylko przesunięciem do innego środowiska. Może być odwracalna lub nieodwracalna. Ważnym zjawiskiem jest biosorpcja polegająca na wykorzystaniu zdolności mikroorganizmów do pobierania i gromadzenia tych związków w komórkach. Sorpcja przez mikroorganizmy jednak nie jest trwała i WWA mogą być uwalniane do środowiska podczas lizy komórek [Traczewska 2003]. WWA występujące w wodach powierzchniowych po zaadsorbowaniu na powierzchni cząstek stałych opadają i stają się składnikiem osadów dennych [Caban-Pabian 2002; Kaleta 2007]. Analiza zmiany stężeń WWA w ściekach miejskich podczas procesu oczyszczania wykazała, że podczas procesu sedymentacji w piaskownikach i osadnikach wstępnych następowało zmniejszenie ilości WWA w ściekach o około 45%, prawdopodobnie spowodowane sorpcją wymienionych związków na cząstkach stałych. Podczas biologicznego oczyszczania ścieków może zachować

dzić sorpcja WWA na cząstkach osadu czynnego jak i uwalnianie się tych związków z zawiesin. Dlatego we wcześniejszych badaniach obserwowano znaczne gromadzenie się WWA w osadach ściekowych, nie tylko surowych lecz także nadmiernych. Mimo wysokiego stopnia usunięcia zanieczyszczeń organicznych wyrażanych wskaźnikami ChZT i BZT₅ podczas procesów konwencjonalnych, to w ściekach oczyszczonych ładunek tych związków był na stosunkowo wysokim poziomie. W odniesieniu do okresu rocznego do wód może być wprowadzone wraz ze ściekami kilka kilogramów tych toksycznych zanieczyszczeń [Włodarczyk-Makuła 2007].

W procesie usuwania WWA z wody duże znaczenie mają węgle aktywne. Adsorpcja na adsorbentach porowatych jak np. na węglu aktywnym polega na wiązaniu usuwanych cząstek na powierzchni adsorbenta [Dąbek i Ozimina 2009; Kowal i Świdorska-Bróz 2007]. WWA występują w samych węglach aktywnych, nie wpływają jednak na ich pojemność sorpcyjną oraz nie powodują zauważalnego skażenia wody [Valderrama i wsp. 2009]. Stopień usuwania WWA na węglu aktywnym jest uzależniony od ich stężenia, czasu kontaktu, rodzaju węgla i jego dawki oraz skuteczności wstępnego oczyszczania wody. Istotnym parametrem jest także wielkość cząstek adsorbentu, która warunkuje ich transport wewnątrz adsorbenta. Potwierdzono, że węgle aktywne katalizują proces tworzenia się rodników hydroksylowych, co jednocześnie skutkuje utlenieniem zaadsorbowanych na ich powierzchni związków organicznych. Należy jednak zaznaczyć, że przedstawione w literaturze wyniki badań dotyczą głównie węgla aktywnych nasycanych związkami organicznymi w warunkach laboratoryjnych [Dąbek L., Ozimina E. 2009]. Wielokrotnie potwierdzono wysoką skuteczność węgla aktywnego w procesie usuwania WWA z wód. Skuteczność usuwania WWA wahała się w granicach od 62,0 nawet do 100% [Kaleta 2007; Valderrama i wsp. 2009]. Proces ten jednak musi być poprzedzony usunięciem nośników WWA podczas np. koagulacji, filtracji, sedymentacji [Kowal i Świdorska-Bróz 2007].

PROCESY MEMBRANOWE

Usuwanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych można prowadzić z wykorzystaniem technik membranowych, które pozwalają na separację zanieczyszczeń na poziomie jonowym lub molekularnym. Wśród technik membranowych w odniesieniu do usuwania WWA, z racji wielkości cząstek największe znaczenie mają nanofiltracja (NF), odwrócona osmoza (RO) i ultrafiltracja (UF) [Bodzek i Konieczny 2006]. Dudziak i współpracownicy [2003] prowadzili badania nad wykorzystaniem odwróconej osmozy, ultrafiltracji i nanofiltracji w usuwaniu WWA z roztworów wodnych. Zaobserwowano wysoką skuteczność tych procesów, a współczynniki retencji mieściły się w grani-

