



UNIwersYTET
EKONOMICZNY
W POZNANIU

Karolina Doba

Znaczenie fotodegradacji barwników naturalnych
w ochronie jakości wód

The importance of photodegradation of natural
dyes in water quality protection

Praca doktorska

Promotor: dr hab. inż. Wojciech Zmudziński, prof. UEP

Pracę przyjęto dnia:

Podpis Promotora

Instytut Nauk o Jakości
Katedra Jakości i Bezpieczeństwa Żywności

Poznań 2021

Promotorowi niniejszej pracy, Panu prof. Wojciechowi Zmudzińskiemu, składam serdeczne podziękowania za umożliwienie realizacji planów naukowych, cenne wskazówki, a także za życzliwość i przyjazną atmosferę sprzyjającą pracy naukowej.

Serdecznie dziękuję Pani prof. Danieli Gwiazdowskiej z Katedry Przyrodniczych Podstaw Jakości Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu i Panu mgr Wiesławowi Mydłowskiemu z Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu za pomoc i cenne rady w trakcie wykonywania badań mikrobiologicznych.

Podziękowania kieruję również do pracowników Katedry Jakości i Bezpieczeństwa Żywności Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu.

Niniejszą rozprawę doktorską dedykuję moim Rodzicom.

Spis treści

1. Wstęp	4
2. Barwniki spożywcze	10
2.1. Barwniki syntetyczne	12
2.2. Barwniki identyczne z naturalnymi.....	14
2.3. Barwniki naturalne.....	14
2.3.1. Chlorofile	15
2.3.2. Karotenoidy	18
2.3.3. Koszenila	22
2.4. Globalny rynek barwników naturalnych	24
2.5. Wpływ barwników naturalnych na zdrowie człowieka	26
3. Zanieczyszczenia generowane przez przemysł spożywczy	28
3.1. Metody oczyszczania ścieków.....	31
3.2. Oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego	37
3.3. Oczyszczanie ścieków przemysłowych zawierających barwniki	39
4. Procesy zaawansowanego utleniania	44
4.1. Zastosowanie AOP do degradacji zanieczyszczeń pochodzących z przemysłu spożywczego	50
4.2. Szacowane koszty AOP.....	53
5. Fotokataliza heterogeniczna	58
5.1. Właściwości ditlenku tytanu	60
5.2. Zastosowanie ditlenku tytanu	61
5.3. Fotokataliza heterogeniczna na naświetlonym ditlenku tytanu	64
5.4. Aktywność fotokatalityczna ditlenku tytanu	68
5.5. Czynniki wpływające na przebieg procesu fotokatalitycznego.....	69
5.6. Mechanizm utleniania barwników rodnikami hydroksylowymi.....	72
5.7. Zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej w degradacji barwników.....	76
6. Badania własne dotyczące fotodekoloryzacji i fotodegradacji naturalnych barwników spożywczych	84
6.1. Cel i zakres pracy	84
6.2. Przedmiot i metody badań.....	88
6.2.1. Przedmiot badań	88
6.2.2. Procedura badań fotokatalitycznych i fotolitycznych.....	89
6.2.3. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową	93
6.2.4. Oznaczanie 5-dobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT ₅).....	96
6.2.5. Określenie właściwości przeciwdrobnoustrojowych naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania.....	99
6.3. Wyniki badań i dyskusja.....	101
6.3.1. Badania dekoloryzacji fotokatalitycznej i fotolitycznej naturalnych barwników spożywczych.....	101
6.3.2. Kinetyka fotodekoloryzacji naturalnych barwników spożywczych.....	127

6.3.3. Badania degradacji fotokatalitycznej i fotolitycznej naturalnych barwników spożywczych.....	138
6.3.4. Zmiany pH zachodzące podczas procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych ...	149
6.3.5. Ocena podatności naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania na biodegradację.....	161
6.3.6. Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych wybranych naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania	167
7. Podsumowanie i wnioski	171
Literatura	179
Wykaz rysunków	197
Wykaz tabel	200

1. Wstęp

Zgodnie z koncepcją zrównoważonego rozwoju jednym z najważniejszych problemów współczesnego świata jest zahamowanie i odwrócenie negatywnych skutków degradacji środowiska. Zrównoważony rozwój ma na celu zapewnienie integracji działań politycznych, gospodarczych i społecznych z jednoczesnym zachowaniem równowagi ekologicznej oraz trwałości podstawowych procesów przyrodniczych (Nowosielski, Spilka i Kania, 2010).

Jakość środowiska można zdefiniować jako potencjał i pojemność ekosystemów oraz stan równowagi ekologicznej. Potencjał środowiska związany jest z występującym na danym obszarze zapasem zasobów naturalnych oraz jego odpornością na obciążenia antropogeniczne. Elementami wyrażającymi jakość środowiska mogą być także: trwałość życia w ekosystemach, różnorodność ekologiczna, zakres eksploatacji odnawialnych i nieodnawialnych zasobów naturalnych oraz potencjał i pojemność ekosystemów (Nowosielski i in., 2010; Tabor, 2008).

W dobie intensywnego rozwoju gospodarczego i dynamicznego postępu technologii, których celem jest zaspokajanie rosnących potrzeb konsumentów, nieunikniona jest nieustanna eksploatacja surowców czerpanych ze środowiska, co wiąże się z pogarszaniem jakości atmosfery, gleby i wody. W szczególności, jakość wody ma kluczowe znaczenie dla życia i zdrowia człowieka. Pełni ona w organizmach żywych szereg ważnych funkcji, umożliwiając rozpuszczanie pokarmu i jego transport, ułatwiając usuwanie szkodliwych produktów przemiany materii, regulując temperaturę oraz biorąc udział w przemianach biochemicznych. Woda o odpowiedniej jakości jest także niezbędna do funkcjonowania gospodarki oraz rozwoju ekosystemów wodnych i lądowych. Ustalone legislacyjnie normy emisji mają na celu zapobieganie lub ograniczenie negatywnego wpływu emitowanych zanieczyszczeń na jakość wszystkich składowych środowiska, w tym wód. Kluczowymi czynnikami wpływającymi na poprawę stanu środowiska, poza stosowaniem odpowiednich metod oczyszczania i wyznaczaniem norm emisji są również kształtowanie świadomości ekologicznej społeczeństwa oraz inwestycje proekologiczne. Ochrona środowiska, w tym ochrona jakości wód powinna być jednym z podstawowych obszarów strategicznego działania każdego przedsiębiorstwa (Nowosielski i in., 2010; Szczepańska, 2010; Tabor, 2008). Poszukiwanie metod skutecznego eliminowania lub minimalizowania ilości odpadów generowanych w czasie procesu produkcyjnego przekłada się w bezpośredni sposób na

korzystne efekty ekonomiczne. Z tego względu niewłaściwa realizacja procesów zarządzania środowiskowego wiąże się z naruszeniem podstawowych interesów przedsiębiorstwa. Ekonomiczne instrumenty ochrony środowiska, do których zalicza się instrumenty o charakterze danin publicznych i oparte na transakcjach rynkowych (zbywalne prawa do emisji), administracyjne kary pieniężne, ekologiczne zabezpieczenia finansowe oraz zachęty finansowe wywierają pośredni lub bezpośredni wpływ na wyniki finansowe osiągnięte przez przedsiębiorstwo, kształtując poziom generowanych w podmiotach gospodarczych przychodów i kosztów.

Konieczność ograniczenia negatywnego oddziaływania produktu na środowisko na wszystkich etapach jego wytwarzania jest związana z koncepcją środowiskowego cyklu życia produktu „od kotłyszki aż po grób”. Analiza LCA (ang. *Life Cycle Assessment*) pozwala na realizację bardziej zrównoważonych form produkcji i konsumpcji. Kompleksowe zarządzanie jakością (ang. *Total Quality Management*) wymaga stworzenia i utrzymania standardów jakości we wszystkich aspektach prowadzonej działalności gospodarczej oraz integrację systemów zarządzania i metod diagnostyczno-analitycznych (Nowosielski i in., 2010; Szczepańska, 2010). Użyteczne instrumenty poprawy efektywności funkcjonowania organizacji w zakresie szeroko pojętej ochrony środowiska stanowią również systemy zarządzania środowiskowego (Tabor, 2008). Można wyróżnić dwa główne sformalizowane systemy zarządzania środowiskowego: jeden wynika z międzynarodowej normy ISO 14001, drugi natomiast ze wspólnotowego rozporządzenia EMAS (*Eco-Management and Audit Scheme*). Od systemów zarządzania środowiskowego wymaga się podejmowania systematycznych działań, mających na celu nieustanne doskonalenie i ograniczanie negatywnego wpływu działalności na środowisko. Jedną z zalet systemów jest budowanie zaufania i poprawa relacji przedsiębiorstwa z otoczeniem, również z konsumentami, którzy coraz częściej kierują się troską o stan środowiska podczas decyzji zakupowych.

Zrównoważony rozwój w przemyśle spożywczym łączy aspekty ekonomiczne i środowiskowe. Nieustannie dąży się do równowagi pomiędzy rynkiem żywności, jakością produktów, satysfakcją klienta i dbałością o stan środowiska naturalnego. Do najważniejszych działań związanych z sektorem spożywczym należy promowanie zrównoważonej konsumpcji, zapewnienie wszystkim ludziom równomiernego dostępu do żywności i wody pitnej oraz redukcja emisji zanieczyszczeń do atmosfery, gruntów i wód. Jedną z podstaw gospodarki światowej stanowi produkcja żywności, dlatego konieczne jest

podejmowanie działań mających na celu zwiększenie ekologiczności produktów żywnościowych na każdym etapie ich cyklu życia. W Polsce przemysł spożywczy pełni kluczową rolę w gospodarce narodowej i w zaspokajaniu podstawowych potrzeb społeczeństwa, stanowiąc ok. 20% całkowitej wartości sprzedanej produkcji przemysłowej. Zajmuje się pozyskiwaniem i przetwarzaniem surowców naturalnych i wraz z rolnictwem stanowi najważniejsze ogniwo łańcucha żywnościowego, obejmującego sekwencję etapów i procesów mających miejsce w produkcji, przetwórstwie, dystrybucji, magazynowaniu i postępowaniu z żywnością oraz jej składnikami od produkcji aż do konsumpcji (Kasztelan, 2008; Puchlik, Kosińska i Smyk, 2016). Polski przemysł spożywczy odpowiedzialny jest za wytwarzanie szerokiej gamy artykułów żywnościowych, zgodnych przede wszystkim z rosnącymi potrzebami i oczekiwaniami konsumentów, a także ze zmieniającymi się na światowym rynku trendami żywieniowymi. W związku z dynamicznym rozwojem wielu branż przemysłu spożywczego, a co za tym idzie gwałtownie wzrastającą ofertą produktów żywnościowych, istotnego znaczenia nabiera rynek oraz stosowanie dodatków do żywności. Natężenie konkurencji wewnątrz sektora dodatków do żywności jest zależne od liczby, wielkości i różnorodności przedsiębiorstw, zróżnicowania oferty produktowej, stopnia nasycenia rynku oraz tempa rozwoju technologicznego. W szczególności po wejściu Polski do Unii Europejskiej na rynku obserwuje się zmiany związane z postępującym procesem globalizacji. Sektor dodatków do żywności, w tym barwników, będzie się ciągle rozwijał, m.in. skutkiem pojawiania się nowych kierunków w konsumpcji żywności.

Ubocznym efektem, stanowiącym nieuchronną konsekwencję szerokiego i coraz powszechniejszego stosowania barwników spożywczych pochodzenia naturalnego w produkcji żywności może być ich wzrastająca obecność w ściekach pochodzących zarówno z zakładów produkcyjnych różnych branż przemysłu spożywczego, jak i w ściekach technologicznych pochodzących z procesu pozyskiwania samych barwników. Należy przy tym podkreślić, iż transfer barwników do środowiska wodnego może powodować szereg negatywnych skutków, stąd konieczne jest wdrożenie technologii pozwalającej na ich skuteczną neutralizację oraz degradację. Od wielu lat poszukuje się metod pozwalających na efektywną degradację zanieczyszczeń, będących składnikami ścieków generowanych przez przemysł spożywczy. Alternatywą lub uzupełnieniem tradycyjnych metod ich oczyszczania, obejmujących procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne mogą być procesy zaawansowanego utleniania (ang. *Advanced Oxidation Processes*), które pozwalają na szybką, nieselektywną

i całkowitą degradację zanieczyszczeń zawartych w ściekach. Ich niewątpliwymi zaletami są brak powstawania osadu nadmiernego, łagodne warunki reakcji oraz fakt, że nie wymagają one stosowania kosztownych materiałów i odczynników chemicznych. W wyniku reakcji z wysoce reaktywnymi rodnikami hydroksylowymi zanieczyszczenia organiczne ulegają całkowitej mineralizacji do ditlenku węgla i wody.

Celem podjętych i zaprezentowanych w niniejszej dysertacji doktorskiej badań było określenie możliwości zastosowania procesów fotokatalitycznych (zaliczanych do procesów zaawansowanego utleniania) celem poprawy jakości wód zużytych zawierających pozostałości barwników naturalnych z procesów technologicznych ich otrzymywania oraz stosowania ich jako dodatków w produkcji artykułów żywnościowych. Przedmiot badań stanowiły modelowe roztwory naturalnych barwników spożywczych należących do grupy związków karotenoidowych, chinoidowych lub porfiryńowych, szeroko wykorzystywanych w różnych branżach przemysłu spożywczego: E 120, E 141(ii) i E 160b.

Istotę podjętych i przeprowadzonych badań stanowiła główna hipoteza badawcza w brzmieniu: **degradacja barwników naturalnych zachodząca na naświetlanym TiO_2 oraz wzrastająca podatność powstających produktów przejściowych na biodegradację umożliwia zastosowanie procesu fotokatalizy z wykorzystaniem ditlenku tytanu w oczyszczaniu ścieków zawierających barwniki naturalne pochodzących zarówno z zakładów przemysłu spożywczego, jak i generowanych w procesach ich otrzymywania.**

Celem weryfikacji głównej hipotezy badawczej sformułowano i przyjęto do realizacji pięć szczegółowych celów badawczych (zaprezentowanych w rozdziale 6.1), dla których przyjęto następujące szczegółowe hipotezy badawcze:

1. Barwniki naturalne ulegają procesowi fotokatalitycznej dekoloryzacji i fotodegradacji na naświetlonym ditlenku tytanu.
2. Barwniki naturalne ulegają procesowi fotodekoloryzacji i fotodegradacji w procesie bezpośredniej fotolizy.
3. Szybkość fotokatalitycznej dekoloryzacji barwników naturalnych w określonym przedziale stężeń rośnie wraz z ich stężeniem zgodnie z równaniem Langmuira-Hinshelwooda, ogólnie akceptowanym do opisu takich procesów.
4. Produkty pośrednie procesu fotokatalitycznej degradacji barwników naturalnych charakteryzują się mniejszymi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi względem

wybranych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych od roztworów wyjściowych zawierających badane substraty.

5. Procesy fotokatalityczne i fotolityczne przyczyniają się do zwiększenia podatności modelowych roztworów barwników naturalnych na ich późniejszą biodegradację.

W części teoretycznej niniejszej pracy dokonano przeglądu piśmiennictwa. Korzystano głównie z publikacji anglojęzycznych z renomowanych czasopism, które stanowiły wprowadzenie w tematykę podjętych badań. W części teoretycznej i w dyskusji uzyskanych wyników wykorzystano publikacje z lat 2015-2020 oraz starsze, które stanowiły kanon wiedzy na temat procesów AOP, w szczególności fotokatalizy na naświetlanych półprzewodnikach oraz podejmowały tematykę oczyszczania ścieków generowanych przez przemysł spożywczy. W części teoretycznej szczególną uwagę poświęcono charakterystyce naturalnych barwników spożywczych – E 141(ii), E 120 i E 160b, scharakteryzowano globalny rynek barwników naturalnych oraz omówiono wpływ barwników naturalnych na zdrowie człowieka. Szczegółowo przedstawiono także problematykę oczyszczania ścieków generowanych przez przemysł spożywczy oraz ścieków zawierających barwniki. W części teoretycznej omówiono również procesy zaawansowanego utleniania oraz reakcje zachodzące podczas fotokatalizy na naświetlonym ditlenku tytanu. W części empirycznej dysertacji scharakteryzowano materiał badawczy i metody przeprowadzonych badań, przedstawiono i omówiono otrzymane wyniki na tle dostępnych danych literaturowych oraz zawarto podsumowanie z wnioskami. Zakres badań obejmował 5 głównych etapów. W latach 2016-2017 przeprowadzono badania mające na celu określenie stopnia dekoloryzacji roztworów naturalnych barwników spożywczych w modelowych układach fotokatalitycznych i fotolitycznych oraz określenie kinetyki procesów fotokatalitycznej dekoloryzacji naturalnych barwników spożywczych na naświetlonym ditlenku tytanu. W latach 2018-2019 przeprowadzono badania, których celem było określenie stopnia fotodegradacji naturalnych barwników spożywczych w modelowych układach fotokatalitycznych i fotolitycznych. W 2019 roku zrealizowano badania mające na celu ocenę podatności naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania na biodegradację oraz właściwości przeciwdrobnoustrojowych modelowych roztworów naturalnych barwników spożywczych względem wybranych szczepów bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych.

Podjęta w niniejszej dysertacji doktorskiej problematyka badawcza wpisuje się w niezwykle aktualny trend poszukiwania zarówno alternatywnych metod oczyszczania ścieków, jak i możliwości ich zaimplementowania w dotychczas istniejące rozwiązania. Nadrzędnym celem przyświecającym prowadzonym w laboratoriach naukowych na całym świecie badaniom w tym zakresie jest podkreślana w niniejszym wstępie troska o stan środowiska naturalnego, w szczególności zasobów wodnych o odpowiedniej jakości, wyrażanej ściśle definiowanymi parametrami fizykochemicznymi warunkującymi możliwość jej wykorzystania przez człowieka, jak również florę i faunę stanowiące integralny element środowiska. Należy przy tym podkreślić, iż ograniczenie czy wręcz całkowita eliminacja negatywnego wpływu generowanych w zakładach przemysłu spożywczego, a nieodłącznie towarzyszących wytwarzaniu produktów żywnościowych ścieków, stanowi integralny oraz niezwykle istotny element zarządzania środowiskowego, ściśle wpisując się w koncepcję ograniczenia negatywnego oddziaływania produktu na środowisko. Z tego też względu, niniejsza dysertacja, choć w głównej części bazująca na badaniach fizykochemicznych oraz mikrobiologicznych, jednakże w szerokim aspekcie podjętej problematyki podejmującą ważne i aktualne aspekty środowiskowe, a co za tym idzie również społeczne, wpisuje się w dyscyplinę nauk o zarządzaniu i jakości stanowiącą składową dziedzinę - nauki społeczne.

2. Barwniki spożywcze

Z dniem 16 grudnia 2008 roku weszło w życie Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) Nr 1333/2008 w sprawie dodatków do żywności (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008, 2008). Zgodnie z treścią tego rozporządzenia dodatki do żywności stanowią substancje celowo dodawane podczas produkcji, przetwarzania, przechowywania, przygotowywania, obróbki lub przewozu żywności (Krzyśko-Łupicka, Kręcidło i Kręcidło, 2014; Szpakowska i Brodnicka, 2012). Rozporządzenie ustanawia zasady dotyczące dodatków do żywności stosowanych w przemyśle spożywczym ułatwiające funkcjonowanie rynku wewnętrznego oraz zapewniające wysoki poziom bezpieczeństwa konsumentów poprzez ustanowienie wykazów dozwolonych substancji dodatkowych oraz warunków ich stosowania. Substancje dodatkowe stosowane w przemyśle spożywczym muszą spełniać określone wymagania dotyczące bezpieczeństwa, podlegać ścisłej kontroli, a ich stosowanie musi być uzasadnione technologicznie. Dopuszczenie substancji dodatkowej do spożycia jest poprzedzone oceną przez Komitet Ekspertów FAO/WHO ds. Dodatków do Żywności, a w Unii Europejskiej przez Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności. Dla każdej substancji ustala się tzw. dopuszczalne, dzienne pobranie ADI (od ang. *Acceptable Daily Intake*) (Krzyśko-Łupicka i in., 2014; Szpakowska i Brodnicka, 2012). Skrót ten oznacza ilość substancji, która wyrażona jest w mg/kg masy ciała człowieka i może być pobierana dziennie różnymi drogami, przez całe życie bez negatywnych skutków dla zdrowia.

Ze względu na pełnione przez dodatki do żywności funkcje technologiczne wyróżnia się: substancje glazurujące, konserwujące, pianotwórcze, przeciwzbrylające, spulchniające, utrzymujące wilgoć, wiążące, wypełniające, zagęszczające, żelujące, gazy do pakowania i gazy nośne, emulgatory, sole emulgujące, polepszacze, stabilizatory, nośniki, przeciwutleniacze, wzmacniacze smaku, sekwestranty oraz barwniki. Barwniki spożywcze stosowane są głównie w celu nadania lub przywrócenia barwy środkom spożywczym, które utraciły ją na skutek przetwarzania, przechowywania, pakowania lub dystrybucji, a także wykorzystywane do nadawania barwy artykułom bezbarwnym lub wzmacniania istniejącej barwy i podkreślenia smaku lub aromatu, związanego z konkretną barwą. Barwniki stosowane w żywności można podzielić na barwniki syntetyczne, nieorganiczne, identyczne z naturalnymi i naturalne (Carocho, Morales, i Ferreira, 2015; Gajda-Wyrębek, Jarecka, Kuźma, Mirkowska i Karłowski,

2010; Gasik i Mitek, 2007; Maciąg, 2016; Martins, Lobo Roriz, Morales, Barros i Ferreira, 2016; Szpakowska i Brodnicka, 2012; Zawirska-Wojtasiak, 2005).

Jednym z głównych kryteriów klasyfikacji barwników spożywczych jest ich rozpuszczalność. Wyróżnić można: barwniki rozpuszczalne w wodzie, które są wykorzystywane głównie do barwienia napojów i przetworów charakteryzujących się dużą zawartością wody, barwniki rozpuszczalne w tłuszczach, służące do nadawania barwy serom, margarynie i wędlinom oraz pigmenty przeznaczone głównie do powierzchniowego barwienia produktów konfekcjonowanych (Gasik i Mitek, 2007; Krzyśko-Łupicka i in., 2014; Mościpan, Zarębska i Kulesza, 2016; Szpakowska i Brodnicka, 2012).

Jak wspomniano na wstępie tego rozdziału, stosowanie dodatków barwiących reguluje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 roku w sprawie dodatków do żywności. Na poziomie krajowym przepisy postanowienia Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego nr 1333/2008 wykonuje Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2010 roku w sprawie dozwolonych substancji dodatkowych, które zarazem wdraża w życie postanowienia licznych Dyrektyw Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczących dodatków do żywności. W przywołanych aktach prawnych określono grupy produktów spożywczych, w których stosowanie dodatków barwiących jest niedozwolone oraz umieszczono listę substancji barwiących dopuszczonych do użytku. Barwniki spożywcze z pewnymi wyjątkami nie mogą być stosowane w żywności nieprzetworzonej, naturalnych wodach mineralnych, źródłanych i stołowych, mące, olejach i tłuszczach roślinnych i zwierzęcych, owocach, warzywach oraz wielu produktach mlecznych. W związku z rozwojem badań naukowych dotyczących właściwości i wpływu na zdrowie dodatków spożywczych ustalono, że do końca 2020 roku należy ponownie przanalizować pod tym kątem wszystkie substancje dodatkowe dopuszczone do stosowania przed 2009 r. Harmonogram badań zawarto w Rozporządzeniu Komisji (UE) nr 257/2010 (Rozporządzenie Komisji (UE) nr 257/2010, 2010), ustanawiającym program ponownej oceny dopuszczonych dodatków do żywności, co jest zgodne z postanowieniami Rozporządzenia Parlamentu i Rady nr 1333/2008 w sprawie dodatków do żywności (Szpakowska i Brodnicka, 2012).

Pomimo tego, iż barwniki wykorzystywane do barwienia żywności stanowią niewielką ilość w stosunku do masy produktu, muszą spełniać określone wymagania dotyczące zawartości w nich określonych substancji, takich jak: substancje nierozpuszczalne w wodzie, pochodne azobenzenu, metale ciężkie i niesulfonowane aminy aromatyczne. Związki

powstające na skutek metabolizmu tych substancji nie mogą wykazywać właściwości mutagennych i cechować się toksycznością (Szpakowska i Brodnicka, 2012). W celu zapobiegania nadużyciom producentów żywności i maksymalizacji bezpieczeństwa stosowania dodatków do żywności, w tym barwników spożywczych wprowadzono system zintegrowanej kontroli jakości żywności i zapewnienia bezpieczeństwa konsumentom - RASFF (ang. *Rapid Alert System for Food and Feed*), ustanowiony Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 178/2002 z dnia 28 stycznia 2002 roku (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 178/2002, 2002). Wiele raportów wskazuje na zafałszowania żywności, mające na celu przede wszystkim poprawienie cech organoleptycznych produktu. Obejmują one stosowanie w produktach spożywczych niedozwolonych substancji barwiących, niedozwolone stosowanie substancji dozwolonych oraz stosowanie dozwolonych barwników w nieodpowiednich dawkach, co może mieć negatywny wpływ na zdrowie konsumentów.

2.1. Barwniki syntetyczne

Do barwników syntetycznych znajdujących zastosowanie w przemyśle spożywczym zalicza się barwniki azowe, triarylometanowe, ksantenowe, chinolinowe i indygooidowe (Krzyśko-Łupicka i in., 2014). Właściwości syntetycznych barwników organicznych, takie jak stabilność i barwa zależą od ich budowy chemicznej i obecnych w ich cząsteczkach grup chromoforowych. Syntetyczne barwniki spożywcze występują w szerokiej gamie kolorystycznej oraz charakteryzują się wysoką stabilnością i czystością barwy (Gasik i Mitek, 2007; Mościpan i in., 2016). Barwniki występujące w postaci kwasowych soli sodowych są zazwyczaj dobrze rozpuszczalne w wodzie, ze względu na obecność w ich cząsteczce podstawników o charakterze kwasowym, takich jak grupa karboksylowa lub sulfonowa. Słabo natomiast rozpuszczają się w glikolu propylenowym, glicerynie i sorbitolu. W Polsce dopuszczalne jest stosowanie 15 barwników syntetycznych do barwienia żywności, w tym 10 barwników azowych. Wykorzystywane w przemyśle spożywczym barwniki azowe (wzór ogólny $R_1N=NR_2$) są syntetyzowane w reakcji sprzęgania soli diazoniowych z pochodnymi fenolu lub amin aromatycznych. W zależności od budowy chemicznej substratów, wykorzystywanych w syntezie można otrzymać ogromną liczbę związków barwnych. Barwniki azowe, takie jak: tartrazyna, żółcień pomarańczowa, azorubina, amarant, czerwień koszenilowa, czerwień 2G, czerwień allura, czerń brylantynową i brąz HT, charakteryzują się

podatnością na utratę barwy oraz ulegają wytrącaniu w obecności wielocukrów, aldehydów, ketonów i kwasu askorbinowego, będącymi czynnikami redukującymi. Na skutek redukcji barwników azowych dochodzi do wytworzenia związków hydrazonowych lub amin aromatycznych, charakteryzujących się udowodnionym działaniem rakotwórczym. Połączenie barwników azowych z komórkami krwi - erytrocytami może prowadzić do ich zniekształcenia i niedokrwistości (Carocho i in., 2015; Gajda-Wyrębek i in., 2010; Gasik i Mitek, 2007; Krępska, Lasoń-Rydel i Jagiełło, 2015; Krzyśko-Łupicka i in., 2014; Maciąg, 2016; Martins i in., 2016; Mościpan, i in., 2016; Zawirska-Wojtasiak, 2005).

Barwniki syntetyczne, w szczególności barwniki azowe były przedmiotem wielu badań mających na celu określenie ich wpływu na organizm człowieka. W Wielkiej Brytanii w 2007 roku przeprowadzono badania z wykorzystaniem tartrazyny, żółcieni pomarańczowej, azorubiny, czerwieni koszenilowej, żółcieni chinolinowej oraz czerwieni allura i określono ich wpływ na zachowanie dzieci. Analiza wyników przez niezależne organizacje naukowe wskazywała na występowanie nadaktywności dzieci po spożyciu napoju, zawierającego mieszaninę barwników. Skutkiem przeprowadzonych badań było wprowadzenie obowiązku umieszczania na etykietach artykułów spożywczych, zawierających wyżej wymienione barwniki informacji o potencjalnie negatywnym wpływie na aktywność i skupienie u dzieci (Gajda-Wyrębek i in., 2010). Inne badania wykazały, że tartrazyna i azorubina mogą posiadać właściwości hepatoksyczne i cytotoksyczne. Stosowana w wyrobach cukierniczych i napojach żółcień chinolinowa wykazuje potencjalne właściwości kancerogenne, ponadto może powodować alergię, astmę, a w skrajnych przypadkach wstrząs anafilaktyczny. Reakcje alergiczne mogą występować również po spożyciu żółcieni pomarańczowej, amarantu i czerwieni koszenilowej (Carocho i in., 2015; Gajda-Wyrębek i in., 2010; Gasik i Mitek, 2007). Dodatkowo, amarant może sprzyjać odkładaniu wapnia w nerkach. Nadmierne spożycie czerwonego barwnika obecnego w owocach kandyzowanych, w ostonkach wędlin i w pastach do zębów - erytrozyny może skutkować alergią, nadpobudliwością i upośledzeniem funkcjonowania tarczycy. Ryzyko stosowania syntetycznych barwników spożywczych jest również związane z wykorzystaniem do ich otrzymywania katalizatorów, zawierających tlenki lub sole miedzi, ołowiu czy też selenu oraz z obecnością w nich zanieczyszczeń organicznych, pochodzących z nieprzereagowanych substratów.

2.2. Barwniki identyczne z naturalnymi

W związku z doniesieniami naukowymi o szkodliwości barwników syntetycznych obserwuje się intensywny wzrost zainteresowania stosowaniem barwników identycznych z naturalnymi oraz rozwój metod ich syntezy. Z punktu widzenia budowy stereochemicznej nie zawsze są one identyczne z ich naturalnymi odpowiednikami, a także mogą charakteryzować się innymi właściwościami i odmienną bioaktywnością (Martins i in., 2016). Najpowszechniej stosowanymi barwnikami identycznymi z naturalnymi, znajdującymi zastosowanie do barwienia, między innymi produktów mlecznych, zbożowych i napojów bezalkoholowych są ryboflawina oraz β -karoten i jego pochodne - kantaksantyna, β -apo-8'-karotenal, a także kwas β -apo-8'-karotenowy i jego estry metylowe oraz etylowe (Scotter, 2015). Barwniki karotenoidowe syntetyzowane w postaci kryształów charakteryzują się dużą czystością, słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz bardzo dobrą rozpuszczalnością w chlorowanych rozpuszczalnikach, takich jak chloroform i dichlorometan. W zależności od kształtu i rozmiaru kryształów mogą przyjmować barwę od pomarańczowo-czerwonej przez purpurową do prawie czarnej. Ich temperatura topnienia zawiera się w zakresie od 130 do 220°C. Karotenoidy są stosowane w przemyśle spożywczym po ich uprzednim zdyspergowaniu w wodzie, w postaci zawiesiny koloidalnej barwnika w matrycy żelatynowo-sacharydowej lub wykorzystywane w formie koncentratów olejowych, często zawierających dodatek przeciwutleniaczy np. α -tokoferolu.

2.3. Barwniki naturalne

Barwa żywności jest jednym z kluczowych czynników decydujących o odbiorze jakości produktu. Barwienie produktów żywnościowych z wykorzystaniem barwników pochodzenia roślinnego, zwierzęcego i mineralnego oraz roślin przyprawowych, takich jak: szafran, curry i papryka jest powszechnie praktykowane od kilku tysięcy lat. Biorąc pod uwagę ich budowę chemiczną barwniki naturalne można podzielić na (Carocho i in., 2015; Gajda-Wyrębek i in., 2010; Gasik i Mitek, 2007; Krępska i in., 2015; Krzyśko-Łupicka i in., 2014; Maciąg, 2016; Martins i in., 2016; Mościpan, i in., 2016; Zawirska-Wojtasiak, 2005):

- barwniki izoprenoidowe (karotenoidy),
- barwniki porfiryne (chlorofile),
- barwniki flawonoidowe (antocyjany),

- barwniki chinoidowe (koszenila),
- betalainowe (betalaina i betaksantyna),
- inne barwniki (np. ryboflawina, kurkumina, węgiel).

Do barwników naturalnych zalicza się również karmele (naturalny, siarczynowy, amoniakalny, amoniakalno-siarczynowy), mimo iż są to substancje nieobecne w świeżych produktach, ale powstające w toku przemian bezbarwnych składników żywności w wyniku prowadzonych procesów technologicznych i obróbki żywności.

Barwniki pochodzenia naturalnego charakteryzują się zazwyczaj niższą trwałością i większą wrażliwością na czynniki środowiskowe niż barwniki syntetyczne (Mościpan i in., 2016). Z tego względu niekiedy trudno jest uzyskać z ich wykorzystaniem optymalne i atrakcyjne dla konsumenta zabarwienie produktów żywnościowych. Czynnikiem wpływającym na rozkład barwników spożywczych mogą być zarówno czynniki utleniające, jak i redukujące, jony metali powodujące wytrącanie z roztworu nierozpuszczalnych soli, rozwój drobnoustrojów, zmiany pH, ogrzewanie i promieniowanie. Niektóre barwniki naturalne dostępne na rynku cechują się jednak równie dobrą stabilnością i trwałością barwy jak związki syntetyczne. Stosowane w przemyśle spożywczym nowoczesne techniki ekstrakcyjne pozwalają na otrzymywanie naturalnych substancji barwiących o bardzo wysokim standardzie, zgodnie z rosnącymi wymaganiami konsumentów i producentów żywności. Naturalne barwniki wykorzystywane w postaci ekstraktów i koncentratów są pozyskiwane z na drodze ekstrakcji polegającej na ich izolacji z komórek i tkanek zwierzęcych lub organów roślinnych, takich jak: korzenie, rozłogi, kwiaty, nasiona lub owoce. Proces ekstrakcji jest poprzedzony zniszczeniem struktur komórkowych z wykorzystaniem metod fizycznych (homogenizacja, sonifikacja) i/lub metod chemicznych (działanie na materiał biologiczny rozpuszczalników lub enzymów). Końcowymi etapami prowadzącymi do otrzymania gotowych do zastosowania ekstraktów są ich zagęszczenie i oczyszczanie.

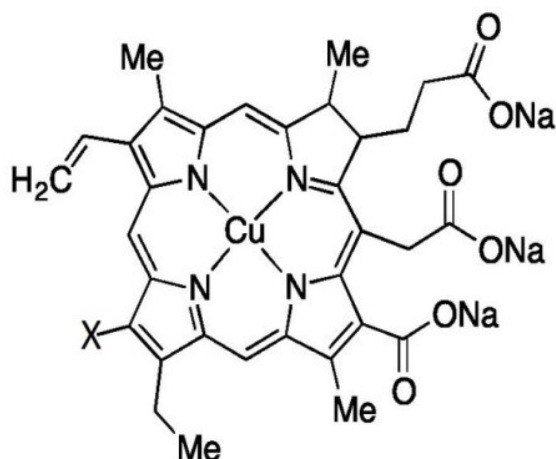
2.3.1. Chlorofile

Działanie fotosystemów roślin i bakterii jest możliwe dzięki obecności chlorofili, które charakteryzują się zdolnością do silnego pochłaniania promieniowania świetlnego z zakresu widzialnego. Energia promieniowania jest wykorzystywana w fotosystemach do inicjacji reakcji fotochemicznych. Chlorofile, zaliczane do grupy barwników porfiryńowych występują wraz z karotenoidami w chloroplastach i są odpowiedzialne za proces fotosyntezy, nadając

degradację pod wpływem utleniania, fermentacji, działania enzymów, promieniowania oraz w obecności w środowisku kompleksów metali. Rozkład chlorofilu zachodzi wolniej w środowisku charakteryzującym się niską aktywnością wody. Praktyczne stosowanie chlorofili jest znacznie ograniczone ze względu na ich niestabilność pod wpływem zmian pH środowiska. Zachodząca w kwaśnym środowisku wymiana jonów magnezu na kationy wodorowe w cząsteczkach chlorofilu a i b skutkuje powstaniem feofityny a i b oraz zmianą barwy z zielonej na oliwkowo-brunatną (Azizullah i Murad, 2015; Gandul-Rojas, Roca i Gallardo-Guerrero; 2012; Sebela, Quinones, Olejnícková i Jagadish, 2015; Śledź i Witrowa-Rejchert, 2012; Tumolo i Lanfer-Marquez, 2012), a proces ten jest nieodwracalny. W środowisku zasadowym chlorofil zachowuje swoją intensywnie zieloną barwę. W wyniku hydrolizy wiązań estrowych i odszczepienia metanolu oraz fitolu z cząsteczek chlorofili powstają zielone chlorofiliny, charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością w wodzie (Aydin, Farag, Abdel-Rafe, Ammar i Yakuphanoglu, 2012; Kamat, Bolor i Thomas; 2000; Phongamwong, Chareonpanich i Limtrakul, 2015; Wang i in., 2010). W zakresie od 60 do 80°C, a także w środowisku zasadowym zwiększa się aktywność enzymu - chlorofilazy i dochodzi do utworzenia zielonego, rozpuszczalnego w wodzie chlorofilidu. Z feofityny i chlorofilidu tworzą się brunatne, rozpuszczalne w tłuszczach feoforbidy. Ich pochodne - pirofeoforbidy powstają w wyniku utraty grupy karbometoksylowej na skutek ogrzewania materiału roślinnego.

