

Sabina KSIĄŻEK¹
Małgorzata KIDA²
Piotr KOSZELNIK³

WYSTĘPOWANIE PERFLUOROWANYCH ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH W ŚRODOWISKU I FIZYKOCHEMICZNE METODY USUWANIA ICH Z ROZTWORÓW WODNYCH

Praca zawiera przegląd literatury dotyczący właściwości i występowania perfluorowanych związków organicznych w różnych komponentach środowiska oraz możliwości usuwania ich z roztworów wodnych w procesach fizykochemicznych. Związki perfluorowane stosowane są jako składniki wielu przedmiotów codziennego użytku. Wykazują one dużą trwałość i odporność termiczną i chemiczną. Stabilność perfluorowanych związków organicznych, która wynika z ich struktury chemicznej powoduje, że są one obecne we wszystkich elementach środowiska. Wykazano ich obecność w wodzie, ściekach, glebie, żywności i kurzu domowym, a nawet we krwi ludzkiej i zwierzęcej. Podejrzenia, że związki te wpływają niekorzystnie na zdrowie człowieka i ulegają kumulacji w organizmie spowodowało zapoczątkowanie poszukiwań skutecznych metod, które pozwolą na wyeliminowanie ich na etapie oczyszczania wody czy ścieków. Okazuje się, że stopień usuwania w przypadku zastosowania konwencjonalnych metod często jest niewystarczający i znaczna część tych związków wprowadzana jest do środowiska w niezmienionej formie albo w postaci bardziej toksycznych metabolitów. Procesy takie jak sorpcja, nanofiltracja czy odwrócona osmoza pomimo dobrej wydajności nie są wystarczające, ponieważ wymagają dalszych czynności w celu eliminacji wyodrębnionych związków. Dodatkowo właściwości perfluorowanych związków organicznych ograniczają ilość metod, które mogą być stosowane do ich eliminacji. Istnieje więc potrzeba opracowania nowych efektywnych sposobów ich usuwania oraz łączenia różnych technik w jednym procesie technologicznym.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia, związki endokrynnie aktywne, perfluorowane związki (PFCs), fizykochemiczne metody usuwania związków organicznych

¹ Sabina Książek, Politechnika Rzeszowska, Katedra Inżynierii i Chemii Środowiska, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, 35-959 Rzeszów, al. Powstańców Warszawy 12, tel. + 48 (017) 743 2407, e-mail: sabina_ksiazek@outlook.com

² Małgorzata Kida, Politechnika Rzeszowska, Katedra Inżynierii i Chemii Środowiska, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, 35-959 Rzeszów, al. Powstańców Warszawy 12, tel. + 48 (017) 743 2407, e-mail: mkida@prz.edu.pl

³ Autor do korespondencji: Piotr Koszelnik, Politechnika Rzeszowska, Katedra Inżynierii i Chemii Środowiska, Wydział Budownictwa, Inżynierii Środowiska i Architektury, 35-959 Rzeszów, al. Powstańców Warszawy 12, tel. + 48 (017) 865 1065, e-mail: pkoszel@prz.edu.pl

1. Wprowadzenie

Gwałtownemu rozwojowi cywilizacji, przemysłu oraz urbanizacji towarzyszy wzrost ryzyka skażenia środowiska. Zwiększa się emisja licznych grup substancji chemicznych do otoczenia, które bezpośrednio pogarszają jego stan [53]. Do jednej z takich grup należą związki perfluorowane (PFCs, ang. perfluorinated compounds). Ze względu na szeroki zakres stosowania materiałów, w skład których wchodzi te substancje, nieunikniony jest kontakt ludzi z tymi związkami, co sprawia, że narażenie na ich właściwości toksyczne jest duże. Substancje te wnikają do organizmu poprzez układ pokarmowy, oddechowy i skórę [71], nie ulegają metabolizmowi i kumulują się w organizmie [37, 70].

W konsekwencji tego, aktualne pozostają badania nad opracowaniem skutecznych metod oznaczania i usuwania perfluorowanych związków organicznych ze środowiska naturalnego.

Celem artykułu jest przedstawienie w oparciu o dostępną literaturę możliwości usuwania tych zanieczyszczeń przy zastosowaniu procesów fizykochemicznych.

2. Ogólna charakterystyka perfluorowanych związków organicznych

Perfluorowane związki organiczne nie występują w przyrodzie w sposób naturalny, wytwarzane są celowo [19]. Pierwsze z nich otrzymano w czasie II wojny światowej i były one składnikami materiałów służących do przechowywania fluorku uranu (VI) stosowanego w produkcji bomby atomowej [51]. Związki perfluorowane można uzyskać wykorzystując dwa podstawowe sposoby. Pierwszym jest elektrochemiczna fluoryzacja Simsona, natomiast druga metoda to telomeryzacja. Istnieje także możliwość otrzymywania perfluorowanych związków na drodze bezpośredniej fluoryzacji w fazie płynnej [20].

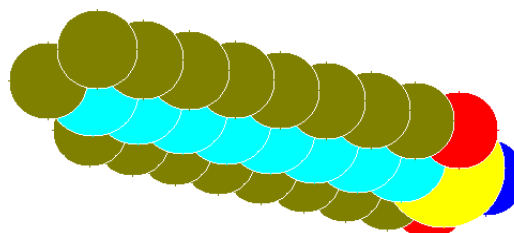
Związki perfluorowane to substancje charakteryzujące się pełnym podstawieniem w hydrofobowym łańcuchu węglowym atomów wodoru atomami fluoru [25]. Do tej grupy należą pochodne karboksylowe (np. kwas perfluorooktanowy), sulfoniany (np. perfluorooktanosulfonian), sulfonamidy (np. sulfonamid perfluorooktanu), a także estry, sole i fluorki [48].

Właściwości fizykochemiczne tych związków są bardzo zróżnicowane. Wynika to z występowania różnych grup funkcyjnych, które posiadają w swej strukturze. W budowie cząsteczki alifatycznego związku perfluorowanego można wyodrębnić hydrofobowy łańcuch węglowy oraz hydrofilową „główkę” (rys. 1). Dodatkowo ich specyficzna budowa (rys. 2) powoduje, że posiadają one właściwości powierzchniowo czynne [34]. Im dłuższy jest łańcuch węglowy, a co za tym idzie większa liczba wiązań węgiel-fluor i większe upakowanie tym lepsze są właściwości powierzchniowo czynne substancji [26]. Ponadto, perfluorowane związki organiczne mogą mieć łańcuch węglowy zarówno prosty, jak i rozgałęziony, co skutkuje możliwością występowania izomerów, które z kolei mogą znacznie różnić się niektórymi właściwościami [39].

hydrofobowy, fluorowany "ogon"	hydrofilowa "głowa"
--------------------------------	---------------------

Rys. 1. Budowa alifatycznych związków perfluorowanych, na podstawie [34]

Fig. 1. Construction of aliphatic perfluorinated compounds, based on [34]

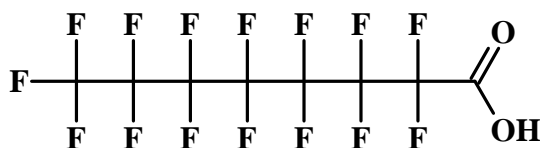


Rys. 2. Schemat budowy surfaktantu, na podstawie [35]

