

POSÚDENIE ÚČINNOSTI ODSTRAŇOVANIA PARABÉNU Z VÔD VYUŽITÍM VYBRANÝCH AOP METÓD

Maroš SIROTIK - Juraj MICHÁLEK - Adriana HLAVATOVIČOVÁ

ASSESSMENT OF PARABEN REMOVAL EFFICIENCY FROM WATER BY USING SELECTED AOP METHODS



ABSTRAKT

Parabény sú najpopulárnejším a najrozšírenejším konzervačným prostriedkom v kozmetických, farmaceutických a potravinárskych výrobkoch. Napriek ich nízkej toxicite, nízkym nákladom a širokému spektru antimikrobiálnej aktivity malá časť populácie trpí tzv. parabénovými alergiami a je tu predpoklad estrogénovej aktivity. Preto sa z vôd sa odstraňujú viacerými metódami, z ktorých sú najvýznamnejšie pokročilé oxidačné metódy (AOP).

Kľúčové slová: *sonolýza, ozonizácia, UV fotolýza, parabén*

ABSTRACT

Parabens are the most popular and most widely used preservative in cosmetic, pharmaceutical and food products. Despite their low toxicity, low costs and broad-spectrum antimicrobial activity of a small portion of the population suffers from allergies paraben and there is a presumption estrogenic activity. From water are removed by several methods, of which the most important methods of advanced oxidation (AOP).

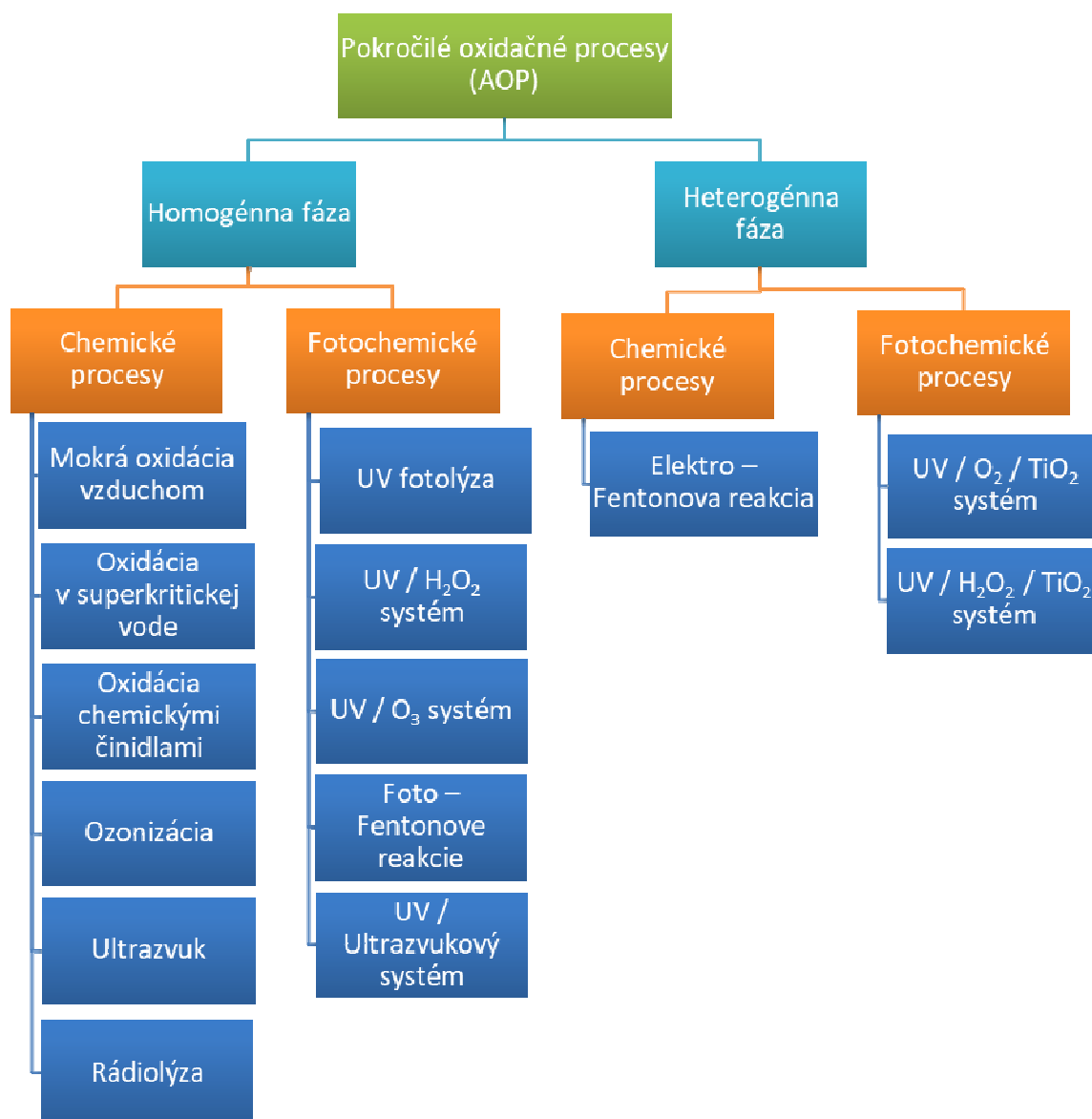
Keywords: *sonolysis, ozonization, UV photolysis, parabene*

ÚVOD

Pokročilé oxidačné procesy (AOP) sú procesy, pri ktorých vznikajú vysoko reaktívne hydroxilové HO^\bullet radikály, ktoré možno využiť na oxidáciu rôznych chemických látok. Prostredníctvom série oxidačných reakcií spravidla nastáva ich úplná mineralizácia. Výhodou je, že týmto spôsobom nevznikajú druhotné odpadové látky a nie je potrebná ani regenerácia činidla. Ak predsa len nedôjde k úplnej deštrukcii kontaminantu, AOP vedú k tvorbe lepšie biologicky odbúrateľných a často menej toxických medziproduktov - preto je vhodné ich zaradenie napríklad pred biologickým čistením organicky zaťažených odpadových vôd.

Oxidačné procesy sú úzko prepojené s redukčnými procesmi. Pri úpravách znečistených vôd procesom oxidácie prebieha oxidácia znečisťujúcej látky a zároveň redukcia oxidačného činidla. Najčastejšie využívané metódy sú oxidácia manganistanomdraselným, Fentonova reakcia, použitie ozónu, ultrafialového žiarenia, peroxidu vodíka a alkalická chlorácia. S cieľom zvýšenia celkovej

účinnosti oxidácie je možné použiť aj ich vzájomnú kombináciu (napr. UV/O₃, UV/H₂O₂, Fenton/UV) [8].