Chlorofiliny sodowo-miedziowe

Powszechnie stosowane w przemyśle spożywczym chlorofilina a ($C_{34}H_{32}CuN_4O_5$) i chlorofilina b ($C_{34}H_{30}CuN_4O_6$) (rysunek 2) to pochodne chlorofilu, powstałe na skutek wymiany jonu magnezu na jon miedzi (Dashwood, 1997; Mortensen i Geppel, 2007; Kamat i in., 2000; Wang i in., 2010). Rzadziej jon magnezu jest zastępowany dwuwartościowym jonem cynku lub żelaza. W syntezie chlorofiliny miedziowej wykorzystuje się siarczan miedzi(II). Reakcja prowadzona jest w środowisku kwasowym, a jej produktami poza chlorofilinami są liczne pochodne, charakteryzujące się zróżnicowaną rozpuszczalnością w H_2O .



Rysunek 2. Wzór strukturalny chlorofiliny a (X=CH₃) i b (X=CHO)

Chlorofilina poza wysoką trwałością barwy charakteryzuje się bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie (Bollivar, 2006; Gandul-Rojas i in., 2012; Mortensen i Geppel, 2007). Wykazuje dobrą stabilność w pH>7 i w temperaturze sięgającej aż 120°C, co stwarza duże możliwości aplikacyjne. W przemyśle spożywczym chlorofiliny znajdują zastosowanie do barwienia lodów, napojów mlecznych, słodczy, makaronów, aromatyzowanych olejów roślinnych, wypieków i galaretek. Ich zastosowanie w środowisku kwasowym jest jednak znacznie ograniczone ze względu na tendencję do wytrącania się z roztworu.

Badania wskazują na możliwość zastosowania chlorofiliny w medycynie do leczenia trudno gojących się ran, usuwania nieprzyjemnych zapachów, leczenia anemii i kamieni nerkowych. Jako antyoksydant zapobiega uszkodzeniom komórek pod wpływem promieniowania i stresu oksydacyjnego oraz jest odpowiedzialna za aktywność enzymów biorących udział w detoksykacji organizmu z ksenobiotyków (Dashwood, 1997; Mortensen i Geppel 2007; Tumolo i Lanfer-Marquez, 2012).

2.3.2. Karotenoidy

Barwniki karotenoidowe obecne w tkankach roślinnych i zwierzęcych są odpowiedzialne za ich żółto-pomarańczową barwę. Mogą występować również w komórkach bakterii i grzybów. Podstawę budowy chemicznej karotenoidów stanowi układ jedenastu sprzężonych wiązań podwójnych, dzięki czemu barwniki te można zaliczyć do grupy poliizoprenoidów. Mogą one występować w postaci acyklicznej, mono- lub bicyklicznej oraz w formie izomerów *cis* i *trans* (E lub Z) ze względu na obecność w ich strukturze wiązań

podwójnych (Dłużewska i Bednarek, 2008; Grysczyńska, Grysczyńska i Opala, 2011; Hendry, 1996; Igielska-Kalwat, Gościańska i Nowak, 2015; Szterk i Lewicki, 2007). Większość karotenoidów charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w tłuszczach i rozpuszczalnikach niepolarnych oraz jest dość podatna na utlenianie oraz działanie promieniowania i wysokiej temperatury. Związki te i ich ekstrakty powinny być przechowywane w środowisku z ograniczonym dostępem tlenu, w atmosferze inertnych gazów azotu lub argonu. Nawet śladowe ilości tlenu i innych czynników utleniających powodują szybką utratę barwy. Dekoloryzacja zachodzi również w obecności jonów metali i w wyniku działania enzymów. Karotenoidy powinny być ekstrahowane ze świeżych tkanek roślinnych, aby zminimalizować ryzyko ich degradacji zachodzącej pod wpływem tlenu i enzymów. Do ekstrakcji wykorzystuje się organiczne rozpuszczalniki, takie jak metanol, aceton i etanol (Hendry, 1996).

Ze względu na budowę chemiczną karotenoidy można podzielić na karoteny, czyli związki składające się wyłącznie z atomów węgla i wodoru, takie jak: β - i α -karoten i likopen oraz ksantofile zawierające w swojej strukturze co najmniej jeden atom tlenu związany z cząsteczką w postaci grup hydroksylowych, epoksydowych lub karbonylowych do których zalicza się zeaksantynę, β -apo-8'-karotenał, luteinę, astaksantynę, kantaksantynę, kapsantynę, kryptoksantynę, biksynę i norbiksynę (Dłużewska i Bednarek, 2008; Grysczyńska i in., 2011; Igielska-Kalwat i in., 2015). Ksantofile charakteryzują się wyższą polarnością oraz zdolnością do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o niższych długościach fali niż większość barwników karotenoidowych. Karotenoidy posiadające w swojej strukturze co najmniej siedem wiązań podwójnych cechują się zabarwieniem od żółtego do czerwonego. Wraz ze wzrostem w łańcuchu związku chemicznego ilości sprzężonych wiązań podwójnych obserwuje się przesunięcie widma absorpcji promieniowania w kierunku fal dłuższych, co powoduje intensyfikację zabarwienia karotenoidów. Karotenoproteiny tworzące się na skutek połączenia barwników karotenoidowych z białkami mogą charakteryzować się zieloną, niebieską lub purpurową barwą.

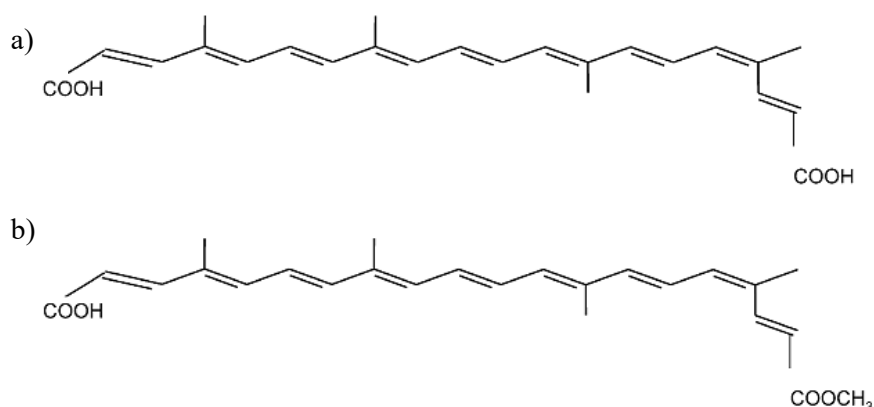
Preparatami karotenoidowymi mogącymi znaleźć zastosowanie do barwienia produktów spożywczych są (Dłużewska i Bednarek, 2008; Grysczyńska i in., 2011; Igielska-Kalwat i in., 2015; Szterk i Lewicki, 2007):

- ekstrakt z papryki (*Capsicum annuum*), którego główne karotenoidy stanowią kapsantyna i kapsorubina, występująca głównie w formie estrów acylowych;

- olej palmowy nierafinowany - czerwony olej pozyskiwany z drzewa palmowego *Elaeis guineensis*, bogaty w karoteny, głównie β -karoten;
- likopen - rozpuszczalny w tłuszczach barwnik otrzymywany ze skórek pomidorów, charakteryzujący się pomarańczowo-czerwoną barwą;
- szafran - otrzymywany ze znamion słupka kwiatowego krokusa, używany do nadawania produktom spożywczym żółtej barwy, produkcji leków i kosmetyków, a także jako przyprawa;
- annato - substancja barwiąca stanowiąca mieszaninę karotenoidów, otrzymywana na drodze ekstrakcji z rośliny *Bixa orellana*.

Annato

Pomarańczowo-żółty barwnik annato jest pozyskiwany z nasion owoców niewielkiego tropikalnego drzewa *Bixa orellana* L., należącego do rodziny arnotowatych i osiągającego wysokość od 2 do 8 m. Drzewo to występuje na terenie północnej części Ameryki Południowej oraz w Ameryce Środkowej (Cosentino, Takinami i del Mastro, 2016; Antonio-Cisneros, Dávila-Jiménez, Elizalde-González i García-Díaz, 2015; Frank, Lancaster i Lawrence, 1998; Prabhakara Rao, Jyothirmayi, Balaswamy, Satyanarayana i Rao, 2005; Saini, Nile i Park, 2015; Scotter, 1995). Nasiona annato zawierają zazwyczaj 2-4,8% lipidów, 1-6,3% substancji barwiących, 12,1-17% protein, 9,6-13,3% wody i ok. 50% węglowodanów. Głównymi substancjami barwiącymi obecnymi w perykarpie *Bixa orellana* L. są dwa karotenoidy: monometyloester kwasu dikarboksylogo 9'-*cis*-biksyna, stanowiący ok. 80% całkowitej zawartości barwników karotenoidowych w nasionach annato i kwas dikarboksylogo 9'-*cis*-norbiksyna (rysunek 3). Norbiksyna charakteryzuje się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, natomiast biksyna jest dobrze rozpuszczalna w tłuszczach (Cardarelli, de Toledo Benassi i Mercadante, 2008; Mercadante, Steck i Pfander, 1999; Santos i in., 2014; Satyanarayana, Prabhakara Rao i Rao, 2010; Sobral i in., 2016). W annato stwierdzono także obecność innych karotenoidów, między innymi β -karotenu, luteiny, kryptoksantyny, zeaksantyny oraz pochodnych likopenu, powstających w wyniku biosyntezy barwnika (Aguiar, Oliveira i Freitas, 2003; Brito de Sousa Lobato i in., 2013; Giuliano, Rosati i Bramley, 2003; Gomez-Ortiz i in., 2010; Islam, Rather i Mohammad, 2017; Kiokias i Gordon, 2003; Shuhama, Paumgarten i in., 2002; Scotter, Castle i Appleton, 2001; Sylvia i in., 2017; Taham, Cabral i Barrozo, 2015; Taham, Oliveira Silva i Barrozo, 2016).



Rysunek 3. Chemiczna struktura norbiksyny (a) i biksyny (b) (Kiokias i Gordon, 2003)

Barwniki karotenoidowe są pozyskiwane z nasion annato na drodze ekstrakcji z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych, takich jak aceton, chloroform, etanol i heksan oraz w wyniku ekstrakcji z zastosowaniem olejów lub wodnych roztworów zasad, głównie wodorotlenku sodu i potasu. Podczas ekstrakcji barwnika roztworem zasadowym otrzymuje się głównie rozpuszczalną w wodzie norbiksynę. Proces prowadzi do hydrolizy wiązania estrowego w cząsteczce biksyny. Po zakwaszeniu mieszaniny otrzymuje się roztwór zawierający od 30 do 40% norbiksyny. Produktem ekstrakcji z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych jest głównie *cis*-biksyna, w mniejszych ilościach uzyskuje się *trans*-biksynę i *cis*-norbiksynę. Ekstrakcja z zastosowaniem olejów prowadzi do uzyskania głównie biksyny, odpowiedzialnej za intensywne czerwone zabarwienie barwnika. W przypadku dużej zawartości norbiksyny w ekstraktach obserwuje się ich intensywne ciemnożółte zabarwienie (Rahmalia, Fabre, Usman i Mouloungui, 2014; Rodrigues, Alcazar-Alay, Petenate i Meireles, 2014; Roehrs i in., 2017; Sankari, Hridya, Sneha, Priya Doss i Ramamoorthy, 2017). Warunki ekstrakcji mają decydujący wpływ na stabilność oraz zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego pozyskanego barwnika.

Biksyna charakteryzuje się dużą aktywnością wobec reaktywnych form tlenu i wolnych rodników, zapobiegając uszkodzeniom komórek i tkanek oraz hamując procesy peroksydacji lipidów (Kiokias i Gordon, 2003). Badania wskazują również na antybakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwzapalne i antykancerogenne właściwości ekstraktów z *Bixa orellana* L. Annato może wykazywać właściwości alergenne, będące skutkiem obecności zanieczyszczeń białkowych w ekstraktach. Związki karotenoidowe są w znikomym stopniu odpowiedzialne za występowanie alergii (Giuliano i in., 2003).

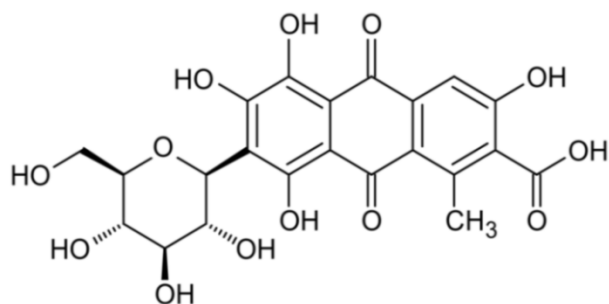
Annato posiada charakterystyczny przyjemny zapach i lekko pikantny smak z wyczuwalną nutą orzechową. Znajduje zastosowanie do barwienia produktów mlecznych, margaryny, przekąsek, serów topionych, wypieków, lodów, płatków zbożowych, popcornu, słodczy, wędlin, kremów, jogurtów i deserów, a także jest wykorzystywane w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym i tekstylnym.

2.3.3. Koszenila

Ze względu na swoją budowę chemiczną zaliczana jest do grupy barwników chinoidowych. Pozyskiwana jest na drodze ekstrakcji z materiału zwierzęcego, który stanowią samice owadów z rzędu pluskwiaków o nazwie czerwiec kaktusowy (*Dactylopius coccus*) (Antonio-Cisneros i in., 2015; Gonzalez, Lobo, Mendez i Carnero, 2005; Kunkely i Vogler, 2011; Heydari, Hosseini i Zarabi, 2015; Lim, Choi, Song i Kim, 2014; Shad Bibi, Galvis, Grasselli i Fernández-Lahore, 2012; Shahid, Islam i Mohammad, 2013). Owady te pasożytują na opuncjach występujących powszechnie na terenie Ameryki Środkowej i Południowej. Od XVI wieku, po podboju Meksyku koszenila zaczęła być masowo importowana do Europy, gdzie stanowiła surowiec barwierski, stopniowo wypierając wcześniej stosowane do barwienia tkanin barwniki pochodzenia zwierzęcego i roślinnego. Obecnie znaczne ilości barwnika są produkowane na terenie Peru i Wysp Kanaryjskich. Największym importerem barwnika jest Francja.

Składnikiem odpowiedzialnym za intensywną czerwoną barwę koszenili jest rozpuszczalny w wodzie kwas karminowy (rysunek 4), stanowiący zazwyczaj od 19 do 22% wodno-alkoholowego ekstraktu. W zależności od pH kwas karminowy może przybierać barwę od pomarańczowo-czerwonej (pH<2) do czerwono-fioletowej (pH>5).

W celu uzyskania 1 kg barwnika niezbędne jest wykorzystanie około 155 tys. owadów, które są uśmiercane poprzez zanurzenie w gorącej wodzie, w wyniku działania wysokiej temperatury lub pary wodnej. Martwe owady są następnie suszone do 30% swojej masy początkowej, co umożliwia ich dłuższe przechowywanie.



Rysunek 4. Struktura chemiczna kwasu karminowego (Cosentino i in., 2016)

Koszenila charakteryzuje się dużą odpornością na ogrzewanie, działanie tlenu i światła, przewyższającą nawet niektóre syntetyczne barwniki spożywcze. Jest stosowana w przemyśle spożywczym w postaci ekstraktów lub tzw. laku (karminy), który jest otrzymywany w wyniku działania na sproszkowany materiał zwierzęcy amoniakiem lub roztworem węgla sodu. W kolejnym etapie obróbki nierozpuszczalne w wodzie składniki mieszaniny są odfiltrowywane, a do otrzymanego w ten sposób klarownego roztworu dodaje się związki zawierające kationy glinu lub wapnia. W wyniku reakcji kwasu karminowego (składnik koszenili) z glinem lub wapniem dochodzi do wytworzenia związku kompleksowego - karminy (Rader Bowers i Schmidtke Sobeck, 2016; Stathopoulou, Valianou, Skaltsounis, Karapanagiotis i Magiatis, 2013; Tabar-Purroy i in., 2003). W celu ułatwienia wytrącenia się osadu dodawane są substancje, takie jak: kwas cytrynowy, boraks i żelatyna. Karmina jest wykorzystywana w formie łatwego do zdyspergowania w wodzie proszku lub w postaci płynnej. Dostępne na rynku produkty handlowe zawierające barwnik mogą posiadać w swoim składzie niewielkie ilości materiału białkowego, pochodzącego z wykorzystywanego surowca zwierzęcego, a także wolne karminiany i śladowe ilości niezwiązanych jonów glinu i wapnia. Otrzymanie 1 kg karminy wymaga wykorzystania 2,5 kg wysuszonego materiału zwierzęcego.

Ze względu na dużą stabilność barwy i zdolność do tworzenia trwałych wiązań z białkami karmina jest powszechnie stosowana w przemyśle spożywczym do barwienia napojów mlecznych, jogurtów i lodów, a także przetworzonych produktów mięsnych, koncentratów obiadowych, przetworów owocowych i warzywnych, deserów, napojów bezalkoholowych, wyrobów cukierniczych, gum do żucia, kandyzowanych owoców, past rybnych i past ze skorupiaków oraz galaretek. Barwnik znajduje również zastosowanie w przemyśle włókienniczym, tworzyw sztucznych, farmaceutycznym i kosmetycznym,

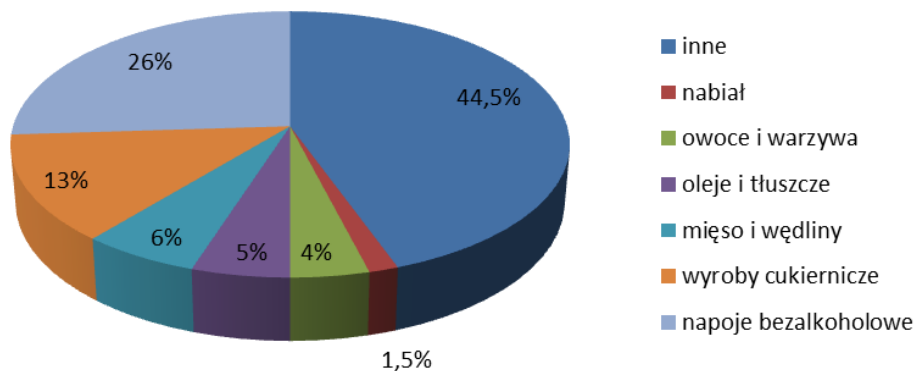
stanowiąc składnik do produkcji leków, suplementów diety, róży, szminek i cieni do powiek (Esalat Nejad i Esalat Nejad, 2013; Rader Bowers i Schmidtke Sobeck, 2016; Stathopoulou i in., 2013; Tabar-Purroy i in., 2003).

3.2. Globalny rynek barwników naturalnych

Nieustannie trwają poszukiwania nowych związków, które zaspakajałyby oczekiwania rynku spożywczego, na którym obserwuje się ciągły wzrost zainteresowania produktami barwionymi barwnikami naturalnymi i ekstraktami roślinnymi. Konsumenci coraz częściej wybierają produkty żywnościowe z tzw. czystą etykietą, oznaczającą że produkt jest naturalny i pozbawiony dodatków. Nowym źródłem barwników mogą być zwierzęta i rośliny pochodzące z Afryki, Azji i Ameryki Południowej. Wykorzystywane w postaci ekstraktów barwniki roślinne poza właściwościami barwiącymi mogą wykazywać także właściwości smakowe i prozdrowotne, co sprawia że mogą znaleźć szerokie zastosowanie w obliczu szybkiego rozwoju rynku barwników naturalnych nie ograniczające się wyłącznie do wykorzystania ich właściwości barwiących (Carocho, Morales, i Ferreira, 2015; Gajda-Wyrębek i in., 2010; Maciąg, 2016; Martins i in., 2016; Zawirska-Wojtasiak, 2005).

Już w latach 90-tych XX wieku zaobserwowano wzrost produkcji i wykorzystania barwników naturalnych, kształtujący się na poziomie od 5 do 10% w skali roku. Wartość ta przewyższała wzrost notowany na rynku barwników syntetycznych, który wynosił ok. 4% rocznie. Barwniki spożywcze nadal stanowią jedną z podstawowych grup substancji dodatkowych stosowanych w branży spożywczej, a na ich rynku obserwuje się intensywny i stały wzrost produkcji, który w latach 2010-2015 wyniósł ponad 40%. W 2016 roku wartość globalnego rynku barwników naturalnych wynosiła 1,3 mld dolarów USD (Krępska, Lasoń-Rydel i Jagiełło, 2015).

Na rysunku 5 przedstawiono strukturę sprzedaży na globalnym rynku naturalnych barwników spożywczych. Największy udział w wartości tego rynku mają barwniki w formie płynnej, ze względu na łatwość ich aplikacji, umożliwiającą szerokie stosowanie w wielu produktach żywnościowych (Grand View Research, 2018).



Rysunek 5. Struktura sprzedaży na globalnym rynku barwników naturalnych

Przewiduje się, że do 2025 roku skumulowany roczny wskaźnik wzrostu odnotowany na globalnym rynku barwników spożywczych CAGR (ang. *Compound Annual Growth Rate*) wyniesie 5,9%. Szacuje się, że wartość globalnego rynku barwników spożywczych do 2025 roku osiągnie 2,97 mld dolarów, z czego około 80% tej wartości będzie stanowił rynek barwników naturalnych. Głównym czynnikiem decydującym o wzroście odnotowywanym na rynku barwników naturalnych jest zwiększenie świadomości konsumentów, dotyczącej negatywnych skutków nadmiernego stosowania syntetycznych dodatków do żywności. Z drugiej strony zastosowanie barwników naturalnych może być ograniczone z powodu ich mniejszej stabilności i wysokich kosztów produkcji. Z tego względu konieczne jest opracowanie wydajnych i ekonomicznych metod ich otrzymywania.

W związku z intensywnym rozwojem rynku barwników naturalnych nieustannie poszukuje się nowych metod ich pozyskiwania (Krępska i in., 2015; Maciąg, 2016). Alternatywą dla tradycyjnie ekstrahowanych barwników naturalnych wydaje się być żywność barwiąca, wytwarzana z owoców, warzyw i roślin jadalnych oraz odzyskiwanie składników barwiących z odpadów spożywczych, takich jak bogate w barwniki wyciągi z porzeczki, aronii, czarnych jagód, czarnego bzu czy wiśni. Metoda ta pozwala na otrzymywanie antocyjanów, karotenoidów i chlorofili, a jej kosztochłonność jest uzależniona od składu wyjściowego surowca.

Barwniki spożywcze mogą być również otrzymywane na drodze biosyntezy z wykorzystaniem bakterii, grzybów, alg i korzeni transformowanych. Występujące w nich

barwniki chronią mikroorganizmy przed szkodliwym działaniem fotoutleniania i stresem środowiskowym oraz wykazują aktywność jako kofaktory enzymów. Niektóre barwniki np. ryboflawina mogą być również syntetyzowane przez genetycznie zmodyfikowane mikroorganizmy. Biotechnologiczne źródła barwników pozwalają na otrzymanie związków barwnych o zróżnicowanej budowie chemicznej i charakteryzujących się dużą gamą barw. Ich zastosowanie może być jednak znacznie ograniczone ze względu na ryzyko występowania w nich mykotoksyn (Stolarzewicz, Kapturowska i Białecka-Florjańczyk, 2012).

3.3. Wpływ barwników naturalnych na zdrowie człowieka

Jakość spożywanej żywności jest kluczowym czynnikiem wpływającym na zdrowie i samopoczucie człowieka, a rosnąca świadomość konsumentów dotycząca aspektów dietetycznych i zdrowotnych ma duży wpływ na wybór spożywanych przez nich produktów żywnościowych. Nieustannie prowadzone są badania mające na celu określenie wpływu barwników naturalnych na zdrowie konsumentów (Maciąg, 2016). Przeprowadzone badania w większości wskazują na pozytywny wpływ naturalnych substancji barwiących na organizm człowieka. Barwnikami naturalnymi znajdującymi najszerze zastosowanie w przemyśle spożywczym są: kurkumina, ryboflawina, karotenoidy, antocyjany i chlorofiliny. Dla wielu naturalnych barwników nie ustalono wartości ADI, natomiast są one stosowane zgodnie z zasadą *quorum satis*, oznaczającą że wykorzystuje się je w dawce najniższej, niezbędnej do uzyskania odpowiedniego efektu technologicznego, zgodnie z dobrą praktyką produkcyjną.

Wykazano, że karotenoidy, kurkumina i antocyjany charakteryzują się działaniem antynowotworowym i antyoksydacyjnym, zwalczając powstające w toku przemian ustrojowych szkodliwe wolne rodniki, przyczyniające się do powstawania chorób krążenia, nowotworów, a także starzenia się skóry (Gajda-Wyrębek i in., 2010; Krępska i in., 2015; Maciąg, 2016; Martins i in., 2016; Zawirska-Wojtasiak, 2005). Karotenoidy to związki charakteryzujące się dużą skutecznością w hamowaniu utleniania fotosensybilizowanego. Barwniki z tej grupy, a także antocyjany odgrywają rolę w profilaktyce chorób oczu oraz stymulują produkcję rodopsyny- substancji pełniącej istotną rolę w procesie widzenia. β -karoten (prowitamina A) stanowi prekursor witaminy A niezbędnej do prawidłowego funkcjonowania organizmu i ulega w nią przekształceniu pod wpływem enzymów w ścianie jelita. Kurkumina stosowana powszechnie do barwienia koncentratów, przypraw i napojów

wykazuje silne działanie przeciwutleniające i przeciwzapalne, co wykorzystuje się od wieków w leczeniu obrzęków i stanów zapalnych. Chlorofiliny stosowane jako dodatek barwiący do produktów spożywczych oraz jako składnik suplementów diety charakteryzują się właściwościami bakteriostatycznymi i antyoksydacyjnymi. Podobne właściwości wykazuje również betanina (czerwień buraczana) znajdująca zastosowanie między innymi w cukiernictwie. Wykazano, że posiada ona właściwości antyoksydacyjne, przeciwzapalne, antynowotworowe, a także działa uszczelniająco na naczynia krwionośne (Gajda-Wyrębek i in., 2010;. Krępska i in., 2015; Maciąg, 2016; Martins i in., 2016; Zawirska-Wojtasiak, 2005). Nie oceniono jeszcze jednoznacznie bezpieczeństwa stosowania barwnika annato (E 160b), ale pojawiają się doniesienia naukowe o jego alergenności. Barwnikiem naturalnym, który nie wykazuje działania prozdrowotnego jest koszenila, barwnik pochodzenia zwierzęcego w przypadku którego zaobserwowano właściwości alergenne. Niektóre badania wskazują jednak na właściwości antyoksydacyjne kwasu karminowego.

3. Zanieczyszczenia generowane przez przemysł spożywczy

Przemysł spożywczy odpowiedzialny jest za generowanie dużej ilości ścieków powstających w wyniku prowadzonych procesów technologicznych. Często ze względu na produkcję sezonową charakteryzują się one zróżnicowanym stężeniem i składem, wysokim poziomem BZT (biochemiczne zapotrzebowanie na tlen) i ChZT (chemiczne zapotrzebowanie na tlen) oraz zmiennym w czasie pH i temperaturą. Zawarte są w nich przetworzone surowce żywnościowe, dodatki do żywności (między innymi barwniki spożywcze), a także środki chemiczne wykorzystywane do mycia aparatury wykorzystywanej w procesach produkcyjnych, co przekłada się na obecność w nich dużej ilości materii organicznej. Poziomy BZT i ChZT dla ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego mogą osiągać wartości od 10 do 100 razy wyższe niż w ściekach bytowych. Zanieczyszczenia w nich zawarte negatywnie wpływają na warunki hydrologiczne, niszczą biocenozę z uwagi na transfer do środowiska dużej ilości substancji biogenych, co wpływa na naruszenie równowagi ekosystemu, hamując zarazem naturalnie zachodzące procesy samooczyszczenia (Anielak, 2000; Heponiemi i Lassi, 2012; Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski, Wałęga i Paśmionka, 2008; Meneses, Stratton i Flores, 2017; Nawirska, 2007).

Produkcji spożywczej często towarzyszy emisja toksycznych gazów i pyłów. W wyniku beztlenowego rozkładu materii organicznej powstają odory, między innymi siarkowodor, który charakteryzuje się znaczną toksycznością, a także inne związki o nieprzyjemnym zapachu, takie jak indole, skatole czy merkaptany (Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008). Odory są generowane głównie przez browary, cukrownie i zakłady przetwórstwa spożywczego magazynujące przez dłuższy okres wytloki owocowe i warzywne. Dodatkowo przemysł spożywczy generuje odpady opakowaniowe, popiół i żużel pochodzące z kotłów opalanych węglem oraz osady ściekowe towarzyszące głównie produkcji w zakładach mleczarskich. Duże zagrożenie dla środowiska stanowią wycieki przechowywanych produktów, pochodzących z przemysłu piwowarskiego i spirytusowo-drożdżowego, a także instalacje chłodnicze stwarzające ryzyko emisji do atmosfery freonu lub amoniaku.

Gałęziami przemysłu w wysokim stopniu oddziałującymi na środowisko są branże mleczarska, mięsna, owocowo-warzywna i cukrownicza (Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008). Duże zakłady produkcyjne charakteryzujące się zaawansowanym

stopniem organizacji zazwyczaj systematycznie i sprawnie rozwiązują problemy związane z emisją i wpływem ścieków, pyłów oraz gazów na środowisko. W gorszej sytuacji znajdują się małe i średnie zakłady, gdzie wszystkie zmiany w produkcji i rozwój nowych technologii oczyszczania wiążą się z koniecznością ponoszenia dużych kosztów (Nawirska, 2007).

Przemysł mleczarski wykorzystuje duże ilości wody, co wiąże się ze znacznym wytwarzaniem ścieków, charakteryzujących się wysokim poziomem ChZT i BZT, zmiennym pH i dużą ilością materii organicznej, głównie białek i tłuszczów. Dodatkowo odpowiedzialny jest za generowanie dużej ilości pyłów, gazów, odpadów opakowaniowych i osadów ściekowych (Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008).

Ścieki generowane przez przemysł mięsny charakteryzują się dużą zawartością tłuszczów i zawieszanej materii organicznej. W zakładach przetwórstwa mięsnego wysokie ryzyko mikrobiologiczne stwarzają resztki tkanek zwierzęcych i krew. Generowane przez wędzarnie, kotłownie i instalacje chłodnicze gazy i pyły odpowiedzialne są za pogarszanie jakości powietrza (Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008).

Przetwórstwo owocowo-warzywne cechuje się kampanijną produkcją, przypadającą głównie na okres od czerwca do października. Realizowane w przemyśle owocowo-warzywnym procesy technologiczne obejmujące mycie surowców, ich rozdrabnianie, zagęszczanie i tłoczenie odpowiedzialne są za generowanie ścieków i odpadów organicznych, zawierających wyłoki z produkcji koncentratów, odrzucone produkty rolne, pestki i obierki. Przemysł owocowo-warzywny przyczynia się również do produkcji odpadów opakowaniowych i powstawania osadów, pochodzących z przyzakładowych oczyszczalni ścieków. Największe ilości ścieków generowane są w pierwszym etapie produkcji, obejmującym mycie surowców, podczas którego woda jest wykorzystywana zazwyczaj jednokrotnie (Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008).

Przemysł spożywczy jest przemysłem bardzo wodochłonnym, przy czym należy nadmienić, iż większość wody, która nie ulega zużyciu w czasie procesów produkcyjnych i która nie stanowi składnika końcowego produktu, pojawia się ostatecznie w strumieniu ścieków. W większości zakładów przemysłu spożywczego głównym źródłem wody są zasoby podziemne z własnych studni głębinowych (Rygała i Kręgiel, 2018). Zakłady mogą korzystać także z wody pobieranej z wodociągowej sieci lokalnej. Konieczne jest tym samym utworzenie stref i obszarów ochronnych i skutecznych technologii uzdatniania wody w celu zapobiegania zagrożeniom w produkcji żywności i wody pitnej. Zgodnie z ustawą Prawo

wodne (Dz. U. 2018, poz. 2268 i Dz. U. 2019, poz. 125 i 534), tereny bezpośredniej ochrony sanitarnej są ustalane obligatoryjnie. Obowiązek ten dotyczy także zakładów przemysłu spożywczego, wykorzystujących wodę wysokiej jakości (np. mleczarnie, gorzelnie, browary), które są właścicielami ujęć wody głębinowej (Rygała i Kręgiel, 2018). Woda stosowana w procesach technologicznych wytwarzania produktów żywnościowych, zarazem mająca z nimi bezpośredni kontakt musi charakteryzować się odpowiednią, wysoką jakością. Jakość wody w tym przypadku jest determinowana przede wszystkim jej zdolnością do zapewnienia bezpieczeństwa zdrowotnego produktu, jak również zapewnienia wytwarzanemu produktowi odpowiednich cech organoleptycznych i fizykochemicznych założonych na etapie jego projektowania. Z tego względu szczegółowe wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do celów technologicznych muszą być identyczne z wymaganiami bakteriologicznymi, fizykochemicznymi i organoleptycznymi wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 roku w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r., Dz.U. 2017, poz. 2294, 2017). Woda przeznaczona do spożycia przez ludzi musi być wolna od mikroorganizmów chorobotwórczych oraz nadmiernej ilości manganu, żelaza, chlorków, siarczanów, azotanów, wapnia i magnezu, a także klarowna, bezbarwna i pozbawiona zapachu. Należy nadmienić, iż w niektórych przypadkach, woda spełniająca wymagania wody do spożycia przez ludzi, ze względu na specyficzne wymagania procesu technologicznego poddawana jest procesowi dodatkowego uzdatniania (mi.in. w przemyśle piwowarskim).

Do najbardziej wodochłonnych przemysłów można zaliczyć przemysł mleczarski, mięsny i napojowy. Bardzo duże ilości wody są wykorzystywane w przemyśle spożywczym do mycia surowców i aparatury przemysłowej, zasilania kotłów oraz do celów chłodniczych (Zander, Dajnowiec i Zander, 2010). Dodatkowo, straty wody mogą być spowodowane nieszczelnością rurociągów, wyciekami z urządzeń przemysłowych oraz brakiem kontroli i optymalizacji jej zużycia podczas procesów mechanicznych i manualnych. Wiele zakładów produkcyjnych wykorzystuje wodę pozyskaną z własnych ujęć podziemnych, która następnie znajduje zastosowanie jako woda kotłowa, a także przeznaczana jest do hydrotransportu, mycia surowców i aparatury oraz chłodzenia. Duże zużycie wody w przemyśle spożywczym może być również związane z koniecznością przestrzegania surowych wymogów zawartych

w przepisach weterynaryjnych oraz brakiem możliwości zawracania zużytej wody technologicznej i chłodzącej do obiegu.

W dobie rosnących wymagań konsumentów, często obserwuje się sprzeczność pomiędzy ekologią, a istotnymi cechami produktu, takimi jak cena, wygląd i wygoda użytkowania. Zasada ta dotyczy także produktów żywnościowych. Dla wielu konsumentów bardzo ważny jest czynnik ekonomiczny, który zazwyczaj jest przedkładany nad aspekty środowiskowe. W związku z powyższym kwestie dotyczące ochrony środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem gospodarki wodno-ściekowej stanowią niezwykle istotny problem dla przemysłu spożywczego (Kasztelan, 2008).

3.1. Metody oczyszczania ścieków

W skład charakterystyki jakościowej ścieków wchodzi elementy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Charakterystyka fizyczna ścieków obejmuje całkowitą ilość zanieczyszczeń, które są zróżnicowane ze względu na stopień dyspersji (zawiesiny, koloidy i substancje rozpuszczone), a także cechy, takie jak: mętność, barwę, temperaturę i zapach (Tabor, 2008). Zapach i barwa mogą być wyznacznikiem świeżości ścieków oraz wskazywać na obecność w nich substancji pochodzenia przemysłowego. Wpływ na temperaturę ścieków wywierają między innymi: zastosowany system kanalizacji, jego rozległość, a także temperatura powietrza. W skład zanieczyszczeń chemicznych ścieków wchodzi: substancje organiczne (m. in. białka, tłuszcze, oleje i węglowodany), nieorganiczne (m. in. nieorganiczne formy fosforu i azotu, chlorki i siarczany) i rozpuszczone gazy. Zanieczyszczenia biologiczne ścieków stanowią bakterie, wirusy, grzyby oraz jaja pasożytów.