Fig. 2. Schematic structure of the surfactant, based on [35]

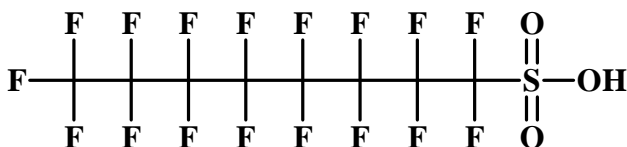
Wiązanie węgiel–fluor, które jest bardzo silnym wiązaniem kowalencyjnym powoduje, że związki perfluorowane są trwałe i odporne na degradację. Wspólną ich cechą jest stabilność w wysokich temperaturach i odporność na degradację chemiczną [71]. Część związków perfluorowanych charakteryzuje się dużą rozpuszczalnością w wodzie. Dla przykładu warto podać kwas perfluoroooktanowy (PFOA, ang. perfluorooctanoic acid), którego rozpuszczalność wynosi 3400 mg/dm^3 [56]. Natomiast odnosząc się do wartości pKa (stała dysocjacji) dla związków perfluorowanych to są one niższe niż 3,5 i związki te występują w ściekach w postaci anionów przy wartości $\text{pH} = 6,5\text{-}8,0$ [11].

Głównym przedstawicielem związków perfluorowanych jest kwas perfluoroooktanowy (rys. 3) i kwas perfluoroooktanosulfonowy (PFOS, ang. perfluorooctane sulfonic acid) (rys. 4). Roczna wielkość produkcji PFOS na świecie oszacowana została w 2000 roku na poziomie 3500 ton, natomiast PFOA 1200 ton w 2004 roku [59]. W wyniku tego, substancje te są szeroko rozpowszechnione w środowisku naturalnym i najczęściej identyfikowane w osadach dennych i ściekowych, wodach powierzchniowych, gruntowych, deszczu, oraz faunie i florze [16].



Rys. 3. Kwas perfluoroooktanowy, na podstawie [20]

Fig. 3. Perfluorooctanoic acid, based on [20]



Rys. 4. Perfluorooktanosulfonian, na podstawie [20]

Fig. 4. Perfluorooctanesulfonic acid, based on [20]

3. Zastosowanie PFCs

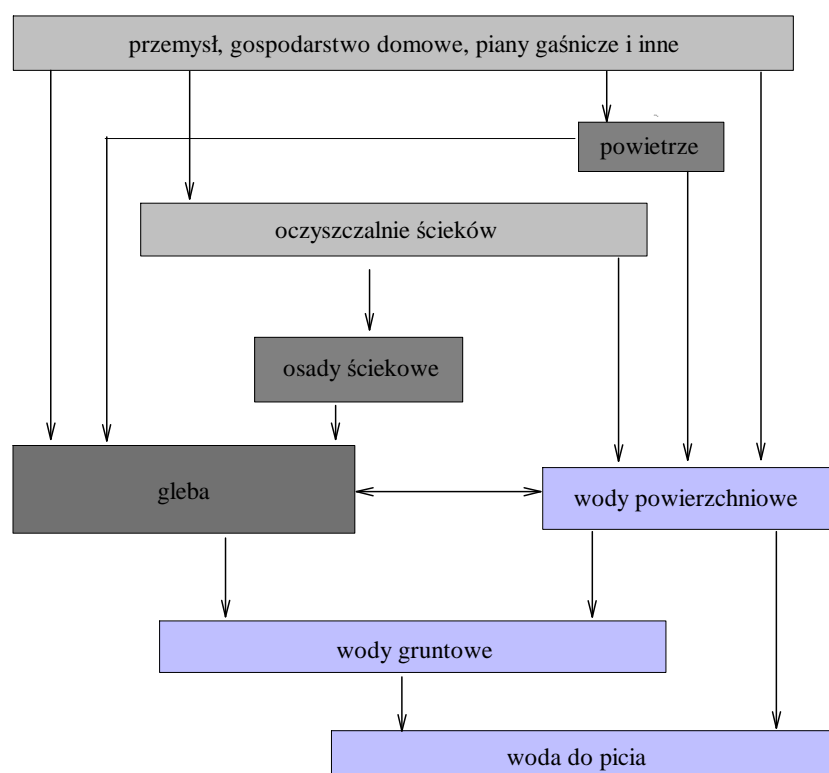
Związki perfluorowane wykorzystywane są w wielu dziedzinach przemysłu, w głównej mierze uwarunkowane jest to ich właściwościami, np. z powodu termostabilności mają zastosowanie tam, gdzie związki niezawierające fluoru mogłyby ulec degradacji [36]. Stosowane są przede wszystkim do produkcji przedmiotów codziennego użytku np. jako środki powierzchniowo czynne, impregnaty do dywanów, wykładzin, skór, do powlekania papieru, opakowań i tkanin, a także jako dodatki do pian gaśniczych, past, farb, lakierów [33] oraz do produkcji opakowań odpornych na tłuszcze, ponieważ nie wykazują powinowactwa względem nich [21]. Można je znaleźć w półprzewodnikach, płynach hydraulicznych oraz jako dodatki do pestycydów, katalizatorów chemicznych i nawozów sztucznych [60]. Należy również wspomnieć o stosowaniu PFCs w fotografii oraz w transformatorach [26]. Wzrastająca produkcja materiałów, w skład których wchodzi te substancje powoduje, że rośnie zagrożenie zanieczyszczeniem środowiska tymi związkami. Dodatkowo dobra rozpuszczalność w wodzie, hydrofilowe/hydrofobowe właściwości i niska lotność związków perfluorowanych zwiększa możliwość występowania ich we wszystkich środowiskach wodnych (wody gruntowe, powierzchniowe, do picia), w tym także w wodzie deszczowej [2].

4. Zagrożenia wynikające z obecności PFCs w środowisku

Perfluorowane mikrozanieczyszczenia dostają się do środowiska przede wszystkim wraz z odpadami, ściekami, ze stałymi, ciekłymi i gazowymi produktami. Nawet niewielkie zawartości tych związków stanowią istotny problem środowiskowy ze względu na ich właściwości toksyczne. Na rysunku 5 zostały przedstawione główne źródła i potencjalne ścieżki emisji perfluorowanych związków do różnych elementów środowiska naturalnego. Źródła te mogą być punktowe lub rozproszone, a zarówno jedno, jak i drugie mogą uwalniać znaczne ich ilości do otoczenia. Przykładem punkowego źródła emisji związków perfluorowanych może być np. użytkowanie pian gaśniczych [44], zrzut ścieków komunalnych i przemysłowych [4]. Badania Schultza wykazały obecność PFOA i PFOS w ściekach surowych i oczyszczonych w 10 oczyszczalniach ścieków w USA [57]. Stężenie PFOS w ściekach oczyszczonych mieściło się w zakresie 1,1-130 ng/dm³, podczas gdy PFOA wahało się w granicach od 2,5-

97 ng/dm³ [1]. Natomiast bezpośrednio po procesie produkcji półprzewodników zawartość PFOS w ściekach surowych wynosiła do 1650 mg/dm³ [64].