Obr. 1: Základné rozdelenie AOP metód

1. PREHĽAD NAJVÝZNAMNEJŠÍCH POKROČILÝCH OXIDAČNÝCH METÓD

Mokrú oxidáciu vzduchom (Wet Air Oxidation, WAO)

V tomto procese sa organické látky oxidujú vo vodných roztokoch vždy v prítomnosti kyslíka. Metóda zahŕňa rad oxidačných a hydrolýzných reakcií, ktoré degradujú počiatočnú zlúčeninu na viacero zlúčenín s jednoduchšou štruktúrou. Medzi produkty, ktoré vznikajú počas procesu môžu byť odolnejšie ako pôvodné zložky, preto je ideálna ich oxidácia až na oxid uhličitý, vodnú paru, amoniak (z odpadov obsahujúcich dusík), sírany (z odpadov obsahujúcich síru) a halogénové kyseliny (z halogénovaných odpadov).

Pri bežnom prevádzkovom tlaku prebieha aj pri pomerne nízkych teplotách. Pri zvýšených teplotách a tlakoch sa veľmi rýchlo zvyšuje rozpustnosť kyslíka vo vode, čo umožňuje zvýšenú oxidáciu. Pri vysokých teplotách (150 až 325 °C) a tlaku (2,0 - 20,7 MPa) sa oxiduje aj nebezpečný odpad. Proces mokrej oxidácie vzduchom sa väčšinou využíva na oxidáciu komunálnych kalov a na spracovanie odpadových vôd z výroby pesticídov, z petrochemických výrob, odpadových vôd obsahujúcich fenoly a odpadových vôd z iných organických chemických výrob [17].

Oxidácia v superkritickej vode (Supercritical Water Oxidation, SCWO)

Jedná sa o hydrotermálny proces, pri ktorom dochádza k oxidácii organického materiálu plynným alebo kvapalným oxidantom v prostredí vody v tzv. superkritickom stave. Superkritický stav tekutín sa dá vysvetliť akodej v zmesi kvapaliny a jej pary, pričom obe sú v rovnovážnom stave. Pri zvýšení tlaku a teploty kvapalina znižuje svoju hustotu a hustota pár sa zvyšuje. V oblasti tzv. kritického bodu sa tieto hodnoty stanú rovnakými. Fázové rozhranie sa medzi nimi úplne stráca, prítomné organické látky a oxidanty sú so superkritickou tekutinou veľmi dobre miešateľné, čím sa vytvárajú dobré podmienky na oxidáciu bez obmedzenia prenosu hmoty [28]. Parametre kritického bodu sa pre jednotlivé látky značne líšia, superkritický stav vody nastáva pri teplote nad 374 °C a tlaku nad 22 MPa [9]. Typické prevádzkové teploty a tlaky v reaktore dosahujú 600 – 650 °C a 23,5 MPa. Oxidačným činidlom je vysokotlaký vzduch alebo čistý kyslík, kyselina dusičná a ďalšie oxidovadlá. Organické materiály sa v superkritickej vode rýchlo mineralizujú až na oxid uhličitý a vodu. Heteroatómy, ako sú chlór, fluór a síra sa menia na anorganické kyseliny alebo ak sú prítomné kationy sodíka alebo draslíka na ich príslušné soli. Ak sa vyskytujú kovy ako železo alebo nikel, tak vzniknú oxidy kovov. Proces oxidácie v superkritickej vode je reakciou s vysokou rýchlosťou a vysokou účinnosťou rozkladu [28]. Pri dokonalej oxidácii sa doba reakcie pri optimálnych parametroch pohybuje v jednotkách až desiatkach sekúnd, v dôsledku prevládajúcich exotermických reakcií dochádza k výraznému nárastu teploty. Rozvoj superkritickej oxidácie v súčasnosti zabraňujú problémy s koróziou a zanášaním reaktora a vysoké finančné náklady na jednotlivé komponenty [9].

Oxidácia chemickými oxidačnými činidlami

V AOP sa používa celý rad oxidačných činidiel, ako sú napríklad manganistan, persíran, peroxid vodíka a ozón [11]. *Manganistan* je silné oxidačné činidlo s vysokým štandardným redoxným potenciálom (0,558 V - 1,692 V), ktoré môže rôznymi mechanizmami selektívne zreagovať s látkami bohatými na elektróny v širokom rozsahu pH. Niektoré tuhé formy mangánu v redukčných podmienkach môžu pôsobiť aj ako adsorbent. Je účinný pri degradácii rôznych organických zlúčenín, napríklad triklosanu, brómfenolov a biologicky rezistentných liekov, ako sú diklofenak, indometacín a salbutamol [31].

Oxidácia *persíranom* prebieha prostredníctvom síranových radikálov [1]. Persíran je veľmi silné oxidovadlo, napriek tomu je jeho reakcia s bežnými kontaminantmi relatívne pomalá. Na dosiahnutie degradácie odolnejších látok prijateľnou rýchlosťou je preto potrebná aktivácia katalyzátormi, teplom alebo UV žiarením [1, 15]. Persíran sa zvyčajne dodáva ako sodná soľ ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), prípadne akoperoxymonosíran ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) s obchodným názvom oxón [15].

Vďaka vysokej účinnosti a priaznivej spotrebe sa často využíva *peroxid vodíka* (H_2O_2). Po jeho aktivácii prechodnými kovmi, mikrovlnami, ultrazvukom, elektrolyzou alebo pôsobením žiarenia vytvára vysoko oxidačné hydroxylové radikály (HO^\bullet). Medzi účinné technológie na úpravu odpadových vôd obsahujúcich vysoké koncentrácie kontaminantov patrí aj katalytická oxidácia mokrym peroxidom (CWPO). Táto metóda nie je nákladná, môže sa vykonávať aj pri bežnej teplote a atmosférickom tlaku, pričom rozklad obvykle vedie k netoxickým produktom [25]. V poslednej dobe sa na odstránenie napr. fenolu, farbív, antibiotík a toxických kovov ako katalyzátor rozkladu peroxidu vodíka používa nula valentné železo z dôvodu jeho netoxickosti a výhodnej ceny [3]. Veľmi účinné pri oxidácii fenolu a to aj pri miernych experimentálnych podmienkach v zriedenom vodnom prostredí

boli pilierované hlinky obsahujúce Al-Ce-Fe. Podobne, nanokompozitný katalyzátor Fe_2O_3 / SBA-15 mal pri spracovaní farmaceutických odpadových vôd vysokú katalytickú schopnosť a stabilitu. Sľubným katalyzátorom pre katalytickú oxidáciu fenolov a humínových látok je aj železo nanosené na aktívnom uhlí (Fe / AC). Účinnosť odstraňovania humínových kyselín bola 84 % v prítomnosti a 11 % v neprítomnosti Fe / AC katalyzátora. Povrchová modifikácia aktívneho uhlia by zároveň mohla posilniť interakciu medzi nosičom a železom, čím by sa zabránilo výraznej strate aktivity v dôsledku vylúhovania železa z katalyzátora do vodného roztoku [25].