Ścieki bytowo-gospodarcze generowane w wyniku działalności życiowej człowieka charakteryzują się dużą zawartością resztek roślinnych i zwierzęcych, produktów przemiany materii oraz detergentów, co wiąże się z dużym ładunkiem zawiesin, związków organicznych, a także azotu i fosforu (Tabor, 2008). Ścieki przemysłowe powstałe na skutek prowadzonej przez zakłady działalności handlowej, przemysłowej, magazynowej, transportowej lub usługowej są bardzo zróżnicowane ze względu na skład i jakość, co bezpośrednio wynika z profilu produkcyjnego przedsiębiorstwa oraz stosowanych w nim technologii, urządzeń i surowców. Ścieki deszczowe, w szczególności generowane na terenach wysoce zurbanizowanych mogą charakteryzować się wysoką zawartością zawiesin, metali ciężkich, olejów, tłuszczów i mało podatnych na biodegradację związków organicznych.

Warunki, które muszą być spełnione przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi oraz w przypadku substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego określono w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych (Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r., Dz.U. 2019, poz. 1311, 2019). Rozporządzenie to określa przede wszystkim najwyższe dopuszczalne wartości zanieczyszczeń dla ścieków z oczyszczalni ścieków bytowych i komunalnych oraz dla ścieków z oczyszczalni ścieków w aglomeracji.

Spełnienie przez oczyszczone ścieki wszystkich założonych wymagań zawartych w przytaczanym rozporządzeniu uprawnia do stwierdzenia, iż charakteryzują się one odpowiednią jakością, ponieważ wprowadzane do wód lub ziemi nie wywołają zmian fizycznych, chemicznych lub biologicznych, które utrudniłyby optymalną pracę odbiornika, a także uniemożliwiały spełnienie specyficznych wymagań jakościowych zgodnych z ich użytkowaniem. Należy nadmienić, iż wymagany efekt oczyszczania ścieków, określany również jako sprawność działania oczyszczalni ścieków lub też stopień oczyszczenia jest zależny od rodzaju i stężenia zanieczyszczeń obecnych w ściekach kierowanych do oczyszczalni oraz związany z aktualnymi przepisami prawnymi określającymi jakość ścieków trafiających do odbiornika. W tabeli 1 przedstawiono wybrane parametry oraz ich dopuszczalne wartości, jakie muszą spełniać oczyszczone ścieki przemysłowe.

Tabela 1. Najwyższe dopuszczalne wartości dla wybranych wskaźników zanieczyszczeń oczyszczonych ścieków przemysłowych

Nazwa wskaźnika	Jednostka	Najwyższa dopuszczalna wartość
Temperatura	°C	35
pH	-	6,5-9
Zawiesiny ogólne	mg/dm ³	35
Zawiesiny łatwoopadające	mg/dm ³	0,5
BTZ ₅	mg O ₂ /dm ³	25
ChZT _{Cr}	mg O ₂ /dm ³	125
Azot ogólny	mg N/dm ³	30
Fosfor ogólny	mg P/dm ³	3
Ogólny węgiel organiczny	mg C/dm ³	30

Na podstawie: [Rozporządzenie Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r., Dz.U. 2019, poz. 1311, 2019]

Wybór metody oczyszczania ścieków generowanych przez przemysł jest zależny od wielkości i lokalizacji zakładu, a także od pozwoleń wodnoprawnych, które określają szczegółowo parametry ścieków odprowadzanych z zakładu albo do zbiornika wód powierzchniowych według parametrów określonych w obowiązujących przepisach prawnych lub do kanalizacji. Kluczowa jest w tym przypadku współpraca oczyszczalni ścieków z zakładami przemysłowymi. Umożliwia to znajomość pełnej charakterystyki trafiających do oczyszczalni ścieków.

W zależności od rodzaju zanieczyszczeń ścieki bytowo-gospodarcze i przemysłowe mogą być oczyszczane z zastosowaniem metod mechanicznych, fizykochemicznych, chemicznych i biologicznych. Metody mechaniczne obejmujące, między innymi: cedzenie, sedimentację grawitacyjną i odśrodkową, filtrację ciśnieniową, próżniową, odśrodkową, na złożach i rozdzielanie w hydrocyklonach są zazwyczaj pierwszymi operacjami, którym poddawane są ścieki, pozwalającymi na oddzielenie od nich zanieczyszczeń zawieszinowych oraz osadów powstałych w wyniku stosowania procesów fizykochemicznych i chemicznych (Anielak, 2000).

Procesy fizykochemiczne, do których zalicza się koagulację, współstrącanie, adsorpcję, flotację, wymianę jonową na jonitach, elektrolizę, elektrodializę, odwróconą osmozę, ultrafiltrację oraz chemiczne obejmujące neutralizację, utlenianie i redukcję znajdują zastosowanie do usuwania zanieczyszczeń koloidalnych lub rozpuszczalnych w wodzie. Procesami znajdującymi najszersze zastosowanie do oczyszczania ścieków

bytowo-gospodarczych i przemysłowych są koagulacja, adsorpcja, flotacja, neutralizacja, procesy membranowe i chemiczne utlenianie (Anielak, 2000; Murcia i in., 2018; Quasim i Mane, 2013). Koagulacja jest procesem podczas którego dochodzi do łączenia się cząsteczek w aglomeraty na skutek destabilizacji układu koloidalnego. Procesem poprzedzającym koagulację jest flokulacja, prowadząca do powstania agregatów niestabilnych. Reagentami stosowanymi w procesie koagulacji są przede wszystkim sole glinu i żelaza. Przebieg procesu jest zależny od dawki i rodzaju zastosowanego koagulantu, odczynu i temperatury ścieków oraz obecności w układzie substancji wspomagających. Podczas sorpcji następuje zagęszczanie substancji na powierzchni ciała stałego (adsorbenta) lub w objętości jego mikroporów na skutek przyciągania elektrostatycznego, działania sił van der Waalsa (adsorpcja fizyczna) lub reakcji chemicznych (chemisorpcja). Adsorbentami przemysłowymi stosowanymi w procesach oczyszczania ścieków mogą być: węgle aktywne, żele kwasu krzemowego, tlenek glinu, zeolity i naturalne skały ilaste. Flotacja pozwala na rozdzielanie faz w oparciu o różnicę zwilżalności składników mieszaniny. Podczas procesu zanieczyszczenia hydrofobowe są wynoszone ze ścieków do powierzchniowej warstwy piany przez pęcherzyki gazu. W celu modyfikacji właściwości powierzchniowych cząstek ciała stałego i optymalizacji procesu stosuje się reagenty pianotwórcze, zbierające i modyfikujące między innymi aktywatory, flokulanty, depresory, regulatory pH i peptyzatory. Neutralizacja jest procesem polegającym na chemicznym zubożeniu ścieków zawierających wolne kwasy lub zasady z zastosowaniem odpowiednich reagentów. Proces ten może być traktowany jako proces wstępny, wspomagający lub końcowy (kiedy jest realizowany bezpośrednio przed skierowaniem ścieków do odbiornika lub kanalizacji miejskiej). W procesie zubożenia ścieków kwaśnych wykorzystuje się roztwory wodorotlenków sodu i wapnia, węglan sodu i wapnia, dolomit i magnezyt. Ścieki zasadowe neutralizowane są kwasami mineralnymi lub z zastosowaniem czystego lub zawartego w gazach spalinowych CO₂. W przypadku zastosowania silnych zasad neutralizacji ścieków kwaśnych często towarzyszy strącanie wodorotlenków metali ciężkich i nierozpuszczalnych soli. Po ich wydzieleniu z roztworu przeprowadza się ponowną korektę jego wartości pH (Anielak, 2000). Procesy membranowe umożliwiają fizyczny rozdział substancji z wykorzystaniem membrany, którą można traktować jako filtr przez który swobodnie, w sposób selektywny może przechodzić co najmniej jeden ze składników mieszaniny. Siłą napędową procesów może być różnica ciśnień lub potencjałów elektrochemicznych po przeciwnych stronach membrany.

Utlenianie jest realizowane z wykorzystaniem takich środków jak: aktywny chlor i jego związki (podchloryn sodu, kwas podchlorawy), nadmanganian potasu, tlen, ozon i nadtlenek wodoru w zależności od rodzaju utlenianej substancji i odczynu środowiska. Często wykorzystywanym utleniaczem jest aktywny chlor, charakteryzujący się silnie utleniającymi właściwościami w postaci gazowej, a także w formie kwasu podchlorawego, podchlorynu sodu, podchlorynu wapnia, wapna chlorowanego lub ditlenku chloru. Związek ten ma silne właściwości bakteriobójcze, wirusobójcze i zarodnikobójcze. Jego zastosowanie pozwala na ograniczenie rozmnażania glonów, utlenienie związków żelaza, manganu oraz zanieczyszczeń organicznych, umożliwiając ich lepsze usuwanie w czasie procesu koagulacji. Wykorzystanie w procesie utleniania ditlenku chloru ogranicza powstawanie chloroformu i innych organicznych chlorowcopochodnych (Anielak, 2000). Wpływ na wybór utleniacza ma również jego koszt oraz łatwość wdrożenia i prowadzenia procesu. Substancje utleniające mogą być stosowane oddzielnie lub łącznie, a także w połączeniu z innymi procesami oczyszczania ścieków (Anielak, 2000).

Procesy oczyszczania biologicznego sprowadzają się do oczyszczania ścieków na złożach biologicznych lub z wykorzystaniem osadu czynnego i są stosowane do usuwania zanieczyszczeń organicznych, które ulegają biodegradacji (Lenart i Kowalska, 2012). Oczyszczanie może obejmować procesy biologiczne zachodzące w warunkach tlenowych lub beztlenowych, w wyniku których dochodzi do konwersji związków organicznych do biogazu w wyniku działania bakterii beztlenowych. Najczęściej stosowaną metodą biologiczną, wykorzystywaną do poprawy jakości ścieków bytowo-gospodarczych i przemysłowych jest metoda osadu czynnego (proces tlenowy) obejmująca stosowanie do degradacji zanieczyszczeń mikroorganizmów w postaci kłaczkowatej zawiesiny, w skład której wchodzi głównie heterotroficzne bakterie tworzące skupiska i kolonie, pierwotniaki, grzyby, a także organizmy tkankowe, takie jak: wrotki, nicienie, pajęczaki i skąposzczety (Lenart i Kowalska, 2012). W celu zapewnienia dogodnych warunków rozwoju dla mikroorganizmów układ biologiczny powinien być intensywnie napowietrzany, sprawnie recyrkulowany, a jego obciążenie ładunkiem zanieczyszczeń powinno być optymalne, aby ograniczyć zjawisko puchnięcia osadu, spowodowane zazwyczaj nadmiernym rozwojem organizmów nitkowatych, wpływających negatywnie na zdolności sedymentacyjne osadu.

W przypadku ścieków, które charakteryzują się dużym ładunkiem zanieczyszczeń np. ścieków pochodzących z przemysłu rolno-spożywczego dobrym rozwiązaniem jest

wykorzystanie do ich oczyszczania procesów beztlenowych lub beztlenowo-tlenowych. Osad beztlenowy cechuje się dużą odpornością na działanie związków toksycznych. Metody beztlenowego oczyszczania ścieków umożliwiają skuteczną redukcję zanieczyszczeń organicznych, wysokoefektywne usuwanie fosforu i azotu oraz produkcję gazu pofermentacyjnego, który może stanowić alternatywne źródło energii oraz surowiec do syntez chemicznych. Zastosowanie procesów beztlenowych przyczynia się również do zmniejszenia ilości powstającego osadu nadmiernego, który zazwyczaj może znaleźć zastosowanie jako nawóz. Zaletą reaktorów fermentacyjnych są niskie koszty eksploatacyjne oraz niewielkie kubatury. Procesy beztlenowego oczyszczania ścieków mogą być również realizowane na złożach z wypełnieniem stałym lub ruchomym (Lenart i Kowalska, 2012; Szyprowska, Wichowski i Stępień, 2011). W wyniku fermentacji beztlenowej ścieków możliwe jest uzyskanie 0,35 m³ metanu w przeliczeniu na 1 kg usuniętego ChZT. Wytworzony biogaz po usunięciu siarkowodoru może znaleźć zastosowanie do wytwarzania energii cieplnej i elektrycznej. Minimalny poziom ChZT przy którym proces fermentacji beztlenowej jest ekonomiczny zawiera się w granicach 1500-2000 mg O₂/dm³. Proces beztlenowy znajduje zastosowanie do oczyszczania ścieków generowanych przez przemysł spożywczy ze względu na obecność w ich składzie dużej ilości mikroelementów koniecznych do rozwoju mikroorganizmów. Integracja procesów tlenowego i beztlenowego oczyszczania ścieków pozwala zmniejszenie ilości wytwarzanego osadu nadmiernego, ponieważ przyrost osadu nadmiernego w procesach beztlenowych jest niski i wynosi od 10 do 15% doprowadzanego ładunku BZT₅. Dla porównania w procesach tlenowych przyrost ten może wynosić do 80%. W przypadku reaktorów beztlenowych nakłady inwestycyjne są wyższe niż w przypadku reaktorów tlenowych, jednakże koszty operacyjne niższe. W praktyce najczęściej stosuje się integrację systemu tlenowego i beztlenowego (Kozak, Jędrzejewska i Krzemieniowski, 2005). Analiza ponoszonych kosztów eksploatacyjnych w przypadku procesów tlenowego, beztlenowego oraz zintegrowanego (tlenowo-beztlenowego) została dokonana przez Gozdka i Heichmana (2005). Oszacowano, że koszty eksploatacji połączonych systemów oczyszczania są o około połowę niższe od kosztów wyłącznie tlenowego oczyszczania ścieków (Gozdek i Heichman, 2005).

3.2. Oczyszczanie ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego

Przemysł spożywczy stanowi jeden z najważniejszych sektorów krajowej gospodarki, podlegający ścisłym wymogom sanitarnym i surowym normom dotyczącym ochrony środowiska, co jest często związane z koniecznością ponoszenia dużych nakładów inwestycyjnych (Anielak, 2000; Heponiemi i Lassi, 2012; Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008; Meneses i in., 2017; Nawirska, 2008). W tabeli 2 przedstawiono zakresy wybranych wskaźników surowych ścieków generowanych przez różne branże przemysłu spożywczego.

Tabela 2. Zakres stężeń zanieczyszczeń w surowych ściekach technologicznych generowanych przez wybrane zakłady spożywcze (Konieczny, 2004)

Branża	BZT ₅ [g O ₂ /m ³]	ChZT [g O ₂ /m ³]	Ekstrakt eterowy [g/m ³]	Zawiesina ogólna [g/m ³]	Fosfor ogólny [g/m ³]	Azot ogólny [g/m ³]	pH
Przemysł ziemniaczany	400-2500	700-4000	Bd	200-1800	10-60	20-250	5-8
Przemysł cukrowniczy	600-1300	2500	Bd	100-6500	10-70	10-200	6-9
Przemysł mięsny i drobiarski	200-1800	1000-3500	300-1000	400-1500	10-20	50-200	6-9
Przemysł mleczarski	100-2500	1000-5000	45-110	800-1000	5-20	55-160	6-9
Przemysł owocowo-warzywny	200-1500	400-2800	10-1400	50-800	<1	<5	6-9
Przemysł rybny	>7000	>10000	100-700	<3500	5-50	500	5-9
Przemysł tłuszczowy	>5300	>8700	>6300	>2400	<100	Bd	9-11

bd-brak danych

Do oczyszczania ścieków, pochodzących z przemysłu spożywczego wykorzystuje się procesy mechaniczne, chemiczne, fizykochemiczne i biologiczne. Ze względu na niskie koszty i wysoką skuteczność korzystniejsze jest oczyszczanie ścieków przemysłowych w miejscu ich wytwarzania, zamiast kierowania ich do komunalnej oczyszczalni ścieków. Dobre rezultaty uzyskuje się z wykorzystaniem układów mechaniczno-chemicznych oraz mechaniczno-biologicznych, w których oczyszczanie biologiczne obejmuje zarówno procesy tlenowe, jak i beztlenowe. Jednym z najważniejszych ról systemów oczyszczających jest usuwanie ze ścieków generowanych przez przemysł spożywczy pierwiastków biogennych - azotu i fosforu, które odpowiedzialne są za proces eutrofizacji zbiorników wodnych i intensyfikację przyrostu biomasy, co wiąże się z pogorszeniem przejrzystości wody oraz

zagrożeniem dla życia fauny. Szacuje się, że ok. 85% ścieków generowanych przez przemysł spożywczy wymagających oczyszczenia jest poddawane oczyszczaniu na drodze procesów biologicznych, natomiast w przypadku ok. 15% wykorzystuje się oczyszczanie mechaniczne (Lenart i Kowalska, 2012).

Ścieki cukrownicze generowane w okresie jesienno-zimowym ze względu na kampanijność produkcji mogą znaleźć zastosowanie w rolnictwie do nawadniania lub nawożenia użytków rolnych lub zostać poddane oczyszczaniu w stawach akumulacyjnych, gdzie ich rozkład przebiega tlenowo lub beztlenowo. W wyniku procesu prowadzonego w warunkach anaerobowych dochodzi do generowania odorów, powstających na skutek przekształcania węglowodorów w kwasy tłuszczowe. Oczyszczanie ścieków cukrowniczych może być również realizowane z wykorzystaniem technologii osadu czynnego i obejmować systemy tlenowe i beztlenowo-tlenowe (Heponiemi i Lassi, 2012; Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008; Meneses i in., 2017; Nawirska, 2008).

Ścieki mleczarskie wymagają wstępnego oczyszczania mechanicznego ze względu na obecność w nich dużej ilości tłuszczów, co przekłada się na wysoką wartość stężenia ekstraktu eterowego, wynoszącego w zależności od rodzaju produkcji od ok. 30 do 375 mg/dm³. Do ich oczyszczania wykorzystuje się odtłuszczacze napowietrzane i ciśnieniowe. Następnie podczyszczone dodatkowo z wykorzystaniem procesów koagulacji i flotacji ścieki są poddawane oczyszczaniu biologicznemu w przepływowych komorach osadu czynnego lub w przypadku niedużych zakładów produkcyjnych w sekwencyjnych reaktorach SBR, co umożliwia wysokoefektywne usuwanie pierwiastków biogennych. Ze względu na to, że zanieczyszczenia zawarte w ściekach mleczarskich łatwo ulegają fermentacji muszą być one skutecznie i szybko eliminowane (Heponiemi i Lassi, 2012; Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008; Meneses i in., 2017; Nawirska, 2008).

Ścieki browarnicze charakteryzują się zazwyczaj dużą podatnością na biodegradację. Do ich oczyszczania stosuje się systemy aerobowe (urządzenia jednokomorowe, złoża biologiczne) i anaerobowe. Często wykorzystuje się układy kaskadowe oraz kombinowane, a także dodatkowe komory denitryfikacyjne, w celu zwiększenia skuteczności usuwania związków azotu i poprawy stabilności pracy systemów oczyszczających.

W przypadku ścieków pochodzących z gorzelnii oczyszczanie biologiczne może być realizowane na złożach biologicznych lub z wykorzystaniem metody osadu czynnego i obejmuje procesy tlenowe i beztlenowe (Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014;

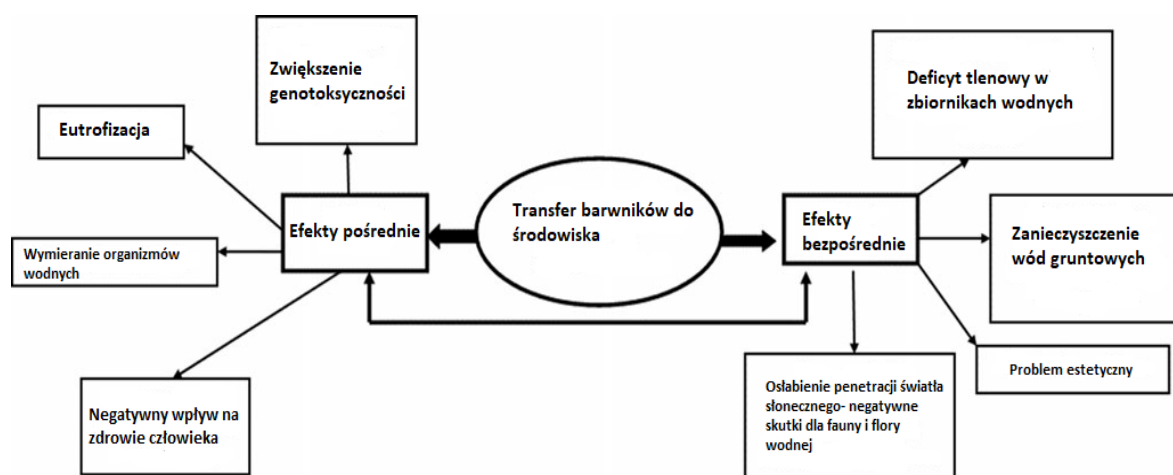
Krzanowski i in., 2008; Meneses i in., 2017; Nawirska, 2008). Korzystną praktyką jest stosowanie przez zakłady obiegów zamkniętych w przypadku popłuczyn i instalacji wyparnych. Wywary z gorzelnii zbożowych i ziemniaczanych mogą być przetwarzane na paszę dla zwierząt, nie stanowiąc tym samym obciążenia dla środowiska.

Ścieki pochodzące z rzeźni oraz zakładów przetwórstwa mięsnego zawierają zanieczyszczenia stałe o znacznych rozmiarach, a także dużą ilość substancji nierozpuszczalnych w wodzie i tłuszczów. Z tego względu poddaje się je wstępnemu oczyszczaniu mechanicznemu, obejmującego cedzenie na sitach oraz flotacji w instalacjach flotacyjnych w obecności koagulantów i flokulantów. Wstępnie oczyszczone ścieki są następnie kierowane do systemów oczyszczania biologicznego realizowanego z wykorzystaniem złóż biologicznych, osadu czynnego lub reaktorów beztlenowych (Kasztelan, 2008; Kasztelan i Kierepka, 2014; Krzanowski i in., 2008; Meneses i in., 2017; Nawirska, 2008). W wielu zakładach przetwórstwa mięsnego ścieki przed procesem oczyszczania są rozdzielane na trzy strumienie: odpływy z ubojni i rzeźni, odpływy z urządzeń stosowanych do płukania podrobów oraz ścieki sanitarne.

3.3. Oczyszczanie ścieków przemysłowych zawierających barwniki

W związku z rosnącym wykorzystaniem barwników w wielu gałęziach przemysłu obserwuje się ich zwiększoną obecność w wodach pot technologicznych. Stanowią one jeden z głównych składników ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego, kosmetycznego, tworzyw sztucznych, papierniczego oraz włókienniczego (Baldikova, Safarikova i Safarik, 2015; Brillas, Carlos i Martínez-Huitle, 2015; Fernandez, Soledad Larrechi i Pilar Callao, 2010; Nidheesh, Gandhimathi i Ramesh, 2016; Yao, Zhang, Wang, Chou i Dong, 2016). Znaczna ilość barwników (ok. 50%) ze względu na niedoskonałość procesów barwienia przenoszona jest do wód pot technologicznych. Szacuje się, że ok. 10-15% wszystkich barwników stosowanych w przemyśle trafia do środowiska wraz ze ściekami. Wiele ze stosowanych powszechnie substancji barwiących charakteryzuje się dużym nasyceniem barwy i znaczną toksycznością. Obecność barwników w wodzie całkowicie dyskwalifikuje jej przydatność do celów technologicznych i bytowo-gospodarczych, a także ma negatywne oddziaływanie na organizmy wodne, między innymi ograniczając proces fotosyntezy. Już niewielkie stężenie barwników w wodzie rzędu 1 ppm jest wyraźnie widoczne i niepożądane. Ponadto, duża część substancji barwiących stosowanych w przemyśle ze względu na swoją złożoną budowę

chemiczną jest mało podatna na biodegradację, a także na rozkład pod wpływem światła, wysokiej temperatury i działania czynników utleniających (Brillas i in., 2015; Fernandez i in., 2010; Yao i in., 2016). Negatywne efekty związane z transferem barwników do środowiska przedstawiono schematycznie na rysunku 6.



Rysunek 6. Pośrednie i bezpośrednie skutki transferu barwników do środowiska (Nidheesh i in., 2016)

Zalety i wady wybranych metod stosowanych do oczyszczania wód pot technologicznych z barwników zestawiono w tabeli 3 (Nidheesh i in., 2016).

Tabela 3. Zalety i wady tradycyjnych metod stosowanych do usuwania barwników ze ścieków przemysłowych (Anielak, 2000; Nidheesh i in., 2016)

Metoda	Zalety	Wady
Koagulacja/flokulacja	Prosta w aplikacji, stosunkowo niskie koszty reagentów	Generuje dodatkowe zanieczyszczenia w postaci dużych ilości osadów
Ozonowanie	Procesy ozonowania mogą być prowadzone w sposób ciągły, zautomatyzowany; układ może być łatwo kontrolowany i sterowany	Możliwość powstawania szkodliwych produktów pośrednich utleniania
Biodegradacja	Atrakcyjna ekonomicznie i ekologicznie, akceptowana społecznie	Wolno zachodzące procesy, konieczność tworzenia optymalnego środowiska dla rozwoju mikroorganizmów, konieczność kontroli licznych parametrów
Biosorpcja	Nie wymaga wysokich nakładów inwestycyjnych, możliwość wykorzystania odpadowej biomasy, możliwość regeneracji biosorbentu	Barwniki nie są rozkładane, lecz wiązane z biosorbentem
Adsorpcja na węglu aktywnym	Możliwość regeneracji adsorbentu i modyfikacji jego właściwości powierzchniowych	Duże koszty eksploatacyjne, konieczność termicznej lub chemicznej regeneracji adsorbentu, generujących wysokie koszty oraz straty materiału
Metody elektrochemiczne	Brak konieczności stosowania dodatkowych reagentów, brak toksycznych produktów pośrednich	Wysokie koszty zużycia energii elektrycznej
Utlenianie	Proces szybki i wydajny	Może przyczyniać się do generowania toksycznych produktów pośrednich, konieczność stosowania reagentów utleniających
Filtracja membranowa	Znajduje zastosowanie do usuwania ze ścieków wielu rodzajów barwników	Generowanie osadów, konieczność stosowania wysokich ciśnień, wysokie koszty, mało efektywna w przypadku dużej objętości ścieków

Metody fizyczne i chemiczne obejmują między innymi: sorpcję, koagulację, elektrokoagulację, metody elektrochemiczne, techniki membranowe, ozonowanie i sonolizę.

Wiele metod oczyszczania ścieków wiąże się z koniecznością ponoszenia wysokich kosztów inwestycyjnych i eksploatacyjnych oraz przyczynia się do powstania toksycznych związków, będących produktami pośrednimi rozkładu związków barwiących.

Metody biologiczne wykorzystywane w procesach dekoloryzacji barwników obejmują zastosowanie procesów tlenowych i beztlenowych oraz układów tlenowo-beztlenowych (Góralczyk, Jasińska i Długoński, 2016; Lakhan Singh, Kumar Singh i Pratap Singh, 2015). Ich wdrożenie nie jest możliwe w przypadku barwników charakteryzujących się małą podatnością na biodegradację, wysoką toksycznością, a także działaniem bakteriostatycznym. Eliminacja barwników ze ścieków może zachodzić również na skutek procesów biosorpcji i bioakumulacji (Góralczyk i in., 2016; Długoński, 2016; Lakhan Singh i in., 2015).

Biosorpcja jest procesem wydajnym, selektywnym i niezależnym od metabolizmu mikroorganizmów, podczas którego cząsteczki barwników są wiązane z powierzchnią ściany komórkowej dzięki obecności na jej powierzchni grup aminowych, tiolowych, karboksylowych i fosforowych. Metoda ta nie zapewnia degradacji barwników, są one jedynie przyłączane do powierzchni biosorbentu. Materiał biologiczny na którym zachodzi proces biosorpcji może pochodzić z przemysłowej hodowli biomasy lub być produktem odpadowym lub ubocznym z przemysłu leśnego i rolno-spożywczego. Z tego względu biosorpcja nie wymaga wysokich nakładów inwestycyjnych. Dodatkowo, po procesie barwniki mogą być odzyskane w wyniku desorpcji, natomiast biosorbent zregenerowany i wykorzystany ponownie.

Proces bioakumulacji obejmuje wiązanie barwnika na powierzchni ściany komórkowej mikroorganizmów, a następnie jego akumulację wewnątrz cytoplazmy (Góralczyk i in., 2016). Proces ten wymaga kontroli wielu parametrów, takich jak: skład ilościowy i jakościowy podłoża, pH i temperatura oraz zapewnienia niezbędnych do wzrostu mikroorganizmów źródeł węgla i azotu. Proces ten znajduje zastosowanie w eliminacji ze ścieków barwników azowych, reaktywnych i trójfenylometanowych.

Biodegradacja jest procesem metabolicznym polegającym na rozkładzie zanieczyszczeń organicznych do prostszych związków z udziałem wydzielanych przez mikroorganizmy enzymów zewnątrz- i wewnątrzkomórkowych, co w niektórych przypadkach umożliwia ich całkowitą mineralizację. W procesie biodegradacji barwników najczęściej wykorzystuje się mikroorganizmy, które na skutek długotrwałej ekspozycji na działanie

zanieczyszczeń wykształciły mechanizmy pozwalające na skuteczne unieszkodliwienie związków toksycznych obecnych w ich środowisku. Szczegółowo procesy tlenowej i beztlenowej biodegradacji barwników opisano w części badawczej dysertacji.

Wybór odpowiedniej metody oczyszczania ścieków zawierających barwniki wymaga głębokiej analizy uwzględniającej aspekty ekonomiczne, technologiczne i środowiskowe. Największe zastosowanie w usuwaniu barwników ze ścieków przemysłowych mają procesy adsorpcji, koagulacji, elektrokoagulacji, techniki membranowe i metody biologiczne. W praktyce stosuje się wiele układów technologicznych, które są zróżnicowane pod względem sekwencji, liczby i rodzaju operacji jednostkowych, w zależności od składu ścieków, który cechuje się zazwyczaj dużą zmiennością. Techniki membranowe są często wykorzystywane do oczyszczania ścieków włókienniczych, zawierających barwniki organiczne charakteryzujące się dużą masą cząsteczkową (w zakresie od 500 do 3000 u), a także wysokie stężenie soli mineralnych, przede wszystkim chlorku sodu, stosowanego w celu zwiększenia adsorpcji barwników na powierzchni włókien. Barwniki te mogą być separowane z roztworu zawierającego chlorek sodu z wykorzystaniem ultrafiltracji i/lub elektrodializy (Majewska-Nowak, 2014). Metody te umożliwiają odzysk barwnika w postaci koncentratu, który może być następnie ponownie wykorzystany w procesie barwienia. Przed skierowaniem ścieków do oczyszczania z zastosowaniem procesów membranowych są one wstępnie oczyszczane z wykorzystaniem procesów biologicznych i filtracji. Oczyszczanie fizykochemiczne poprzedzające proces ultrafiltracji ogranicza zjawisko foulingu i korzystnie wpływa na żywotność membran. Innym rozwiązaniem stosowanym do oczyszczania ścieków farbiarskich i włókienniczych jest zastosowanie układu technologicznego wykorzystującego złoża biologiczne, proces koagulacji oraz adsorpcji na węglu aktywnym (Anielak, 2000). Wstępnie oczyszczone ścieki kierowane są ze złożeń biologicznych do komory koagulacji. Dodatkowo na tym etapie dodawany jest węgiel aktywny w postaci pyłu. Następnie, ścieki trafiają do klarownika i są poddawane filtracji. Procesy adsorpcji mogą być również realizowane na żelach kwasu krzemowego, chitozanie, tlenku glinu i zeolitach, a także materiałach odpadowych generowanych przez przemysł lub rolnictwo. Materiały te mogą być dodatkowo modyfikowane w celu zwiększenia ich zdolności sorpcyjnych.

4. Procesy zaawansowanego utleniania

Od ponad 30 lat liczne publikacje naukowe wskazują na wysoką skuteczność rozkładu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, zawartych w ściekach komunalnych i przemysłowych metodami zaliczanymi do procesów zaawansowanego utleniania (ang. *Advanced Oxidation Processes* - AOP). Metody te mogą stanowić atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych metod oczyszczania ścieków (Quasim i Mane, 2013). Tradycyjne metody oczyszczania ścieków, obejmujące procesy fizykochemiczne, chemiczne i biologiczne często nie dają zadowalających efektów. Ich zastosowanie wiąże się wieloma wadami, takimi jak: transfer zanieczyszczeń z jednej fazy do drugiej, niskie szybkości reakcji, konieczność ciągłej kontroli pH i temperatury oraz wysokie koszty. Dodatkowo ścieki przemysłowe i komunalne stanowią mieszaninę substancji, dlatego konieczne jest wdrożenie technologii, która po pierwsze pozwoli na ich nieselektywną degradację, po drugie będzie z technologicznego punktu widzenia skuteczna, czyli w zależności od głównego celu zastosowania zapewniająca oczyszczanym ściekom wymagane przepisami prawa parametry fizykochemiczne pozwalającymi na ich odprowadzenie do środowiska naturalnego lub degradującą odporne na rozkład biologiczny składniki ścieków do związków podatnych na tradycyjne metody oczyszczania i po trzecie cechować się efektywnością ekonomiczną umożliwiającą jej praktyczne zastosowanie bezpośrednim w oczyszczaniu ścieków lub też chociażby częściową implementację w istniejące systemy oczyszczania. Procesy zaawansowanego utleniania pozwalają na nieselektywną degradację substancji organicznych i niektórych związków nieorganicznych z wykorzystaniem generowanych różnymi drogami rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$). Wysoce reaktywne rodniki hydroksylowe charakteryzują się wysokim potencjałem utleniającym wynoszącym 2,8 eV w odniesieniu do normalnej elektrody wodorowej. Wartość ta przewyższa wartości potencjałów utleniających innych silnych utleniaczy, stosowanych w procesach dezynfekcji i oczyszczania ścieków, takich jak: ozon (2,07 eV), nadtlenek wodoru (1,78 eV), HOCl (1,49 eV) i chlor (1,36 eV). Procesy zaawansowanego utleniania umożliwiają całkowitą mineralizację materii organicznej (RH) i utlenienie związków zawartych w wodzie i ściekach do CO_2 i H_2O , co sumarycznie można zapisać w postaci równania chemicznego (Cheng i in., 2016; Zmudziński, 2009; Zmudziński, 2010a; Zmudziński, 2010b):



Procesy zaawansowanego utleniania można podzielić na: procesy chemiczne (mokre utlenianie powietrzem, utlenianie w warunkach nadkrytycznych, utlenianie elektrochemiczne, działanie ozonem i nadtlenkiem wodoru, reakcja Fentona, sonoliza, radioliza promieniowaniem gamma), procesy fotochemiczne (fotoliza UV, reakcja foto-Fentona, łączne działanie UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/H₂O₂/O₃) i procesy fotokatalityczne, które zazwyczaj realizowane są w obecności półprzewodników. Generowanie wysoce reaktywnych rodników może zachodzić na drodze wyżej wymienionych procesów lub w wyniku ich połączenia (Cheng i in., 2016; Zmudziński, 2009a; Zmudziński, 2010). Stosowanie jednocześnie kilku metod pozwala na uzyskanie lepszych efektów w usuwaniu zanieczyszczeń, ze względu na efekt synergiczny (Cheng i in., 2016). Procesy zaawansowanego utleniania stwarzają duże możliwości aplikacyjne w procesie uzdatniania wody i oczyszczania ścieków. Ich największą zaletą jest ograniczenie powstawania produktów ubocznych, które mogłyby negatywnie oddziaływać na środowisko (Ledakowicz, Olejnik, Perkowski i Żegota, 2001). Przebiegające podczas procesów zaawansowanego utleniania reakcje rodnikowe zachodzą bardzo szybko (stałe szybkości reakcji rzędu 10⁸-10¹¹ M⁻¹·s⁻¹) i z dużą wydajnością oraz mogą być realizowane w stosunkowo niskich temperaturach, gdyż większość z nich może zachodzić w temperaturze otoczenia. W szczególności procesy fotochemiczne można zaliczyć do nowoczesnych metod oczyszczania ścieków i uzdatniania wody, związanych z tzw. zieloną chemią. Są to procesy bezodpadowe i pozwalające na wykorzystanie naturalnego źródła promieniowania, jakim jest promieniowanie słoneczne. W dalszej części rozdziału scharakteryzowano krótko wybrane metody należące do procesów zaawansowanego utleniania ze szczególnym uwzględnieniem procesów mogących znaleźć zastosowanie w degradacji zanieczyszczeń pochodzących z przemysłu spożywczego, w tym barwników.

Degradacja związków organicznych z wykorzystaniem ozonu może przebiegać poprzez działanie ozonu cząsteczkowego i/lub na skutek tworzenia się rodników hydroksylowych. Rozpad ozonu jest procesem zależnym od wartości pH roztworu i zachodzi głównie w środowisku zasadowym. Przy niskiej wartości pH dominuje proces bezpośredniego utleniania związków organicznych. Proces bezpośredniego działania ozonem prowadzi zazwyczaj do powstawania aldehydów i kwasów karboksylowych, które nie ulegają już dalszemu utlenianiu, co ogranicza zastosowanie tej metody. Dodatkowo reakcje bezpośredniego ozonowania są reakcjami selektywnymi i zachodzącymi stosunkowo powoli,

dlatego aby zwiększyć skuteczność utleniania związków organicznych często stosuje się procesy rodnikowe, należące do procesów zaawansowanego utleniania (Khan, Ahmad, Yasar i Shahid, 2010; Nawrocki i Fijołek, 2009).