Rozproszone źródło zanieczyszczeń stanowi osad ściekowy stosowany jako nawóz lub środek poprawiający właściwości gleby, który jednocześnie prowadzi do gromadzenia się niepożądanych związków chemicznych w glebie. Stężenia PFOS i PFOA w osadach ściekowych przeznaczonych do celów nawozowych są już regulowane w niektórych krajach. Jednak w szlamie znajduje się dużo innych substancji z tej grupy lub prekursorów, które mogą ulegać rozkładowi na polach i w oczyszczalniach ścieków tworząc zagrożenie dla otoczenia [58]. Perfluorowane związki alifatyczne łatwo adsorbują się w stałych matrycach takich jak gleba, osad, rośliny i zwierzęta [15]. Ponadto wykazano, że pewne ilości PFCs mogą być wypłukiwane z gleby do wód gruntowych i powierzchniowych [42]. W dotychczasowych badaniach wykryto ok. 40 różnych związków perfluorowanych w wodzie pitnej, a ich typowe stężenia mieszczą się w zakresie od pg/dm³ do ng/dm³ [2, 72, 28, 54, 65]. Odnotowane zawartości na poziomie µg/dm³, a nawet mg/dm³ wynikały natomiast z działań gaśniczych i z sąsiedztwa zakładów produkujących te związki [18, 55].



Rys. 5. Droga emisji perfluorowanych związków ze źródeł do środowiska, na podstawie [35]

Fig. 5. The Way emissions of perfluorinated compounds from sources to the environment, based on [35]

W ciągu ostatnich kilku lat prowadzono badania, które miały na celu określenie dróg narażenia na związki perfluorowane. Wskazały one ich obecność również w powietrzu wewnątrz pomieszczeń, w kurzu oraz w żywności, między innymi w mięsie, rybach i produktach mlecznych. Na podstawie analiz przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii oszacowano średnie dzienne spożycie związków perfluorowanych zawartych w pokarmie. W 2007 roku dawka ta wyniosła 0,1 µg/kg m.c. (m.c. - masa ciała) dla PFOS i PFOA, przy czym tolerowane dzienne spożycie ustalone przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA) wynosi 0,15 µg/kg m.c. dla PFOS i 1,5 µg/kg m.c. dla PFOA [50]. W przypadku oceny narażenia człowieka na perfluorowane związki alifatyczne występujące w żywności brane są pod uwagę głównie ryby i produkty rybne. Poziom ten w przypadku ryb dla PFOS wynosi 52,7 ng/g m.m. (masa mokra), a w przypadku PFOA 2,10 ng/g m.m. [47]. PFOS wykryto również w mięsie wołowym (0,5-2,7 ng/g m.m.) [62], jajkach kurzych (45-86,9 ng/g m.m.) [68], ziemniakach, produktach kukurydzianych, jabłkach, fasoli oraz w mleku (tab.1) [36]. Na wielkość narażenia wpływa kilka czynników, takich jak wiek, miejsce pobytu, właściwości substancji chemicznej.

Tabela 1. Zestawienie poziomów zawartości perfluorooktanosulfonian, na podstawie [36]

Table 1. Summary of the levels of perfluorooctanesulfonic acid, based on [36]

Przykłady	Poziomy
Ryby	52,7 ng/g m.m.
Mięso	0,5-2,7 ng/g m.m.
Jajka	45,0-86,9 ng/g m.m.
Ziemniaki	10,0 ng/g m.m.
Kurz domowy	440 ng/g
Powietrze	0,022 ng/m ³
Woski i impregnaty	212 µg/ml

PFOS i PFOA posiadają zdolność do wiązania się z białkami i tłuszczami oraz do biokumulacji w łańcuchu pokarmowym, a eliminacja tych związków z organizmu trwa bardzo długo [23]. W tabeli 2 przedstawiono kilka przykładów poziomów zawartości PFOS i PFOA w organizmach żywych.

Tabela 2. Związki perfluorowane w wątrobie bobra oraz krwi dorsza, bydlęcej i ludzkiej, na podstawie [20]

Table 2. Perfluorinated compounds in the liver beaver and blood of cod, beef and human, based on [20]

Substancja	Narządy (ng/g)	Krew (pg/cm ³)		
	Wątroba bobra	Dorsz	Młode bydło	Człowiek
PFOS	6,6	15000	520	34000
PFOA	0,13	90	<50-60	3700

Wyniki badań epidemiologicznych sugerują, że perfluorozwiązki mogą być przyczyną obniżonej masy noworodków, zwiększonego poziomu cholesterolu oraz nadpobudliwości psychoruchowej (ADHD) [24]. Badania przeprowadzone na zwierzętach wykazały, że związki te działają hepatotoksycznie i teratogennie oraz mają negatywny wpływ na układ rozrodczy i hormonalny [3, 31].

5. Fizykochemiczne metody usuwania perfluorowanych związków organicznych z wody i ścieków

5.1. Sorpcja

Proces sorpcji stanowi istotny element wielu układów technologicznych. Zasadniczą funkcją tego procesu jest usuwanie substancji zanieczyszczających głównie wodę, ścieki i powietrze, a niekiedy również gleby. Pojęcie sorpcji obejmuje dwa zjawiska: absorpcję i adsorpcję. Najczęściej stosowanymi adsorbentami są substancje naturalne (np. zeolity), węgiel aktywny, żele krzemionkowe, sadze grafitowe, sita molekularne, aktywny tlenek glinowy oraz jonity (tab. 3) [76].

Tab. 3. Porównanie kinetyki adsorpcji PFOS i PFOA oraz zdolności adsorpcji na różnych adsorbentach, na podstawie [17]

Tab. 3. Comparison of adsorption kinetics of PFOS and PFOA and adsorption capacity of various adsorbents, based on [17]

Adsorbent	Adsorbat	C_0 [mg/dm ³]	pH	$t_{równ.}$ [h]	k_2 [g/mg/h]	q_m [mg/g]
PAC	PFOS	20-300	5-7	3-5	0,01-8,06	374-550
PAC	PFOA	20-300	5-7	4-5	0,03-0,36	175-524
GAC	PFOS	15-250	4,4-7,2	48-168	0,00014	160-229
GAC	PFOA	15-250	5-7,2	~168	0,00017	112-161
Żywice anionowymienne	PFOS	20-400	3-5	48-168	0,000013-0,00032	210-2575
Żywice anionowymienne	PFOA	20-250	5	168	0,000024	1206
Niejonowe żywice	PFOS	0,01-5	6,4-6,9	10-90	-	37-41
Niejonowe żywice	PFOA	0,01-5	6,4-6,9	21-96	-	38-46
Zeolity	PFOS	15-300	6,8-7,2	3-5	1,15-3,69	8-126
Zeolity	PFOA	25-300	6,8-7	5	3,05-7,92	34-37
Usieciowane perleki chitozanu	PFOS	46-371	3	~100	-	2745

C_0 –stężenie początkowe, k_2 –stała szybkości pseudo-drugiego rzędu, q_m –pojemność sorpcyjna
PAC (ang. Powder Activated Carbon)-sproszkowany węgiel aktywny,
GAC (ang. Granular Activated Carbon)- granulowany węgiel aktywny.