Fentonovo činidlo je zmes železnatého iónu a peroxidu vodíka. Mechanizmus Fentonovej reakcie je nasledovný [23,24]:



Reakcia je ovplyvnená najmä množstvom železnatých katiónov, pH roztoku, počiatočnou koncentráciou znečisťujúcej látky, koncentráciou peroxidu vodíka a prítomnosťou iných iónov [10]. Optimálne pH pre Fentonove procesy sa pohybuje od 2 do 4. Pri vyššom pH sú Fe^{2+} nestabilné a ľahko transformované na Fe^{3+} a preto s hydroxylovými radikálmi vytvárajú komplexy. V alkalických podmienkach peroxid stráca svoje oxidačné vlastnosti, kvôli jeho rozpadu na kyslík a vodu [24].

Oxidácia ozónom (Ozonization)

Ozón sa bežne využíva ako oxidovadlo pri čistení a úprave vody a ako dezinfekčný prostriedok. Je veľmi selektívny, primárne napadá funkčné skupiny bohaté na elektróny ako sú dvojité väzby, amíny a aktivované aromatické kruhy [19]. Ozonizačné reakcie sa uskutočňujú priamo s O_3 alebo nepriamo jeho rozkladom, ktorý vedie k tvorbe hydroxylových radikálov:



Vzhľadom na vysokú reaktivitu je ozón vo vode veľmi nestabilný [6], čo silne závisí od pH. V kyslom prostredí vzniká kyslík:



a preto ozonizácia patrí k AOP len ak je realizovaná v alkalických médiách, príp. ak je kombinovaná s použitím katalyzátorov alebo UV žiarenia, ktoré generujú HO^\bullet radikály [27]. Radikály sa tvoria aj ako vedľajší produkt reakcie ozónu s organickými látkami (najmä s fenolovými a aminovými funkčnými skupinami) [19].

Pri tzv. *peroxónovom procese* (O_3 / H_2O_2) ozón reaguje s peroxidovým aniónom (HO_2^-) za vzniku radikálových prekurzorov, ktoré následne reagujú na HO^\bullet hydroxylové radikály. Optimálnym molárnym pomerom je H_2O_2 : O_3 = 1 : 1, typické dávky ozónu sú 1 až 20 mg l^{-1} . Peroxid sa môže vytvoriť aj reakciou ozónu s vodnou matricou, ale tento príspevok k celkovej tvorbe HO^\bullet radikálov počas ozonizácie nie je významný [2, 11].

Ďalším príkladom je systém O_3 / Mn^{3+} / $(\text{COOH})_2$. Pri tomto systéme vznikajú hydroxylové radikály pri $\text{pH} > 4$. Reakcia spočíva v oxidácii kyseliny šťaveľovej ozónom za katalýzy iónmi Mn^{2+} . Preukázaná účinnosť tohto systému je cez 98 % aj pre vysoko rezistentné polutanty, napr. pyridin a pyrazin [6].

Metódy využívajúce ultrazvuk (Sonolysis)

Ultrazvuk je zvuk s frekvenciou väčšou ako horná hranica ľudskej sluchovej schopnosti, t. j. na frekvenciách nad 16 kHz (16 000 cyklov s^{-1}). Ultrazvuková vlna pozostáva z cyklov kompresie a expanzie. Ak sa dosiahne akceleračný cyklus, kde je negatívny akustický tlak dostatočne veľký na to, aby oddialil molekuly vody navzájom od seba (kritická molekulárna vzdialenosť pre molekuly vody je 10^{-8} m), vzniknú akustické kavitácie (tzn. v kvapaline sa vytvoria malé „prázdne miesta“ – mikrobublinky). Naopak, pozitívny akustický tlak vedie k urýchlenému sceľovaniu týchto priestorov [16]. Po dosiahnutí kritickej rezonančnej veľkosti sa prechodne vytvárajú vysoké teploty (> 5000 K), vysoké tlaky (> 1000 barov) a vysoko reaktívne radikály. Deštrukcia znečistenia nastáva tepelným rozkladom a rôznymi radikálovými reakciami. Kavitácia pomocou ultrazvuku v porovnaní s UV žiarením vykazuje nízku interferenciu z vodnej matrice a menej prenosu tepla [19].

Výhody vysoko výkonného ultrazvukového generátora sú bezpečnosť, čistota, vysoká priepustnosť vo vodnom prostredí, vysoká účinnosť degradácie bez akéhokoľvek vytvárania sekundárnych znečisťujúcich látok. Proces sonifikácie ultrazvukom je schopný degradovať rôzne zlúčeniny spôsobujúce organoleptické závady, ako sú fenolové zlúčeniny, chloroaromatické zlúčeniny, chlorid uhličitý, pesticídy, herbicídy, benzénové zlúčeniny, polycyklické aromatické uhľovodíky a organické farbivá [16]. Aplikácia ultrazvuku je však v porovnaní s inými technológiami energeticky veľmi náročná, avšak hlavnou nevýhodou sonochemickej oxidácie organických kontaminantov je nízka účinnosť mineralizácie uhlíka [19].

Možným riešením na zvýšenie účinnosti zvýšením rýchlosti tvorby HO^{\bullet} radikálov je aplikácia ultrazvuku v kombinácii s inými AOP alebo inými procesmi úpravy vody (napr. adsorpcia, zrážanie) [26]. Napríklad, výsledkom kombinácie ozonizácia a ultrazvukovej sonifikácie je zvýšený prenos ozónu z plynnej fázy do celého objemu roztoku, kde reaguje s substrátom mechanickými účinkami ultrazvuku. Kavitačné bubliny môžu ľahšie indukovať rozklad O_3 pri bežných podmienkach [16].