Pod wpływem nadtlenu wodoru może zachodzić rozpad ozonu z wytworzeniem rodników hydroksylowych. Bezpośrednia reakcja cząsteczek O_3 z nadtlaniem wodoru zachodzi powoli ($k < 0,01 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$). Rodniki hydroksylowe w układzie O_3/H_2O_2 wytwarzane są więc głównie w wyniku reakcji wysoce reaktywnego anionu nadtlennowego z ozonem, co skutkuje wytworzeniem $\cdot OH$, O_2 i $O_2\cdot^-$. Wysoce reaktywne rodniki hydroksylowe mogą być także generowane w procesie ozonowania fotolitycznego, realizowanym w układzie UV/ O_3 . Łączne działanie promieniowania UV i ozonu pozwala na osiągnięcie wyższego stopnia degradacji związków organicznych ze względu na występujące zjawisko synergizmu. Reakcja bezpośredniego utleniania związków organicznych ozonem zachodzi powoli, w porównaniu do reakcji rodników hydroksylowych z degradowanym zanieczyszczeniem, dlatego w systemach UV/ O_3 utlenianie substratów zachodzi głównie na drodze ich reakcji z $\cdot OH$ (Khan i in., 2010; Nawrocki i Fijołek, 2009). W celu generowania rodników $\cdot OH$ stosowane jest również ozonowanie katalityczne (Nawrocki i Fijołek, 2009). Polega ono na wykorzystaniu katalizatora do kontrolowanego rozpadu cząsteczek O_3 z wytworzeniem wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych. Proces ten może być prowadzony również przy niskim pH środowiska. Procesy ozonowania katalitycznego znajdują zastosowanie do degradacji związków, takich jak: kwasy karboksylowe (szczawowy, octowy, cytrynowy, bursztynowy, salicylowy), podstawione fenole, nitrobenzen, dinitrotoluen, anilina, barwniki azowe, kwasy fulwowe, sulfoniany ligninowe i wielu innych (Nawrocki i Fijołek, 2009). Procesy bezpośredniego ozonowania są z powodzeniem stosowane do oczyszczania ścieków pochodzących z wytwórni win i destylarni, przemysłu mięsnego, a także tych powstających podczas produkcji cukru spożywczego (Krzemińska, Neczaj i Borowski, 2015). Procesy chemiczne i fotochemiczne realizowane z wykorzystaniem ozonu i nadtlenu wodoru znajdują zastosowanie w procesach oczyszczania wód gruntowych i powierzchniowych, ścieków pochodzących z zakładów fotograficznych, włókienniczych, spożywczych, degradacji chlorowcopochodnych organicznych, związków fenolowych oraz estrogenów i ksenoestrogenów, których transfer do środowiska wiąże się z dużym ryzykiem dla zdrowia i życia organizmów żywych, ponieważ zakłócają one procesy hormonalne i mogą powodować problemy z płodnością (Dudziak i Burdzik-Niemiec, 2015). Układy UV/ O_3 są zazwyczaj

wykorzystywane w niewielkich systemach oczyszczających, natomiast w instalacjach charakteryzujących się większą wydajnością przeważają systemy O_3/H_2O_2 .

Generowanie rodników hydroksylowych w układzie H_2O_2/UV zachodzi w wyniku fotolizy nadtlenu wodoru, co jest związane z homolizą wiązania tlen-tlen z wytworzeniem dwóch rodników hydroksylowych. Początkowo wzrost stężenia nadtlenu wodoru w układzie korzystnie wpływa na proces fotodegradacji związków organicznych. Gdy stężenie H_2O_2 w roztworze przekroczy pewną krytyczną wartość, dochodzi do inhibitowania procesu fotoutleniania w wyniku reakcji nadtlenu wodoru z rodnikami hydroksylowymi i tworzenia się mniej reaktywnych rodników wodoronadtlenkowych, które mogą reagować ze sobą i z rodnikami hydroksylowymi, co prowadzi do ich wygaszenia (Khan i in., 2010). Fotoutlenianie może być realizowane także w układzie $UV/H_2O_2/O_3$, co korzystnie wpływa na szybkość tworzenia się rodników hydroksylowych oraz skuteczność mineralizacji zanieczyszczeń organicznych. Badania porównawcze przeprowadzone przez Peternela i in. wykazały, że uzyskana po godzinnym naświetlaniu skuteczność utleniania, wyrażona stopniem mineralizacji organicznego barwnika (czerwień kwasowa) w przebadanych układach fotolitycznych przedstawia się następująco: $UV < UV/H_2O_2 < UV/H_2O_2/O_3$ (Khan i in., 2010). Utlenianie w systemach UV/H_2O_2 i $UV/H_2O_2/O_3$ znajduje zastosowanie w degradacji pestycydów, herbicydów, farmaceutyków, hormonów, pochodnych fenolu, benzenu, benzydyny, toluenu, chloroformu, dichlorometanu, 1,2-dichloroetanu, barwników syntetycznych, a także w procesach oczyszczania wody dla celów spożywczych (Luiz, José i Moreira, 2012; Krzemińska, Neczaj i Borowski, 2015; Miller, 2011; Nawrocki, 1999; Nawrocki i Fijołek, 2009; Nidheesh i in., 2016; Stasinakis, 2008).

W procesie Fentona tworzenie się wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych zachodzi na drodze reakcji jonów żelaza(II) z nadtlaniem wodoru (Nawrocki, 1999). Na przebieg procesu największy wpływ mają dawki stosowanego żelaza i nadtlenu wodoru, stosunek wagowy $Fe(II)/H_2O_2$, temperatura procesu, czas reakcji i pH. Przyjmuje się, że wzrost zawartości jonów żelaza(II) powyżej 50% w stosunku do nadtlenu wodoru, skutkuje dezaktywacją rodnika hydroksylowego. Optymalny dla prowadzenia procesu zakres pH wynosi od 3 do 6. W wyższym pH degradacja zanieczyszczeń zachodzi z mniejszym stopniem, co jest związane z rozkładem H_2O_2 , zachodzącym w wyniku tworzenia się kłaczkowatego osadu wodorotlenku żelaza(III). Zalecane jest prowadzenie procesu Fentona w temperaturze od 20 do 40°C, w celu uniknięcia rozkładu nadtlenu wodoru do wody i tlenu (Długosz, 2014;

Luiz i in., 2012; Krzemińska i in., 2015; Miller, 2011; Nawrocki, 1999; Nawrocki i Fijołek, 2009; Nidheesh i in., 2016; Stasinakis, 2008).

W procesie foto-Fentona rodniki hydroksylowe są generowane w wyniku fotolizy cząsteczek nadtlenu wodoru z wykorzystaniem promieniowania $\lambda < 300$ nm. Powstający w trakcie procesu kompleks $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ charakteryzuje się dużą fotoaktywnością. W obecności promieniowania zachodzi reakcja fotoredukcji Fe^{3+} , w wyniku której jony Fe^{2+} są odtwarzane (Barbusiński, 2004; Chong, Sharma, Burn i Saint, 2012; Dąbek, 2015; Oller, Malato i Sanchez-Perez, 2011; Turchi i Ollis, 1990). Proces Fentona i jego modyfikacje pozwalają na skuteczną degradację związków organicznych, zwiększenie podatności zanieczyszczeń na biodegradację, zmniejszenie wartości ChZT i BZT₅, eliminację toksycznych związków oraz usunięcie barwy i odorów. Zarówno proces Fentona, jak i foto-Fentona są z powodzeniem stosowane do oczyszczania odcieków z ustabilizowanych składowisk odpadów komunalnych, neutralizacji ścieków przemysłowych, usuwania nieprzyjemnych zapachów, zanieczyszczeń generowanych przez przemysł mięsny, piekarniczy, napojowy oraz do degradacji antybiotyków i barwników syntetycznych, skutkując ich skuteczną dekoloryzacją (Barbusiński, 2005; Dębowski, Zieliński i Krzemieniewski, 2006; Ribeiro, Nunez i Silva, 2015).

Sonoliza jest procesem polegającym na generowaniu rodników hydroksylowych z wykorzystaniem ultradźwięków o częstotliwości >16 kHz. Pod wpływem ultradźwięków zachodzi zjawisko kawitacji z wytworzeniem pęcherzyków gazu rozpuszczonego w cieczy (Krzemińska i in., 2015; Luiz i in., 2012; Mahamuni i Adewuyi, 2010). Podczas tego procesu dochodzi do powstawania lokalnie ekstremalnych warunków ciśnienia i temperatury, sięgającej nawet 4600 K, co skutkuje rozkładem pary wodnej wewnątrz pęcherzyków. Degradacja obecnych w roztworze zanieczyszczeń zachodzi w wyniku pirolizy substratów organicznych znajdujących się wewnątrz pękających pęcherzyków oraz w wyniku tworzenia się reaktywnych rodników OH^\bullet , H^\bullet oraz nadtlenu wodoru i ozonu. Proces wytwarzania rodników hydroksylowych w wyniku sonolizy jest często wspomagany obecnością w układzie ozonu, nadtlenu wodoru oraz odczynnika Fentona lub realizowany w połączeniu z fotokatalizą na naświetlonym półprzewodniku. Proces sonolizy znajduje zastosowanie, między innymi do degradacji związków fenolowych, dioksyn, chloropochodnych benzenu, perfluorowanych związków organicznych i barwników organicznych (Krzemińska i in., 2015; Luiz i in., 2012; Mahamuni i Adewuyi, 2010).

Proces mokrego utleniania powietrzem realizowany jest w fazie ciekłej w warunkach wysokich temperatur (125-320°C) i ciśnień (5-200 barów) w obecności powietrza lub tlenu cząsteczkowego (Krzemińska i in., 2015; Stasinakis, 2008). W wyniku procesu związki organiczne, a także niektóre związki nieorganiczne, podatne na utlenienie są rozkładane z wytworzeniem krótkołańcuchowych produktów pośrednich, dwutlenku węgla, wody i soli mineralnych. Procesy mokrego utleniania powietrzem są szczególnie przydatne w procesie naturalizacji ścieków i osadów, zbyt rozcieńczonych, żeby zastosowywać do ich degradacji metody termiczne, a także zbyt skoncentrowanych, aby poddać je skutecznemu oczyszczaniu biologicznemu. Wartość parametru chemicznego zapotrzebowania tlenu dla tych zanieczyszczeń powinna mieścić się w zakresie od 5 do 200 g O₂/dm³ (Stasinakis, 2008).

Utlenianie elektrochemiczne wydaje się być alternatywą dla tradycyjnych metod oczyszczania ścieków, pozwalającą na skuteczną degradację zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych (Bielicka-Daszkiewicz, 2008; Brillas i in., 2015; Pimentel, Oturan, Dezotti i Oturan, 2008). Zastosowanie tej metody ogranicza ilość i liczbę związków chemicznych, które mogą trafiać do środowiska, ponieważ procesy generowania i zużywania elektronów zachodzą na powierzchni elektrody, co umożliwia uzyskanie czystych reagentów. W procesach utleniania elektrochemicznego rodniki hydroksylowe generowane są w wyniku utlenienia cząsteczek wody na skutek przyłożonego do elektrod napięcia elektrycznego. Reakcje utleniania zachodzą na katalizatorze, który jest jedną z elektrod w układzie. Utlenianie elektrochemiczne może znaleźć zastosowanie do utleniania związków fenolowych, oczyszczania ścieków pochodzących z rzeźni, z produkcji piekarniczej, destylarni i z produkcji oliwy z oliwek, a także rozkładu zanieczyszczeń pochodzących z obiektów restauracyjnych (Khan i in., 2010).

Podsumowując, wykorzystanie metod zaawansowanego utleniania skupia się głównie na degradacji związków organicznych, które są w niewielkim stopniu podatne na biodegradację lub/i charakteryzują się dużą toksycznością. Procesy te są z sukcesem wdrażane w oczyszczaniu ścieków obciążonych m. in. antybiotykami, hormonami, chlorowcopochodnymi organicznymi, arenami, fenolami czy barwnikami syntetycznymi. Stwarza to olbrzymie możliwości aplikacyjne i umożliwia zastosowanie AOP do oczyszczania ścieków generowanych przez przemysł farmaceutyczny, chemiczny, petrochemiczny, włókienniczy i spożywczy oraz odcieków pochodzących ze składowisk odpadów. Procesy zaawansowanego utleniania charakteryzują się wysoką skutecznością w degradacji

zanieczyszczeń, jednak ich praktyczne wykorzystanie wymaga odpowiedniego doboru reagentów oraz określenia optymalnych warunków w zależności od charakterystyki jakościowej oczyszczanych ścieków, a także analizy kosztowej różnych wariantów technologicznych celem wyboru optymalnego pod względem technologicznym i ekonomicznym rozwiązania.

4.1. Zastosowanie AOP do degradacji zanieczyszczeń pochodzących z przemysłu spożywczego

Znaczna część ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego charakteryzujących się dużą zawartością substancji organicznych nie podlega lub też ulega długotrwałej biodegradacji i cechuje się znaczną toksycznością. Proces ich oczyszczania nie może ograniczać się do zastosowania tradycyjnych metod fizycznych, chemicznych oraz biologicznych, wymagają zastosowania kompleksowego oczyszczania. Ze względu na zróżnicowany skład i pochodzenie ścieków generowanych przez przemysł spożywczy nieustannie poszukuje się efektywnych hybrydowych metod ich oczyszczania.

Jak wspomniano w rozdziale 3 ścieki generowane przez przemysł spożywczy mogą być oczyszczane z wykorzystaniem metod mechanicznych, fizykochemicznych i biologicznych. Jednym z największych ograniczeń stosowania procesów oczyszczania biologicznego w przypadku ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego jest obecność w nich dużej ilości związków organicznych, takich jak białka, tłuszcze, a także innych substancji należących do tzw. związków uciążliwych (Heponiemi i Lassi, 2012; Krzemińska i in., 2015). Oczyszczanie biologiczne obejmujące procesy tlenowe i beztlenowe może być wdrożone tylko w przypadku zanieczyszczeń charakteryzujących się małą toksycznością i niskim stężeniem, celem ograniczenia ich negatywnego wpływu na mikroorganizmy wykorzystywane w trakcie procesów oczyszczania biologicznego. Zastosowanie procesów zaawansowanego utleniania do degradacji zanieczyszczeń przed skierowaniem ich do oczyszczania biologicznego pozwala na przekształcenie trudno rozkładalnych składników ścieków w formy bardziej podatne na proces biodegradacji. Z tego względu procesy AOP mogą znaleźć zastosowanie do poprawy jakości ścieków pochodzących, między innymi z przemysłu mięsnego, mleczarskiego, owocowo-warzywnego, winiarskiego i kawowego (Heponiemi i Lassi, 2012; Krzemińska i in., 2015).

Najskuteczniejsze jest zastosowanie wielostopniowego oczyszczania, obejmującego procesy zaawansowanego utleniania, co pozwala na skuteczną degradację związków organicznych i neutralizację występujących w ściekach organizmów patogennych. Takie rozwiązanie jest zgodne z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji zanieczyszczeń przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola). Jej celem są przede wszystkim zintegrowane działania w kierunku zapobiegania i ograniczania emisji zanieczyszczeń z przemysłów, w których wymaga się stosowania Najlepszych Dostępnych Technik (ang. Best Available Techniques - BET) W ramach BET wymaga się, żeby ścieki były poddawane najbardziej odpowiedniemu dla nich procesowi oczyszczania, obejmującego często procesy zaawansowanego utleniania zintegrowane z tradycyjnymi metodami oczyszczania (Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE, 2010).

Badania przeprowadzone przez Santosa i in. wskazują na przydatność symultanicznego procesu sorpcji na węglu aktywnym i utleniania z wykorzystaniem nadtlenu wodoru w oczyszczaniu ścieków zawierających barwniki syntetyczne (Choma, Czubaszek i Jaroniec, 2015; Dąbek, 2015; Santos, Pereira, Faria i Órfão, 2009). Połączenie tych procesów skutkuje efektywną dekoloryzacją badanych roztworów ze względu na występujący efekt synergiczny. Bardzo dobre rezultaty przynosi zastosowanie metod fizykochemicznych np. flotacji jako wstępnego etapu oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego, co pozwala na usunięcie z nich tłuszczów i olejów. Etapem poprzedzającym skierowanie ścieków do oczyszczania biologicznego jest degradacja zanieczyszczeń z wykorzystaniem metod należących do metod zaawansowanego utleniania. Metody te pozwalają na obniżenie wartości ChZT i BZT₅ oraz ilości zawiesin obecnych w ściekach. Mogą one wymagać jednak dalszego oczyszczania z wykorzystaniem np. technik membranowych, takich jak ultrafiltracja lub ozonowania. W wyniku tego procesu substraty organiczne są degradowane z wytworzeniem małowcząsteczkowych kwasów organicznych, które charakteryzują się dużą podatnością na biodegradację. Techniki membranowe mogą być również stosowane do usunięcia cząsteczek TiO₂, gdy oczyszczanie ścieków obejmuje fotokatalityczny rozkład zanieczyszczeń. Membrana stanowi w tym przypadku barierę dla fotokatalizatora, co umożliwia jego odzysk i ponowne zawrócenie do reaktora, a stosowanie koagulantów nie jest konieczne. Dodatkowo na tym etapie ścieki są doczyszczane (Rajca i Bodzek, 2011; Rajca, Bodzek i Cichy, 2011).

Ścieki generowane przez przemysł mięsny mogą być oczyszczane na drodze flotacji poprzedzającej degradację zanieczyszczeń w układzie fotolitycznym UV/H₂O₂, z zastosowaniem reakcji foto-Fentona i mokrego utleniania powietrzem. Metody te pozwalają na zmniejszenie wartości parametrów BZT i ChZT, ilości zawieszonych materii organicznej oraz dekoloryzację i wzrost podatności ścieków pochodzących z zakładów przetwórstwa mięsnego na biodegradację w systemach tlenowych i beztlenowych (Heponiemi i Lassi, 2012; Krzemińska i in., 2015).

Do oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu mleczarskiego wykorzystuje się procesy biologiczne, a następnie są one dodatkowo doczyszczane z zastosowaniem utleniania fotokatalitycznego na naświetlonym ditlenku tytanu, co skutkuje spadkiem wartości ChZT o nawet 95%. Liczne badania przeprowadzone w roztworach modelowych wskazują na możliwość zastosowania procesów fotokatalitycznych do poprawy jakości ścieków mleczarskich i degradacji ich składników, takich jak: glukoza, tłuszcz mleczny i mleko (Zmudziński, 2009b; Zmudziński, 2010). Etapem poprzedzającym skierowanie ścieków mleczarskich do komór osadu czynnego może być także ich wstępne oczyszczenie z zastosowaniem reakcji Fentona. Proces ten wpływa na poprawę efektywności procesów biologicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych (Heponiemi i Lassi, 2012; Krzemińska i in., 2015).

W przypadku zanieczyszczeń pochodzących z zakładów przetwórstwa owocowo-warzywnego wskazuje się na możliwość zastosowania systemów UV, UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ i UV/O₃ do poprawy jakości ścieków generowanych w wyniku procesów technologicznych obejmujących mycie, obieranie i blanszowanie surowców roślinnych (Heponiemi i Lassi, 2012; Krzemińska i in., 2015).

Ścieki pochodzące z przemysłu winiarskiego i destylarni charakteryzują się dużą ilością materii organicznej. Zawarte są w nich węglowodany, etanol, kwasy organiczne, azot organiczny, fosfor, aldehydy, mikrobiologiczne zanieczyszczenia powstające w wyniku fermentacji oraz detergenty, co przekłada się na wysokie wartości ChZT i BZT. Ścieki te mogą być skutecznie oczyszczane na drodze ozonowania i/lub z zastosowaniem metod zaawansowanego utleniania, obejmujących działanie UV/O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂ i reakcję foto-Fentona. Metody te mogą być traktowane jako wstępny etap oczyszczania ścieków poprzedzający ich skierowanie do oczyszczania biologicznego. Zastosowanie tych procesów pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia mineralizacji związków organicznych oraz

zmniejszenie toksyczności ścieków generowanych przez przemysł winiarski i destylarnie (Heponiemi i Lassi, 2012; Krzemińska i in., 2015).

Ścieki wytwarzane przez przemysł kawowy charakteryzują się dużą mętnością i zawartością kofeiny, tłuszczów, protein, a także obecnością związków wielkocząsteczkowych, takich jak taniny, ligniny i kwasy humusowe. Z tego względu oczyszczanie ich z wykorzystaniem metod biologicznych może być problematyczne. Ścieki te mogą być oczyszczane z zastosowaniem flokulacji i koagulacji, a następnie doczyszczane w systemach UV/O₃/H₂O₂, UV/H₂O₂ i UV/O₃ (Heponiemi i Lassi, 2012; Krzemińska i in., 2015).

4.2. Szacowane koszty AOP

W ostatnich latach prowadzi się liczne badania mające na celu przede wszystkim zwiększenie skuteczności procesów oczyszczania, w tym w szczególności z wykorzystaniem procesów zaawansowanego utleniania, w degradacji zanieczyszczeń ścieków wysokoobciążonych oraz redukcję kosztów operacyjnych ich oczyszczania poprzez jednoczesne zastosowanie kilku procesów należących do AOP czy też zintegrowanie ich z tradycyjnymi metodami oczyszczania ścieków. Badania te, które mogą w końcowym efekcie skutkować wzrostem efektywności ekonomicznej działalności jednostek zajmujących się oczyszczaniem ścieków czy to komunalnych czy też przemysłowych, stanowią zasadniczą rolę w praktycznym zaimplementowaniu procesów zaawansowanego utleniania (w tym fotokatalizy na naświetlanych półprzewodnikach) w oczyszczaniu ścieków.

Wybór odpowiedniej metody oczyszczania ścieków jest zależny od stężenia i charakterystyki zanieczyszczeń w nich obecnych. Przykładowo, procesy fizyczne mogą być z powodzeniem wykorzystywane do separacji lotnych związków organicznych. W przypadku ścieków rzeczywistych korzystna jest integracja procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych. W procesach chemicznych należy wziąć także pod uwagę możliwość powstawania produktów przejściowych, które charakteryzują się zróżnicowaną toksycznością i podatnością na biodegradację. Zaletą metod zaawansowanego utleniania utleniania jest ich skuteczność w nieselektywnym usuwaniu zanieczyszczeń oraz degradacji związków toksycznych charakteryzujących się niską podatnością na biodegradację (Mohajerani, Mehrvari i Ein-Mozaffari, 2009). Większość z badań wskazuje, że najkorzystniejsza jest integracja procesów zaawansowanego utleniania z biologicznymi metodami oczyszczania

ścieków ze względu na zwiększenie podatności ścieków na biodegradację przed skierowaniem ich do systemów oczyszczania biologicznego lub połączenie kilku procesów należących do procesów zaawansowanego utleniania ze względu na efekt synergistyczny. Przy czym, w przypadku zastosowania procesów zaawansowanego utleniania jako procesu wstępnego degradacji zanieczyszczeń ścieków należy wziąć pod uwagę w projektowaniu procesu oczyszczania potencjalnie negatywny wpływ rodników hydroksylowych i nadtlenu wodoru na mikroorganizmy wykorzystywane w procesach biologicznego oczyszczania ścieków, tak aby ryzyko tego wpływu zostało maksymalnie zminimalizowane lub wręcz wyeliminowane. Główną wadą procesów zaawansowanego utleniania jest relatywnie wysoki koszt zużycia energii elektrycznej, w szczególności gdy wymagane jest uzyskanie wysokiego stopnia mineralizacji zanieczyszczeń organicznych. Integracja procesów należących do AOP z procesami biologicznego oczyszczania ścieków pozwala na obniżenie kosztów operacyjnych i czyni proces oczyszczania bardziej opłacalnym. Koszty stałe i operacyjne zastosowania metod zintegrowanych są niższe w porównaniu z sumarycznymi kosztami związanymi z wykorzystaniem w procesach oczyszczania ścieków procesów jednostkowych. Poprzez zwiększenie efektu synergii, koszty te mogą być jeszcze niższe. Połączenie procesów zaawansowanego utleniania z oczyszczaniem biologicznym wymaga optymalizacji w celu osiągnięcia wymaganych parametrów dla ścieków oczyszczonych. Proces ten powinien być oparty na analizie kosztów zużytej energii elektrycznej oraz zależeć od lokalnych regulacji środowiskowych, umiejscowienia procesów zaawansowanego utleniania w ciągu procesów technologicznych i charakterystyki procesów jednostkowych.

Zastosowanie oczyszczania ścieków i uzdatniania wody z wykorzystaniem procesów zaawansowanego utleniania powinna poprzedzać analiza wszystkich parametrów technologicznych oraz reprezentatywnych próbek ścieków, a także ocena możliwości zastosowania ich w lokalnych warunkach zakładu produkcyjnego i właściwego umiejscowienia ich w ciągu produkcyjnym. Kluczowa jest wczesna integracja procesów oczyszczania ścieków z procesami technologicznymi, co pozwala obniżyć koszty inwestycyjne i eksploatacyjne oraz uzyskać dużą efektywność ekonomiczną. Dobudowywanie instalacji oczyszczających w późniejszym terminie jest złą praktyką, ponieważ podstawą wyboru metody oczyszczania ścieków powinny być przede wszystkim względy technologiczne (Ledakowicz i in., 2001).

Podjmuje się próby oszacowania kosztów związanych z zastosowaniem metod zaawansowanego utleniania do oczyszczania ścieków, zawierających modelowe zanieczyszczenia, takie jak: fenol, reaktywne barwniki azowe i trójchloroetylen, zakładając ich degradację w 90% oraz przyjmując, że degradacja zanieczyszczeń zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji pseudo I- lub zerowego rzędu. Biorąc pod uwagę ekonomiczność procesów zaawansowanego utleniania powinno się uwzględnić koszty inwestycyjne oraz koszty eksploatacyjne (m.in. analityczne, odczynników chemicznych, związane z użyciem energii elektrycznej, pracy oraz koszty związane z naprawą i wymianą elementów instalacji (Mahamuni i Adewuyi, 2010; Soleymani, Chahardoli i Kaykhali, 2016). Koszty odczynników chemicznych obejmują zakup H_2O_2 oraz fotokatalizatorów, takich jak: $CuSO_4$ (2,2 USD za 1 kg), CuO (3,42 USD za 1 kg) lub TiO_2 (300 USD za 1 kg). Koszty analityczne są zależne od częstotliwości pobierania próbek, godzin pracy laborantów, potrzebnych do ich analizy oraz kosztów odczynników chemicznych wykorzystywanych w badaniach. Koszty generowane w toku eksploatacji instalacji obejmują wymianę systemów oświetleniowych UV, elementów systemów generujących ozon, nośników fotokatalizatorów oraz obwodów elektrycznych. Należy uwzględnić również koszty związane z kontrolą, naprawą i wymianą elementów instalacji, biorąc pod uwagę liczbę godzin roboczych potrzebnych na serwisowanie. (Mahamuni i Adewuyi, 2010). Szacowane koszty procesów AOP i oczyszczania ścieków z wykorzystaniem metod zaawansowanego utleniania zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Szacowane koszty AOP i oczyszczania ścieków z wykorzystaniem metod zaawansowanego utleniania (Mahamuni i Adewuyi, 2010)

Proces	Zanieczyszczenie	Stopień mineralizacji [%]	Całkowity roczny koszt operacyjny [USD]	Koszt oczyszczenia 1 m ³ ścieków [USD]
UV	Fenol	90	$1,67 \cdot 10^8$	401
sonoliza			$5,49 \cdot 10^8$	4099
O ₃			$9,16 \cdot 10^4$	317
sonoliza/UV			$1,58 \cdot 10^8$	825
sonoliza/O ₃			$1,37 \cdot 10^7$	101
UV/O ₃			$4,25 \cdot 10^6$	10
sonoliza/UV/O ₃			$4,65 \cdot 10^6$	25
sonoliza/H ₂ O ₂ /CuO			$6,35 \cdot 10^6$	113
UV/H ₂ O ₂			$4,05 \cdot 10^7$	81
fotokataliza			$9,51 \cdot 10^8$	2282
sonoliza/fotokataliza			$6,54 \cdot 10^8$	1936
sonoliza	reaktywny barwnik azowy	90	$5,02 \cdot 10^8$	3747
O ₃			$1,15 \cdot 10^5$	1077
sonoliza/UV			$1,73 \cdot 10^8$	1224
sonoliza/O ₃			$5,28 \cdot 10^7$	394
UV/O ₃			$3,57 \cdot 10^6$	9
sonoliza/UV/O ₃			$2,62 \cdot 10^6$	313
UV/H ₂ O ₂			$3,05 \cdot 10^6$	110
fotokataliza			$8,14 \cdot 10^7$	1952
sonoliza/fotokataliza	$2,36 \cdot 10^7$	618		
UV	Trójchloroetylen	90	$2,29 \cdot 10^5$	2
sonoliza			$3,28 \cdot 10^6$	24
O ₃			$1,01 \cdot 10^5$	1
sonoliza/UV			$1,18 \cdot 10^6$	7
UV/H ₂ O ₂			$4,06 \cdot 10^5$	2
Fotokataliza			$1,68 \cdot 10^6$	5

Niestety, pomimo prowadzonych badań nad możliwością integracji procesów AOP z metodami biologicznymi wykorzystywanymi w oczyszczaniu ścieków, w literaturze przedmiotu trudno znaleźć choćby przybliżone szacowane koszty zastosowania tego typu rozwiązań. Przyczyny tego stanu rzeczy należy upatrywać w tym, iż badania te skupiają się przede wszystkim na zwiększeniu podatności trudno degradable metodami

biologicznymi związków wchodzących w skład ścieków przemysłowych metodami należącymi do metod zaawansowanego utleniania, a następnie ocenie ich dalszej podatności na degradację biologiczną, w tym w szczególności oddziaływaniu na mikroflorę wykorzystywaną w biologicznych procesach oczyszczania.

Jak wspomniano we wstępie do niniejszego rozdziału, istotny, jeśli nie najważniejszy aspekt możliwości zastosowania procesów zaawansowanego utleniania w oczyszczaniu ścieków stanowić będzie tzw. efektywność kosztowa proponowanego rozwiązania. W ekonomii operuje się dwoma pojęciami – efektywnością oraz efektywnością kosztową. Analiza efektywności kosztowej stanowi modyfikację analizy kosztów i efektów. Stosuje się ją wówczas, gdy pieniężna wycena efektów inwestycji jest niemożliwa lub niewskazana. Nierzadko dotyczy do przedsięwzięć związanych z ochroną środowiska, dla których wycena uzyskanych korzyści jest trudna do oszacowania lub też oszacowania tego nie można dokonać w sposób wiarygodny (Kundziewicz i Miłaszewski, 2011). W tej metodzie tylko koszty są mierzone w jednostkach pieniężnych, natomiast efekty nie podlegają ocenie wartościującej. Efektywność kosztowa stanowi pewien kompromis pomiędzy skutecznością danego rozwiązania a efektywnością. Dlatego też, dokonując wyboru pomiędzy różnymi metodami oczyszczania ścieków, dla których zamierzony cel technologiczny oraz efekt środowiskowy są zbliżone, decydującym czynnikiem wyboru przyjętego rozwiązania będą ponoszone przez daną jednostkę roczne koszty z nim związane, w przypadku oczyszczania ścieków wyrażane tzw. wskaźnikiem średniorocznego kosztu oczyszczania ścieków. Wielkość tego wskaźnika, co należy podkreślić, uzależniona jest nie tylko od wielkości nakładów inwestycyjnych i wielkości efektu użytkowego, lecz również od długości okresu eksploatacji, realnej stopy dyskontowej oraz kosztów eksploatacyjnych. Dlatego tak ważną rolę odgrywają prowadzone w laboratoriach badawczych całego świata badania nad zwiększeniem skuteczności metod zaawansowanego utleniania, w szczególności fotokatalizy na naświetlanych półprzewodnikach, w degradacji zanieczyszczeń oraz efektywniejszego wykorzystania promieniowania UV, którego koszt generowania (wpływający bezpośrednio na koszty eksploatacyjne) jest najistotniejszym czynnikiem ograniczającym zastosowanie procesu fotokatalizy w praktyce.

5. Fotokataliza heterogeniczna

Fotokatalizę można określić jako proces zmiany szybkości reakcji lub jej inicjacji pod wpływem promieniowania, który zachodzi w obecności fotokatalizatora. Fotokatalizator absorbuje światło, co prowadzi do chemicznych przekształceń związków znajdujących się w mieszaninie reakcyjnej (Marzec i Pędzich, 2016). Katalizator wywiera wpływ na mechanizm reakcji w wyniku oddziaływania z substratami zarówno w stanie podstawowym, jak i wzbudzonym. Obecnie fotokataliza heterogeniczna na naświetlonym półprzewodniku należy do jednej z najefektywniejszych i najczęściej stosowanych metod fotodegradacji związków organicznych. Podczas procesu wykorzystuje się stałe półprzewodniki, takie jak: tlenki (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , WO_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , itp.) i siarczki (CdS , ZnS , itp.) (Abo-Farha, 2010; Antonopoulou, Evgenidou, Lambropoulou i Konstantinou, 2014; Bavcon Kralj, Trebse i Franco, 2007; Bzon, Perkowski i Szadkowska-Nicze, 2006; Chang, Hsieh, Hsieh, Yao i Cheng, 2009; Chen, Ku i Kuo, 2007; Choquette-Labbe, Shewa, Lalman i Shanmugam, 2014; Dai i Rabani, 2002; Ghimpusan, Lawless, Serpone i Meisel, 1991; Han i in., 2009; Magalhães, Andrade, Nunes i Mendes, 2017; Nechifor, Nechifor, Dima i Passeri, 2017).

Początki wykorzystania naświetlonego TiO_2 do degradacji związków organicznych sięgają 1954 roku, kiedy to Mashio i in. zaprezentowali pionierskie badania nad rozkładem rozpuszczalników organicznych, podczas których zaobserwowano ich utlenianie z jednoczesnym tworzeniem się nadtlenu wodoru. W późnych latach 60-tych XX wieku zaczęto prowadzić badania nad fotoelektrolizą cząsteczek wody na gazowy tlen i wodór z wykorzystaniem ogniwa elektrochemicznego, w którym materiał anodowy stanowił rutyl ze względu na swoją wysoką stabilność w roztworze wodnym. W 1977 roku Frank i Bard zaproponowali wykorzystanie fotokatalizy heterogenicznej na naświetlonym ditlenku tytanu do rozkładu cyjanku (Hashimoto, Irie i Fujishima, 2005). Lata 80-te przyniosły dalszy rozwój badań mających na celu określenie możliwości zastosowania procesu do degradacji zanieczyszczeń obecnych w ściekach i powietrzu. W ostatnich 30 latach fotokataliza heterogeniczna na ditlenku tytanu znajduje coraz szersze zastosowanie w procesach degradacji związków organicznych i nieorganicznych stanowiących zanieczyszczenia wód i powietrza.

Pod wpływem promieniowania o odpowiedniej energii, równej lub większej szerokości pasma wzbronionego półprzewodnika dochodzi do inicjacji reakcji

fotokatalitycznej. Szerokość pasma wzbronionego jest definiowana jako różnica energii pomiędzy wypełnionym elektronami pasmem walencyjnym a pustym pasmem przewodnictwa. Występowanie pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa stanowi analogię do orbitali molekularnych HOMO (ang. *Highest Occupied Molecular Orbital*) i LUMO (ang. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), oznaczających odpowiednio najwyższy obsadzony orbital molekularny i najniższy nieobsadzony orbital molekularny.

Ze względu na obecność defektów i zanieczyszczeń w sieci krystalicznej półprzewodnika w paśmie wzbronionym mogą występować dodatkowe pasma. W związku z występowaniem w paśmie wzbronionym pasm donorowych lub akceptorowych, półprzewodniki można podzielić na półprzewodniki typu n i p (Bavcon Kralj i in., 2007; Chang i in., 2009; Chen i Ray, 2001; Robert i Malato, 2002; Sobczyński i Dobosz, 2001). W półprzewodnikach typu n występuje poziom donorowy, który jest obsadzony elektronami, umiejscowiony blisko pasma przewodnictwa, dlatego też może pełnić rolę w dostarczaniu do niego elektronów. Do tej grupy półprzewodników zalicza się między innymi ditlenek tytanu (Sobczyński i Dobosz, 2001). Półprzewodniki typu p posiadają pusty poziom akceptorowy, który jest umiejscowiony w pobliżu pasma walencyjnego i może pobierać z niego elektrony, co prowadzi do powstania pustych miejsc - dziur elektronowych. Na skutek absorpcji promieniowania o odpowiedniej energii dochodzi do wzbudzenia elektronów w pasmie walencyjnym i ich przeniesienia do pasma przewodnictwa, z wytworzeniem dziury elektronowej. Poziom Fermiego w ten sposób wzbudzonego półprzewodnika charakteryzuje się wyższą energią od potencjału chemicznego wody, z tego względu w roztworach wodnych obserwuje się swobodny przepływ elektronów z pasma przewodnictwa półprzewodnika do roztworu, co skutkuje obniżeniem poziomu Fermiego oraz energii pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa we wnętrzu półprzewodnika. Skutkiem tego procesu jest różnica pomiędzy energią pasm walencyjnego i przewodnictwa wewnątrz półprzewodnika i na jego powierzchni, co powoduje transfer elektronów z pasma przewodnictwa do wnętrza półprzewodnika oraz przemieszczanie się dziur elektronowych w kierunku jego powierzchni. W wyniku opisanych zjawisk dochodzi do separacji fotogenerowanych ładunków, co ogranicza proces ich rekombinacji i umożliwia ich wejście w reakcje ze związkami obecnymi w roztworze (Sobczyński i Dobosz, 2001). Szczegółowy przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń opisano w podrozdziale 5.3.