Węgiel aktywny (AC, ang. active carbon) jest najbardziej popularnym i szeroko stosowanym adsorbentem w wielu gałęziach przemysłu. Dobre właściwości adsorpcyjne wynikają z jego mikroporowatej struktury i rozwiniętej

powierzchni właściwej z licznymi centrami aktywnymi [10]. Na ogół powierzchnia ta jest niepolarna, co oznacza, że umożliwia usuwanie zanieczyszczeń hydrofobowych. W technologii oczyszczania wody stosuje się go w celu eliminacji syntetycznych zanieczyszczeń organicznych, związków nadających smak i odorów, a także naturalnych substancji organicznych [61]. AC został użyty również jako adsorbent do usuwania perfluorowanych związków alifatycznych ze ścieków. W kilku instalacjach oczyszczania ścieków w Osace w Japonii zastosowano granulowany węgiel aktywny. Uzyskana skuteczność usuwania PFOS i PFOA mieściła się w zakresie 69 – 100% [63]. Istotną wadą AC jest jego regeneracja, a ze względu na dużą stabilność perfluorowanych związków alifatycznych nie mogą być one rozłożone poprzez zastosowanie konwencjonalnych metod biologicznych i utleniania [75].

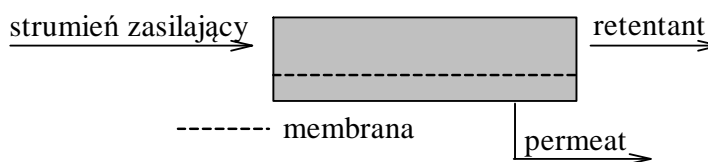
Anionowe i niejonowe żywice były również testowane jako adsorbenty do usuwania perfluorozwiązków. Okazało się, że wykazują większą pojemność sorpcyjną niż węgiel aktywny, ale wysoki koszt żywic zmusza do regeneracji i ponownego ich użycia [13]. Natomiast aktywowany tlenek glinu, krzemionka, zeolit i montmorylonit to materiały mineralne używane jako adsorbenty nieorganiczne. Ich zaletą jest niska cena, ale niestety wykazują gorsze właściwości adsorpcyjne wobec związków perfluorowanych [17]. Aby zwiększyć wydajność adsorpcji PFCs i zmniejszyć koszt adsorbentu badacze zaczęli wytwarzać modyfikowane materiały adsorpcyjne. Wykorzystano w tym celu biomateriały. Przykładem mogą być usieciowane perełki chitozanu, które wykazują znacznie większą zdolność do adsorpcji PFOS niż najlepsze anionowymienne żywice [74]. Perełki chitozanu są droższe niż węgiel aktywny, ale tańsze niż żywice i wykazują duży potencjał zastosowania w oczyszczalniach ścieków. Kolejnym przykładem modyfikowanego materiału naturalnego może być czwartorzędowa bawełna i aminowane łuski ryżu. Charakteryzują się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi PFCs, ponieważ pomiędzy protonowymi grupami aminowymi na powierzchni adsorbentu, a anionowymi PFCs zachodzi silne przyciąganie elektrostatyczne. Na szczególną uwagę zasługuje czwartorzędowa bawełna, której zdolności sorpcyjne są stałe w szerokim zakresie pH (5-9) [14].

Sorpcja PFCs może zachodzić również na cząstkach osadu czynnego podczas biologicznego oczyszczania ścieków, jednak tylko w niewielkim stopniu, ponieważ osad czynny posiada słabe właściwości sorpcyjne w stosunku do tej grupy związków [41, 46]. Proces ten można ulepszyć poprzez dodanie PAC do osadu [12, 29]. Jednak sorpcja nie jest procesem destrukcji PFCs, a przesunięciem ich do innego komponentu środowiska. Najskuteczniejszym sposobem degradacji zanieczyszczonych osadów ściekowych jest ich spalanie. Niestety jest to nieekonomiczne ze względu na duże ilości energii potrzebnej do ogrzania sorbentu lub wody. Przykładowo kwas perfluorooktanowy ulega spalaniu przy temperaturze powyżej 300°C. Rozkład termiczny związków perfluorowanych w fazie gazowej jest wydajniejszy, gdy występują one w postaci soli (przeciwjony: Na^+ , NH_4^+) [35]. Związki docelowe ogrzewa się do 1000°C i w tych wa-

runkach nawet najbardziej odporny fluorozwiązek CF_4 ulega degradacji w powyżej 99%, ale przebieg reakcji spalania w tym przypadku jest dość skomplikowany i produkty reakcji są trudne do przewidzenia. Na obecną chwilę wiedza na temat fluorowanych produktów niepełnego spalania oraz ich wpływu i zachowania po uwolnienia do środowiska jest bardzo uboga [49].

5.2. Filtracja membranowa

Usuwanie PFCs z roztworów wodnych można prowadzić stosując procesy membranowe, które należą do dużej grupy technik rozdzielania składników mieszanin ciekłych i gazowych. Filtracja membranowa (rys. 6) polega na rozdzieleniu strumienia zasilającego na dwa produkty końcowe: strumień pokonujący membranę (permeat) i strumień zawierający substancje nieprzenikające przez membranę (retentat) [52].



Rys. 6. Zasada procesu filtracji membranowej, na podstawie [52]

Fig. 6. The principle of the process of membrane filtration, based on [52]

Nanofiltracja (NF) oraz odwrócona osmoza (RO) to metody skuteczne dla usuwania perfluorowanych związków alifatycznych z wody. Flores w swoich badaniach po czterech dniach prowadzenia NF i RO osiągnął wysoki stopień usuwania PFOS i PFOA wynoszący powyżej 90% [22]. Odwrócona osmoza w tym przypadku okazała się bardziej skuteczna. Dla czterech różnych typów membran 99% PFOS uległo separacji przy zastosowaniu szerokiego zakresu stężeń początkowych (1 – 1000 mg/l) [64]. Jednak przekrój poprzeczny nierozgałęzionych PFOS wynosi około 0,4 nm i znajduje się on w zakresie rozmiarów porów membrany NF i RO, dlatego może występować efekt migracji. W dalszej kolejności PFOS może również prowadzić do zatykania porów membrany, powodując duże straty ciśnienia [7].

5.3. Procesy utleniania

Stężenie związków perfluorowanych w ściekach oczyszczonych jest często znacznie wyższe niż w ściekach surowych. Jest to skutkiem małej podatności tych związków na rozkład w środowisku. Ponadto, PFOS i PFOA są stabilnymi produktami końcowymi rozpadu wielu substancji prekursorowych. Dlatego w celu zmniejszenia poziomów zawartości PFCs sprawdzano przydatność zastosowania procesów utleniania. Jednym z najbardziej reaktywnych utleniaczy

w uzdatnianiu wody jest rodnik OH^\bullet , który jest wytwarzany w wysokoefektywnych procesach utleniania (AOP, ang. advanced oxidation processes). Są to między innymi procesy wykorzystujące odczynnik Fentona, ozon (ozonowanie, proces $(\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2)$), UV ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/O_3 lub UV/TiO_2), jak również sonoliza wody [67]. W wyniku prowadzonych analiz okazało się, że perfluorowane związki chemiczne ze względu na całkowite zastąpienie węgla fluorem są odporne na utlenianie [69].