Aplikácia ionizujúceho žiarenia (Radiolysis)

Prvé aplikácie ionizujúceho žiarenia do vody pri ich dezinfekcii a odstraňovaní organických polutantov a stopových množstiev kovov boli zaznamenané už v 50. rokoch. V prehľadoch o pokročilých oxidačných procesoch sa rádiolýza často ignoruje. Ožiarenie je vykonávané γ -lúčmi z rádioizotopových zdrojov (^{60}Co alebo ^{137}Cs) alebo použitím lúčov elektrónov (EB) urýchlených v urýchľovačoch, ktoré sa bežne používajú v rôznych oblastiach spracovania materiálov, jednorazových medicínskych zariadeniach na sterilizáciu a pasterizáciu, či na konzervovanie potravín. Základnými rozdielmi medzi týmito dvoma druhmi ožiarenia sú ich energia, hĺbka prenikania do ožiarených materiálov a tzv. dávková rýchlosť, ktorá je meradlom množstva energie dodanej v danom časovom období.

Všeobecne platí, že v technologických aplikáciách na úpravu vody a odpadových vôd prevažujú aplikácie EB. V prípade zriedených vodných roztokov je najrýchlejšou reakciou rádiolýza vody. Pri ožarovaní v neprevzdušnených roztokoch boli hlavnými produktmi rádiolýzy HO^{\bullet} radikály a hydratované elektróny tvorené takmer v rovnakom množstve a pri nižších koncentráciách iónov H^{\bullet} , H_2O_2 , H_2 a H^+ . Reaktívne produkty vodnej rádiolýzy môžu reagovať so zlúčeninami prítomnými v ožiarených roztokoch [27].

Fotolýza UV_C žiarením

Fotolýza je v širšom zmysle rozpad molekúl chemickej zlúčeniny v dôsledku absorpcie svetla (v tomto prípade ultrafialového žiarenia). Účinnosť UV fotolýzy závisí od vlastností vodného roztoku (mal by mať čo najnižší zákal, aby sa dosiahol čo najvyšší prienik UV, nemôže obsahovať kovy a oleje) a koncentrácie HO^{\bullet} (príliš vysoká koncentrácia hydroxylových radikálov môže inhibovať mineralizáciu kontaminantov prítomných vo vode) [12].

UV lampy sú prednostne určené na fotolýzu vody, tzn. produkciu HO^\bullet a H^\bullet radikálov [6]. Najčastejšie sa využíva UV_C žiarenie pri vlnovej dĺžke 254 nm, čo zodpovedá ortuťovej výbojke. Mnoho organických kontaminantov absorbuje UV žiarenie v rozsahu od 200 do 300 nm čím dochádza k ich rozkladu alebo sú excitované a viac reagujú s chemickými oxidovadlami. Počas niektorých oxidačných reakcií vzniká aj medziprodukt, ktorý môže byť škodlivejší než pôvodná zlúčenina.

Fotolýza UV_C žiarením a účinok peroxidu vodíka

Fotolýza za prítomnosti H_2O_2 predstavuje vysoko účinný oxidačný proces, musia však byť splnené nasledovné predpoklady: organické polutanty sú vo vode rozpustné, koncentrácia H_2O_2 prekračuje hodnotu cca 0,1%, je použitý zdroj UV žiarenia s vlnovou dĺžkou 280 nm. Pri splnení týchto podmienok sa peroxidové väzby homolyticky štiepia a vznikajú dva molárne ekvivalenty HO^\bullet . Účinnosť tohto štiepenia vo vode je oproti vzduchu znížená vplyvom solvácie molekúl H_2O_2 [6].

Fotolýza UV_C žiarením a účinok ozónu

V tomto procese vedie UV žiarenie ($\lambda < 300$ nm) k štiepeniu rozpusteného ozónu, po ktorom nasleduje rýchla reakcia radikálu kyslíka s vodou za vzniku tepelne excitovaného H_2O_2 a jeho rozklad na dva HO^\bullet . UV lampy, ako aj generátor ozónu potrebujú veľké množstvo elektrickej energie, čo má za následok relatívne vysokú energetickú náročnosť tejto metódy. Oxidácia kombináciou ozonizácie a fotolýzy pokrýva široký rozsah reaktivity stopových organických látok, čo je hlavnou výhodou tohto procesu [19].

Foto-Fentonova reakcia

Foto-Fentonove reakcie zahŕňajú tvorbu vodíkového radikálu prostredníctvom fotolýzy peroxidu vodíka a Fentonovej reakcie. Ióny železa, ktoré vznikajú v prítomnosti ultrafialového žiarenia, sa fotokatalyticky premieňajú na železnaté ióny zároveň s tvorbou hydroxylového radikálu [20]:



Foto-Fentonova reakcia patrí medzi silné oxidačné reakcie, v ktorých sa vedľa vlastnej Fentonovej reakcie uplatňuje aj generovanie OH^\bullet pri fotoredukcii Fe^{3+} na Fe^{2+} . Rýchlosť tvorby OH^\bullet závisí od koncentrácie Fe^{2+} . Paralelné využitie fotolýzy peroxidu vodíka a Fentonovej reakcie vedie k značnému zlepšeniu účinnosti degradácie mikropolutantov. Najväčšie praktické využitie Foto-Fentonovej reakcie je v krajinách, ktoré majú dostatok slnečného žiarenia [12].

Fotolýza UV_C žiarením a účinok sonifikácie

Hybridný pokročilý oxidačný proces (AOP) sono-fotolýzy, pri ktorom sa súčasne aplikuje sonifikácia a fotolýza, poskytuje účinnú degradáciu niekoľkých biologicky odolných znečisťujúcich látok. Experimentálne výsledky ukazujú, že oxidačné radikály (HO^\bullet) generované fotolýzou prispievajú väčšinou k degradačným reakciám. Rýchlejšia degradácia a vyššia mineralizácia pri sonofotolýze porovnaní s fotolýzou samotnou v podstate poukazuje na podpornú úlohu ultrazvuku. Metóda odstránenia perfluorooktanoátu a perfluorooktanosulfonátu (PFOS) ultrazvukom bola spojená s UV žiarením vo vákuu pri 185 nm. V tomto prípade však zvýšenie rozkladu PFOS pri počiatočnej koncentrácii 10 mg l^{-1} vo vákuovom UV-ultrazvukovom systéme bolo iba 12 % po 4 hodinách. Presný fyzikálny mechanizmus súčasne aplikovaného UV a sonifikácie však zostáva do značnej miery nepreskúmaný [12,27].