5.1. Właściwości ditlenku tytanu

Spośród przebadanych w wielu procesach fotokatalitycznych półprzewodników największe zastosowanie ze względu na swoje pożądane właściwości fizykochemiczne znajduje ditlenek tytanu (TiO_2). W przyrodzie jest on spotykany w ilmenicie (FeTiO_3), perowskicie (CaTiO_2) i tytanicie (CaTiSiO_5). Naturalnie występuje także w postaci rutylu (TiO_2), który jest jego najbardziej stabilną formą (Braun, Baidins i Marganski, 1992; Gupta i Tripathi, 2011; Paz, Luo, Rabenberg i Heller, 1995; Rechmann, 1975; Watanabe, 1999). Ditlenek tytanu jest bezzapachowym ciałem stałym o temperaturze topnienia ok. 1830°C i temperaturze wrzenia wynoszącej ok. 2500°C , charakteryzującym się wysoką odpornością mechaniczną. Niska zdolność do absorpcji optycznej w zakresie widzialnym jest odpowiedzialna za jego śnieżnobiały kolor. Ditlenek tytanu nie wykazuje zdolności utleniających i jest stabilny w warunkach normalnych. Reaguje ze stężonym kwasem siarkowym(VI) i stopionymi wodorotlenkami ze względu na swój amfoteryczny charakter. Ditlenek tytanu jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, natomiast jest dobrze rozpuszczalny w olejach.

Wyróżnia się trzy postaci polimorficzne ditlenku tytanu: anataz, rutyl i brukit. Brukit charakteryzuje się strukturą rombowa, natomiast anataz i rutyl strukturą tetragonalną. We wszystkich odmianach polimorficznych TiO_2 jonu tytanu (Ti^{4+}) są skoordynowane z sześcioma atomami tlenu (O^{2-}), tworząc oktaedryczną strukturę TiO_6 . Wszystkie trzy odmiany polimorficzne ditlenku tytanu można otrzymać na drodze syntezy chemicznej. Metastabilne anataz i brukit pod wpływem kalcynacji w temperaturze przekraczającej 600°C ulegają przekształceniu w termodynamicznie stabilny rutyl (Kaleta i Kołodziej, 2012; Marzec i Pędzich, 2016; Nocuń i Kwaśny, 2012; Qi, Wang i Xin, 2011; Stankiewicz i Lelusz, 2014; Ślusarczyk, 2009).

Brukit jest najrzadziej występującą postacią mineralogiczną ditlenku tytanu, tworzącą kryształy cienkołytkowe i słupkowe. Jako czysty minerał jest kruchy i przezroczysty, ale wykazuje silny pleochronizm i może charakteryzować się barwą żółtą, czerwoną lub brunatną. W przyrodzie występuje w USA, Szwajcarii i Rosji. Brukit ma przede wszystkim znaczenie naukowe i kolekcjonerskie (Grzechowiak i Wereszczako-Zielińska, 2000). Niekiedy bywa stosowany w jubilerstwie jako kamień ozdobny.

Anataz w czystej postaci jest kruchy i przezroczysty. W zależności od domieszek może przyjmować zabarwienie czarne, niebieskie lub ciemnoczerwone (Grzechowiak i Wereszczako-Zielińska, 2000). Duże złoża tego tlenku znajdują się w Austrii, Szwajcarii, Norwegii i Brazylii. Jego twardość w skali Mohsa wynosi 5,5. Parametry jego komórki elementarnej to: $a = 0,378 \text{ nm}$, $b = 0,378 \text{ nm}$, $c = 0,951 \text{ nm}$. Znajduje zastosowanie w przemyśle chemicznym do otrzymywania tytanu oraz jest wykorzystywany w jubilerstwie jako kamień ozdobny.

Czysty chemicznie rutyl jest bezbarwny, ale w zależności od rodzaju znajdujących się w nim zanieczyszczeń i wtrąceń może przyjmować barwę czerwono-brunatną, zielonkawą, niebieskawą lub nawet czarną. Stanowi składnik skał metamorficznych i magmowych oraz występuje na terenie Brazylii, Szwajcarii, USA i krajów afrykańskich (Grzechowiak i Wereszczako-Zielińska, 2000). Jego twardość w skali Mohsa wynosi od 6,5 do 7. Parametry komórki elementarnej rutylu to: $a = 0,459 \text{ nm}$, $b = 0,459 \text{ nm}$, $c = 0,295 \text{ nm}$. Stanowi on surowiec dla przemysłu chemicznego, metalurgicznego i szklarskiego.

5.2. Zastosowanie ditlenku tytanu

Ditlenek tytanu znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu ze względu na swoje pożądane właściwości chemiczne i fizyczne (Kaleta i Kołodziej, 2012; Marzec i Pędzich, 2016; Nocuń i Kwaśny, 2012; Qi, Wang i Xin, 2011; Stankiewicz i Lelusz, 2014; Ślusarczyk, 2009). Potocznie nazywany bielą tytanową stosowany jest jako pigment w produkcji farb i lakierów, korzystnie wpływający na właściwości powierzchniowe materiałów. Ditlenek tytanu jest powszechnie używany w przemyśle papierniczym, tworzyw sztucznych i włókienniczym, gdzie wykorzystuje się jego właściwości w ochronie tkanin przed niekorzystnym działaniem promieniowania ultrafioletowego. Ze względu na swoje amfifilowe właściwości (posiada jednocześnie charakter hydrofilowy i hydrofobowy) TiO_2 szczególnie szerokie zastosowanie znajduje w przemyśle budowlanym, gdzie jest wykorzystywany w produkcji powłok antybakteryjnych, fotokatalitycznego cementu, powłok fotokatalitycznych, powłok asfaltowych redukujących spaliny, powłok zabezpieczających przed promieniowaniem UV, powierzchni samoczyszczących (szyb i farb) i szyb niezaparowujących. Zanieczyszczenia osadzające się na powierzchniach pokrytych nanoditlenkiem tytanu, mających charakter hydrofilowy ulegają pod wpływem

promieniowania UV fotodegradacji i są następnie z łatwością usuwane przez opady atmosferyczne (Kaleta i Kołodziej, 2012; Marzec i Pędzich, 2016; Nocuń i Kwaśny, 2012; Qi, Wang i Xin, 2011; Stankiewicz i Lelusz, 2014; Ślusarczyk, 2009). Powierzchnie niezaparowujące wykorzystują hydrofilowe właściwości ditlenku tytanu, sprawiające że permanentnie pokrywa je cienka warstwa wody, dzięki czemu szyba pozostaje przezroczysta.

Ze względu na właściwości fotokatalityczne ditlenek tytanu znajduje zastosowanie w procesie fotokatalizy heterogenicznej do degradacji zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, w produkcji ogniw fotowoltaicznych oraz jako katalizator w procesie fotokatalitycznej syntezy wodoru. Dodatkowo jego aktywność fotokatalityczna wykorzystywana jest do neutralizowania nieprzyjemnych zapachów, zwalczania wirusów, bakterii i grzybów, a także komórek nowotworowych. W praktyce TiO_2 może być stosowany jako skuteczny środek dezynfekujący, mogący znaleźć zastosowanie do zwalczania gronkowca złocistego, pałeczki ropy błękitnej, wirusa zapalenia wątroby typu B, opryszczki i grypy oraz sterylizacji narzędzi chirurgicznych. Ze względu na swoją wysoką biokompatybilność z ludzkimi tkankami ditlenek tytanu znajduje zastosowanie w medycynie i stomatologii jako składnik biokompozytów w inżynierii tkankowej (Gupta i Tripathi, 2011; Kosmala i Szymańska, 2016; Nocuń i Kwaśny, 2012). Ta cecha w połączeniu z właściwościami bakteriobójczymi sprawia, że jego zastosowanie w naukach medycznych będzie coraz szersze.

W przemyśle kosmetycznym ditlenek tytanu stanowi składnik kremów pielęgnacyjnych, pudrów, podkładów, mleczek i cieni do powiek, kremów do opalania, past do zębów, szamponów i dezodorantów (Kosmala i Szymańska, 2016). Rola TiO_2 w produktach kosmetycznych najczęściej sprowadza się do roli substancji zagęszczającej, rozjaśniacza innych pigmentów i filtra przeciwsłonecznego. Preparaty do opalania zawierające anataz zabezpieczają skórę przed promieniowaniem UV-A i UV-B. Ze względu na aktywność fotokatalityczną TiO_2 stosowanie tych produktów mogło prowadzić do przedwczesnego starzenia się skóry, na co wpływ miało generowanie pod wpływem promieniowania wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych, niszczących materiał genetyczny komórek. Efekt ten udało się jednak skutecznie zniwelować poprzez dodatek do produktów do opalania polimerów, silikonów i ekstraktów roślinnych, chroniących skórę przed negatywnymi skutkami fotoutleniania.

W przemyśle spożywczym ditlenek tytanu jest stosowany jako dodatek do żywności należący do grupy barwników spożywczych i oznaczany jako E 171. Stosowanie E 171 ma na celu nadanie produktom spożywczym białej barwy i poprawę ich właściwości sensorycznych. Jest on stosowany nie zawsze zgodnie z obowiązującymi przepisami jako składnik zup, musztard, produktów spożywczych zawierających suszone warzywa, orzechy, ziarna, polew cukierniczych, owoców kandyzowanych i gum do żucia. Dodany do cygar nadaje im pożądaną białą barwę popiołu. Ditlenek tytanu znajduje również zastosowanie jako składnik produktów farmaceutycznych (Kosmala i Szymańska, 2016). Mając na uwadze fakt, że ditlenek tytanu w postaci nanocząstek może potencjalnie charakteryzować się działaniem rakotwórczym, od 2020 roku produkty spożywcze zawierające E 171 zostały wycofane z obrotu we Francji. Przewlekłe narażenie na nanocząstki TiO_2 drogą pokarmową może skutkować szkodliwym wpływem na serce, wątrobę i nerki (Boutillier, Fourmentin i Laperche, 2020). Nagromadzone w ustroju cząstki indukują powstawanie reaktywnych form tlenu i przyspieszają apoptozę komórek. 7 października 2021 r. państwa członkowskie przegłosowały wprowadzenie zakazu stosowania E 171 jako dodatku do żywności. Wycofanie ze stosowania nanocząstek ditlenku tytanu jako dodatku do żywności nie będzie miało wpływu na jego przemysłowe wykorzystanie, a co za tym idzie również w potencjalnych praktycznych zastosowaniach tego związku w degradacji zanieczyszczeń wchodzących w skład ścieków przemysłowych.

Ze względu na coraz szersze zastosowanie ditlenku tytanu należy również wziąć pod uwagę ryzyko związane z jego potencjalnym transferem do środowiska. Badania wskazują na możliwość pobierania nanocząstek ditlenku tytanu przez rośliny wodne i lądowe, co może skutkować zahamowaniem ich wzrostu (Kosmala i Szymańska, 2016). Efekt ten jest zależny od rozmiaru, kształtu i zdolności do agregacji nanocząstek oraz jego stężenia w glebie i środowisku wodnym. Ditlenek tytanu wykazuje tendencję do kumulacji we wszystkich tkankach roślinnych i może być włączony wraz ze spożywanymi przez zwierzęta roślinami do łańcucha pokarmowego. Poza konsumpcją artykułów żywnościowych zawierających E 171 człowiek jest narażony na potencjalnie toksyczne działanie TiO_2 w wyniku ekspozycji inhalacyjnej lub kontaktu skórniego.

5.3. Fotokataliza heterogeniczna na naświetlonym ditlenku tytanu

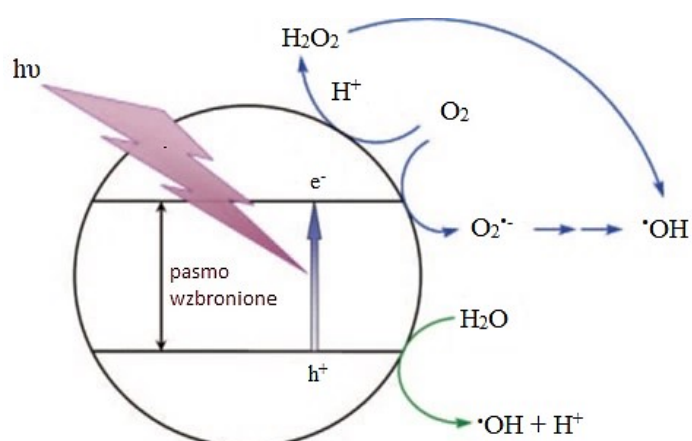
Jak wspomniano w podrozdziale 5.1. przebadanych zostało wiele półprzewodników pod kątem ich fotokatalitycznej aktywności. Pomimo, iż niektóre z nich charakteryzują się niskim kosztem otrzymywania, odpowiednią szerokością pasma wzbronionego oraz zdolnością do aktywacji w świetle widzialnym, ich zastosowanie jest znacznie ograniczone ze względu na podatność na korozję pod wpływem promieniowania, niską stabilność w roztworach wodnych oraz znaczną toksyczność. Najczęściej wykorzystywanym w procesach fotokatalitycznych półprzewodnikiem, pełniącym rolę fotosensybilizatora jest ditlenek tytanu. Do jego aktywacji wykorzystuje się naturalne lub sztuczne promieniowanie z zakresu UV. Spośród trzech form krystalograficznych ditlenku tytanu, tylko brukit jest formą nieaktywną fotokatalitycznie. Wszystkie odmiany ditlenku tytanu cechuje takie samo położenie pasma walencyjnego. Różnicuje je natomiast położenie pasma przewodnictwa, co wiąże się z inną szerokością pasma wzbronionego. Dla anatazu, brukitu i rutylu wynosi ona odpowiednio 3,23 eV, 2,96 eV i 3,02 eV (Okamoto, Yamamoto, Tanaka i Itaja, 1985; Vallejo, Frasnado San Roman, Ortiz i Irabien, 2015; Wahyuni, Aprilita, Hatimah, Wulandari i Mudasir, 2015; Zmudziński, Sobczyńska i Sobczyński, 2007; Zmudziński i Sobczyński, 2007; Zmudziński, 2009; Zmudziński, 2010a; Zmudziński, 2010b; Zmudziński, 2012).

Najbardziej aktywną katalitycznie odmianą ditlenku tytanu jest anataz, dla którego energia potrzebna do wzbudzenia elektronów pasma walencyjnego jest co prawda wyższa niż dla rutylu, ale ze względu na wyższą adsorpcję tlenu na powierzchni fotokatalizatora i niższą szybkość rekombinacji wzbudzonych par elektron-dziura jest on najczęściej wykorzystywanym półprzewodnikiem w procesach fotokatalitycznych. Ditlenek tytanu (w formie anatazu) jest w stanie absorbować energię w zakresie bliskiego ultrafioletu ($\lambda \leq 387$ nm). W tabeli 5 przedstawiono wartości szerokości pasm wzbronionych dla wybranych półprzewodników i wartości długości fali, odpowiadającej energii pasma wzbronionego.

Tabela 5. Szerokość pasm wzbronionych dla wybranych półprzewodników (Sobczyński i Dobosz, 2001)

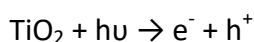
Półprzewodnik	Szerokość pasma wzbronionego [eV]	Długość fali odpowiadająca energii pasma wzbronionego [nm]
CdO	2,1	590
Fe ₂ O ₃	2,3	565
CdS	2,5	497
WO ₃	2,8	443
TiO ₂ (rutyl)	3,0	411
TiO ₂ (anataz)	3,2	387
ZnO	3,2	390
SnO ₂	3,6	318
BaTiO ₃	3,3	375
CuO	1,7	730
SrTiO ₃	3,4	365

Na mechanizm fotokatalizy składają się trzy główne etapy: generowanie nośników ładunku, rekombinacja nośnika ładunku oraz przeniesienie ładunku na granicy faz (Ibhadon i Fitzpatrick, 2013; Kordouli i in., 2015; Peralta-Zamora i in., 1989; Saber i in., 2011). Schematyczne procesy fotodegradacji zanieczyszczeń zachodzące na naświetlonym TiO₂ przedstawiono na rysunku 7.

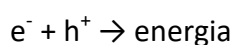


Rysunek 7. Schemat procesów zachodzących na naświetlonym TiO₂ (Wang i Xu, 2012; Zhang in., 2014)

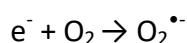
Na skutek działania promieniowania ($h\nu$) o energii wyższej niż szerokość pasma wzbronionego półprzewodnika następuje przeskok wzbudzonych elektronów z pasma walencyjnego (v_b) do pasma przewodnictwa (c_b) co skutkuje wytworzeniem pary elektron (w paśmie przewodnictwa) – dziura (w paśmie walencyjnym) (Bzon i in., 2006; Dai i Rabani, 2002; Ghimpusan i in., 2017; Han i in., 2009; Ibhaddon i Fitzpatrick, 2013; Magalhães i in., 2017):



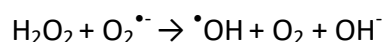
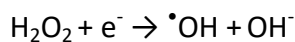
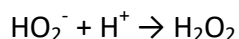
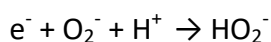
Po inicjacji reakcji fotokatalitycznej para elektron-dziura mogą brać udział w dalszych przemianach lub ulec rekombinacji z wytworzeniem energii cieplnej lub światła:



Proces rekombinacji jest niekorzystny ze względu na to, że prowadzi do zaniku centrów aktywnych na powierzchni fotokatalizatora, co znacznie ogranicza jego aktywność. Elektrony i dziury elektronowe, które nie uległy rekombinacji biorą udział w procesach utleniania i redukcji, reagując z cząsteczkami lub jonami zaadsorbowanymi na powierzchni ditlenku tytanu lub znajdującymi się w roztworze. W roztworach wodnych, w obecności rozpuszczonego tlenu cząsteczkowego, wygenerowane fotokatalitycznie elektrony redukują tlen do jonorodnika $\text{O}_2^{\bullet-}$, który jest wysoce reaktywną cząsteczką, zdolną do utleniania materii organicznej (Bzon i in., 2006; Dai i Rabani, 2002; Ghimpusan i in., 2017; Han i in., 2009; Ibhaddon i Fitzpatrick, 2013; Magalhães i in., 2017):



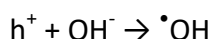
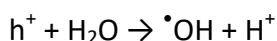
W kolejnym etapie zachodzi dalsza redukcja tlenu, prowadząca do wytworzenia rodników hydroksylowych, charakteryzujących się wysokim potencjałem oksydacyjnym:



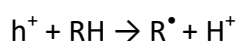
Wysoce reaktywne rodniki hydroksylowe charakteryzują się dużą elektrofilowością i są zdolne do nieselektywnego utleniania związków bogatych w elektrony, co skutkuje ich mineralizacją.

Pułapkę dla dziur elektronowych stanowią jony hydroksylowe oraz związki organiczne, ulegające adsorpcji na powierzchni fotokatalizatora. W przypadku wysokiego stężenia zanieczyszczeń dziury są zdolne do bezpośredniego utlenienia związków

organicznych, jednak w środowisku wodnym reakcja między cząsteczkami wody a dziurami zachodzi z największym prawdopodobieństwem. Powstałe podczas inicjacji procesu fotokatalitycznego dziury elektronowe reagują z wodą i jonami hydroksylowymi zaadsorbowanymi na powierzchni ditlenku tytanu z wytworzeniem rodników hydroksylowych zgodnie z następującymi równaniami reakcji:



Dziury elektronowe mogą również brać udział w procesie bezpośredniego utleniania związków organicznych zgodnie z reakcją:



Wysocze reaktywne rodniki hydroksylowe reagują szybko i nieselektywnie z zawartymi w roztworze związkami organicznymi (R) z wytworzeniem licznych produktów pośrednich, które następnie również ulegają utlenieniu w reakcjach z $\cdot OH$, co ostatecznie prowadzi do całkowitej mineralizacji związku zgodnie z równaniem:



Powstające w wyniku procesu utleniania związków organicznych rodniki $R\cdot$ mogą wchodzić w reakcję z tlenem, co skutkuje powstaniem rodników nadtlenowych, które ulegają dalszym reakcjom z wytworzeniem produktów pośrednich utleniania:



Według Turnera na proces fotokatalitycznego utleniania związków organicznych zachodzący w środowisku wodnym składają się następujące etapy (Bzon i in., 2006):

- dyfuzja związków organicznych z fazy ciekłej do powierzchni katalizatora,
- adsorpcja związków organicznych na powierzchni katalizatora,
- reakcja na powierzchni katalizatora,
- desorpcja produktów reakcji z powierzchni katalizatora,
- dyfuzja produktów z przestrzeni międzyfazowej.

Proces fotodegradacji związków organicznych jest procesem złożonym i wieloetapowym, na którego przebieg wpływa wiele czynników, takich jak rodzaj półprzewodnika, temperatura, natężenie światła, konstrukcja reaktora, rodzaj rozpuszczalnika i pH roztworu. Zastosowanie fotokatalizy w procesie degradacji związków organicznych wymaga nie tylko znajomości charakterystyki fotokatalizatora i analizy jego właściwości, takich jak stopień krystaliczności i hydroksylacji, stopień rozwinięcia

powierzchni i wielkość porów, ale także dokładnego poznania mechanizmu zachodzących przemian. Obecnie procesy fotokatalityczne są wykorzystywane w usuwaniu związków powodujących powstawanie nieprzyjemnych zapachów, jonów metali z roztworów wodnych, degradacji pestycydów, dioksyn, dibenzofuranów, barwników naturalnych i syntetycznych, składników ścieków pochodzących z zakładów przemysłu spożywczego, antybiotyków, niesteroidowych środków przeciwzapalnych, hormonów, związków powierzchniowo czynnych, chlorowanych alkenów i alkanów, krezoli, fenoli (Sobczyński, Gimenez i Cervera-March, 1996; Sobczyński, Gimenez i Cervera-March, 1997; Stafford, Gray i Kamat, 1994; Wahyuni, Aprilita, Hatimah, Wulandari i Mudasir, 2015; Zmudziński, Doba i Pawłowski, 2017), aldehydów, estrów, alkoholi, związków wysokocząsteczkowych, kwasów karboksylowych i ich chlorowcopochodnych, kwasów fulwowych i humusowych, a także do niszczenia wirusów i bakterii w procesie dezynfekcji (Bzon i in., 2006; Dai i Rabani, 2002; Ghimpusan i in., 2017; Han i in., 2009; Ibhaddon i Fitzpatrick, 2013; Magalhães i in., 2017).

5.4. Aktywność fotokatalityczna ditlenku tytanu

Ditlenek tytanu jako fotokatalizator charakteryzuje się dużą fotostabilnością, stosunkowo niską ceną, łatwą dostępnością, biologiczną obojętnością, odpowiednim potencjałem wzbudzenia, wysoką stabilnością chemiczną oraz wysoką fotokatalityczną ktywnością. Wysoka aktywność katalityczna TiO_2 , szczególnie w postaci anatazu jest związana z dużą zdolnością do absorpcji promieniowania UV. Pomimo licznych zalet stosowanie TiO_2 wiąże się również z wadami, do których zaliczyć można tendencję cząstek ditlenku tytanu do agregacji oraz trudności w ich separacji i odzysku z roztworu (Kordouli, Bourikas, Lycourghiotis i Kordulis, 2015; Kosmala i Szymańska, 2016; Saber, Rasul, Brown i Hashi, 2011; Zhang i in., 2014). Rozwiązanie dla wspomnianych niedogodności może stanowić immobilizacja TiO_2 . Immobilizacji można dokonać wewnątrz szklanych lub teflonowych rur, na włóknach szklanych lub polimerowych, materiałach węglowych, tkaninie, wełnie, glinie, krzemionce, stalowych lub szklanych płytkach, membranach, pierścieniach Raschiga i włóknach optycznych. Redukuje to straty materiału, ogranicza możliwość transferu ditlenku tytanu do środowiska i skłonność jego cząsteczek do agregacji, a także zapewnia odpowiednio długi kontakt zanieczyszczeń z powierzchnią fotokatalizatora (Bzon i in., 2006; Ola i Maroto-Valer, 2015; Reddy, Hassan i Gomes, 2015; Singh, Mahalingam i Singh, 2013).

Aktywność fotokatalityczna ditlenku tytanu jest mocno uzależniona od właściwości powierzchniowych i strukturalnych półprzewodnika, takich jak: skład kryształów, jego pole powierzchni, rozkład wielkości cząstek, porowatość oraz ilość grup hydroksylowych zlokalizowanych na jego powierzchni. Również rozmiar cząsteczek jest kluczowym czynnikiem decydującym o przebiegu procesu fotoutleniania, ponieważ jest on bezpośrednio związany ze stopniem rozwinięcia powierzchni właściwej fotokatalizatora. Mniejszy rozmiar cząstek oznacza większą powierzchnię właściwą fotokatalizatora, co przekłada się na ilość jego miejsc aktywnych i co za tym idzie na aktywność fotokatalityczną. Duża powierzchnia właściwa i mała wielkość krystalitów są najbardziej pożądane z punktu widzenia osiągnięcia dużych wydajności kwantowych, a także korzystnie wpływają na wielkość adsorpcji degradowanych związków organicznych na powierzchni fotokatalizatora. Z drugiej strony, zbyt mała wielkość krystalitów (poniżej 10 nm) skutkuje zwiększeniem energii pasma wzbronionego i potencjału redoks TiO_2 oraz wzrostem szybkości rekombinacji par elektron-dziura. Przyjmuje się, że optymalna wielkość krystalitów TiO_2 powinna mieścić się w zakresie od 25 do 40 nm.

W badaniach nad wykorzystaniem procesów fotokatalitycznych do utleniania związków organicznych często wykorzystuje się ditlenek tytanu o nazwie handlowej Degussa 25. Zawiera on w swoim składzie 75% anatazu oraz 25% rutyłu i charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą BET wynoszącą ok. $50 \text{ m}^2/\text{g}$ (Kosmala i Szymańska, 2016). Doskonała aktywność fotokatalityczna Degussa 25 jest spowodowana małą szybkością rekombinacji powstających w czasie procesu fotokatalitycznego elektronów i dziur elektronowych. Rutyl ze względu na mniejszą szerokość pasma wzbronionego absorbuje fotony, co prowadzi do tworzenia się par elektron-dziura. W kolejnym etapie procesu zachodzi transfer elektronów z pasma przewodnictwa rutyłu do pasma przewodnictwa w anatazie, co hamuje proces rekombinacji fotogenerowanych ładunków i korzystnie wpływa na fotoaktywność półprzewodnika (Zhang i in., 2014).

5.5. Czynniki wpływające na przebieg procesu fotokatalitycznego

Kluczowymi czynnikami wpływającymi na przebieg procesu utleniania związków organicznych z wykorzystaniem fotokatalizy heterogenicznej są: intensywność promieniowania, ilość rozpuszczonego w roztworze tlenu, ilość zastosowanego

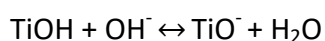
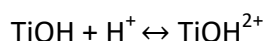
fotokatalizatora, pH środowiska reakcji, temperatura, rodzaj i stężenie degradowanego związku oraz obecność innych substancji w roztworze (Stasinakis, 2008; Wang i Xu, 2012; Zangeneh, Zinatizadeh, Habibi, Akia i Hasnain Isa, 2015; Zhang i in., 2014).

Wydajność procesu fotodegradacji wzrasta wraz ze wzrostem natężenia promieniowania UV, co jest związane z intensywniejszym wzbudzeniem powierzchni półprzewodnika. Wraz ze wzrostem mocy promieniowania UV fotokatalizator absorbuje więcej fotonów, co skutkuje tworzeniem się dużej ilości par elektron-dziura elektronowa, wzrostem stężenia rodników hydroksylowych w roztworze i efektywną degradacją zanieczyszczeń. Wykazano, że przy niskim natężeniu światła (0-20 mW/cm³) szybkość procesu fotokatalitycznego rośnie liniowo wraz ze wzrostem natężenia promieniowania. Działanie promieniowaniem o średniej intensywności, rzędu 25 mW/cm³ sprawia, że szybkość procesu staje się proporcjonalna do pierwiastka z intensywności światła. W przypadku zastosowania światła o bardzo dużym natężeniu szybkość reakcji staje się niezależna od intensywności promieniowania. Istotnym czynnikiem wpływającym na proces fotokatalitycznej degradacji związków organicznych na naświetlonym ditlenku tytanu jest czas naświetlania. Reakcja fotokatalityczna zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji pseudo I-rzędu, z tego względu szybkość reakcji maleje wraz z postępem procesu. Dodatkowo intensyfikują się konkurencyjne reakcje utlenianego substratu z powstającymi podczas fotodegradacji produktami pośrednimi (Stasinakis, 2008; Wang i Xu, 2012; Zangeneh i in., 2015; Zhang i in., 2014).

Wraz ze wzrostem ilości TiO₂ w mieszaninie obserwuje się wzrost szybkości reakcji fotokatalitycznej ze względu na dużą powierzchnię półprzewodnika zdolną do absorpcji promieniowania. Początkowo szybkość procesu fotodegradacji jest proporcjonalna do ilości zastosowanego fotokatalizatora, jednak po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości wydajność procesu spada na skutek zmętnienia roztworu, co wiąże się ze zmniejszeniem jego przepuszczalności dla promieniowania UV i rozproszeniem światła. Dodatkowym czynnikiem wpływającym negatywnie na proces fotoutleniania jest aglomeracja cząstek ditlenku tytanu, towarzysząca jego wysokim stężeniom w roztworze. Zjawisko to powoduje zmniejszenie powierzchni aktywnej fotokatalizatora zdolnej do absorpcji promieniowania (Stasinakis, 2008; Wang i Xu, 2012; Zangeneh i in., 2015; Zhang i in., 2014). Optymalna ilość zastosowanego w formie zawiesiny fotokatalizatora jest zależna od rodzaju degradowanego

zanieczyszczenia oraz charakterystyki półprzewodnika (np. wielkość krystalitów, wielkość powierzchni właściwej) i najczęściej wynosi od 0,1 do 8 g/dm³ roztworu.

Wartość pH roztworu wodnego odgrywa ważną rolę w procesie fotokatalitycznej degradacji, ponieważ decyduje o ładunku powierzchni ditlenku tytanu oraz wpływa na wielkość adsorpcji związków utlenianych na powierzchni TiO₂. Zanieczyszczenia obecne w wodzie różnią się między sobą właściwościami, takimi jak: rozpuszczalność i hydrofobowość, a także obecnością ładunku. Mogą one występować w formie kationu, anionu lub obojętnej cząsteczki, w zależności od wartości pKa. Oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika, utlenianego substratu, rodnikami posiadającymi ładunek i powierzchnią ditlenku tytanu są zależne od pH środowiska. W środowisku kwasowym i zasadowym powierzchnia półprzewodnika ulega odwracalnym reakcjom protonowania lub deprotonowania zgodnie z równaniami (Stasinakis, 2008; Wang i Xu, 2012; Zangeneh i in., 2015; Zhang i in., 2014):



W środowisku kwasowym powierzchnia ditlenku tytanu staje się naładowana dodatnio (pH<6,9), natomiast w środowisku alkalicznym (pH>6,9) jest naładowana ujemnie. W związku z obecnością ładunków na powierzchni ditlenku tytanu w środowisku kwasowym adsorpcji łatwo ulegają aniony i związki polarne naładowane ujemnie, natomiast w środowisku zasadowym kationy i związki polarne naładowane dodatnio.

Szybkość reakcji fotokatalitycznej wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Optymalną temperaturą dla przeprowadzenia procesu fotodegradacji jest temperatura od 20 do 80°C. Zastosowanie bardzo niskich (<0°C) lub bardzo wysokich temperatur (>80°C) skutkuje odpowiednio wolniejszą desorpcją produktów z powierzchni TiO₂ oraz wolniejszą adsorpcją zanieczyszczeń na powierzchni fotokatalizatora. Wraz ze wzrostem temperatury maleje także rozpuszczalność tlenu, pełniącego zazwyczaj rolę akceptora elektronów w reakcji fotokatalizy heterogenicznej i niezbędnego tym samym do zajścia procesu.

Skuteczne zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej do oczyszczania wody z zanieczyszczeń organicznych wymaga analizy zależności szybkości reakcji fotoutleniania od początkowego stężenia substancji w roztworze. Reakcja fotokatalityczna zachodzi głównie na powierzchni półprzewodnika, dlatego proces adsorpcji reagentów na powierzchni fotokatalizatora i możliwość absorpcji przez nią promieniowania w postaci strumienia

fotonów są kluczowe dla efektywności procesu (Stasinakis, 2008; Wang i Xu, 2012; Zangeneh i in., 2015; Zhang i in., 2014). Przyjmuje się, że wraz ze wzrostem stężenia substratu fotodegradowanego w roztworze zmniejsza się penetracja światła w reaktorze i tylko nieliczne fotony docierają do powierzchni fotokatalizatora. Wzrost stężenia degradowanego związku przyczynia się także do tworzenia wielu produktów przejściowych fotoutleniania, które ulegają adsorpcji na powierzchni półprzewodnika i ze względu na wolno zachodzący proces dyfuzji blokują jego centra aktywne. Przy niskich stężeniach reakcja fotokatalityczna zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji pseudo I-rzędu, co oznacza że szybkość reakcji jest proporcjonalna do stężenia degradowanego substratu.

Należy mieć na uwadze, że oczyszczane ścieki nie stanowią układów modelowych, lecz są mieszaniną różnych związków, a ich stężenie i skład mogą być zmienne w czasie. Udowodniono, że obecność w roztworze substancji, takich jak: wapń, magnez, żelazo, cynk, miedź, wodorowęglany, fosforany, azotany, chlorki, pochodzące od rozpuszczalnych w roztworze wodnym soli, a także występowanie w nim dodatkowych związków organicznych ma wpływ na przebieg procesu fotodegradacji substratu głównego (Stasinakis, 2008; Wang i Xu, 2012; Zangeneh i in., 2015; Zhang i in., 2014). Związki te mogą ulegać adsorpcji na powierzchni ditlenku tytanu i w zależności od pH roztworu konkurować z fotodegradowanym związkiem o miejsca aktywne na powierzchni fotokatalizatora. Obecność anionów zazwyczaj zmniejsza szybkość tworzenia się rodników hydroksylowych. Dodatkowo, obecne w roztworze jony mogą wchodzić w reakcje z dziurami elektronowymi i rodnikami hydroksylowymi, co skutkuje wytworzeniem rodników, charakteryzujących się potencjałem redoks niższym od potencjału rodników hydroksylowych. Analizując wpływ anionów i kationów na szybkość procesu fotoutleniania należy brać pod uwagę ich stężenie w roztworze i rodzaj degradowanego zanieczyszczenia.

5.6. Mechanizm utleniania barwników rodnikami hydroksylowymi

Mineralizacja związków organicznych na naświetlonym ditlenku tytanu jest procesem wieloetapowym, obejmującym szereg jednoelektronowych reakcji utleniania lub redukcji. Podczas naświetlania substraty są utleniane w wyniku reakcji z generowanymi na skutek absorpcji promieniowania dziurami elektronowymi lub reagują z rodnikami hydroksylowymi, co skutkuje powstaniem licznych produktów przejściowych, charakteryzujących się różnym stopniem hydroksylacji. Barwniki organiczne, znajdujące zastosowanie w różnych gałęziach

przemysłu cechują się bardzo zróżnicowaną budową chemiczną. Ze względu na obecność w ich strukturze chemicznej różnych chromogenów, chromoforów i auksochromów, charakteryzują się one zróżnicowaną rozpuszczalnością w wodzie, barwą i jej nasyceniem, a także odmienną zdolnością do adsorpcji na powierzchni półprzewodników (Augugliaro i in., 2020; Epling i Lin, 2002; Hisaindee, Meetani i Rauf, 2013; Min Teh i Rahman Mohamed, 2011; Sobczyński, Duczmal i Zmudziński, 2004). Wiele z nich ulega degradacji z powstaniem licznych produktów pośrednich, które charakteryzują się znaczną toksycznością. Mogą one wykazywać właściwości mutagenne, kancerogenne i genotoksyczne. Podczas procesów zaawansowanego utleniania degradacja barwników zachodzi głównie z udziałem wysoce reaktywnych rodników $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ i $\text{O}_2\cdot^-$ generowanych *in situ*. Cząsteczki te biorą udział w szeregu reakcji prowadzących do rozkładu cząsteczek barwnika z wytworzeniem związków charakteryzujących się niską masą cząsteczkową, takich jak: aldehydy, kwasy karboksylowe, prostych jonów nieorganicznych (Cl^- , NO_3^- , SO_4^-) oraz dwutlenku węgla i wody.