5.3.1. Sonoliza

Sonoliza opiera się na rozszerzaniu i sprężaniu pęcherzyków gazu wytwarzanych przez ultradźwięki o częstotliwości w zakresie 20 – 1000 kHz. Mogą być one generowane na dnie zbiornika i odbijane na powierzchni rozdziału faz gaz – woda, prowadząc do powstawania fal stojących. Małe pęcherzyki gromadzą się w obszarach maksymalnej amplitudy, gdzie oscylują. Podczas rozprężania gaz jest wciągany do pęcherzyków, które ogrzewa się podczas kolejnej fazy sprężania. W przypadku sonolizy wody osiągnięte są temperatury nawet do 4600 K, co prowadzi do rozkładu pary wodnej wewnątrz bańki. W ten sposób na powierzchni pęcherzyka tworzone są rodniki OH^\bullet w wysokich stężeniach [67]. Zanieczyszczenia mogą być degradowane poprzez bezpośredni rozkład termiczny oraz pośrednio za pomocą rodników OH^\bullet . Perfluorowane związki nie reagują z rodnikami OH^\bullet , a zatem prawdopodobnie rozkładane są przez wysoką temperaturę. Związki hydrofobowe gromadzą się na granicy faz gaz – woda i degradacja jest bardziej efektywna niż dla związków hydrofilowych [27]. Zatem, aktywność powierzchniowa PFOS i PFOS jest zaletą w procesie sonolizy [43].

Rozkład sonolityczny PFOS i PFOA prowadzi do otrzymania głównie fluorku i siarczanu. Przykładowe warunki prowadzenia sonolizy dla PFOS były następujące: $[\text{PFOS}]_0=20 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, $f = 200 \text{ kHz}$, $200 \text{ W}/\text{dm}^3$, $3 \text{ W}/\text{cm}^2$, 20°C , argon. W zastosowanych warunkach okres półtrwania PFOA wyniósł 22 min, a dla PFOS 43 min. W celu zbadania mechanizmu i kinetyki degradacji, dodatkowo proces przeprowadzono w innych warunkach: $[\text{PFOS}]_0=10 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, $f=358/618 \text{ kHz}$, $250 \text{ W}/\text{dm}^3$, $6,4 \text{ W}/\text{cm}^2$, 10°C , argon. Czas półtrwania zmniejszył się do 17 minut w przypadku PFOA i 26 minut dla PFOS [66].

Sonochemiczne badania degradacji w wodach gruntowych zawierających związki perfluorowane wykazały, że zawartość dodatkowych substancji organicznych ma tylko minimalny wpływ na szybkości rozkładu, nawet wtedy, gdy stężenie związków organicznych jest o wiele rzędów większe niż fluorozwiązków, ze względu na preferencyjną adsorpcję PFCs do powierzchni pęcherzyka wody [9].

5.3.2. Fotoliza

Fotodegradacja jest procesem przemiany chemicznej związków pod wpływem fotonów. Proces fotodegradacji przebiega w naturalnych warunkach w środowisku i dotyczy jedynie powierzchniowej warstwy gleby i wód po-

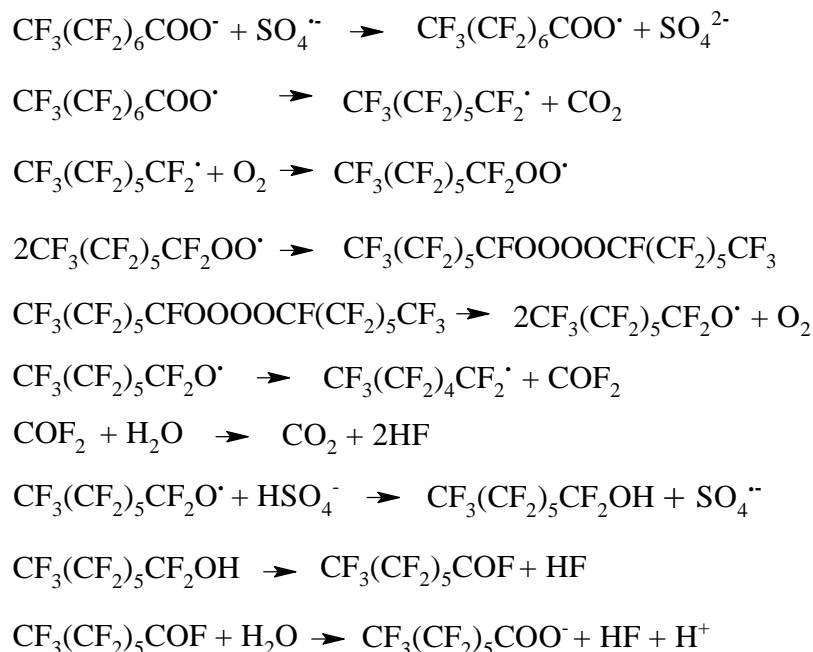
wierzchniowych. Fotodegradacja może być bezpośrednia lub pośrednia. Bezpośrednia to zwykle proces utlenienia następujący pod wpływem cząstki, która zaabsorbowała foton. Fotoliza pośrednia przebiega na przykład pod wpływem reakcji z rodnikami OH^\bullet [73].

PFOA nie absorbuje światła UV powyżej 240 nm. Przy krótszych falach molowy współczynnik absorpcji wzrasta. Tak więc, bezpośrednia fotoliza jest najbardziej wydajna przy krótkich długościach fal promieniowania UV i ultrafioletu próżniowego (VUV, ang. Vacuum Ultra Violet) (<200 nm). Hori i inni [30] opisali przykład fotolitycznej degradacji PFOA w następujących warunkach: stężenie początkowe $[\text{PFOA}]_0 = 1,35 \text{ mmol/dm}^3$, lampa Xe-Hg 200 W, objętość roztworu 22 cm^3 , ciśnienie tlenu 4,8 atm. To źródło promieniowania emitowało promieniowanie UV głównie w zakresie długości fali 300-400 nm. Czas półtrwania PFOA wynosił 24 godziny. Przy zastosowaniu takich warunków produktami fotodegradacji były związki perfluorowane o krótszych łańcuchach węglowych. Kolejnym przykładem fotolizy PFOA był proces przy zastosowaniu 15 W lampy LP-Hg (low-pressure mercury lamp), długość fali: (254 + 185) nm. Skutkiem takich warunków fotolizy był większy stopień degradacji z czasem półtrwania 90 min. Analogiczne przeprowadzono eksperymenty bez emisji promieniowania przy 185 nm. W ciągu 2 godzin stężenie PFOA nie uległo zmianie. Tak więc, rozkład PFOA jest skuteczny przy promieniowaniu 185 nm LP-Hg (254 + 185) lampy. Reakcji towarzyszy tworzenie fluoru i krótkołańcuchowych związków alifatycznych. Proces ten wymaga dużych nakładów energii, ponieważ większość energii emitowanej przez źródło promieniowania jest prawdopodobnie wykorzystywana w procesie fotolizy wody, co czyni ten proces nieefektywnym [8].