Elektrochemické pokročilé oxidačné procesy

Jedná sa o nové technológie na úpravu vody a na elimináciu širokého spektra organických kontaminantov. Využitie je podmienené vývojom stabilných elektródových materiálov, ktoré účinne generujú hydroxylové radikály (OH^\bullet) (napr. bórom dopovaný diamant, dopovaný-SnO₂, PbO₂ a substochiometrický a dopovaný TiO₂). Problémy súvisia s tvorbou toxických vedľajších produktov (napr. ClO₄⁻ a halogénovaných zlúčenín) a nízkymi elektroaktívnymi povrchovými plochami [13].

Fotochemické procesy v heterogénnej fáze

Z mnohých prác je viditeľný trend využívať žiarenie s $\lambda > 300$ nm (viditeľné spektrum). Vo väčšine prípadov však ide o fotokatalýzu založenú na systéme TiO₂ / UV / O₂. Katalyzátorom je oxid kovu zvyšujúci oxidačný účinok kyslíka. Z mnohých testovaných katalyzátorov sa ako najvýhodnejší doteraz javí TiO₂ anatasového typu (pri nízkej cene má vysokú stabilitu a účinnosť). Ožiarení katalyzátora vzniká elektrónový pár a vakancia. Katalyzátor teda produkuje elektróny, ktoré redukujú vo vode rozpustené ióny kovov a kyslík, ktoré sa pritom menia na superoxidový radikál O₂^{•-}. Povrch katalyzátora s aktivovanými elektrónovými vakanciami adsorbuje H₂O alebo OH⁻ ióny a produkujú OH[•]. Okrem ataku OH[•] v niektorých prípadoch na povrchu katalyzátora môže byť adsorbovaný organický substrát oxidovaný priamo aktivovaným katalyzátorom:

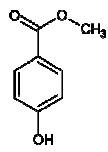


kde TiO₂ (h⁺) je aktivovaný katalyzátor obsahujúci elektrónové vakencie [4, 6].

2. METYL PARABÉN (METYL 4-HYDROXYBENZOÁT)

Metylparabén je organická zlúčenina zo skupiny parabénov. Jedná sa o estery kyseliny 4-hydroxybenzoovej. Prirodzene sa vyskytuje v ovoci, najmä v čučoriedkach. Má úlohu rastlinného metabolitu, neuroprotektívneho a protiplesňového činidla [18]. Podstatou priemyselnej výroby je metanolová esterifikácia kyseliny p-hydroxybenzoovej v prítomnosti kyseliny sírovej. Reakčná zmes sa zahrieva v sklenenom reaktore pod spätným chladičom. Kyselina sa neskôr neutralizuje hydroxidom sodným a produkt ochladením vykryštalizuje. Kryštalizovaný produkt sa odstredí, premyje, suší vo vákuu a následne sa rozomelie a zmieša [30]. Najčastejšie sa využíva ako antimikrobiálny a konzervačný prostriedok [18]. Medzi výrobky, v ktorých sa s ním môžeme stretnúť patria: kvapaliny na umývanie / čistiace prostriedky, farby, nátery, vonné látky, lepidlá, tesniace materiály, biocídy (dezinfekčné prostriedky, prípravky na ničenie škodcov). V ústnych vodách a prípravkoch osobnej starostlivosti sa využíva ako konzervačné činidlo, antimikrobiálne činidlo a ochucovadlo [21].

Tab. 1: Fyzikálno-chemické vlastnosti metylparabénu [18]

	Názov látky:	Metylparabén	Teplota topenia:	125 °C
	Názov IUPAC:	metyl 4-hydroxybenzoát	Hustota:	1,38 g cm ⁻³ pri 20 °C
	Molekulový vzorec:	C ₈ H ₈ O ₃	Tlak pár:	0 – 0,001 Pa pri 20 – 50 °C
	Molekulová hmotnosť:	152,15 g mol ⁻¹	Horľavosť:	Nehorľavý
	Fyzikálny stav:	Tuhá látka (100 %) pri 20 °C a 1013 hPa	Disociačná konštanta:	pK _a = 8,4 pri 20 °C

Najdôležitejšie fyzikálno-chemické vlastnosti metylparabénu sú zhrnuté v Tab. 1. Metylparabén je silný alergén, fyziologický účinok vzniká prostredníctvom zvýšeného uvoľňovania histamínu a bunkovej imunity. Ak sa lieky s obsahom parabénov aplikovali na suchú, poškodenú alebo popraskanú pokožku, vyskytla sa jej senzibilizácia. Alergické reakcie sa často vyskytujú po nanosení liečiv alebo produktov s obsahom parabénov, avšak chýbajú dôkladné štúdie o ich alergénosti. Parabény sa rýchlo metabolizujú. Štúdie akútnej toxicity na zvieratách udávajú, že je prakticky netoxický. Metylparabén testovaný na čínskom škrečkovi v teste buniek vaječníkov zvyšoval chromozómové aberácie. Podaný injekčne podkožne myšiam a potkanom nepreukázal karcinogenitu. U testovaných králikov, myši, potkanov a škrečkov nebol teratogénny. [22].

Parabény boli zistené v odpadových vodách, riekach, v pôde a domácom prachu. Hoci sú stále považované za bezpečné, zdravotné obavy sa zvýšili v súvislosti s vysokou úrovňou expozície a s účinkami na endokrinný systém. Hladiny parabénu v ľudských vzorkách sú silne spojené s používaním spotrebiteľských a kozmetických výrobkov. Tieto chemikálie majú estrogénnu aktivitu, ktorá sa preukázala in vitro a in vivo. Zdá sa, že estrogénnosť sa zvyšuje s dĺžkou bočného reťazca. Antiperspiranty obsahujúce parabén sú podozrivé z nárastu výskytu rakoviny prsníka (v prsnom tkanive sa našli vo vysokých koncentráciách s priemernou koncentráciou 20 ng g^{-1} tkaniva). Parabény môžu spôsobiť mužskú neplodnosť, avšak štúdie zatiaľ nenašli presnú súvislosť medzi hladinami parabénu v moči a reprodukčným zdravím mužov a žien, sú spojené len s alergickou senzibilizáciou. V Dánsku boli u detí vo veku 5 – 9 rokov v porovnaní so 14 – 20 rokom zistené vyššie hladiny metylparabénu ($10 \mu\text{g l}^{-1}$ a $5,4 \mu\text{g l}^{-1}$). Úroveň metylparabénu v moči gravidných žien a detí vo veku 4 rokov bola v Španielsku vyššia než v Dánsku ($191 \mu\text{g l}^{-1}$ a $150 \mu\text{g l}^{-1}$), ktoré ich zakázalo v produktoch vyrobených pre deti v roku 2010 [29].