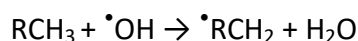
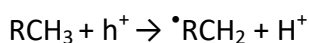
Barwniki i inne związki zawierające w swojej strukturze grupy aminowe przyłączone do pierścienia aromatycznego są zazwyczaj trudno degradowane. Utlenianiu mogą jednak ulegać związki, które posiadają w swojej strukturze orto-aminofenol. W wyniku ich rozkładu dochodzi do deaminacji i wytworzenia cyklicznych diketonów. Podczas utleniania powstają formy enolowe aminofenolu, które istnieją w równowadze z formami ketonowymi. Na skutek oderwania od powstałego tautomeru kwasowego atomu wodoru, znajdującego się w pozycji α powstaje ketoimina, która następnie ulega hydrolizie z wytworzeniem amoniaku i diketonu. Dalsze utlenianie prowadzi do powstawania liniowych produktów pośrednich, które są następnie łatwo degradowane (Augugliaro i in., 2020; Epling i Lin, 2002; Hisainde in., 2013; Min Teh i Rahman Mohamed, 2011).

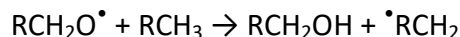
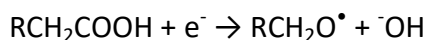
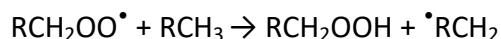
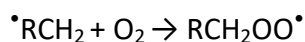
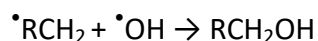
Rozkład barwników azowych zachodzi w wyniku addycji rodników hydroksylowych do wiązania π , znajdującego się w grupie azowej $-\text{N}=\text{N}-$, na skutek której wiązanie podwójne zostaje zerwane. Oba atomy azotu są podatne na addycję, ale preferowany jest atak na atom azotu, charakteryzujący się deficytem elektronów. W wyniku dalszego utleniania dochodzi do wytworzenia różnych produktów pośrednich, w zależności od warunków reakcji i struktury chemicznej substratu wyjściowego. Na skutek degradacji tworzą się związki, takie jak: aminy, nitrozoaminy, ketoiminy i diimidy, które ulegają dalszej mineralizacji (Augugliaro i in., 2020; Epling i Lin, 2002; Hisaindee, Meetani i Rauf, 2013; Min Teh i Rahman Mohamed, 2011).

W przypadku barwników zawierających pierścień aromatyczny podstawiony grupą nitrową ich degradacja zachodzi na drodze reakcji atomu azotu, tworzącego grupę nitrową z rodnikami hydroksylowymi, co skutkuje jej rozkładem do kwasu azotowego i rodnika aryłowego. W wyniku dalszego utleniania dochodzi do wytworzenia zdenitrowanych związków aryłowych lub do powstania fenolu, na skutek reakcji rodnika aryłowego z rodnikiem hydroksylowym. Fenol jest degradowany w wyniku utleniania pierścienia aromatycznego. Powstające w wyniku utleniania fenolu rodniki fenoksyłowe, w zależności od struktury rezonansowej mogą ulegać dalszemu utlenianiu, reakcjom dimeryzacji, dysproporcjonowania, podstawienia lub brać udział w reakcjach z innymi rodnikami. W czasie utleniania fenolu dochodzi do rozerwania pierścienia aromatycznego i powstania kwasów mono- i dikarboksylowych. W wyniku skracania ich łańcucha tworzą się proste kwasy monokarboksylowe, które następnie są mineralizowane do CO₂ i H₂O. Produktami pośrednimi zidentyfikowanym podczas utleniania fenolu są między innymi hydrochinony, p-benzochinon i katechol. Z uwagi na fakt, że proces fotokatalitycznej degradacji zachodzi głównie na drodze reakcji substratów z rodnikami hydroksylowymi, głównymi produktami utleniania są dihydroksybenzeny, które ulegają dalszym przemianom. Wykazano, że powstające w wyniku utleniania fenolu produkty pośrednie, charakteryzują się większą toksycznością od substratu wyjściowego, dlatego zakończenie procesu utleniania na tym etapie degradacji jest niekorzystne (Augugliaro i in., 2020; Bielicka-Daszkiewicz; 2008; Epling i Lin, 2002; Hisainde i in., 2013; Min Teh i Rahman Mohamed, 2011).

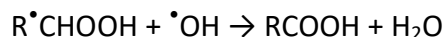
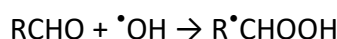
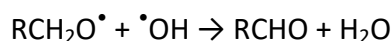
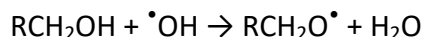
Hydroksylowane pierścienie aromatyczne w szczególności podstawione w pozycji 1 i 2 ulegają degradacji z wytworzeniem kwasów karboksylowych. W wyniku procesu dochodzi do wytworzenia α-hydroksyketonów i α-diketonów, w zależności od budowy związku ulegającego degradacji. α-hydroksyketony i α-diketony są bardzo podatne na atak rodników hydroksylowych, który skutkuje ich dalszym rozkładem z wytworzeniem niższych kwasów karboksylowych.

Związki alifatyczne (RCH₃) lub grupy alkilowe mogą być utleniane bezpośrednio przez dziury lub w wyniku reakcji z rodnikami hydroksylowymi z wytworzeniem rodników alkilowych (Augugliaro i in., 2020; Epling i Lin, 2002; Hisainde i in., 2013; Min Teh i Rahman Mohamed, 2011):



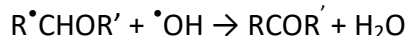
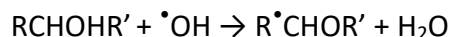


Powstający w wyniku szeregu reakcji alkohol jest następnie utleniany do aldehydu i do kwasu karboksylowego:



Kwasy karboksylowe łatwo ulegają adsorpcji na powierzchni ditlenku tytanu, w szczególności przy niskim pH. Proces ich dekarboksylacji zachodzi szybko, z wytworzeniem dwutlenku węgla.

Ketony, powstają na skutek utleniania alkoholi drugorzędowych według reakcji:



Barwniki i inne związki organiczne, zawierające w swojej strukturze trzeciorzędowe aminy lub czwartorzędowe sole amoniowe podstawione grupami alkilowymi charakteryzują się zazwyczaj dobrą rozpuszczalnością w wodzie, co utrudnia ich separację z roztworów wodnych i neutralizację. Występujący w ich cząsteczce atom węgla w pozycji α , który jest bezpośrednio związany z atomem azotu, charakteryzuje się deficytem elektronów i jest podatny na atak rodnika hydroksylowego. Powstający w wyniku tej reakcji kationorodnik reaguje następnie z cząsteczką wody z wytworzeniem dealkilowanych soli amoniowych. Preferowany jest atak na atom węgla znajdujący się w grupie metylowej. W dalszej kolejności reakcji ulegają węgle pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowe. Degradacja może zachodzić również na drodze odszczepienia rodnika wodorowego z grup metylowych lub metylenowych z wytworzeniem karbenów i kationorodników. Karbeny reagują z cząsteczką wody, co prowadzi do powstania alkoholi (Augugliaro i in., 2020; Epling i Lin, 2002; Hisaindee i in., 2013; Min Teh i Rahman Mohamed, 2011).

Obecne w strukturze wielu barwników syntetycznych grupy sulfonowe lub grupy $-\text{SO}_3\text{Na}$ przyłączone do pierścienia aromatycznego ulegają degradacji w wyniku ataku

rodników hydroksylowych na wiązanie siarka-węgiel, co skutkuje jego rozpadem. Proces utleniania prowadzi do degradacji cząsteczki barwnika z wytworzeniem kwasu siarkowego lub sulfonowego. Powstający w wyniku procesu rodnik arylowy ulega dalszym przemianom, analogicznym do tych zachodzących podczas utleniania związków aromatycznych zawierających grupę nitrową.

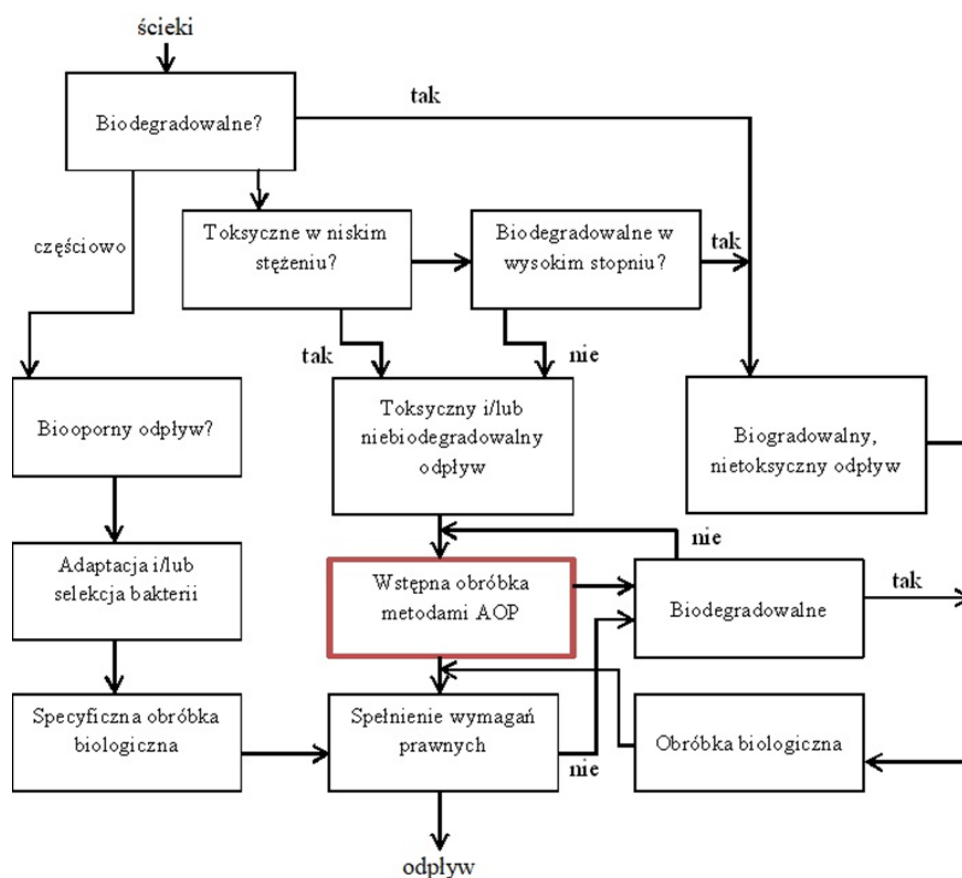
5.7. Zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej w degradacji barwników

Procesy zaawansowanego utleniania pozwalają na skuteczną mineralizację związków organicznych zawartych w ściekach przemysłowych i z tego względu znajdują szerokie zastosowanie w procesach dekoloryzacji i degradacji barwników organicznych, stanowiących problematyczne składniki ścieków generowanych przez różne gałęzie przemysłu. Systemowe podejście do postępowania ze ściekami przemysłowymi, w tym ściekami generowanymi przez przemysł spożywczy zawierającymi barwniki organiczne zobrazowano na rysunku 8.

W związku z możliwością powstawania w czasie procesów chemicznych, fotochemicznych i fotokatalitycznych licznych produktów pośrednich, które charakteryzują się zróżnicowaną toksycznością i podatnością na biodegradację, prowadzone badania naukowe skupiają się głównie na identyfikacji powstających w wyniku reakcji związków oraz próbie określenia mechanizmu zachodzących przemian. Bardzo dużo doniesień naukowych wskazuje na skuteczną dekoloryzację i degradację barwników, głównie azowych (zawiesinowych, bezpośrednich, kwasowych i zasadowych) z wykorzystaniem fotokatalizy heterogenicznej na naświetlonym TiO_2 (O'Shea i Dionysiou, 2012). Niemniej jednak niewiele publikacji dotyczy dekoloryzacji i degradacji barwników naturalnych oraz podejmuje próbę określenia toksyczności i podatności na biodegradację tworzących się w czasie procesu produktów pośrednich.

Popularnym tematem badań jest określenie możliwości zwiększenia efektywności procesu fotoutleniania związków organicznych poprzez odpowiednią modyfikację fotokatalizatora, głównie z wykorzystaniem metali, ich tlenków i niemetalu, co pozwala na zwiększenie spektrum światła absorbowanego przez półprzewodnik w kierunku światła widzialnego oraz redukuje proces rekombinacji par elektron-dziura, który jest procesem niekorzystnym ze względu na ograniczanie aktywności fotokatalitycznej (Hidalgo, Murcia,

Navío i Colón, 2011; Litter, 1999; Qamar, 2010; Teh i Mohamed, 2011; Xiao i in., 2016; Zhang, 2010).



Rysunek 8. Schemat postępowania ze ściekami przemysłowymi (Sarria i in., 2002)

Bizani i in. przeprowadzili badania nad fotokatalityczną dekoloryzacją i degradacją reaktywnych barwników azowych z wykorzystaniem P25 i Hombikat UV-100 jako fotokatalizatorów. Dodatkowo przy pomocy systemu Microtox określono toksyczność modelowych roztworów barwników po procesie fotodegradacji. W obecności P25 po 100 minutach naświetlania zaobserwowano prawie całkowitą dekoloryzację roztworów. W przypadku zastosowania Hombikat UV-100 całkowita dekoloryzacja nastąpiła po 50 minutach procesu. W celu określenia stopnia degradacji barwników azowych poddano analizie wartość rozpuszczonego węgla organicznego. W przypadku obu badanych barwników zaobserwowano redukcję tej wartości o 85-90% po 5 h naświetlania. Badania toksykologiczne przeprowadzone przez autorów w układach modelowych i rzeczywistych, zawierających ścieki pochodzące z zakładów włókienniczych wskazują na spadek

toksyczności prób poddanych procesom fotokatalitycznym (Bizani, Fytianos, Poulios i Tsiridis, 2006).

W przypadku dekoloryzacji barwnika Acid Orange 7 zastosowano komercyjny katalizator TiO_2 - P25 immobilizowany na włóknie szklanym. Rozwiązanie to umożliwiło wielokrotne wykorzystanie fotokatalizatora, co przekłada się na ograniczenie jego zużycia i tym samym zmniejszenie kosztów procesu. Badania prowadzono w reaktorze otwartym naświetlanym promieniowaniem UV-A. Krążki z włókna szklanego z osadzonym fotokatalizatorem suszono w temperaturze od 50 do 300°C od 2 do 10 h, w celu określenia optymalnych warunków. Wykazano, że proces fotokatalitycznej dekoloryzacji barwnika przebiega najefektywniej przy zastosowaniu temperatury suszenia wynoszącej 50°C i czasu równego 5 h (Ziemiańska, Baran, Adamek, Sobczak i Lipska, 2013).

Proces fotokatalitycznej degradacji pąsu kwasowego o stężeniu 30 mg/dm³ zrealizowany w układzie TiO_2/WO_3 pozwolił na jego 100% dekoloryzację i mineralizację w ciągu 5 h naświetlania. Fotokatalizator otrzymano z prekursorów wolframowych na drodze impregnacji i kalcynacji. W wyniku modyfikacji ditlenku tytanu z wykorzystaniem związków wolframu zaobserwowano znaczącą poprawę aktywności fotokatalitycznej ze względu na zwiększoną separację ładunków i szybko zachodzącą migrację dziur elektronowych do powierzchni półprzewodnika, gdzie wchodzi one w reakcje z cząsteczkami wody z wytworzeniem reaktywnych rodników hydroksylowych lub reagują z zaadsorbowanymi na powierzchni związkami organicznymi, co skutkuje ich utlenianiem (Tygielska i Tryba, 2009).

Badania przeprowadzone przez Qamara i in. obejmowały określenie stopnia dekoloryzacji i mineralizacji barwników chryzoidyny R i Acid Red 29 w układzie UV/ TiO_2 (Degussa P25). Stopień dekoloryzacji wyznaczony na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych dla barwników chryzoidyny R i Acid Red wynosił odpowiednio 92 i 98%. W oparciu o pomiary całkowitej zawartości węgla organicznego określono stopień mineralizacji barwników chryzoidyny R (77%) i Acid Red (88%). Proces fotodegradacji był wspomagany obecnością w układzie nadtlenu wodoru i nadsiarczanu amonu, które stanowiły akceptor elektronów, zapobiegając procesowi rekombinacji ładunków i sprzyjając generowaniu rodników hydroksylowych (Qamar, Saquib i Muneer, 2005).

Bardzo dobre rezultaty uzyskano przy dekoloryzacji barwników reaktywnych (żółtego BK-221, czerwonego BK-230, fioletowego BK-253 i czarnego RB5) na naświetlonym ditlenku tytanu (Degussa P25). W badaniach wykorzystano produkty komercyjne o stężeniu 100 i 200

mg/dm³. Źródłem promieniowania była niskociśnieniowa lampa rtęciowa. Po 3 h naświetlania roztworów barwników o stężeniach początkowych wynoszących 100 mg/dm³ zaobserwowano prawie całkowite odbarwienie roztworów, z wyjątkiem roztworu barwnika BK-230, dla którego stopień dekoloryzacji uzyskany po 4 h naświetlania wyniósł 82% (Perkowski, Szadkowska-Nicze, Blus i Wroński, 2012).

W przypadku fotodegradacji barwników Reactive Red 4, Reactive Yellow 2 i Astrazon Pink FG zastosowano TiO₂ o średnicy cząstek poniżej 30 nm. Dodatkowo materiał poddano mieleniu w młynie kulowym przez 2 h, a następnie określono jego fotokatalityczną aktywność. Początkowe stężenie barwników w roztworze wodnym wynosiło 20 ppm. Stopień degradacji substratów po 60-minutowym naświetlaniu w układzie UV-VIS/TiO₂ określony na podstawie pomiarów wartości całkowitej zawartości węgla organicznego mieścił się w zakresie od 68 do 83%. Zaobserwowano też widoczne odbarwienie się badanych roztworów (Miao, Zhang i Zhang, 2018).

Kuo i Ho zbadali możliwość wykorzystania TiO₂ immobilizowanego na stali nierdzewnej w procesie dekoloryzacji wodnych roztworów barwników reaktywnych (Reactive Red 195, Reactive Yellow 145) i błękitu metylenowego. Roztwory barwników będące przedmiotem badań poddano naświetlaniu promieniowaniem słonecznym w obecności fotokatalizatora oraz procesowi bezpośredniej fotolizy. Stopień dekoloryzacji roztworów Reactive Red 195, Reactive Yellow 145 i błękitu metylenowego po 6 h naświetlania w układzie fotokatalitycznym wynosił odpowiednio ok. 94, 85 i 71%. W czasie procesu bezpośredniej fotolizy nie zaobserwowano widocznej dekoloryzacji badanych roztworów (Kuo i Ho, 2006).

Proces fotokatalitycznej degradacji oranżu metylenowego z wykorzystaniem TiO₂ modyfikowanego Pt i osadzonego na naturalnym zeolicie pozwolił na 86% dekoloryzację roztworu barwnika o stężeniu 20 mg/dm³ w ciągu 30-minutowego naświetlania promieniowaniem UV-VIS. Dotowanie ditlenku tytanu z wykorzystaniem platyny przyczyniło się do zwiększenia jego fotokatalitycznej aktywności w wyniku ograniczenia procesu rekombinacji ładunków. Proces charakteryzował się wyższą efektywnością w środowisku kwasowym, ze względu na zwiększoną adsorpcję barwnika na powierzchni fotokatalizatora (Huang i in., 2008).

W przypadku barwnika azowego Direct Black 38 przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu ilości zastosowanego fotokatalizatora, dodatku nadtlenu wodoru

oraz pH środowiska reakcyjnego na proces jego fotokatalitycznej dekoloryzacji. Dla roztworu barwnika o stężeniu 50 ppm, przy pH równym 5 i zastosowaniu TiO_2 w ilości $0,75 \text{ g/dm}^3$ uzyskano stopień dekoloryzacji wynoszący 90% w ciągu 2-godzinnego naświetlania mieszaniny promieniowaniem UV. Stwierdzono, że dodatek nadtlenu wodoru korzystnie wpływa na efektywność procesu fotodekoloryzacji, jednak jego użycie w stężeniu wynoszącym powyżej 26,6 mM skutkuje inhibicją procesu fotoutleniania w wyniku reakcji nadtlenu wodoru z rodnikami hydroksylowymi (Seyyedi i Farbodnia Jahromi, 2014).

Fotodegradacja barwnika czerwień Kongo, należącego do grupy barwników azowych o stężeniu początkowym $0,25 \text{ mg/dm}^3$ prowadzona w reaktorze okresowym w obecności TiO_2 (Degussa P25) modyfikowanym Zn pozwoliła na jego dekoloryzację w 72% w ciągu 3 h naświetlania w środowisku alkalicznym (pH 9) (López-Vásquez, Santamaría, Tibatá i Gomez, 2010).

W przypadku barwnika indygotyny o stężeniu początkowym 0,01 mM uzyskano wysoki stopień dekoloryzacji wynoszący ok. 82% po 1 h naświetlania roztworu promieniowaniem słonecznym w obecności Degussa P25 (Epling i Lin, 2002).

Dla barwników stosowanych do barwienia tkanin Acid Blue 25 i Mordant Orange 1 o stężeniu 100 mg/dm^3 uzyskano wysoki stopień dekoloryzacji wynoszący ok. 100% i stopień degradacji rzędu 90% po 60-minutowym naświetlaniu roztworów w układzie UV/ TiO_2 /odczynnik Fentona. Stopień degradacji określono na podstawie pomiarów wartości całkowitej zawartości węgla organicznego (Grcic, Papica, Mesec, Koprivanaca i Vujevi, 2014).

Badania przeprowadzone przez Soutsasa i in. wskazują na dużą skuteczność fotodegradacji barwnika Remazol Red RR w układzie UV/ TiO_2 / H_2O_2 , stopień degradacji barwnika o stężeniu początkowym 75 mg/dm^3 po 4 h naświetlaniu wynosił 90%. Wraz ze wzrostem stężenia początkowego roztworu zaobserwowano spadek stopnia fotodegradacji barwnika. Stopień degradacji w układzie został określony na podstawie analizy wartości ChZT przed i po procesie (Soutsas i in., 2010).

Stopień degradacji barwnika Vat Yellow 4 o stężeniu początkowym $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ w obecności Degussa P25 wynosił 84% po 2 h naświetlania promieniowaniem UV oraz 78% po 3 h naświetlania promieniowaniem słonecznym. We wszystkich badaniach nie stwierdzono znaczącego udziału bezpośredniej fotolizy w procesach fotokatalitycznej dekoloryzacji i degradacji barwnika (Kavitha i Palanisamy, 2010).

W przypadku roztworu zieleni brylantynowej o stężeniu początkowym 4 ppm stopień degradacji uzyskany w fotokatalitycznym układzie UV/TiO₂ wynosił 99% po 2 h naświetlania, co wiązało się również z jego całkowitą dekoloryzacją. Mniej skuteczny okazał się proces prowadzony w obecności Zn/TiO₂ jako fotokatalizatora. Osiągnięty stopień degradacji wyniósł 87% przy stężeniu fotokatalizatora wynoszącym 3 g/dm³ (Munusamy, Sai Laxmi Aparna, Gunneswara Subramanya i Prasad, 2013).

Interesującym kierunkiem badań są również badania nad wykorzystaniem fotokatalizy solarnej w eliminacji barwników organicznych, a także innych zanieczyszczeń ze ścieków przemysłowych. Rozwiązanie to ma szansę na wdrożenie przede wszystkim na terenach charakteryzujących się dużym nasłonecznieniem.

Wiele doniesień naukowych wskazuje na możliwość zastosowania w procesach fotokatalizy heterogenicznej wysoce reaktywnych rodników SO₄^{•-}, które charakteryzują się wysokim potencjałem oksydacyjnym i reagują ze związkami organicznymi w sposób selektywny, skutkując ich mineralizacją. Metody wykorzystujące rodniki SO₄^{•-} mogą znaleźć zastosowanie do utleniania barwników syntetycznych, w szczególności barwników azowych, a także farmaceutyków, pestycydów, trójchloroetyleny, alkoholu poliwinylowego oraz w procesie dezynfekcji wodym (Hashimoto i in., 2005).

Badania prowadzone nad możliwością zastosowania procesów zaawansowanego do degradacji związków organicznych nie ograniczają się jedynie do wykorzystania procesów fotokatalitycznych. Nieustannie trwają badania mające na celu ocenę przydatności procesów chemicznych i fotochemicznych należących do AOP do poprawy jakości ścieków przemysłowych, w tym ścieków zawierających barwniki syntetyczne.

Przeprowadzono badania, których celem było określenie podatności na dekoloryzację barwnika Acid Green 16, który charakteryzuje się znaczną toksycznością i wywołuje długotrwałe zmiany w środowisku wodnym. Badania realizowano w systemie H₂O₂/wiórki stalowe w układzie przepływowym. W systemie tym wiórki stalowe stanowiły alternatywne źródło jonów żelaza. Rozwiązanie to umożliwiło wykorzystanie wiórków metalowych jako materiału odpadowego, pochodzącego z procesów obróbki skrawaniem, co przekłada się na obniżenie kosztów oczyszczania ścieków z zastosowaniem procesu Fentona i stwarza duże możliwości aplikacyjne. Stężenie barwnika Acid Green 16 po procesie określono z wykorzystaniem pomiarów spektrofotometrycznych. W zakresie przebadanych stężeń H₂O₂

(0,10-0,22 mg/dm³) stopień dekoloryzacji roztworu barwnika o stężeniu początkowym 100 mg/dm³ wyniósł od 99,8 do 99,9% przy korekcie do pH 12 (Barbusiński i Pieczykolan, 2009).

Stopień dekoloryzacji roztworów barwników Acid Red 27 i Reactive Black 5 o stężeniu początkowym 100 mg/dm³ uzyskany z wykorzystaniem odczynnika Fentona modyfikowanego nanożelazem (H₂O₂/nFe⁰) wyniósł 99,9% po czasie reakcji wynoszącym 15 minut (Barbusinski, Klis, Thomas i Kudlek, 2018). Początkowa i końcowa wartość ChZT dla roztworów Acid Red 27 i Reactive Black 5 wynosiła odpowiednio 172 i 156 mg O₂/dm³ oraz 30 i 21 mg O₂/dm³. Określono również toksyczność roztworów przed i po procesie z wykorzystaniem systemu MicrotoxOmni. Wynik testu wyraża odsetek inhibicji bioluminescencji, która jest efektem zahamowania procesów metabolicznych organizmów wskaźnikowych. Zgodnie z klasyfikacją początkowo roztwory barwników można było zakwalifikować do klasy próbek charakteryzujących bardzo wysoką toksycznością (wartość toksyczności (PE)>75%), natomiast po procesie można je było uznać za nietoksyczne (PE<25%), co wskazuje na dużą skuteczność systemu H₂O₂/nFe⁰ w eliminacji toksyczności badanych roztworów.

Zasadność stosowania fotokatalizy heterogenicznej

W dobie szybkiego rozwoju cywilizacyjnego i postępu gospodarczego, związanego z intensywnym rozwojem przemysłu, gwałtowną urbanizacją i szybkim rozwojem nowych technologii obserwuje się stałe pogarszanie stanu środowiska, w tym jakości wód, co z kolei w oczywisty sposób wywiera negatywny wpływ na zdrowie człowieka. Pogorszenie się jakości życia, a także zdrowia społeczeństwa wiąże się z dużymi stratami społecznymi związanymi z absencją chorobową i koniecznością poniesienia wysokich kosztów leczenia wielu chorób cywilizacyjnych. Z tego względu technologie mające na celu ograniczenie negatywnego wpływu przemysłu na środowisko powinny być przede wszystkim skuteczne w realizacji zamierzonego celu, efektywne z ekonomicznego punktu widzenia oraz przyjazne dla otaczającego nas środowiska. Jak wspomniano w poprzednich rozdziałach niniejszego opracowania atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnych metod eliminacji zanieczyszczeń z wód potekologicznych mogą być procesy zaawansowanego utleniania, w tym fotokataliza heterogeniczna. Wzrost wykorzystania tych procesów do degradacji zanieczyszczeń obecnych w ściekach generowanych przez przemysł spożywczy można rozpatrywać

w kontekście korzyści ekonomicznych i ekologicznych. Zastosowanie fotokatalizy heterogenicznej umożliwia całkowitą i nieselektywną mineralizację zanieczyszczeń organicznych do dwutlenku węgla i wody, nie wymaga stosowania kosztownych materiałów oraz dodatkowych środków chemicznych, a także nie prowadzi do powstawania osadu nadmiernego, który następnie należy odpowiednio zagospodarować. Jedną z największych zalet procesu jest brak transferu zanieczyszczeń z jednej fazy do drugiej, stąd też definitywnie rozwiązuje się problem, z którym nie poradziły sobie tradycyjne metody eliminacji zanieczyszczeń ze ścieków, takie jak: adsorpcja, koagulacja i separacja membranowa. Dodatkowo zastosowanie odpowiednich materiałów sprawia, że procesy fotokatalityczne mogą być realizowane w obecności promieniowania słonecznego, co znacznie minimalizuje koszty eksploatacji technologii i umożliwia wykorzystanie darmowego i ekologicznego źródła energii.

6. Badania własne dotyczące fotodekoloryzacji i fotodegradacji naturalnych barwników spożywczych

6.1. Cel i zakres pracy

Przemysł spożywczy stanowi jeden z najważniejszych działów gospodarki narodowej o bardzo istotnym znaczeniu makroekonomicznym. Zużycie ogromnej ilości wody służącej do mycia surowców i aparatury przemysłowej, a także zasilania kotłów oraz do celów chłodniczych wiąże się z generowaniem dużej ilości ścieków powstających w wyniku prowadzonych procesów technologicznych. Wzrost produkcji przemysłowej skutkuje problemami związanymi z zanieczyszczeniem wód gruntowych i powierzchniowych. Również procesy produkcji i aplikacji barwników spożywczych przyczyniają się w istotny sposób do pogarszania jakości wód zużytych z zakładów przemysłu spożywczego. W dobie rosnącej konsumpcji oraz zwiększających się wymagań konsumentów wygląd artykułów żywnościowych, w tym barwa, jest jednym z głównych czynników decydujących o ich popycie i sukcesie marketingowym. Rynek barwników spożywczych ciągle się rozwija, co wiąże się z koniecznością nieustanej oceny oddziaływania substancji barwiących na zdrowie konsumentów oraz poszerzenia wiedzy o potencjalnie szkodliwym lub prozdrowotnym działaniu barwników stosowanych w przemyśle spożywczym. Głównymi czynnikami determinującymi wzrost rynku barwników naturalnych są: rosnąca świadomość konsumentów w odniesieniu do negatywnych skutków nadmiernego spożycia syntetycznych barwników spożywczych, surowe przepisy dotyczące włączenia barwników syntetycznych do stosowania w produktach żywnościowych, a także ogólnoświatowa tendencja konsumentów do wybierania z szerokiej gamy produktów dostępnych na rynku żywności z tzw. „czystą etykietą”.

Wykorzystywanie związków barwiących w procesie produkcyjnym wiąże się z ich zwiększoną obecnością w wodach zużytych pochodzących z zakładów przemysłu spożywczego. Wedle danych literaturowych około 50% barwników wykorzystywanych podczas procesów produkcji i aplikacji może być transferowana do wód potekologicznych, co powoduje zabarwienie powstających ścieków przemysłowych (Nidheesh i in., 2016). Skutkiem tego jest nie tylko problem estetyczny, ale również potencjalne zagrożenie, które może być związane z toksycznym i mutagennym działaniem związków barwnych trafiających do wód odbiornika. Z uwagi na zróżnicowany i zmienny w czasie skład ścieków

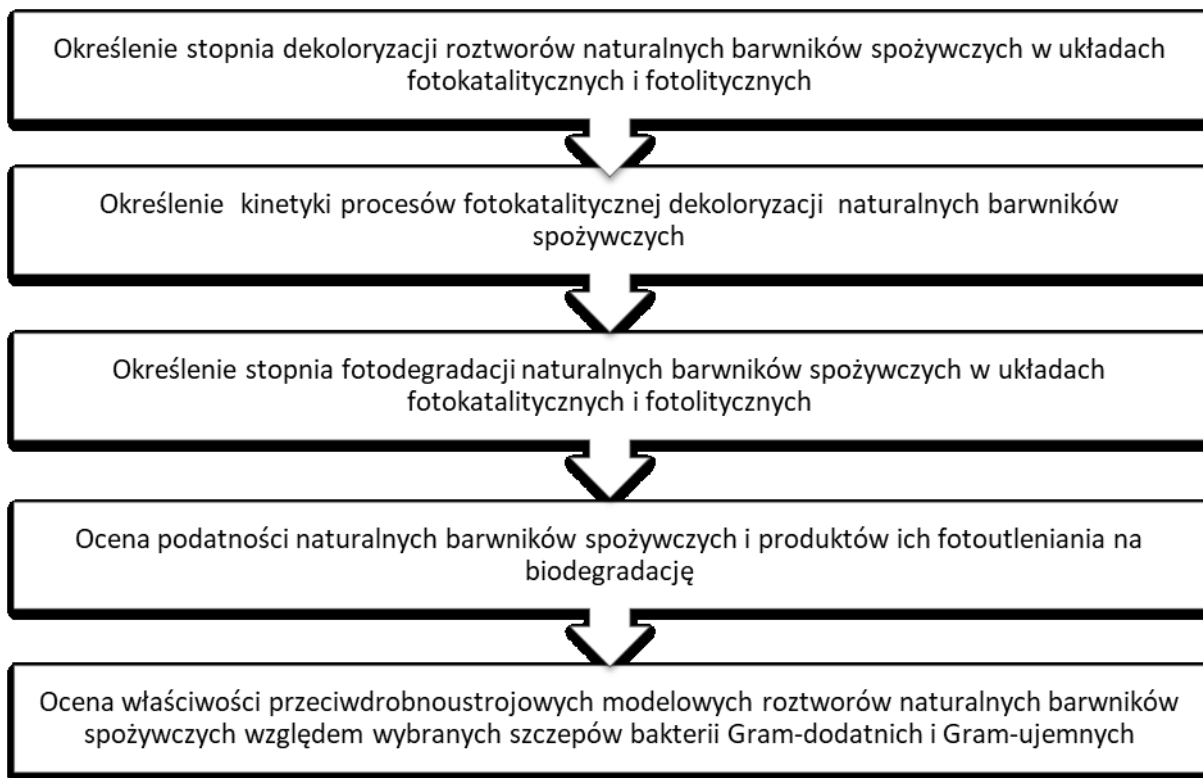
generowanych przez przemysł spożywczy ważne jest określenie podatności na fotodegradację i rozkład biologiczny poszczególnych ich składników, w tym również barwników spożywczych wchodzących w skład wód zużytych. Wiele grup barwników stosowanych w przemyśle spożywczym charakteryzuje się małą podatnością na rozkład biologiczny, tym samym nie są łatwo one łatwo biodegradowalne do bezpiecznych dla środowiska wodnego stężeń.

Tradycyjne metody oczyszczania ścieków zawierających m.in. barwniki nie są w pełni efektywne, co wiąże się z nieustannym poszukiwaniem alternatywnych i bardziej skutecznych sposobów oczyszczania ścieków zawierających barwne zanieczyszczenia. Na skutek stosowania środków utleniających może dochodzić do powstawania związków, które charakteryzują się większą toksycznością od substancji wyjściowych. Procesy koagulacji i flokulacji przyczyniają się do powstawania dużych ilości osadów. Biosorpcja pozwala, co prawda, na wykorzystanie w procesie dekoloryzacji tanich, łatwo dostępnych i skutecznych sorbentów, które stanowią martwą i żywą masę mikroorganizmów, ale wiąże się z transferem zanieczyszczeń z jednej fazy do drugiej. Procesy adsorpcji realizowane, między innymi na węglu aktywnym wymagają regeneracji sorbentu oraz mogą być związane z koniecznością stosowania kosztownych materiałów. Procesy biodegradacji, w wyniku których dochodzi do rozkładu substancji organicznych w toku reakcji biochemicznych wymagają stworzenia optymalnego środowiska do rozwoju mikroorganizmów, kontroli licznych parametrów, a także nie znajdują zastosowania do oczyszczania ścieków zawierających barwniki trudno biodegradowalne. Dodatkowo, skuteczne prowadzenie procesu biodegradacji często wymaga zastosowania specjalnie wyizolowanych szczepów mikroorganizmów, które charakteryzują się dużą zdolnością do dekoloryzacji i odpornością na warunki środowiskowe. Procesy membranowe często wiążą się z koniecznością stosowania wysokich ciśnień, co przekłada się na wysokie koszty, a także nie znajdują zastosowania w przypadku dużej objętości ścieków oraz trudne jest ich wdrożenie na szeroką skalę. Ze względu na fakt, że barwniki stosowane w przemyśle spożywczym różnią się między sobą budową chemiczną i tym samym właściwościami, takimi jak polarność i rozpuszczalność najzasadniejsze wydaje się być zastosowanie do ich usuwania ze ścieków jednocześnie wielu procesów, obejmujących między innymi utlenianie, filtrację, biodegradację, koagulację i sorpcję.