5.3.3. Alternatywne systemy utleniania

Niski stopień usuwania PFCs z wykorzystaniem powszechnych procesów utleniania skłonił do poszukiwania innych alternatywnych metod ich degradacji. W tym celu zastosowano rodnikowe aniony siarczanowe ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), których potencjał redukcyjny wynosi 2,5-3,1 V (silne utleniacze) [45]. Mogą być one wytwarzane w różny sposób, na przykład poprzez fotolizę UV i redukcję perokso-siarczanu ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) lub perokso-monosiarczanu (HSO_5^-) metalami przejściowymi, jak również powstają w wyniku pirolizy nadsiarczanu ($T > 40^\circ\text{C}$) [40, 32].

Reakcję z $\text{SO}_4^{\bullet-}$ wykorzystano w próbie degradacji kwasów perfluorokarbonylowych o różnej długości łańcucha węglowego [30]. Przebieg tej reakcji (rys. 7) został zaproponowany przez Kutsuna i Hori [38].



Rys. 7. Schemat reakcji kwasów perfluorowanych z rodnikiem $\text{SO}_4^{\cdot-}$, na podstawie [38]

Fig. 7. The reaction scheme of perfluorinated acids with a radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, based on [38].

Degradacja PFOS to stopniowe eliminowanie jednostki $-\text{CF}_2$, co prowadzi do otrzymywania krótszych łańcuchów PFA, które następnie ulegają utlenianiu za pomocą rodnika anionu siarczanowego aż do całkowitego rozpadu do CO_2 i HF. Szybkość reakcji utleniania związków perfluorowanych jest zbyt mała. W związku z tym zastosowanie tej metody w uzdatnianiu wody byłoby nieekonomiczne z powodu dużej energochłonności. Dodatkowo obecność innych rozpuszczonych związków organicznych w roztworze PFOA będzie konkurencyjnie w procesie degradacji. Nastąpi tylko w sytuacji, gdy stężenie PFOS znacznie przekracza całkowite stężenie związków organicznych ($[\text{PFOA}]/\text{org}$] całkowita > 100) [30].

6. Podsumowanie

W ostatnim okresie zwraca się szczególną uwagę na występujące w wodach i ściekach mikrozanieczyszczenia organiczne, endokrynnie aktywne (EAC, ang. Endocrine Active Compound) [5]. Poważnym źródłem EACs dla człowieka jest zarówno żywność, jak i woda do picia, do których zanieczyszczenia te dostarczane są przez chemikalia wraz z opadami, ściekami przemysłowymi i odciekami ze składowisk odpadów [6]. Przykładem takiego typu

mikrozanieczyszczeń są organiczne perfluorozwiązki – pochodne węglowodorów, w których wszystkie bądź część atomów wodoru zostały zastąpione atomami fluoru. Narażenie na perfluorowane związki alifatyczne jest nieuniknione ze względu na powszechne wykorzystywanie ich w wielu gałęziach przemysłu. Ponadto, negatywny ich wpływ na środowisko powoduje, że usuwanie tych związków ze ścieków i wody stało się niezbędne. Zastosowanie konwencjonalnych metod eliminowania PFCs jest niewystarczające i wynika z ich dużej odporności i stabilności termicznej. Dodatkowo skuteczność usuwania zależy od wielu czynników, takich jak stężenie usuwanego składnika czy obecność innych substancji w próbce. Niestety procesy takie jak sorpcja, filtracja membranowa, itp. wymagają późniejszej utylizacji wyizolowanych związków perfluorowanych. Związki te nie są też podatne na powszechnie stosowane procesy utleniania chemicznego. Natomiast odpowiednio dobrane parametry procesów sonolizy i fotolizy powodują degradację w różnym stopniu. Dlatego, ze względu na niedostateczną wiedzę i zbyt małą ilość informacji na temat możliwości usuwania związków perfluorowanych sugeruje się dalsze badania w tym kierunku.

Literatura

- [1] 3M, Environmental Monitoring-Multi-City Study (Water, Sludge, Sediment, POTW Effluent and Landfill Leachate Samples), Docket AR-226-1030a, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Pollution and Prevention and Toxic Substances, Washington, DC, 2001.
- [2] Ahrens L. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monitor.* 13(1), 2011, pp. 20-31.
- [3] Austin M.E., Kastuti B.S., Barber M., et al. Neuroendocrine effects of perfluorooctane sulfonate in rats. *Environ. Health Perspect.* 111, 2003, pp. 1485-1489.
- [4] Becker A.M., Gerstmann S., Frank H. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere* 72, 2008, pp. 115–121.
- [5] Biłyk A., Nowak-Piechota G. Zanieczyszczenie środowiska substancjami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu, *Ochrona Środowiska* 26, 3, 2004, pp. 29-35.
- [6] Bodzek M. Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 16, nr 1, 2013, pp. 5-37.
- [7] Carter K.E., Farrell J. Removal of perfluorooctane and perfluorobutane sulfonate from water via carbon adsorption and ion exchange. *Sep Sci Technol* 45(6), 2010, pp. 762–767.
- [8] Chen J., Zhang P.Y. et al. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185 nm vacuum ultraviolet light. *J Environ Sci* 19(4), 2007, pp. 387–390 .
- [9] Cheng J., Vecitis C.D., Park H., Mader B.T., Hoffmann M.R. Sonochemical degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: Environmental matrix effects. *Environmental Science & Technology*, 42(21), 2008, pp. 8057–8063.