Vzhľadom na ich vplyv na ľudské zdravie mnohé krajiny zaviedli právne predpisy, ktoré upravujú používanie parabénov. Napríklad maximálna povolená koncentrácia jednotlivých parabénov v kozmetike je stanovená na 0,4 % v Číne a 1,0 % v Japonsku. Smernica Rady 76/768/EHS Európskeho spoločenstva obmedzuje kozmetické výrobky s metyl-, etyl-, propyl-, butyl- a benzylparabénom (MP, EP, PP, BuP a BP) na maximálny obsah 0,4 % pre jednotlivé parabény a 0,8 % pre zmesi parabénu [14]. V EÚ je metylparabén klasifikovaný ako látka, ktorá sa môže používať ako prídavná látka v potravinách, hoci pri použití ako surovina na kozmetiku sa obsah reguluje maximálne 0,4 % vo všetkých výrobkoch. Žiadna krajina doteraz nevypracovala špecifické normy pre metylparabén, pokiaľ ide o ochranu ekosystémov. Existuje však množstvo štúdií, ktoré hodnotili a potvrdili toxicitu metylparabénu v súvislosti s rôznymi koncovými bodmi s použitím vodných druhov (vrátane baktérií, rias, bezstavovcov a rýb). U ľudí sa expozícia metylparabénu vyskytuje pri použití kozmetiky a konzumácii potravín alebo liečiv. V tele sa hydrolyzuje na kyselinu p-hydroxybenzoovú a uvoľňuje sa močom a môže tak vstúpiť do vodného prostredia. Okrem toho existuje možnosť, že metylparabén môže vstúpiť do životného prostredia priamo cez vyradené výrobky osobnej starostlivosti, potraviny a lieky. Metylparabény sa môžu uvoľňovať do pôdneho prostredia prostredníctvom splaškových kalov a vodných systémov. Metylparabén v kale z čistiarní odpadových vôd bol zistený v koncentrácii do $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ v Tarragone, $26,2 \mu\text{g kg}^{-1}$ v Španielsku, $540 \mu\text{g kg}^{-1}$ v Kórei, $45,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ v Spojených štátoch a $53,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ v Číne a koncentrácie do $11,50 \mu\text{g kg}^{-1}$ boli zaznamenané v pôdnom prostredí v Španielsku [5].

Odstraňovanie parabénov v čistiarni je relatívne efektívne, no napriek tomu ich zvyšky stále možno nájsť v rôznych typoch odpadových vôd. Adsorpcia je šetrná k životnému prostrediu, má nízke náklady, a je jednoduchá na konštrukciu a prevádzku. Ozonizácia a úprava oxidomchlórčitým vykazujú vysoké percento ich odstránenia, ale produkujú vedľajšie produkty dezinfekcie [14]. Preto sa testujú viaceré metódy AOP a ich kombinácií.

3. MATERIÁL A METÓDY

Chemikálie a roztoky

Zásobný roztok metylparabénu (methyl 4-hydroxybenzoát, Acrosorganics) s koncentráciou 100 mg l^{-1} , z ktorého sa riedením pripravili pracovné roztoky

Zníženie koncentrácie metylparabénu v modelových vzorkách sonifikáciou

Experimentálne zariadenie pozostávalo z sonifikačnej vaničky TJ5120-1 (objem 5 l, frekvencia zvuku 40 KHz), do ktorého sa vložila Erlenmayerova banka s roztokom metylparabénu s koncentráciou 50 a 100 mg l^{-1} . V určených časových intervaloch sa odobralo malé množstvo roztoku ktoré sa nalialo do kremennej kvety sa stanovila sa absorbancia pri 243 nm na prístroji UV - VIS Spektrofotometer Thermospectronic Genesys 8. Koncentrácia metylparabénu sa stanovila metódou kalibračnej krivky.

Zníženie koncentrácie metylparabénu v modelových vzorkách ozonizáciou

Experimentálne zariadenie pozostávalo z vzduchového čerpadla Air-Pump V-20 (prietok 9 l s^{-1}) a ozonizátora Sander Ozonizer S (produkcia ozónu 500 mg h^{-1}), pričom produkovaný ozón bol cez perlátor zavedený do Erlenmayerovej banky s roztokom metylparabénu s koncentráciou 50 a 100 mg l^{-1} . V určených časových intervaloch sa odobralo malé množstvo roztoku v ktorom sa stanovila koncentrácia metylparabénu vyššie uvedeným spôsobom.

Zníženie koncentrácie metylparabénu v modelových vzorkách ozonizáciou a sonifikáciou

Experimentálne zariadenie pozostávalo z kombinácie dvoch vyššie opísaných aparátúr.

Zníženie koncentrácie metylparabénu v modelových vzorkách UV fotolýzou

Experimentálne zariadenie pozostávalo zo sklenených 200 a 500 ml reakčných nádob Photochemicalreactors LTD., UV lámp 125 W a 400 W mediumpressuremercurylamp Photochemicalreactors LTD., zdrojov elektrického prúdu 125W a 400W LAMP POWER SUPPLY, Photochemicalreactors LTD a LAMP POWER SUPPLY, Photochemicalreactors LTD. V určených časových intervaloch sa odobralo malé množstvo roztoku v ktorom sa stanovila koncentrácia metylparabénu vyššie uvedeným spôsobom.