cach 70-94%. W badaniach sporządzono modelowe roztwory na bazie wody redestylowanej i wodociągowej z dodatkiem wzorcowej mieszaniny WWA. Nie odnotowano wyraźnej zależności stopnia usunięcia WWA od rodzaju wykorzystanej membrany. Mogło być to spowodowane różnym mechanizmem transportu – sitowym lub dyfuzyjnym. Pod względem ekonomiczności procesu, najkorzystniejszym procesem była ultrafiltracja. Procesy te zastosowano do określenia skuteczności stosowanych membran oraz wpływu stężenia WWA na efektywność separacji. Badania potwierdziły wysoki stopień usuwania WWA z wody mieszczącej się w zakresie od 97% do niemal 100%. Efektywność procesu nanofiltracji nie zależała od stężenia WWA w wodzie. Skuteczność separacji w procesie ultrafiltracji zależała od masy molowej związku usuwanego i wynosiła 26% dla fluorantenu do niemal 100% dla benzeno(g,h,i)peryleny. Wykazano także, że dla badanych parametrów nanofiltracja była skuteczniejsza w usuwaniu WWA z wody w porównaniu do odwróconej osmozy. Skuteczność membrany nanofiltracyjnej wynosiła od 85,9% do 99,2%, odwróconej osmozy od 39,6% do 96,8%. Efektywność procesu RO wzrastała wraz z masą molową usuwanego związku [Dudziak i wsp. 2003; Konieczny i Bodzek 2001]. Wysoki stopień usuwania WWA z wody wskazuje na możliwość zastosowania procesów membranowych. Jednak w odniesieniu do ścieków, ze względu na ochronę membran, może być ograniczone. Wymagane jest bowiem wstępne oczyszczenie, prowadzące do usunięcia zawiesin, koloidów i różnorodnych domieszek rozpuszczonych, które podczas ich zagęszczenia na powierzchni membran mogą przyczynić się do zmniejszenia wydajności hydraulicznej.

PODSUMOWANIE

Ujemny wpływ WWA na stan środowiska wodnego, a także toksyczne oddziaływanie na organizmy powoduje, że usuwanie tych związków z oczyszczonych (metodami konwencjonalnymi) ścieków jest bardzo ważne i konieczne. Do rozkładu lub usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze ścieków mogą być wykorzystywane procesy fizyczno-chemiczne. Do nich zalicza się utlenianie chemiczne i fotoutlenianie, sorpcję oraz procesy membranowe. Skuteczność tych procesów była badana zwykle w odniesieniu do pojedynczych związków w roztworach wodnych. Natomiast WWA w ściekach rzeczywistych występują w mieszaninach o zróżnicowanym składzie i stężeniu. Dlatego konieczne są badania zmierzające do określenia możliwości zastosowania znanych procesów do rozkładu/ usuwania WWA, uwzględniające ich synergistyczne oddziaływanie.

Praca finansowana w ramach BW- 402-201/09/P

LITERATURA

1. ALLOWAY B.J., AYRES D.C.: *Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska*, PWN, Warszawa 1999
2. BILEK M., GAWLIK M.B.: *Możliwości obniżenia emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych ze źródeł antropogennych*, Medycyna Środowiskowa, Nr 1, 79-82, 2006
3. BILEK M., GAWLIK M.B.: *Sposoby usuwania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z gleby oraz wód powierzchniowych*, Medycyna Środowiskowa, Nr 2, 83-86, 2006
4. BODZEK M., KONIECZNY K.: *Membrane Processes In Water Treatment – State of Art.*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Nr 9, 129-159, 2006
5. BROWN G.S., BARTON L.L., THOMSON B.M.: *Permanganate oxidation of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons*, Waste Management, Nr 23, 737-740, 2003
6. CABAN-PABIAN B.: *Badania samooczyszczania wód kopalnianych z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych*, Archiwum Ochrony Środowiska, Nr 28, 57-66, 2003
7. CHEŁMIŃSKI W.: *Woda. Zasoby, degradacja, ochrona*, PWN, Warszawa 2002
8. DĄBEK L., OZIMINA E.: *Utlennianie zanieczyszczeń organicznych zaadsorbowanych na węglach aktywnych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, Nr 41, 427-436, 2009
9. DĄBROWSKA D., KOT-WASIK A., NAMIEŚNIK J.: *Degradacja związków organicznych w środowisku*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, Nr 10, 1077-1083, 2002
10. DUDZIAK M., LUKS-BETLEJ K., BODZEK M.: *Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie nanofiltracji*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, Nr 10, 253-259, 2003
11. DUDZIAK M., LUKS-BETLEJ K., BODZEK M.: *Usuwanie WWA z wód z wykorzystaniem procesów membranowych*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, Nr 3-4, 299-311, 2003
12. Dyrektywa 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej. Dz. Urz. UE Seria L, Nr 1582, 2004
13. FASNACHT M.P., BLOUGH N.V.: *Kinetic analysis of the photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solution*, Aquatic Sciences, Nr 65, 352-358, 2003
14. GARCIA-MARTINEZ M. J., DA RIVA I., CANOIRA L., LLAMAS J.F., ALCANTARA R., GALLEGO J.L.R.: *Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fossil fuels catalysed by supported TiO₂*, Applied Catalysis B: Environmental, Nr 67, 279-289, 2006