- [10] Choma J., Jaroniec M. Nowe metody opisu struktury porowatej węgla aktywnych na podstawie danych adsorpcyjnych. *Ochrona Środowiska*, 3(74), 1999.
- [11] Consoer D.M., Hoffman A.D., Fitzsimmons P.N., Kosian P.A., Nichols J.W. Toxicokinetics of perfluorooctanoate (PFOA) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquatic Toxicology* 156, 2014, pp. 65–73.
- [12] Cornel P. Aktivkohle zur Abwasserbehandlung. Oral presentation at “Aktivkohletage Mannheim” 23/24, 2010, Mannheim, Germany.
- [13] Deng S., Yu Q., Huang J., Yu G. Removal of perfluorooctane sulfonate from wastewater by anion exchange resins: effects of resin properties and solution chemistry, *Water Res.* 44, 2010, pp. 5188–5195.
- [14] Deng S., Zheng Y., Xu F., Wang B., Huang J., Yu G. Highly efficient sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on a quaternized cotton prepared by atom transfer radical polymerization, *Chem. Eng. J.* 193, 2012, pp. 154–160.
- [15] Dietz R., Bossi R., Riget F.F., et al. Increasing perfluoroalkyl contaminants in east Greenland polar bears (*Ursus maritimus*): A new toxic threat to the Arctic bears. *Environ Sci Technol* 42, 2008, pp. 2701–2707.
- [16] Dinglasan-Panlilio M.J., Prakash S.S., Baker J.E. Perfluorinated compounds in the surface waters of Puget Sound, Washington and Clayoquot and Barkley Sounds, British Columbia. *Marine Pollution Bulletin* 78, 2014, pp. 173–180.
- [17] Du Z., Deng S., Bei Y., Huang Q., Wang B., Huang J., Yu G. Adsorption behavior and mechanism of perfluorinated compounds on various adsorbents—A review. *Journal of Hazardous Materials* 274, 2014, pp. 443–454.
- [18] Ericson I., Nadal M., van Bavel B., et al. Levels of perfluorochemicals in water samples from Catalonia, Spain: is drinking water a significant contribution to human exposure. *Environ Sci Pollut Res* 15, 2008, pp. 614–619.
- [19] Falandysz J., Taniyasu S., Gulkowska A., Yamashita N., Schulte-Oehlmann U. Is fish a major source of fluorinated surfactants and repellents in humans living on the Baltic Coast? *Environ. Sci. Technol.* 40, 2006, pp. 748–751.
- [20] Falandysz J., Taniyasu S., Yamashita N., Jęcek L., Rostkowski P., Gulkowska A., Mostrąg A., Walczykiewicz B., Zegarowski Ł., Falandysz J., Zalewski K. Związki perfluorowane w środowisku przyrodniczym, żywności i organizmie człowieka. *Roczn. PZH* 57, nr 2, 2006, pp. 113–1244.
- [21] Fiedler S., Pfister G., Schramm K.W. Poly- and perfluorinated compounds in household consumer products. *Toxicol. Environ. Chem.* 92(10), 2010, pp. 1801–1811.
- [22] Flores C., Ventura F., Martin-Alonso J., Caixach J. Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface water and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatment in parallel lines. *Sci. Total Environ.* 461–462, 2013, pp. 618–626.
- [23] Food Survey Information Sheet, Survey of Fluorinated Chemicals in Food, Food Standard Agency 05/09 October 2009.
- [24] Fraser A.J., Webster T.F., Watkins D.J., Strynar M.J., Kato K., Calafat A.M., Vieira V.M., McClean M.D. Polyfluorinated compounds in dust from homes, offices, and vehicles as predictors of concentrations in office workers' serum. *Environment International* 60, 2013, pp. 128–136.

- [25] Fromme H., Tittlemier S.A., Volkel W., Wilhelm M., Twardella D. Perfluorinated compounds – exposure assessment for the general population in western countries. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212, 2009, pp. 239-270.
- [26] Giesy J.P., Kannan K. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2002, pp. 146-152.
- [27] Henglein A., Kormann C. Scavenging of OH radicals produced in the sonolysis of water. *Int J Radiat Biol* 48(2), 1985, pp. 251–258.
- [28] Hoehn E., Plumlee M.H., Reinhard M. Natural attenuation potential of downwelling streams for perfluorochemicals and other emerging contaminants. *Water Sci. Technol.* 56 (11), 2007, pp. 59-64.
- [29] Hollender J., Zimmermann S.G., et al. Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. *Environ Sci Technol* 43(20), 2009, pp. 7862–7869.
- [30] Hori H., Yamamoto A., Hayakawa E., Taniyasu S., Yamashita N., Kutsuna S., Kiata-gawa H., Arakawa R. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2005, pp. 2383–2388.
- [31] Hu W., Jonem P.D., Upcham B.L., et al. Inhibition of gap junctional intercellular communication by perfluorinated compounds in rat liver and dolphin kidney epithelial cell lines in vitro and Sprague-Dawley rats in vivo. *Toxic. Sci.* 68(2), 2002, pp. 429-436.
- [32] Johnson R.L., Tratnyek P.G., et al. Persulfate persistence under thermal activation conditions. *Environ Sci Technol* 42(24), 2008, pp. 9350–9356.
- [33] Kissa E. Fluorinated surfactants and repellents. Marcel Dekker, Inc., New York, 2005.
- [34] Kissa E. Fluorinated surfactants: synthesis-properties-applications. *Surfactant Science Series 50*. Marcel Dekker, New York, 1994.
- [35] Knepper T.P., Lange F.T. Polyfluorinated Chemicals and Transformation Products, *Hdb Env Chem* 17, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012, pp. 63–72.
- [36] Kucharska A., Góralczyk K., Czaja K., Struciński P., Hernik A., Korcz W., Snopczyński T., Ludwicki J.K. Wszelchobecne związki perfluorowane. *Roczn. PZH* 2, 2011, pp. 137-144.
- [37] Kudo N., Katakura M., Sato Y., Kawashima Y. Sex hormone-regulated renal transport of perfluorooctanoic acid. *Chem. Biol. Interact.* 139, 2002, pp. 301-316.
- [38] Kutsuna S., Hori H. Rate constants for aqueous-phase reactions of SO_4^- with $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ and $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ at 298 K. *International Journal of Chemical Kinetics*, 39(5), 2007, pp. 276–288.
- [39] Lehmler H-J. Synthesis of environmentally relevant fluorinated surfactants – a review. *Chemosphere*, 58, 2005, pp. 1471-1496.
- [40] Liang C., Bruell C.J. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene: Experimental investigation of reaction orders. *Ind Eng Chem Res* 47(9), 2008, pp. 2912–2918.
- [41] Loganathan B.G., Sajwan K.S., et al. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. *Water Res* 41(20), 2007, pp. 4611–4620.

- [42] Moody C.A., Field J.A. Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity. *Environ Sci Technol* 33, 1999, pp. 2800–2806.
- [43] Moriwaki H., Takagi Y., et al. Sonochemical decomposition of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid. *Environ Sci Technol* 39(9), 2005, pp. 3388–3392.
- [44] Murakami M., Kuroda K., Sato N., et al. Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo. *Environ Sci Technol* 43, 2009, pp. 3480–3486.
- [45] Neta P., Huie R.E., et al. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17(3), 1988, pp. 1027–1040.
- [46] Ochoa-Herrera V., Sierra-Alvarez R. Removal of perfluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge. *Chemosphere* 72(10), 2008, pp. 1588–1593.
- [47] Okochi E., Nishimaki-Mogami T., Suzuki K., Takahashi A. Perfluorooctanoic acid, a peroxisome – proliferating hypolipidemic agent, dissociates apolipoprotein B48 from lipoprotein particles and decreases secretion of very low density lipoproteins by cultured rat hepatocytes. *Biochim. Biophys. Acta* 1437, 1999, pp. 393–401.
- [48] Olsen G.W., Huang H.Y., Helzlsouer K.J., et al. Historical comparison of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate and other fluorochemicals in human blood. *Environ. Health Perspect.* 113, 2005, pp. 539–545.
- [49] Olsen G.W., Huang H.Y., Helzlsouer K.J., Hansen K.J., Butenhoff J.L., Mandel J.H. Historical comparison of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and other fluorochemicals in human blood. *Environ Health Perspect* 113, 2005, pp. 539–545.
- [50] Opinion of the Scientific Panel on Contaminants in the Food Chain on Perfluorooctane sulfonate (PFOS), Perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts. *The EFSA Journal* 653, 2008, pp. 1–131.
- [51] Pilarek M., Szewczyk K.W. Zastosowanie perfluorozwiązków jako ciekłych nośników gazów oddechowych w medycynie i biotechnologii. *Biotechnologia* 69(2), 2005, pp. 125–150.
- [52] Porębski T., Tomzik S., Ratajczak W., Talma-Piwowar M., Capała W. Zastosowanie procesów membranowych w przemyśle chemicznym—recykling surowców, oszczędność energii. *POLIMERY* 57, nr 5, 2012.
- [53] Pruchnicka J., Środowisko a zdrowie – program krajowy i priorytety europejskie. Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego. VII Ogólnopolska Sesja Popularno-naukowa „Środowisko a zdrowie”, Częstochowa, 2–3 czerwiec 2005.
- [54] Quinones O., Snyder S.A. Occurrence of perfluoroalkyl carboxylates and sulfonates in drinking water utilities and related waters from the United States. *Environ. Sci. Technol.* 43 (24), 2009, pp. 9089–9095.
- [55] Rahman M.F., Peldszus S., Anderson W.B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review. *water research* 50, 2014, pp. 318–340.
- [56] Rostkowski P., Taniyasu S., Yamashita N., Falandysz J. Związki perfluorowane w wodzie pitnej. *Roczn. PZH* 59, nr 3, 2008, pp. 283–292.
- [57] Schultz M.M., Barofsky D.F., Field J.A. Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry—characterization of municipal wastewaters, *Environ. Sci. Technol.* 40, 2006, pp. 289–295.