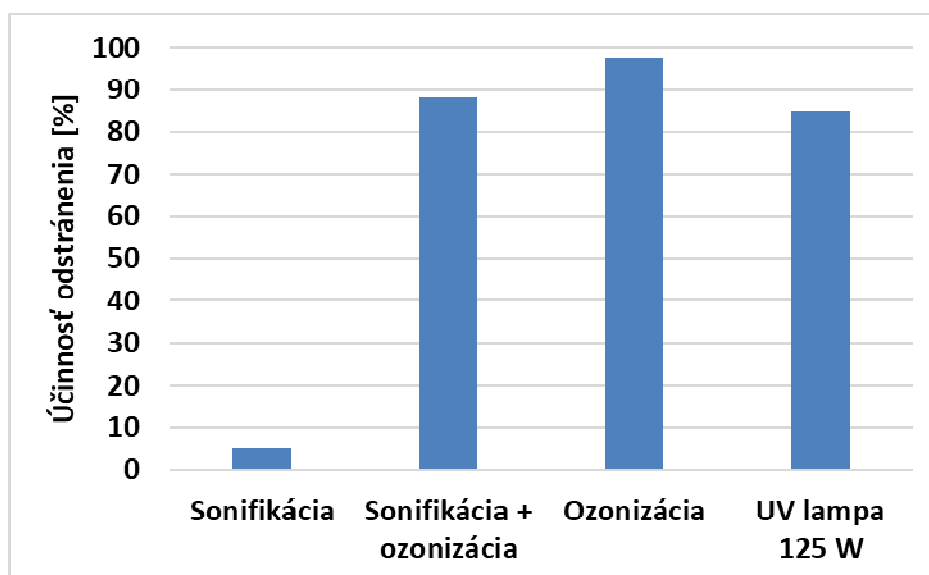
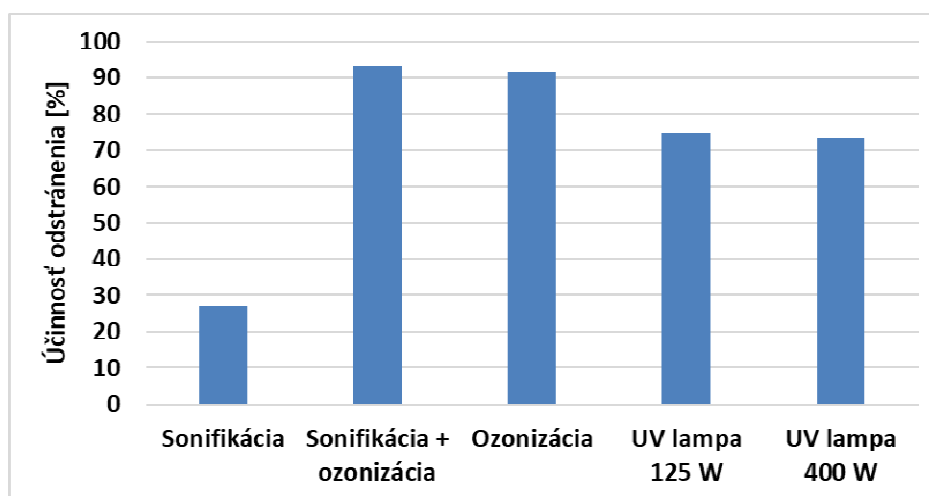
4. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Ako vidno z obrázku 1, najvyššia účinnosť odstránenia metylparabénu z modelového roztoku s koncentráciou 50 mg l^{-1} sa dosiahlo v prípade ozonizácie kombinovanej so sonifikáciou (93,64 %) a ozonizáciou (91,83 %), najnižšie sonifikáciou (27,03 %). Ani v jednom prípade nedošlo k úplnému odstráneniu metylparabénu. Zároveň je však nutné podotknúť, že použitá analytická metóda nie je schopná odfiltrovať absorbanciu vznikajúcich produktov degradácie, ktoré takto môžu čiastočne skresliť dosiahnuté výsledky.

Podobné výsledky sme dosiahli pri odstraňovaní metylparabénu z modelového roztoku s koncentráciou 100 mg l^{-1} . Najvyššia účinnosť sa dosiahla v prípade ozonizácie až (97,61 %), ozonizácie kombinovanej so sonifikáciou (87,97 %) a najnižšie sonifikáciou (5,60 %). Ani v jednom prípade nedošlo k úplnému odstráneniu metylparabénu.

Čas potrebný na dosiahnutie maximálnej pozorovanej účinnosti jednotlivých AOP bol rôzny, pri všetkých použitých metódach do 30 minút s výnimkou kombinácie sonifikácie a ozonizácie kde bol

čas potrebný na rozklad stanovený na 40 minút pre vstupnú koncentráciu 50 mg l^{-1} a 80 minút pre vstupnú koncentráciu 100 mg l^{-1} .



Obr. 1: Účinnosť odstránenia metylparabénu (vstupná koncentrácia 50 a 100 mg l^{-1}) rôznymi AOP

ZÁVER

Parabény sa ako konzervačné látky vyskytujúce sa okrem iného aj v kozmetických výrobkoch a v prípravkoch osobnej starostlivosti denne vo veľkých množstvách dostávajú do životného prostredia prostredníctvom odpadových vôd. Tieto kontaminanty predstavujú environmentálne riziko, preto je mimoriadne dôležité ich efektívne odstraňovanie v čistiarňach odpadových vôd. Jednou skupinou metód, ktorými je možné parabény odstrániť sú pokročilé oxidačné procesy (AOP) a ich kombinácie. V príspevku sme sa venovali odstraňovaniu metylparabénu z modelových vzoriek vôd s využitím sonifikácie, ozonizácie, ich kombinácie a UV fotolýzy. K degradácii metylparabénu došlo vo všetkých prípadoch. Najvýhodnejší priebeh a účinnosť však zaznamenali pri ozonizácii kombinovanej so sonifikáciou a pri ozonizácii. Priebeh a účinnosť sonifikácie sa ukazuje ako nedostatočný.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] ABU AMR, S. S., ABDUL AZIZ, H., BASHIR, M. J. K., QARANI AZIZ, S., ALSLAIBI, T. M. 2015. Comparison and Optimization of ozone – Based Advanced Oxidation Processes in The Treatment of Stabilized Landfill Leachate. *Journal of engineering research and technology*. 2, p. 122 - 130.
- [2] BIARD, P.F., DANG, T.T., BOCANEGRA, J., COUVERT, A. 2018. Intensification of the O₃/H₂O₂ advanced oxidation process using a continuous tubular reactor filled with static mixers: Proof of concept. *Chemical Engineering Journal*. 344, p. 574 - 582.
- [3] CAO, J., XIONG, Z. 2018. Effect of initial pH on the tetracycline (TC) removal by zero-valent iron: Adsorption, oxidation and reduction. *Chemical Engineering Journal*, 343, p. 492 - 499.
- [4] DI PAOLA, A., GARCÍA-LÓPEZ, E., MARCÌ, G., PALMISANO, L. 2012. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *Journal of Hazardous Materials*, 211-212, p. 3 - 29.
- [5] DOKYUNG, K., RONGXUE, C., JONGMIN, M., JIN II, K., SHIN WOONG, K., DASOM, K., YOUN-JOO, A. 2018. Estimation of the soil hazardous concentration of methylparaben using a species sensitivity approach. *Environmental Pollution*. Volume 242, Part A, p. 1002 - 1009.
- [6] DUŠEK, L. 2010. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy*. 104, p. 846 - 854.
- [7] European Chemicals Agency 2019. Methyl 4-hydroxybenzoate. [cit. 2019-02-23; 14:45 SEČ] Dostupné z: <https://echa.europa.eu/sk/brief-profile/-/briefprofile/100.002.532>
- [8] FRANKOVSKÁ, J., KORDÍK, J., SLANINKA, I., JURKOVIČ, L., GREIF, V., ŠOTTNÍK, P., DANANAJ, I., MIKITA, S., DERCOVÁ, K., JÁNOVÁ, V. 2010. Chemická oxidácia. Atlas sanačných metód environmentálnych záťaží, Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, 360 p. ISBN 978-80-89343-39-3
- [9] GAJDOŠ, M., VARCHOLA, M. 2013. Využitie superkritickej vody pre spracovanie organických materiálov. In: *Chemické Listy*. 107, p. 848 – 855.
- [10] GOGATE, P. R., PANDIT, A. B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, p. 501 - 551.
- [11] GUAN, R., YUAN, X., WU, Z., JIANG, L., LI, Y., ZENG, G. 2018. Principle and application of hydrogen peroxide based advanced oxidation processes in activated sludge treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*. 339, p. 519 - 530.
- [12] CHAKMA, S., MOHOLKAR, S. V. 2016. Mechanistic analysis of sono-photolysis degradation of carmoisine. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, p. 276 - 287.
- [13] CHAPLIN P., B. 2014. Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes Impacts*, 16, p. 1182 – 1203.
- [14] CHIN, Y.P., MOHAMAD, S., BIN ABAS, M.R. 2010. Removal of Parabens from Aqueous Solution Using β -Cyclodextrin Cross-Linked Polymer. *International Journal of Molecular Sciences*. 11, 9, p. 3459 – 3471.
- [15] IKE, A.I., LINDEN, K.G., ORBELL, D.J., DUKE, M. 2018. Critical review of the science and sustainability of persulphate advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*. 338, p. 651 - 669.
- [16] LING PANG, Y., ZUHAIRI ABDULLAH, A., BHATIA, S. 2011. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination*. 277, 1 - 3, p. 1 - 14.