Atrakcyjną alternatywą lub uzupełnieniem tradycyjnych metod oczyszczania ścieków, zawierających zanieczyszczenia generowane przez wszystkie gałęzie przemysłu spożywczego mogą być procesy zaawansowanego utleniania, w tym fotokataliza heterogeniczna, umożliwiająca wykorzystanie w procesach utleniania związków organicznych rodników hydroksylowych generowanych na naświetlonym fotokatalizatorze jakim jest ditlenku tytanu. Materiał ten ze względu na zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV ($\lambda \leq 400$ nm) umożliwia wykorzystanie ok. 5% promieniowania słonecznego, lecz jego modyfikacje pozwalają na skutecznie zwiększenie zakresu absorpcji promieniowania słonecznego. Zastosowanie ditlenku tytanu ma szereg zalet, o których wspomniano w podrozdziale 5.4. niniejszego opracowania. Generowane w wyniku procesów zaawansowanego utleniania rodniki hydroksylowe pozwalają na nieselektywne utlenianie związków organicznych, co w efekcie skutkuje ich całkowitą mineralizacją. Procesy fotokatalizy heterogenicznej mogą być traktowane jako wstępny etap oczyszczania ścieków, charakteryzujących się małą podatnością na rozkład biologiczny, poprzedzając ich skierowanie do biologicznych systemów oczyszczania, a także być wykorzystywane do doczyszczania ścieków po ich wstępnym oczyszczeniu z wykorzystaniem metod mechanicznych, chemicznych, fizykochemicznych i biologicznych, co stwarza duże możliwości aplikacyjne w systemach oczyszczania ścieków komunalnych i przemysłowych oraz w procesach dezynfekcji wody pitnej. Obecnie systemy zaawansowanego utleniania znajdują szerokie wykorzystanie w skali laboratoryjnej i półprzemysłowej.

Jak wspomniano we wstępie do niniejszej dysertacji doktorskiej, głównym celem podjętych badań było określenie możliwości zastosowania procesów fotokatalitycznych do degradacji barwników naturalnych, które mogą być obecne w wodach zużytych w wyniku procesów technologicznych ich otrzymywania oraz stosowania ich jako dodatków w produkcji artykułów żywnościowych. Koncepcję przyświecającą podjętym i zrealizowanym, a prezentowanym w niniejszej dysertacji badaniom wyraża sformułowana główna hipoteza badawcza w brzmieniu: **degradacja barwników naturalnych zachodząca na naświetlanym TiO_2 oraz wzrastająca podatność powstających produktów przejściowych na biodegradację umożliwia zastosowanie procesu fotokatalizy z wykorzystaniem ditlenku tytanu w oczyszczaniu ścieków zawierających barwniki naturalne pochodzących zarówno z zakładów przemysłu spożywczego, jak i generowanych w procesach ich otrzymywania oraz pięć szczegółowych hipotez badawczych zaprezentowanych we wstępie niniejszej**

dysertacji, przyjętych celem weryfikacji założonych celów szczegółowych (rysunek 9), wymagających niezwykle precyzyjnego zaplanowania i przeprowadzenia ściśle określonych zadań badawczych.



Rysunek 9. Cele szczegółowe założone celem weryfikacji głównej hipotezy badawczej

Przedmiotem badań prowadzonych w modelowych układach fotokatalitycznych oraz fotolitycznych były odpowiednio przygotowane roztwory naturalnych barwników spożywczych: E 120, E 141(ii) i E 160b, powszechnie stosowanych w produkcji spożywczej do nadawania barwy produktom mleczarskim, zbożowym, wyrobom cukierniczym i piekarskim oraz napojom (co może skutkować ich niepożądaną obecnością w ściekach generowanych przez przemysł spożywczy). Stopień fotodekoloryzacji roztworów barwników zachodzącej w trakcie procesów fotokatalizy oraz bezpośredniej fotolizy, określono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. W celu analizy zawartości związków organicznych w modelowych roztworach naturalnych barwników spożywczych przed i po przeprowadzeniu procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych wykorzystano analizę chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT_{Cr}). Przeprowadzono również badania mające na celu określenie kinetyki procesu fotokatalitycznej dekoloryzacji naturalnych barwników spożywczych, poddając ocenie zgodność przebiegu procesu fotodegradacji z modelem Langmuira-Hinshelwooda, ogólnie

akceptowanym dla opisu reakcji zachodzących na powierzchni naświetlonego TiO_2 . Niezwykle istotnym uzupełnieniem badań dotyczących fotokatalitycznej dekoloryzacji i degradacji barwników było oznaczenie wartości 5-dniowego biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_5) wybranych roztworów przed i po naświetlaniu w układach fotokatalitycznych i fotolitycznych oraz określenie właściwości przeciwdrobnoustrojowych wybranych roztworów barwników oraz produktów ich fotodegradacji. Wyniki analiz chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu posłużyły do określenia podatności barwników naturalnych i produktów pośrednich ich fotodegradacji w układach UV-VIS/barwnik/ H_2O i UV-VIS/barwnik/ TiO_2 / H_2O na rozkład biologiczny. Uzupełnienie podjętych badań stanowiła analiza właściwości przeciwdrobnoustrojowych modelowych roztworów naturalnych barwników spożywczych względem wybranych szczepów bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych wykorzystano metodę dyfuzji studzienkowej.

Podjęta tematyka badań stanowi kontynuację prac badawczych prowadzonych w Katedrze Jakości i Bezpieczeństwa Żywności Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, dotyczących możliwości zastosowania fotokatalizy heterogenicznej do poprawy jakości ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego (Zmudziński, 2009; Zmudziński, 2010b; Zmudziński i in., 2017).

6.2. Przedmiot i metody badań

6.2.1. Przedmiot badań

Badania nad dekoloryzacją i degradacją barwników spożywczych w układach fotokatalitycznych i fotolitycznych przeprowadzono z wykorzystaniem komercyjnie dostępnych wodnych roztworów barwników naturalnych, należących do grupy związków karotenoidowych, chinoidowych lub porfiryńowych:

- annato E 160b (Wytwórnia Aromatów Spożywczych „HOFFMANN” (Stęszew, Polska), skład: substancja barwiąca - norbiksyna (2,45-2,65%), nośnik - woda, emulgator - polisorbant 80, regulator kwasowości - KOH (maksymalnie 1%)),
- koszenila E 120 (Wytwórnia Aromatów Spożywczych „HOFFMANN” (Stęszew, Polska), skład: substancja barwiąca - kwas karminowy (5%), nośnik - woda, maltodekstryna, glikol propylenowy, regulatory kwasowości - KOH (1,5%), NaOH (0,7%)),

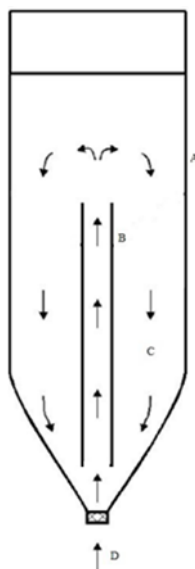
- kompleksy miedziowe chlorofilin E 141(ii) (Wytwórnia Aromatów Spożywczych „HOFFMANN” (Stęszew, Polska), skład: substancja barwiąca - kompleksy miedziowe chlorofilin (1,2-1,4%), nośnik - woda demineralizowana, polisorbát 80, NaOH, emulgator - glikol propylenowy, konserwant - KOH (<0,15%)).

6.2.2. Procedura badań fotokatalitycznych i fotolitycznych

W przypadku wszystkich eksperymentów fotokatalitycznych modelowe roztwory naturalnych barwników spożywczych o odpowiednich stężeniach mieszano z $0,05 \pm 0,001$ g TiO_2 (99,9%, Aldrich, anatase), a następnie substraty wraz z fotokatalizatorem poddawano homogenizacji przez 10 minut w łaźni ultradźwiękowej w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny. Homogeniczną mieszaninę umieszczano w reaktorze szklanym o działaniu okresowym (Pyrex), zaprojektowanym przez Sobczyńskiego i współpracowników, który był uprzednio z powodzeniem wykorzystywany w procesach fotodegradacji fenolu, o-krezolu, heksanal, naturalnych barwników spożywczych (antocyjany, barwniki porfiryne i chinoidowe) oraz związków organicznych, stanowiących zanieczyszczenia wód zużytych z zakładów mleczarskich. Reaktor jest przepuszczalny dla promieniowania elektromagnetycznego powyżej 300 nm. Sam reaktor może być również wykorzystywany do pracy w trybie ciągłym po optymalizacji systemu odzysku fotokatalizatora z mieszaniny poreakcyjnej. Konstrukcja reaktora pozwala na na bardzo dobry kontakt pomiędzy trzema fazami: stałą, ciekłą i gazową. Reaktor, w którym realizowano wszystkie badania dotyczące fotokatalicznej i fotolitycznej degradacji barwników charakteryzował się posiadał objętość całkowitą wynoszącą 250 cm^3 i oraz następującymi wymiarami: średnica zewnętrzna – 40 mm, grubość ścianek – 1,6 mm, wysokość całkowita – 260 mm, grubość ścianki rurki wewnętrznej – 1,5 mm, wysokość rurki wewnętrznej – 110 mm, średnica zewnętrzna rurki wewnętrznej, umożliwiającej mieszanie strumieniem powietrza – 10 mm, średnica otworu w dnie reaktora zapewniającego wlot powietrza – 5 mm. Każdorazowo naświetlano mieszaninę o objętości 230 cm^3 , co stanowiło objętość roboczą reaktora. Mieszanina reakcyjna była przez cały czas trwania eksperymentów mieszana strumieniem powietrza ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$), który wprowadzono przez rurkę umieszczoną współśrodkowo w otworze w dnie reaktora. Reaktor był naświetlany dwiema lampami ksenonowymi o mocy 300 W (Osram). Odległość pomiędzy lampami wynosiła 100 cm. Źródło emitowało promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie od 280 do 3000 nm. W celu utrzymania temperatury

zawartości reaktora na poziomie $30 \pm 1^\circ\text{C}$ chłodzono go zewnętrznym strumieniem powietrza, sprawdzając jej wielkość poprzez okresowy pomiar termometrem rtęciowym (zakres pomiarowy $0-100 \pm 1^\circ\text{C}$). W przypadku eksperymentów w układzie UV-VIS/barwnik/ TiO_2 / H_2O mieszaniny były wstępnie napowietrzane w ciemności przez 15 minut w celu ustalenia równowagi adsorpcyjnej. Eksperymenty fotokatalityczne i fotolityczne były powtarzane co najmniej trzykrotnie. Stopień dekoloryzacji barwników w układach UV-VIS/barwnik/ TiO_2 / H_2O i UV-VIS/barwnik/ H_2O określono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. W celu określenia stopnia fotodegradacji w układach fotokatalitycznych i fotolitycznych wykorzystano analizę chemicznego zapotrzebowania tlenu. Pomiaru wartości ChZT roztworów dokonywano metodą dichromianową zgodnie z PN-ISO 6060:2006 - Jakość wody - Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu. Analizie poddano modelowe roztwory naturalnych barwników spożywczych przed i po naświetlaniu w układach fotokatalitycznych i fotolitycznych, w celu określenia udziału procesu bezpośredniej fotolizy w procesie fotokatalitycznej degradacji substratów. Próbki służące do analizy chemicznego zapotrzebowania tlenu nie zostały poddane filtracji i zawierały niewielką ilość TiO_2 , ponieważ nie stwierdzono wpływu jego obecności na przebieg procesu i wartość ChZT. Dla wszystkich prób analizy dokonywano co najmniej trzykrotnie. W trakcie wszystkich badań dokonywano pomiarów wartości pH naświetlanych roztworów lub mieszanin (Mettler Toledo MCP 227, Inlab® 413SG), w odstępach czasu korespondujących z poborem próbek potrzebnych do wyznaczenia stopnia dekoloryzacji barwników w układach fotokatalitycznych i fotolitycznych. Badania kinetyczne były realizowane w układach UV-VIS/barwnik/ TiO_2 / H_2O . W przypadku badań kinetyki procesów fotokatalitycznej dekoloryzacji roztworów barwników E 120, E 141(ii), E 160b w zakresie wysokich stężeń od ok. $4 \cdot 10^{-2}$ do ok. $12 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ czas prowadzenia eksperymentów wynosił 120 minut. Próbki, który posłużyły następnie do otrzymania poszczególnych punktów pomiarowych pobierano po 20, 40, 60, 90 i 120 minutach naświetlania roztworów w obecności TiO_2 . Modelowe roztwory barwników, które charakteryzowały się niższym stężeniem substancji barwiącej naświetlano przez 35 lub 50 minut. Dla roztworów E 120 i E 160b (stężenia od ok. $5 \cdot 10^{-3}$ do ok. $25 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) próbki poddawano analizie po 10, 20, 30, 40 i 50 minutach procesu. W przypadku roztworów E 141(ii) o stężeniach od ok. 5 do ok. $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ próbki analizowano po 5, 10, 15, 25 i 35 minutach naświetlania, ze względu na uzyskany wysoki stopień dekoloryzacji i degradacji. Przed pomiarem absorbancji próbki

mieszaniny reakcyjnej zawierające TiO_2 odwirowano (MiniSpin, Eppendorf®) w celu separacji fotokatalizatora. Analogicznie analizowano próbki barwników naświetlanych bez TiO_2 . W przypadku badań fotolitycznych naświetlaniu poddawano roztwory barwników charakteryzujące się tymi samymi stężeniami, jak w przypadku eksperymentów prowadzonych w układach UV-VIS/barwnik/ TiO_2 / H_2O . Badania realizowane w układach fotolitycznych miały na celu określenie udziału procesu bezpośredniej fotolizy w procesie fotodekoloryzacji roztworów barwników, będących przedmiotem badań. We wszystkich eksperymentach do sporządzenia roztworów wykorzystywano wodę, która była poddana dwukrotnej destylacji w destylarce ze szkła kwarcowego. Stosowany fotokatalizator charakteryzował się powierzchnią właściwą równą $9,85 \text{ m}^2/\text{g}$ określoną metodą BET z wykorzystaniem aparatu Micromeritics ASAP 2010, a także wykazywał widmo absorpcyjne typowe dla anatazu. Dodatkowo określono średnią wielkość cząstek stosowanego w badaniach ditlenku tytanu z wykorzystaniem granulometru (Malvern Instruments Ltd.), która wynosiła około $0,15 \mu\text{m}$.



Rysunek 10. Reaktor wykorzystywany w badaniach fotokatalitycznych i fotolitycznych: A - reaktor, B - rurka wewnętrzna, C - naświetlana mieszanina reakcyjna, D - wlot powietrza

Analiza statystyczna wyników

Analiza statystyczna wyników została przeprowadzona z wykorzystaniem programu Microsoft Excel. Uzyskane wyniki dotyczące dekoloryzacji i degradacji barwników

naturalnych w modelowych układach fotokatalitycznych i fotolitycznych posłużyły do obliczenia wartości średniej i odchylenia standardowego. W przypadku prowadzonych badań kinetycznych celem dopasowania funkcji wykładniczej $f(t)=Ae^{-kt}$ do uzyskanych doświadczalnie krzywych przedstawiających przebieg procesów fotokatalitycznej dekoloryzacji badanych substratów w czasie zastosowano narzędzie Solver, będące dodatkiem do programu Microsoft Excel. Do wyznaczonych z danych doświadczalnych krzywych przypisano współczynnik determinacji R^2 . Prezentowane w pracy wyniki poszczególnych analiz służących do określenia stopnia dekoloryzacji i fotodegradacji w układach UV-VIS/barwnik/H₂O i UV-VIS/barwnik/TiO₂/H₂O stanowiły średnią pomiarów uzyskanych na podstawie przeprowadzonych w analogicznych warunkach co najmniej trzech eksperymentów.

Oznaczanie stopnia dekoloryzacji modelowych roztworów naturalnych barwników spożywczych w układach UV-VIS/barwnik/H₂O i UV-VIS/barwnik/TiO₂/H₂O

Stopień dekoloryzacji barwników E 120, E 141(ii) i E 160b w modelowych układach fotolitycznych i fotokatalitycznych określono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych (UV-VIS Genesys 6, Thermo Spectronic). W oparciu o widma absorpcyjne wykonane w zakresie od 200 nm do 800 nm wyznaczono maksima absorpcji dla barwników E 120, E 141(ii) i E 160b, wynoszące odpowiednio: 420, 405 i 424 nm. Wszystkie późniejsze pomiary spektrofotometryczne realizowane w toku badań dotyczących dekoloryzacji roztworów barwników wykonywano przy tych długościach fal. W celu określenia zmian stężenia barwników w czasie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych wykorzystano krzywe kalibracyjne przedstawiające zależność absorbancji wodnych roztworów naturalnych barwników spożywczych od ich stężenia. Na skutek naświetlania roztworów obserwowano spadek wartości absorbancji mierzonej przy długości fali odpowiadającej maksimum absorpcji danego barwnika. W badaniach spektrofotometrycznych wykorzystano kwarcowe kuwety pomiarowe (Hellma Analytics) o długości drogi optycznej 10 mm. Pomiaru spadku absorbancji dokonywano spektrofotometrycznie w odstępach czasowych korespondujących z bezpośrednim poborem próbek naświetlonego roztworu z reaktora w przypadku procesów fotolitycznych lub po ich uprzednim odwirowaniu w celu separacji TiO₂ po zakończeniu procesu. Stopień dekoloryzacji

barwników w modelowych układach UV-VIS/barwnik/H₂O i UV-VIS/barwnik/TiO₂/H₂O (SD) obliczono ze wzoru:

$$SD(\%) = \frac{c_0 - c_k}{c_0} \cdot 100$$

w którym:

c_0 - stężenie początkowe barwnika,

c_k – stężenie barwnika po naświetlaniu w układzie fotokatalitycznym lub fotolitycznym.

6.2.3. Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu metodą dwuchromianową

Metoda ta, obok oznaczania biochemicznego zapotrzebowania tlenu (BZT_n), ogólnego węgla organicznego (OWO), azotu ogólnego (N_{og.}) i fosforu ogólnego (P_{og.}) stanowi jedną z głównych analiz, mających na celu scharakteryzowanie ogólnej zawartości substancji organicznych obecnych w ściekach bytowo-gospodarczych i przemysłowych. Wartości tych wskaźników i ich wzajemne proporcje służą do kontroli zmian jakości ścieków, a także mogą być przydatne do monitorowania i optymalizacji procesów ich oczyszczania (Geerdink, van den Hurk i Epema, 2017). Ma to kluczowe znaczenie w szczególności w przypadku ścieków, które charakteryzują się bardzo wysokimi wskaźnikami biochemicznego i chemicznego zapotrzebowania tlenu. Na całkowitą wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu ścieków rzeczywistych składają się frakcje ChZT biodegradowalne i niebiodegradowalne. W skład obu tych frakcji wchodzi związek rozpuszczony w wodzie oraz substancje organiczne w postaci zawiesin (Dąbrowski i Puchlik, 2010; Komorowska-Kaufman i Dymaczewski, 2013; Młyńska, Chmielowski i Młyński, 2017; Sadecka i Płuciennik-Koropczuk, 2011). Do biodegradowalnej frakcji rozpuszczonej należą produkty fermentacji, takie jak: lotne kwasy tłuszczowe oraz związki organiczne łatwo ulegające fermentacji. Do frakcji rozpuszczalnej łatwo rozkładalnej można zaliczyć związki, które są bezpośrednio przyswajalne i metabolizowane przez mikroorganizmy oraz wykorzystywane na potrzeby syntez biochemicznych i do pozyskiwania energii (Dąbrowski i Puchlik, 2010; Komorowska-Kaufman i Dymaczewski, 2013; Młyńska i in., 2017; Sadecka i Płuciennik-Koropczuk, 2011). Substancje organiczne w zawiesinie obecne we frakcji biodegradowalnej są zazwyczaj wolno rozkładane podczas procesów biologicznych. W przypadku nieoczyszczonych ścieków bytowo-gospodarczych można przyjąć, że procentowy udział zawiesin i koloidów w całkowitym ChZT wynosi od 65 do 79%, natomiast substancji rozpuszczonych 21-35%. Ścieki przemysłowe charakteryzują się bardzo

dużym zróżnicowaniem ze względu na skład, co przekłada się również na wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu. W przypadku stężonych ścieków komunalnych, charakteryzujących się małym udziałem ścieków przemysłowych wartości chemicznego i biochemicznego zapotrzebowania tlenu wynoszą odpowiednio ok. 740 O₂ g/m³ i ok. 530 O₂ g/m³.

Przebieg oznaczenia

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczono metodą dwuchromianową (ChZT_{Cr}), polegającą na utlenieniu substancji organicznych oraz niektórych nieorganicznych obecnych w analizowanej próbce w temperaturze wrzenia (ok. 150°C) w obecności mieszaniny dwuchromianu(VI) potasu i stężonego kwasu siarkowego(VI). W standardowym oznaczeniu ChZT_{Cr} stosuje się również dodatek siarczanu(VI) srebra(I), pełniącego rolę katalizatora. Nadmiar dwuchromianu(VI) potasu jest odmiareczkowany z wykorzystaniem roztworu siarczanu(VI) amonu i żelaza(II), w obecności wskaźnika - ferroiny. Wartość ChZT_{Cr} określa przybliżoną ilość tlenu zużytego do całkowitego chemicznego utlenienia substancji organicznych zawartych w badanej próbce, wyrażając stężenie masowe tlenu równoważne ilości dwuchromianu(VI) potasu zużytego przez substancje rozpuszczone i zawiesiny poddane działaniu utleniacza w określonych warunkach. W toku analizy substraty organiczne ulegają utlenieniu do nieorganicznych produktów końcowych. W przypadku związków organicznych zawartych w ściekach bytowo-przemysłowych i niektórych ściekach przemysłowych wartość ChZT_{Cr} stanowi przydatny i miarodajny parametr określający teoretyczne zapotrzebowanie na tlen, ponieważ w warunkach reakcji substancje organiczne są w większości podatne na utlenienie. Wyjątek stanowią węglowodory aromatyczne, pirydyna, czwartorzędowe związki azotowe oraz lotne substancje hydrofobowe, które ulegają wyparowaniu podczas analizy. W wyniku reakcji utleniania ulegają także jony bromkowe, jodkowe, niektóre związki siarki, jony azotanowe(III) oraz niektóre związki metali. Należy wziąć pod uwagę, że niektóre związki zawarte w próbach mogą wykazywać właściwości utleniające. Związkami przeszkadzającymi w wykonaniu oznaczenia i wpływającymi na zawyżenie otrzymanych wyników są substancje redukujące, takie jak: azotyny, siarczki, mangan(II), żelazo(II) oraz chlorki, które są podatne na utlenienie z wytworzeniem gazowego chloru. Powstający chlor może reagować ze związkami organicznymi obecnymi w próbce i wpływać na zmianę jej właściwości fizycznych i chemicznych. W celu eliminacji wpływu chlorków na przebieg analizy

stosuje się dodatek siarczanu(VI) rtęci(II). Związek ten wiąże jony chlorkowe w rozpuszczalny kompleks. Stanowiąca podstawę przeprowadzenia analiz norma PN-ISO 6060:2006 znajduje zastosowanie do wód o wartości $ChZT_{Cr}$ w zakresie od $30 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $700 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$, z tego względu w przypadku roztworów charakteryzujących się wyższą wartością chemicznego zapotrzebowania tlenu analizowaną próbę rozcieńczono wodą demineralizowaną. Najdokładniejsze wyniki uzyskuje się, kiedy wartość $ChZT_{Cr}$ próby mieści się z zakresie od $300 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$ do $600 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Zastosowane odczynniki:

- dwuchromian(VI) potasu, roztwór wzorcowy, $c=0,040 \text{ mol}/\text{dm}^3$,
do wody demineralizowanej dodano ostrożnie 100 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI), następnie roztwór pozostawiono do ochłodzenia i rozpuszczono w nim $11,768 \text{ g}$ dwuchromianu(VI) potasu cz.d.a., który był suszony przez 2 godziny w temperaturze $105\pm 1^\circ\text{C}$. Roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej i rozcieńczono wodą do 1000 cm^3 . Z uwagi na jakość wody nie zastosowano dodatku siarczanu(VI) rtęci(II).
- siarczan(VI) amonu i żelaza(II), roztwór mianowany, $c\approx 0,12 \text{ mol}/\text{dm}^3$,
w wodzie demineralizowanej rozpuszczono 47 g heksahydratu siarczanu(VI) amonu i żelaza(II) cz.d.a., a następnie dodano 20 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI). Otrzymany roztwór ostudzono i rozcieńczono wodą demineralizowaną do 1000 cm^3 .
- siarczan(VI) srebra(I) w kwasie siarkowym(IV),
do 35 cm^3 wody demineralizowanej dodano 10 g siarczanu(VI) srebra(I) cz.d.a. Następnie dodano ostrożnie porcjami 965 cm^3 stężonego kwasu siarkowego(VI) i pozostawiono na jeden dzień do rozpuszczenia się osadu.
- ferroina, $0,040 \text{ mol}/\text{dm}^3$,
- kwas siarkowy(VI) cz.d.a., $\rho=1,84 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Wykonanie oznaczenia

Do kolby okrągłodennej ze szlifem przeniesiono 10 cm³ próbki roztworu barwnika, a następnie dodano 5 cm³ roztworu dichromianu(VI) potasu oraz kilka porcelanowych zarodników wrzenia. Powoli dodano do mieszaniny 15 cm³ roztworu siarczanu(VI) srebra(I) w kwasie siarkowym i połączono kolbę z chłodnicą zwrotną. Medium chłodzące w chłodnicy zwrotnej stanowił strumień zimnej wody. Mieszaninę reakcyjną doprowadzono do wrzenia (150±1°C) ogrzewając ją w czaszy grzejnej w ciągu 10 minut i następnie utrzymywano ją w tym stanie przez 15 minut, kontrolując jednocześnie intensywność ogrzewania, zapobiegając gwałtownym uderzeniom cieczy oraz lokalnym przegrzaniom roztworu. Po procesie kolbę ostudzono zimną wodą do temperatury ok. 60°C i opłukano wewnętrzną część chłodnicy zwrotnej 45 cm³ wody demineralizowanej, rozcieńczając mieszaninę reakcyjną do 75 cm³. Po osiągnięciu przez mieszaninę temperatury pokojowej odmiareczkowano nadmiar niezużytego w reakcji utleniania dwuchromianu(VI) z wykorzystaniem roztworu siarczanu(VI) amonu i żelaza(II), stosując jako wskaźnik dwie lub trzy krople roztworu ferroiny. Punktem końcowym miareczkowania była pierwsza wyraźna zmiana barwy roztworu z niebiesko-zielonej na ceglastobrązową. Analogicznie wykonano dwie ślepe próby, zastępując 10 cm³ próbki analitycznej wodą demineralizowaną. Podczas analiz nie zaobserwowano powrotu niebiesko-zielonej barwy roztworu.

6.2.4. Oznaczanie 5-dobowego biochemicznego zapotrzebowania na tlen (BZT₅)

Biochemiczne zapotrzebowanie tlenu stanowi jeden z głównych wskaźników analizowanych podczas określania podatności zanieczyszczeń na biodegradację oraz oceny skuteczności systemów oczyszczania ścieków realizowanych w różnych układach technologicznych. Oznaczenie opiera się na określeniu ilości tlenu niezbędnego do utlenienia związków organicznych w badanych próbkach w temperaturze 20°C przy udziale mikroorganizmów, będących tlenowymi heterotrofami. Niekiedy stosuje się również dodatek allilotiomocznika celem zahamowania procesu nityfikacji. Wartość biochemicznego zapotrzebowania tlenu wyrażana jest w mg O₂/dm³ i służy do określenia całkowitej (rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej) biodegradowalnej frakcji materii organicznej. Czynnikiem wpływającymi na przebieg oznaczenia BZT_n są temperatura, odczyn pH roztworu, ilość substancji odżywczych, zdolności adaptacyjne mikroorganizmów, zawartość tlenu oraz

obecność w roztworze substancji toksycznych dla drobnoustrojów, takich jak: pestycydy, cyjanki, metale i chlor. Zawartość tych substancji w badanych próbkach negatywnie wpływa na zachodzące podczas procesu reakcje biochemiczne, może powodować opóźnienie inicjacji procesu oraz zaniża otrzymane wyniki analiz. Prawie stu procentowy rozkład biologiczny materii organicznej podatnej na biodegradację obserwuje się po około 20 dniach (Jouanneau in., 2014). Przyjmuje się, że procesy biochemiczne zachodzą najintensywniej w ciągu pierwszych 5 dni, co skutkuje około 80% rozkładem substancji organicznych podatnych na utlenienie. Z tego względu wyznaczono pięciodniowy okres analizy jako wskaźnikowy i miarodajny. W praktyce laboratoryjnej zawartość tlenu w próbce oznacza się metodami chemicznymi lub elektrochemicznymi, które są obarczone mniejszym błędem pomiarowym. Nieustannie prowadzi się również badania mające na celu rozwój technik pozwalających na oznaczanie wartości BZT_n w układach przepływowych z wykorzystaniem biosensorów (Jouanneau in., 2014). W celu określenia zawartości tlenu w roztworach barwników zastosowano metodę Winklera, polegającą na dodaniu do badanej próbki roztworu siarczanu(VI) manganu(II) oraz alkalicznego roztworu jodku potasu. W wyniku reakcji wytrąca się biały osad wodorotlenku manganu(II), który jest następnie utleniany przez tlen obecny w próbce do $MnO(OH)_2$ charakteryzującego się brunatną barwą. W wyniku zakwaszenia mieszaniny $MnO(OH)_2$ utlenia jony jodkowe do wolnego jodu, którego ilość jest równoważna zawartości tlenu w próbce. Powstały w wyniku reakcji wolny jod jest następnie miareczkowany mianowanym roztworem tiosiarczanem sodu w obecności skrobi jako wskaźnika.

Zastosowane odczynniki:

- roztwór siarczanu(VI) manganu(II),
w wodzie redestylowanej rozpuszczono 480 g $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ cz.d.a. Następnie otrzymany roztwór przesączono, przeniesiono ilościowo do kolby miarowej i rozcieńczono wodą redestylowaną do 1000 cm^3 .
- roztwór skrobi 0,5%,
- kwas siarkowy(VI) cz.d.a., $\rho=1,84/\text{cm}^3$,
- jodek potasu cz.d.a.,
- alkaliczny roztwór jodku potasu,

w wodzie rozpuszczono 75 g jodku potasu cz.d.a. W osobnym naczyniu w wodzie rozpuszczono 350 g KOH cz.d.a. Po ostudzeniu roztwory połączono i rozcieńczono wodą redestylowaną do 500 cm³. Po zakwaszeniu próbka nie powinna dawać reakcji ze skrobią na jod.

- tiosiarczan sodu, $c=0,1 \text{ mol/dm}^3$,

w wodzie redestylowanej rozpuszczono 25 g tiosiarczanu sodu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a., dodano 0,4 g NaOH cz.d.a., a następnie roztwór przeniesiono ilościowo do kolby miarowej i rozcieńczono wodą redestylowaną do 1000 cm³ oraz pozostawiono na 7 dni do stabilizacji.

- tiosiarczan sodu, $c=0,025 \text{ mol/dm}^3$,

do kolby o pojemności 1000 cm³ pobrano 250 cm³ przygotowanego wcześniej roztworu tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,1 mol/dm³, a następnie dodano 0,4 g NaOH cz.d.a i dopełniono wodą redestylowaną do objętości 1000 cm³.

Przebieg oznaczenia

Butelki o pojemności 300 cm³ zawierające wodne roztwory badanych barwników E 120, E 141(ii) i E 160 oraz wodę do rozcieńczeń szczelnie zamknięto, tak aby nie pozostawić pod korkami pęcherzyków powietrza. Część prób poddano inkubacji przez pięć dób w temperaturze 20°C bez dostępu powietrza i światła. Inkubowane próby zawierały zaszczep mikroorganizmów pochodzących ze ścieków oczyszczonych z małej przydomowej oczyszczalni ścieków. Ścieki te cechuje niska wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu oraz odpowiednia zawartość mikroorganizmów potrzebnych do inicjacji i prawidłowego przebiegu procesów biochemicznego utleniania (Wiejak, 2010). Pozostałe próby posłużyły do oznaczenia zawartości rozpuszczonego tlenu z zastosowaniem metody Winklera. Do prób badanych roztworów barwników dodano 1 cm³ roztworu siarczanu(VI) manganu(II) oraz 2 cm³ zasadowego roztworu jodku potasu. Butelki szczelnie zamknięto nie dopuszczając do pozostania pod powierzchnią korka pęcherzyków powietrza. Po wytrąceniu się białej zawiesiny $\text{Mn}(\text{OH})_2$ i opadnięciu osadu dodano 1 cm³ kwasu siarkowego(VI), a następnie próbę mieszano aż do rozpuszczenia powstałego brunatnego osadu $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Z próby do kolby stożkowej pobrano 100 cm³ roztworu a wydzielony jod miareczkowano roztworem tiosiarczanu sodu o stężeniu 0,025 mol/dm³ wobec skrobi jako wskaźnika. W przypadku inkubowanych prób analizę przeprowadzono w analogiczny sposób po upływie pięciu dni.

Stężenie tlenu przed i po procesie inkubacji posłużyło do określenia ilości tlenu zużytego do utlenienia substancji organicznych obecnych w próbce. Równoległe z przeprowadzonymi oznaczeniami określono także wartość BZT₅ dla ślepej próby (Siepak, 1992). Zawartość tlenu oznaczono również w wodzie używanej do rozcieńczeń. Mieszaniny zawierające TiO₂ przed poddaniem ich analizie wirowano z wykorzystaniem wirówki wysokoobrotowej (Centrifuge 5804R, Eppendorf®) w celu oddzielenia fotokatalizatora, którego obecność mogłaby mieć potencjalnie negatywny wpływ na przebieg oznaczenia BZT₅.

6.2.5. Określenie właściwości przeciwdrobnoustrojowych naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania

Do określenia właściwości przeciwdrobnoustrojowych naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotodegradacji wykorzystano metodę dyfuzji studzienkowej. Metody dyfuzyjne polegają na pomiarze stref zahamowania wzrostu bakterii lub grzybów na podłożach stałych pod wpływem substancji hamujących, które mogą być naniesione na dyski, umieszczone w studzienkach wydrążonych w podłożu lub w cylinderkach, które znajdują się na powierzchni podłoża (Budzyńska, Więckowska-Szakiel, Kalemba, Sadowska i Różalska, 2009; Choma, 2010; Wieczorek, Gwiazdowska, Michocka, Kwaśniewska, i Kluczyńska, 2014). Badania te należą do najprostszych i najbardziej rozpowszechnionych testów pozwalających na ocenę właściwości przeciwdrobnoustrojowych substancji oraz określenie wrażliwości mikroorganizmów. Do czynników wpływających na wielkość strefy zahamowania wzrostu zaliczyć można: gęstość materiału inokulacyjnego, temperatura i czas inkubacji, skład podłoża i jego grubość, czas nałożenia krążków/naniesienia badanej substancji na podłoże oraz stężenie substancji hamujących wzrost (Choma, 2010).

W badaniach mikrobiologicznych wykorzystano mikroorganizmy stanowiące zbiory Katedry Przyrodniczych Podstaw Jakości Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu. W celu określenia właściwości przeciwdrobnoustrojowych badanych barwników i produktów ich fotodegradacji w układach UV-VIS/barwnik/H₂O i UV-VIS/barwnik/TiO₂/H₂O zastosowano wybrane bakterie Gram-dodatnie (G+) i Gram-ujemne (G-):

- *Staphylococcus aureus* (ATCC 33862), G+,
- *Bacillus subtilis* (ATCC 11774), G+,
- *Micrococcus luteus* (ATCC 4698), G+,

- *Escherichia coli* (ATCC 8739), G-,
- *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 9027), G-.

Wykorzystane w badaniach podłoża i roztwory:

- podłoże ogólnego stosowania Nutrient Broth, BIOCORP o składzie: pepton (5 g/dm³), ekstrakt wołowy (3 g/dm³). Końcowa wartość pH w 25°C: 6,9±0,2.
Przygotowanie: 2 g podłoża rozpuszczono w 250 cm³ wody destylowanej i ogrzewając dokładnie mieszano do całkowitego rozpuszczenia się składników. Mieszaninę poddano sterylizacji w autoklawie w temperaturze 121°C przez 15 minut.
- standard methods Plate Count Agar (PCA) LAB-AGAR™, BIOMAXIMA o składzie: enzymatyczny hydrolizat kazeiny (5 g/dm³), glukoza (1 g/dm³), ekstrakt drożdżowy (2,5 g/dm³), agar (15 g/dm³). Końcowa wartość pH w 25°C: 7±0,2.
Przygotowanie: 4,7 g podłoża rozpuszczono w 200 cm³ wody destylowanej. Dokładnie wymieszano do całkowitego rozpuszczenia się składników. Mieszaninę poddano sterylizacji w autoklawie w temperaturze 121°C przez 15 minut.
- TRYPTICASEIN SOY LAB-AGAR™ (TSA), BIOMAXIMA o składzie: pankreatynowy hydrolizat kazeiny (15 g/dm³), pepton sojowy (5 g/dm³), chlorek sodu (5 g/dm³), agar (15 g/dm³). Końcowa wartość pH w 25°C: 7,3±0,2.
Przygotowanie: 10 g podłoża rozpuszczono w 250 cm³ wody destylowanej i dokładnie wymieszano do całkowitego rozpuszczenia się składników. Mieszaninę sterylizowano w autoklawie w temperaturze 121°C przez 15 minut.
- roztwór soli fizjologicznej, 0,85%,
Przygotowanie: W wodzie destylowanej rozpuszczono 8,5 g NaCl cz.d.a, a następnie otrzymany roztwór rozcieńczono wodą destylowaną do 1000 cm³. Mieszaninę sterylizowano przez 20 minut w temperaturze 121°C.
- wodne roztwory E 120, E 141(ii) i E 160b.