- [58] Sinclair E., Kannan K. Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants. *Environ Sci Technol* 40, 2006, pp. 1408–1414.
- [59] Stahl L.L., Snyder B.D., Olsen A.R., Kincaid T.M., Wathen J.B., McCarty H.B., Perfluorinated compounds in fish from U.S. urban rivers and the Great Lakes, *Science of the Total Environment* 499, 2014, pp. 185–195.
- [60] Staszowska A. Źródła i poziomy związków perfluorowanych w środowisku wewnętrznym. Monografia nr 100, POLSKA INŻYNIERIA ŚRODOWISKA PRACE Tom II, pod redakcją Marzenny R. Dudzińskiej, Artura Pawłowskiego, Lublin 2012.
- [61] Szlachta M., Adamski W. Application of Adsorption on Powdered Active Carbon for the Removal of Dissolved Organic Substances from Surface Water. *Ochrona Środowiska* 31, Nr. 2, 2009, pp. 61–66.
- [62] Szonyi S., Watzke H.J., Cambon A. Highly fluorinated surfactants in liposome technology. *Thin Solid Films* 284, 1996, pp. 769–771.
- [63] Takagi S., Adachi F., Miyano, K., Koizumi Y., Tanaka H., Watanabe I., Tanabe S., Kannan K. Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes. *Water Res.* 45 (13), 2011, pp. 3925–3932.
- [64] Tang C.Y.Y., Fu Q.S., Robertson A.P., Criddle C.S., Leckie J.O. Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 40, 2006, pp. 7343–7349.
- [65] Thompson J., Eaglesham G., Mueller J. Concentrations of PFOS, PFOA and other perfluorinated alkyl acids in Australian drinking water. *Chemosphere* 83 (10), 2011a, pp. 1320–1325.
- [66] Vecitis C. D., Park H., Cheng J., Mader B. T., Hoffmann M.R. Kinetics and mechanism of the sonolytic conversion of the aqueous perfluorinated surfactants, perfluorooctanoate (PFOA), and perfluorooctane sulfonate (PFOS) into inorganic products. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(18), 2008, pp. 4261–4270.
- [67] von Sonntag C. Advanced oxidation processes: Mechanistic aspects, *Wat Sci Technol* 58, 2008, pp. 1015–1021.
- [68] Wang Y., et al. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related fluorochemicals in chicken egg in China. *Chin. Sci. Bull.* 53, 2008, pp. 501–507.
- [69] Wardman P. Reduction potentials of one-electron couples involving free-radicals in aqueous-solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(4), 1989, pp. 1637–1755.
- [70] Weschler C.J., Nazaroff W.W. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42, 2008, pp. 9018–9040.
- [71] Wolny A., Krupa K. Narażenie populacji na perfluorowane związki alifatyczne – świadomość zagrożenia. *JEcolHealth*, vol.16, styczeń-marzec 2012.
- [72] Yamashita N., Kannan K., Taniyasu S., Horii, Y., Petrick G., Gamo T. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Mar. Pollut. Bull.* 51 (8–12), 2005, pp. 658–668.
- [73] Zepp R.G., Schlotzhauer P.F. *Environ. Sci Technol.* 17, 1983, pp. 462.
- [74] Zhang Q., Deng S., Yu G., Huang J. Removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution by crosslinked chitosan beads: sorption kinetics and uptake mechanism, *Bioresour. Technol.* 102, 2011, pp. 2265–2271.
- [75] Zhao H., Gao J., Zhao G., Fan J., Wang Y. Fabrication of novel SnO₂-Sb/carbon aerogel electrode for ultrasonic electrochemical oxidation of perfluorooctanoate with high catalytic efficiency, *Appl. Catal., B: Environ.* 136–137, 2013, pp. 278–286.

- [76] Żarczyński A., Stopczyk A., Zaborowski M., Gorzka Zb., Kaźmierczak M. Usuwanie związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody termokatalitycznego utleniania. *Ochrona Środowiska* 32, Nr 1, 2010.

OCCURRENCE OF PERFLUORINATED ORGANIC COMPOUNDS IN THE ENVIRONMENT AND PHYSICAL AND CHEMICAL METHODS OF REMOVING THEIR FROM WATER SOLUTIONS

Summary

The work includes a review of the literature on the properties and the occurrence of perfluorinated organic compounds in various components of the environment and the possibility of their removal from aqueous solutions of physical and chemical processes. Perfluorinated compounds are substances in which all hydrogen atoms are replaced by fluorine atoms. They are used as ingredients in many everyday objects. They are durable and resistant to thermal and chemical degradation. Stability of perfluorinated organic compounds, which due to their chemical structure means that they are present in all parts of the environment. Shown to be present in the water, wastewater, soil, food and house dust, even the blood of human and animal. Suspicions, that these compounds adversely affect human health and cumulate in an organism, initiated search of effective methods that will allow to eliminate them at the stage of water and sewage purification. It turns out that the degree of removal when using conventional methods is often insufficient and a significant proportion of these compounds is introduced into the environment in an unchanged form or in the form of more toxic metabolites. Processes such as sorption, nanofiltration or reverse osmosis, despite the good performance are not suitable because they require further surgery to eliminate the separate compounds. In addition, the properties of perfluorinated organic compounds reduce the number of methods that can be used for their elimination. There is therefore a need to develop new and efficient methods for their removal and the combination of different techniques in a single process.

Keywords: micropollutants, endocrine active compounds, perfluorinated organic compounds (PFCs), physical and chemical methods of removing micropollutants

Przesłano do redakcji: 21.06.2015 r.

Przyjęto do druku: 22.06.2015 r.

DOI:10.7862/rb.2015.52