- [17] MALONEY, S. 1999. Wetairoxidationforwastewatertreatment. [online]. [cit. 2019-01-03; 14:20 SEČ]. Dostupné z: https://p2infohouse.org/ref/20/19926/P2_Opportunity_Handbook/9-IV-5.html
- [18] Methylparaben. 2017. U.S. National Library of Medicine 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD 20894. ToxicologyDataNetwork. [online]. [cit. 2019-01-04; 14:14 SEČ]. Dostupné z: <https://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+1184>
- [19] MIKLOS, D. B., REMY, CH., JEKEL, M., LINDEN, K. G., DREWES, J. E., HÜBNER, U. 2018. Evaluation of advancedoxidationprocessesforwater and wastewatertreatment - A criticalreview. *WaterResearch*. 139, p. 118 - 131.
- [20] MORAES, J. E. et al., 2004. Treatment of SalineWastewaterContaminatedwithHydrocarbons by thePhoto-FentonProcess. *EnvironmentalScience&Technology*, 4, 38, p. 1183–1187.
- [21] National Center forBiotechnologyInformation, U.S. National Library of Medicine, USA. Methylparaben. Pubchem.. [online]. [cit. 2019-01-03; 14:14 SEČ]. Dostupné z: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methyl_4-hydroxybenzoate#section=Top
- [22] National Center forBiotechnologyInformation. PubChemCompoundDatabase; CID=7456, datasheet=lcss, [online]. [cit. 2019-01-04; 14:14 SEČ]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7456#datasheet=lcss> (accessed Mar. 1, 2019).
- [23] NEYENS, E., BAEYENS, J. 2002. A review of classicFenton'speroxidation as anadvancedoxidationtechnique. *Journal of HazardousMaterials*, 98, 1-3, p. 33-50.
- [24] NIAOUNAKIS, M., HALVADAKIS, C. P. 2006. Olive ProcessingWaste Management, 2nd Edition - LiteratureReview and Patent Survey 2nd Edition. Oxford: Pergamon.
- [25] QIN, H., XIAO, R., CHEN, J. 2018. Catalyticwet peroxide oxidation of benzoicacid over Fe/AC catalysts: Effect of nitrogen and sulfurco-dopedactivatedcarbon. *Science of TheTotalEnvironment*. 626, p. 1414 - 1420.
- [26] SAVUN-HEKIMOĞLU, B., H. INCE, N. 2019. Sonochemical and sonocatalyticdestruction of methylparabenusinraw, modified and SDS-intercalatedparticles of a naturalclaymineral. *UltrasonicsSonochemistry*. 54, p. 233 – 240.
- [27] TROJANOWICZ, M., BOJANOWSKA - CZAJKA, A., BARTOSIEWICZ, I., KULISA K. 2018. AdvancedOxidation/ReductionProcessesestreatmentforaqueousperfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate – A review of recentadvances. *ChemicalEngineeringJournal*, 336, p. 170 – 199.
- [28] VIJGEN, J., McDOWALL, R. 2009. SupercriticalWaterOxidation. [online]. [cit. 2019-01-03; 14:20 SEČ]. Dostupné z: [http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/SBC_Logo_SCWO_Prov\(1090109\)MTKUsedBurningIssue08June09.pdf](http://www.ihpa.info/docs/library/reports/Pops/June2009/SBC_Logo_SCWO_Prov(1090109)MTKUsedBurningIssue08June09.pdf)
- [29] WHO Regional Office forEurope, 2015. Humanbiomonitoring: facts and figures. Copenhagen [cit. 2019-02-20; 16:00 SEČ]. Dostupné z: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0020/276311/Human-biomonitoring-facts-figures-en.pdf
- [30] XIAOJING, W. 2017. Synthesisprocess of methylparaben. CN103030565 (A). [online]. [cit. 2019-01-04; 14:14 SEČ]. Dostupné z: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=CN&NR=103030565A&KC=A&FT=D#>
- [31] XU, X., CHEN, J., WANG, S., GE, J., QU, R., FENG, M., K. SHARMA, V., WANG, Z. 2018. Degradationkinetics and transformationproducts of chlorophene by aqueouspermanganate. *WaterResearch*, 138, p. 293 - 300.

ADRESY AUTOROV

RNDr. Maroš SIROTIK, PhD.,

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >maros.sirotiak@stuba.sk<

Ing. Juraj MICHÁLEK

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika
e-mail: >juraj.michalek@stuba.sk<

Ing. Adriana HLAVATOVIČOVÁ

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.