15. GREŃ I., GUZIK U., WOJCIESZYŃSKA D., ŁABUŹEK S.: *Molekularne podstawy rozkładu ksenobiotycznych związków aromatycznych*, *Biotechnologia*, Nr 2, 58-67, 2008
16. KALETA J.: *Niebezpieczne zanieczyszczenia organiczne w środowisku wodnym*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, Nr 9, 31-41, 2007
17. KALETA J.: *Proces sorpcji w usuwaniu wybranych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych*, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej. Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, Nr 43, 17-30, 2007
18. KONIECZNY K., BODZEK M.: *Zaawansowane techniki membranowe – teoria i praktyka*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, Nr 3-4, 413-457, 2001
19. Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych (Dz. U Nr 14, poz. 76, 2001)
20. KOWAL A. L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M.: *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia*, PWN, Warszawa 2007
21. LITTLE C., HEPHER M.J., EL-SHARIF M., *The sono-degradation of phenanthrene in an aqueous environment*, *Ultrasonics*, Nr 40, 667-674, 2002
22. MANAHAN S.E.: *Toksykologia środowiska*, PWN, Warszawa 2006
23. NADAL M., WARGENT J.J., JONES K.C., PAUL N.D., SCHUHMACHER M., DOMINGO J.: *Influence of UV-B Radiation and Temperature on Photodegradation of PAHs: Preliminary Results*, *Journal of Atmospheric Chemistry*, Nr 55, 241-252, 2006
24. NIU J., SUN P., SCHRAMM K. W.: *Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation*, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Nr 186, 93-98, 2007
25. NTAJNJA N.E., TAYLOR S.H.: *The Catalytic Total Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, *Topics in Catalysis*, Nr 52, 528-541, 2009
26. PEREZ-GREGORIO M.R., GARCIA-FALCON M.S., MARTINEZ-CARBALLO E., SIMAL-GANDARA J.: *Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from organic solvents by ashes wastes*, *Journal of Hazardous Materials*, Nr 178, 273-281, 2010
27. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz. U. nr 81, poz. 685, 2009)
28. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych (Dz. U. Nr 143, poz. 896, 2008)
29. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych (Dz. U. Nr 162, poz. 1008, 2008)
30. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz. U. Nr 137, poz. 984, 2006 ze zmianami Dz. U. Nr 27, poz. 169, 2009)

31. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz. U. Nr 61, poz. 417, 2007 ze zmianami Dz. U. Nr 72, poz. 466, 2010)
32. TRACZEWSKA T.M.: *Biotoksyczność produktów mikrobiologicznych przemian antracenu i fenantrenu w wodzie oraz możliwość ich usuwania*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2003
33. VALDERRAMA C., GAMISANS X., CORTINA J.L., FARRAN A., DE LAS HERAS F.X.: *Evaluation of polyaromatic hydrocarbon removal from aqueous solutions using activated carbon and hyper-crosslinked polymer (Macronet MN200)*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Nr 84, 236-245, 2009
34. WŁODARCZYK-MAKUŁA M.: *Zmiany ilościowe WWA podczas oczyszczania ścieków i przeróbki osadów*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Monografie Nr 126, Częstochowa 2007
35. WOLSKA L.: *Determination (monitoring) of PAHs in surface waters: why an operationally defined procedure is needed*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Nr 391, 2647-2652, 2008

REMOVAL OF PAHS FROM WASTEWATER IN THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES

S u m m a r y

The paper presents a review of the literature on the application of physical and chemical processes for removal of PAHs from wastewater. The Polish legislation conditions for PAHs in wastewater and effectiveness of chemical oxidation, photodegradation, sorption and membrane processes in the degradation or removal of these micropollutants were described.

Key words: PAHs, oxidation, photo-oxidation, sorption, membrane processes