Ocena aktywności przeciwdrobnoustrojowej metodą dyfuzji do podłoża - „well-diffusion assay”

Wykonanie analizy poprzedzało namnażanie mikroorganizmów na odpowiednim podłożu. Szczepy bakterii *Staphylococcus aureus* ATCC 33862, *Bacillus subtilis* ATCC 11774,

Escherichia coli ATCC 8739 oraz *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 przeszczepiono na świeży agar odżywczy i inkubowano w cieplarni przez 24 h w temperaturze 37°C. W przypadku mikroorganizmu *Micrococcus luteus* ATCC 4698 zastosowano podłoże TSA i bakterie inkubowano w cieplarni przez 24 h w temperaturze 30°C. Kolejno mikroorganizmy pobrano ze skosów i zawieszono w roztworze soli fizjologicznej, a następnie wysiewano metodą zalewową na wyjałowionych płytkach Petriego z wykorzystaniem podłoża TSA dla *Micrococcus luteus* ATCC 4698 lub PCA dla pozostałych mikroorganizmów. Gęstość inokulum określona na podstawie pomiaru transmitancji przy długości fali 600 nm wynosiła 0,5 w skali MacFarlanda. Po zestaleniu podłoża przy pomocy wyjałowionego korkoboru wycięto studzienki o średnicy 10 mm, do których wprowadzono 100 µl badanych roztworów barwników. Płytki inkubowano w temperaturze 37°C lub 30°C w przypadku szczepu *Micrococcus luteus* ATCC 4698, przez 24 h. Po zakończeniu inkubacji zmierzono wielkość strefy zahamowania wzrostu w mm (wraz ze średnicą studzienki). Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach.

6.3. Wyniki badań i dyskusja

6.3.1. Badania dekoloryzacji fotokatalitycznej i fotolitycznej naturalnych barwników spożywczych

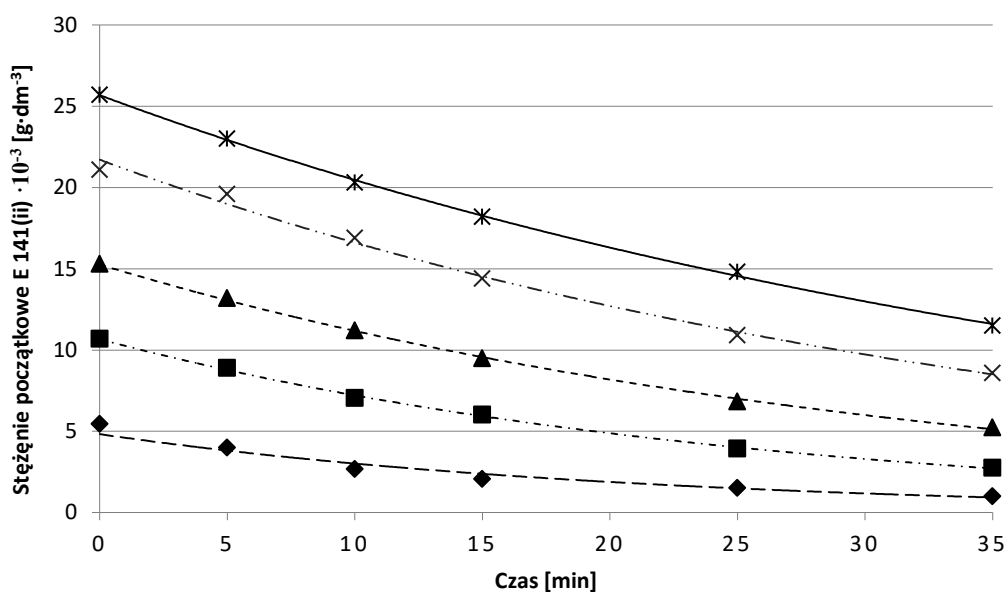
W rozdziale tym zaprezentowano wyniki badań nad fotokatalityczną i fotolityczną dekoloryzacją barwników E 120, E 141(ii) i E 160b. Zmiany stężenia związków w trakcie naświetlania oraz stopień dekoloryzacji substratów w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym określono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych. Krzywe przedstawiające zmiany stężenia substratów w czasie naświetlania roztworów w układach fotokatalitycznych posłużyły następnie do wyznaczenia początkowych szybkości reakcji dekoloryzacji oraz obliczenia stałych kinetycznych - stałej szybkości reakcji oraz stałej równowagi adsorpcyjnej.

Fotokatalityczne reakcje utleniania barwnika E 141(ii) w zakresie umownie przyjętego w pracy sformułowania „niskich stężeń” prowadzono przy stężeniach substratu wynoszących odpowiednio: $5,50 \cdot 10^{-3}$, $1,07 \cdot 10^{-2}$, $1,53 \cdot 10^{-2}$, $2,11 \cdot 10^{-2}$ oraz $2,57 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³. Procesowi fotolitycznej degradacji poddano wodne roztwory E 141(ii) o stężeniach: $5,23 \cdot 10^{-3}$, $1,03 \cdot 10^{-2}$, $1,54 \cdot 10^{-2}$, $2,09 \cdot 10^{-2}$ oraz $2,59 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³. Wyniki otrzymane w trakcie 35-minutowego

naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym przedstawiono w tabelach 6 i 7 oraz na rysunkach 11, 12 i 13. Zaprezentowane w tym rozdziale wyniki badań dotyczących fotokatalitycznej i fotolitycznej dekoloryzacji E 141(ii) zostały częściowo opisane w publikacji „Photocatalytic Decolourization of Chlorophyllins E141(ii) on Irradiated TiO₂” w Polish Journal of Environmental Studies (Zmudziński i in., 2017)

Tabela 6. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 141(ii) zachodząca w czasie 35-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

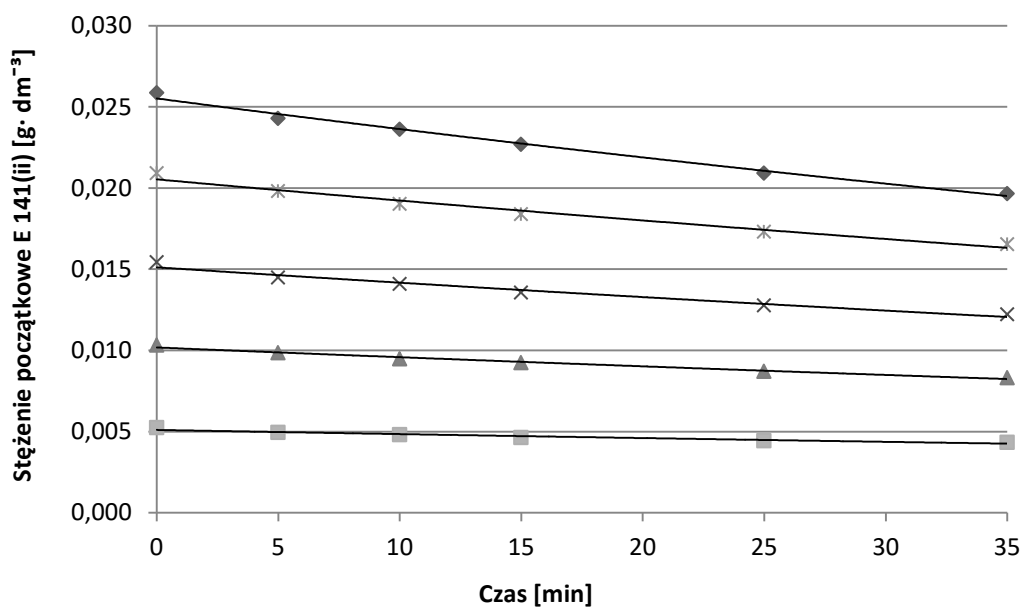
Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Stężenie E 141(ii) po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 141(ii) [%]	Dekoloryzacja E 141(ii) [g/dm ³]
$5,50 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$	81,65±0,34	$4,45 \cdot 10^{-3}$
$1,07 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$	74,15±1,34	$7,93 \cdot 10^{-3}$
$1,53 \cdot 10^{-2}$	$5,24 \cdot 10^{-3}$	65,77±0,31	$1,01 \cdot 10^{-2}$
$2,11 \cdot 10^{-2}$	$8,58 \cdot 10^{-3}$	59,38±1,39	$1,25 \cdot 10^{-2}$
$2,57 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	55,17±0,81	$1,42 \cdot 10^{-2}$



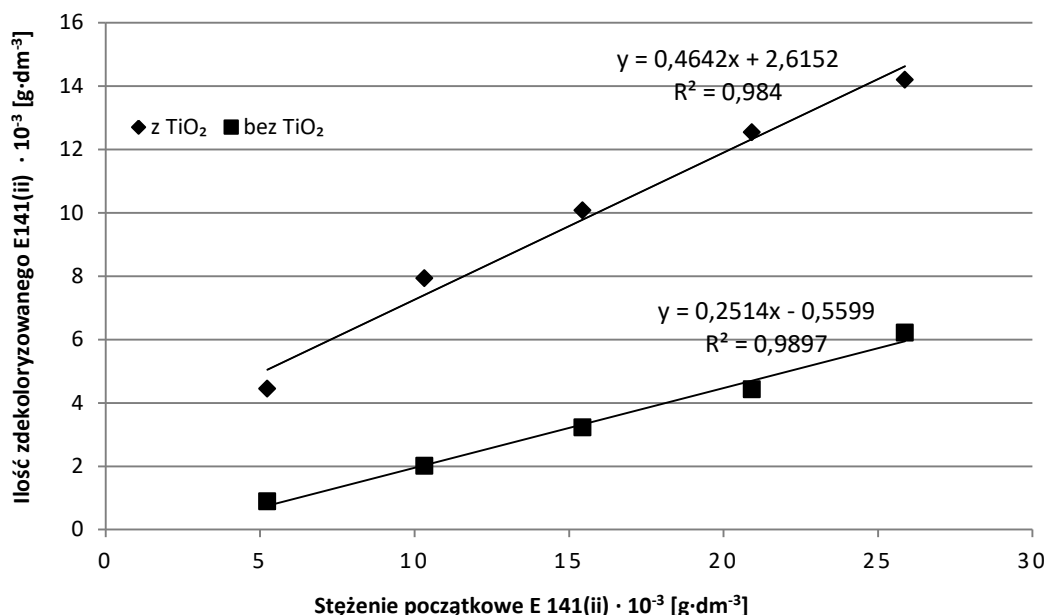
Rysunek 11. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 141(ii) w trakcie 35-minutowego naświetlania w obecności TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $5,50 \cdot 10^{-3}$ - $2,57 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³

Tabela 7. Dekoloryzacja fotolityczna E 141(ii) zachodząca w czasie 35-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Stężenie E 141(ii) po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji 141(ii) [%]	Dekoloryzacja E 141(ii) [g·dm ⁻³]
$5,23 \cdot 10^{-3}$	$4,34 \cdot 10^{-3}$	17,02±0,81	$8,90 \cdot 10^{-4}$
$1,03 \cdot 10^{-2}$	$8,31 \cdot 10^{-3}$	19,48±0,35	$2,01 \cdot 10^{-3}$
$1,54 \cdot 10^{-2}$	$1,22 \cdot 10^{-2}$	20,87±0,86	$3,22 \cdot 10^{-3}$
$2,09 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	20,94±1,03	$4,38 \cdot 10^{-3}$
$2,59 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-2}$	24,00±2,51	$6,21 \cdot 10^{-3}$

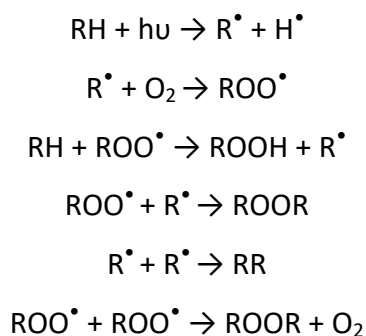


Rysunek 12. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 141(ii) w trakcie 35-minutowego naświetlania bez TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $5,23 \cdot 10^{-3}$ - $2,59 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³



Rysunek 13. Zależność ilości zdekoloryzowanego E 141(ii) od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 35 min.; stężenia roztworów: $5,23 \cdot 10^{-3}$ - $2,59 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³

Z danych zamieszczonych w tabelach nr 6 i 7 wynika, iż fotodekoloryzacja barwnika zachodzi zarówno w obecności TiO₂, jak i w trakcie procesów bezpośredniej fotolizy. W obecności tlenu w środowisku reakcyjnym pod wpływem promieniowania UV działającego na roztwory wodne, zawierające zanieczyszczenia organiczne zachodzi ich utlenianie na skutek reakcji, które są inicjowane bezpośrednią absorpcją kwantów promieniowania przez degradowany związek organiczny (RH). W wyniku reakcji dochodzi do utworzenia cząsteczki związku organicznego w stanie wzbudzonego, która charakteryzuje się dużą reaktywnością i jest zdolna do wejścia w reakcje skutkujące jej przekształceniem lub rozkładem zgodnie z równaniami (Miller, 2011):

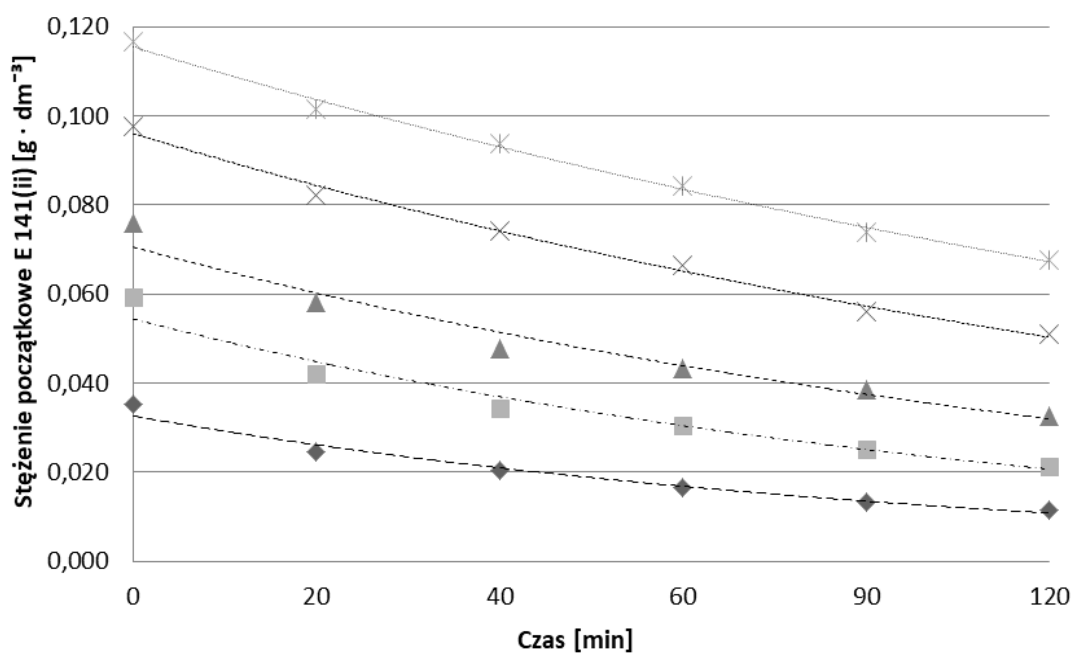


Wzbudzona cząsteczka może ulegać jedno- lub dwucząsteczkowym reakcjom polegającym na przeniesieniu energii, protonu lub elektronu, a także brać udział w reakcjach addycji i substytucji (Miller, 2011). W obecności tlenu rozpuszczonego w roztworze wodnym zachodzi wiele reakcji równoległych i następczych, prowadzących do powstania różnorodnych produktów.

Osiągnięty w układzie fotokatalitycznym stopień dekoloryzacji E 141(ii) był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego barwnika w roztworze i wynosił od 55,17% dla roztworu charakteryzującego się najwyższym stężeniem do 81,62% dla roztworu o najniższym badanym stężeniu. Bezwzględna ilość zdekoloryzowanego barwnika w obu badanych układach jest wprost proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu i wynosi od $4,45 \cdot 10^{-3}$ do $1,42 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³ dla procesu realizowanego w obecności TiO₂ oraz od $8,90 \cdot 10^{-4}$ do $6,21 \cdot 10^{-3}$ g·dm⁻³ w przypadku procesu bezpośredniej fotolizy. Stopień dekoloryzacji wodnego roztworu E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O jest wprost proporcjonalny do stężenia początkowego substratu i wynosi od 17,02% do 24,00%. Równania opisujące zależność ilości zdekoloryzowanego barwnika od stężenia początkowego w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym są następujące: $y=0,4642x+2,6152$ oraz $y=0,2514x-0,5599$. Fotokatalityczne reakcje utleniania barwnika E 141(ii) w zakresie umownie przyjętego w pracy sformułowania „wysokich stężeń” prowadzono przy stężeniach substratu wynoszących odpowiednio: $3,52 \cdot 10^{-2}$, $5,94 \cdot 10^{-2}$, $7,60 \cdot 10^{-2}$, $9,77 \cdot 10^{-2}$ i $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³. Procesowi fotolitycznej degradacji poddano wodne roztwory E 141(ii) o stężeniach: $3,33 \cdot 10^{-2}$, $5,72 \cdot 10^{-2}$, $7,83 \cdot 10^{-2}$, $9,67 \cdot 10^{-2}$ i $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³. Również w zakresie wysokich stężeń E 141(ii) (rysunek 16) zaobserwowano prostoliniowe zależności ilości zdekoloryzowanego barwnika od jego stężenia początkowego w roztworze. Stopień dekoloryzacji E 141(ii) w układzie fotokatalitycznym był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu i wynosił od 42,02 do 67,83% (tabela 8). Ilość zdekoloryzowanego barwnika w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O wynosiła od $2,39 \cdot 10^{-2}$ do $4,91 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³. W przypadku procesu bezpośredniej fotolizy stopień dekoloryzacji wodnych roztworów E 141(ii) mieścił się w zakresie 34,88-36,60% (tabela 9). Zmiany stężenie w czasie procesów fotokatalitycznej i fotolitycznej dekoloryzacji E 141(ii) zobrazowano na rysunku 14 i 15.

Tabela 8. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 141(ii) zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

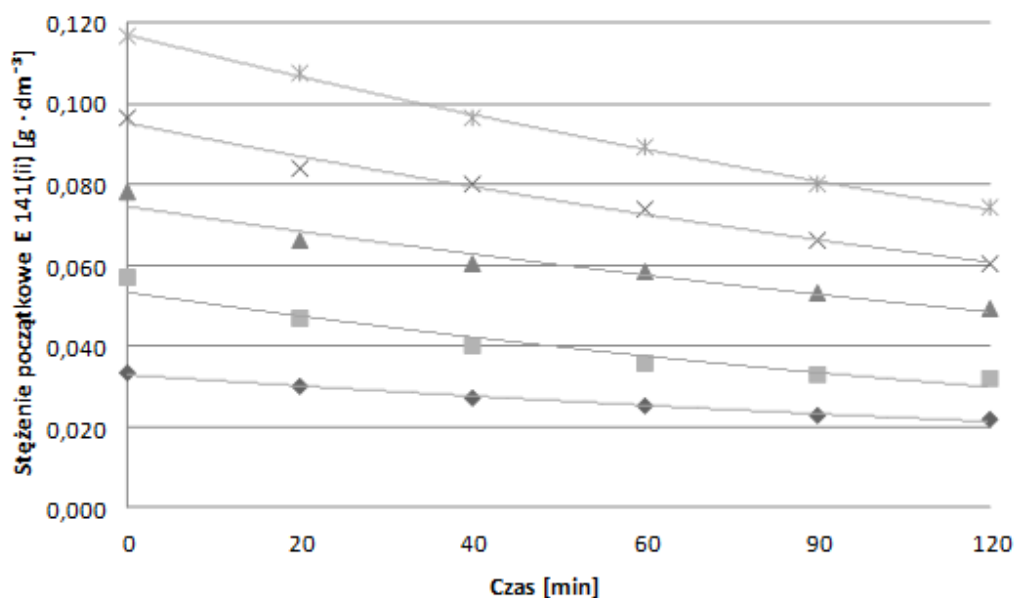
Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Stężenie E 141(ii) po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stożek dekoloryzacji E 141(ii) [%]	Dekoloryzacja E 141(ii) [g·dm ⁻³]
$3,52 \cdot 10^{-2}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	67,83±0,9	$2,39 \cdot 10^{-2}$
$5,94 \cdot 10^{-2}$	$2,14 \cdot 10^{-2}$	64,02±0,4	$3,80 \cdot 10^{-2}$
$7,60 \cdot 10^{-2}$	$3,26 \cdot 10^{-2}$	57,06±1,8	$4,34 \cdot 10^{-2}$
$9,77 \cdot 10^{-2}$	$5,09 \cdot 10^{-2}$	47,86±1,0	$4,67 \cdot 10^{-2}$
$1,17 \cdot 10^{-1}$	$6,77 \cdot 10^{-2}$	42,02±2,8	$4,91 \cdot 10^{-2}$



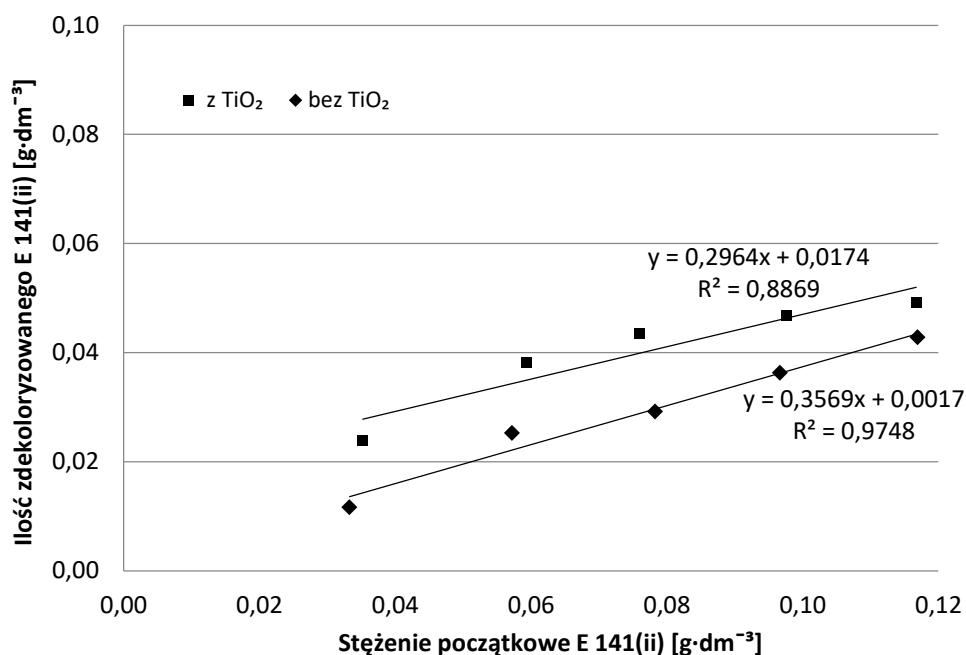
Rysunek 14. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 141(ii) w trakcie 120-minutowego naświetlania w obecności TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $3,52 \cdot 10^{-2}$ - $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

Tabela 9. Dekoloryzacja fotolityczna E 141(ii) zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Stężenie E 141(ii) po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 141(ii) [%]	Dekoloryzacja E 141(ii) [g·dm ⁻³]
$3,33 \cdot 10^{-2}$	$2,17 \cdot 10^{-2}$	34,88±0,12	$1,16 \cdot 10^{-2}$
$5,72 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$	44,08±0,07	$2,25 \cdot 10^{-2}$
$7,83 \cdot 10^{-2}$	$4,91 \cdot 10^{-2}$	37,25±1,52	$2,92 \cdot 10^{-2}$
$9,67 \cdot 10^{-2}$	$6,04 \cdot 10^{-2}$	37,51±1,91	$3,63 \cdot 10^{-2}$
$1,17 \cdot 10^{-1}$	$7,41 \cdot 10^{-2}$	36,60±0,69	$4,28 \cdot 10^{-2}$



Rysunek 15. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 141(ii) w trakcie 120-minutowego naświetlania bez TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $3,33 \cdot 10^{-2}$ - $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

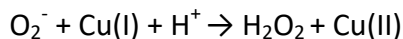
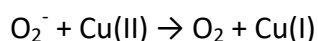


Rysunek 16. Zależność ilości zdekolorowanego E 141(ii) od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 120 min.; stężenia roztworów: $3,33 \cdot 10^{-2}$ - $1,17 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

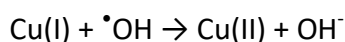
Chlorofiliny sodowo-miedziowe można zaliczyć do związków porfiryńowych. Na heterocykliczny pierścień porfiryńowy składają się cztery pierścienie pirolowe połączone mostkami metinowymi tworzące układ sprzężonych wiązań podwójnych. Płaski pierścień może ulegać deformacji w wyniku koordynowania jonu metalu lub protonowania (Lipke, Makarska-Białokoz i Majdan, 2012). Związki porfiryńowe cechują się dużą reaktywnością ze względu na obecność w nich centrów o charakterze kwasowym, zasadowym, nienasyconych wiązań etylenowych oraz π -elektronowego makrocyklu. Biorą one udział w reakcjach koordynacji, polimeryzacji, agregacji, dimeryzacji, a także utleniania, redukcji oraz w przemianach fotochemicznych. Związki kompleksowe porfiryńy powstają w wyniku utraty dwóch protonów z wiązania N-H i jej koordynacji do metalu przez cztery równocenne atomy azotu. Podstawienie pierścienia porfiryńowego następuje w pozycjach *meso* i β . W wyniku utleniania lub redukcji π -elektronowego pierścienia związków porfiryńowych dochodzi do wytworzenia π -kationów i π -anionów (Lipke i in., 2012). Na skutek przyłączenia atomów wodoru i rozerwania wiązań podwójnych w pierścieniach pirolowych tworzą się wodoroporfiryńy - zredukowane formy porfiryńy zachowujące swój charakter aromatyczny. W metaloporfiryńach przynajmniej jedna wolna para elektronowa znajdująca się na

centralnym atomie azotu jest także wspólna dla jonu metalu, który pełni rolę kwasu Lewisa. W przypadku rozszczępienia pierścienia porfiryнового chlorofiliny dochodzi najprawdopodobniej do powstania liniowych tetrapiroli. Grupy aldehydowe i etylenowe obecne w cząsteczce barwnika są bardzo podatne na utlenianie, co prowadzi do powstania licznych produktów przejściowych o charakterze kwasowym. Pięcioronowe związki heterocykliczne, takie jak pirole mogą ulegać substytucji elektrofilowej. Aromatyczny charakter pierścienia pirolowego jest związany z delokalizacją czterech elektronów π atomów węgla oraz niewiążącej pary elektronowej pochodzącej od heteroatomu (Lipke i in., 2012).

Analizując wyniki badań dotyczących fotokatalitycznej dekoloryzacji E 141(ii) należy wziąć pod uwagę potencjalny wpływ jonów miedzi, stanowiących integralny składnik miedziowych kompleksów chlorofilin. Podczas procesów fotodegradacji dochodzi do ich uwolnienia do mieszaniny reakcyjnej. Cai, Kubota i Fujishima wskazują, że obecność jonów Cu^{2+} w roztworze sprzyja tworzeniu się nadtlenu wodoru, najprawdopodobniej na skutek następującego mechanizmu (Cai, Kubota i Fujishima, 2003):



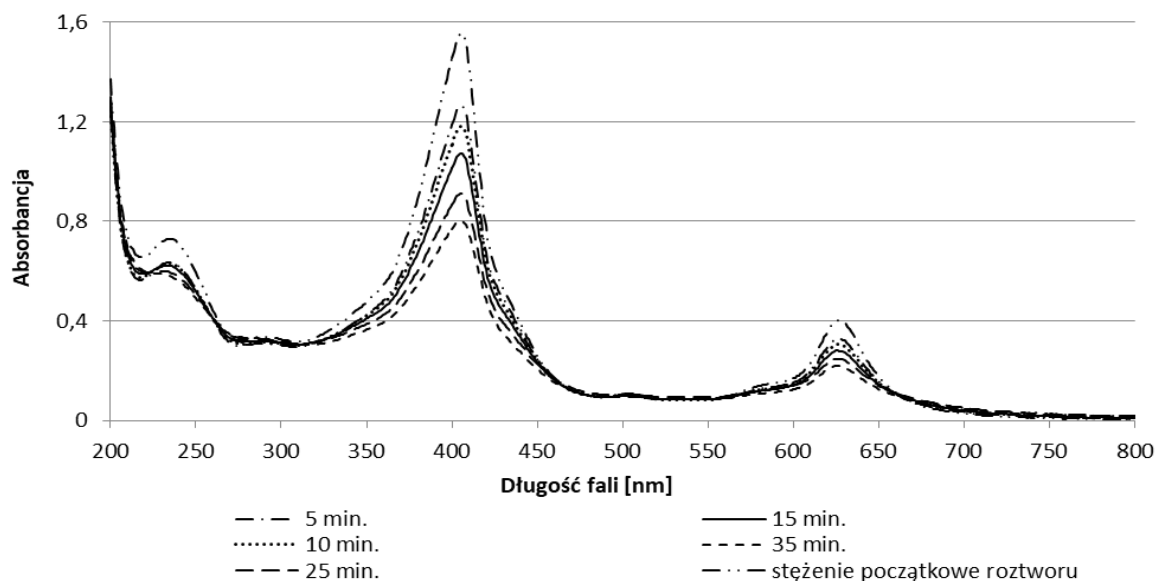
W wyniku procesu część jonów Cu(II) może jednocześnie ulegać redukcji na powierzchni fotokatalizatora reagując z fotogenerowanymi elektronami. Cząsteczki nadtlenu wodoru mogą wchodzić w reakcje skutkujące generowaniem wysoce reaktywnych rodników hydroksylowych pod wpływem promieniowania UV, rodników $\text{O}_2^{\bullet-}$ i elektronów, pochodzących z pasma przewodnictwa ditlenku tytanu, a także reagować z jonami miedzi(I) na drodze reakcji Fentona z odtworzeniem jonów Cu(II) :



Część jonów Cu^{2+} może ulegać fotoosadzaniu na powierzchni ditlenku tytanu, stanowiąc pułapkę dla fotogenerowanych elektronów, jednocześnie ulegając redukcji do Cu(I) lub Cu(0) . Proces ten przyczynia się do przyspieszenia fotodegradacji substratów organicznych. Jony Cu(I) i Cu(II) reagując z elektronami zapobiegają procesom rekombinacji ładunków oraz umożliwiają wejście dziur elektronowych w reakcje ze związkami organicznymi, stanowiącymi zanieczyszczenia (Cai, Kubota i Fujishima, 2003). Jony Cu(I) bardzo łatwo ulegają utlenianiu do Cu(II) , które charakteryzują się dużą zdolnością do tworzenia związków

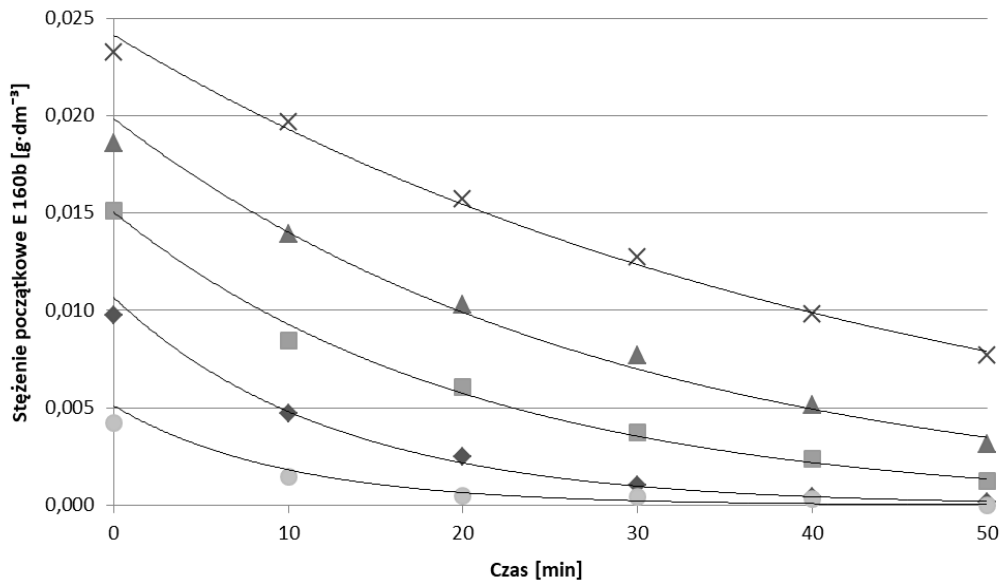
kompleksowych ze związkami organicznymi obecnymi w mieszaninie reakcyjnej. Na efektywność procesu fotodegradacji substratów organicznych w obecności jonów miedzi wpływ wywiera wiele czynników, takich jak: forma występowania jonów w roztworze (postać tlenku lub związku kompleksowego), sposób wprowadzenia fotokatalizatora oraz pH mieszaniny reakcyjnej.

W widmie metaloporfiryn zazwyczaj nie stwierdza się obecności pasm charakterystycznych dla jonów metali, lecz pasma kompleksu jako całości. W widmie absorpcyjnym chlorofilin można wyróżnić trzy pasma: intensywne pasmo B (pasmo Soreta) występujące w zakresie 360-490 nm, pasmo Q położone w zakresie 500-700 nm, które w związkach metaloporfirynowych złożone jest przeważnie z dwóch składowych oraz pasmo N występujące w zakresie 240-320 nm (Farag, 2006; Kathiravan i Renganathan, 2009). Liczba oraz intensywność pasm i ich składowych dostarczają informacji o budowie związku porfiryнового. W przypadku kompleksów miedziowych chlorofilin w zakresie widzialnym widma obserwuje się dwa maksima absorpcji wstępujące przy 405 oraz 626 nm. Rysunek 17 przedstawia przykładowe widma UV-VIS dla próbek E 141(ii) pobieranych w trakcie procesu fotokatalitycznego. Na podstawie rysunku można stwierdzić, iż w trakcie procesu fotokatalitycznego następuje zmniejszenie intensywności pasm absorpcyjnych. Dodatkowo w czasie procesu realizowanego w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O nie zaobserwowano pojawienia się nowych pasm absorpcji w regionie promieniowania widzialnego i ultrafioletowego, co może świadczyć o skutecznej degradacji tworzących się podczas fotoutleniania związków przejściowych. Postępująca dekoloryzacja roztworu jest najprawdopodobniej związana z degradacją grup chromoforowych, które są odpowiedzialne za barwę związku. W czasie procesu dochodzi do powstawania produktów przejściowych charakteryzujących się niższą masą cząsteczkową od związku wyjściowego ulegającego fotodegradacji. Analogiczne obserwacje poczyniono w przypadku wszystkich naturalnych barwników spożywczych, będących przedmiotem badań.

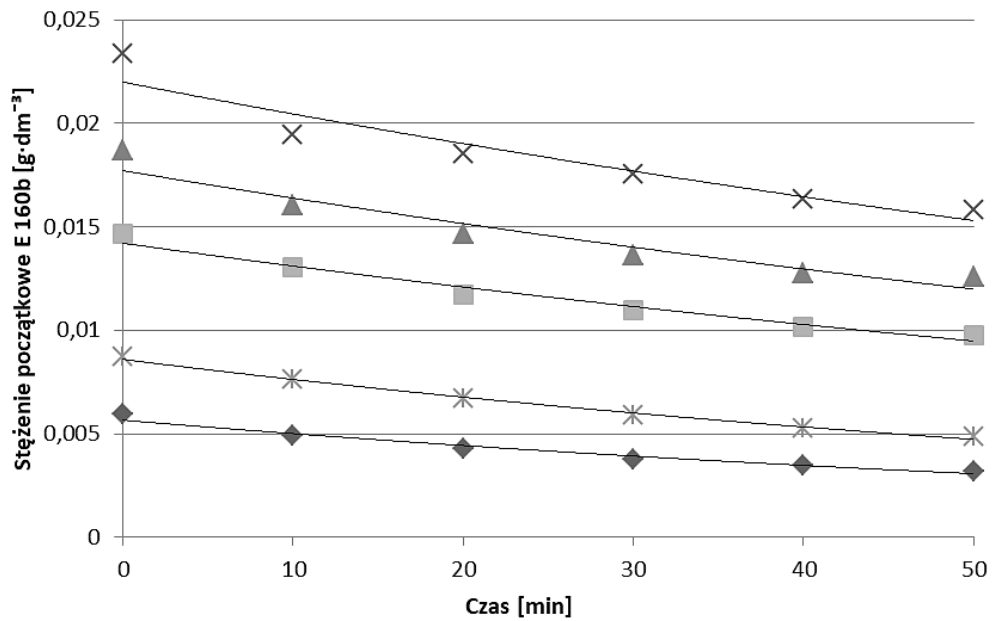


Rysunek 17. Przykładowe widma prób E 141(ii) pobieranych do analizy w czasie procesu fotokatalitycznego; stężenie początkowe E 141(ii): $2,57 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

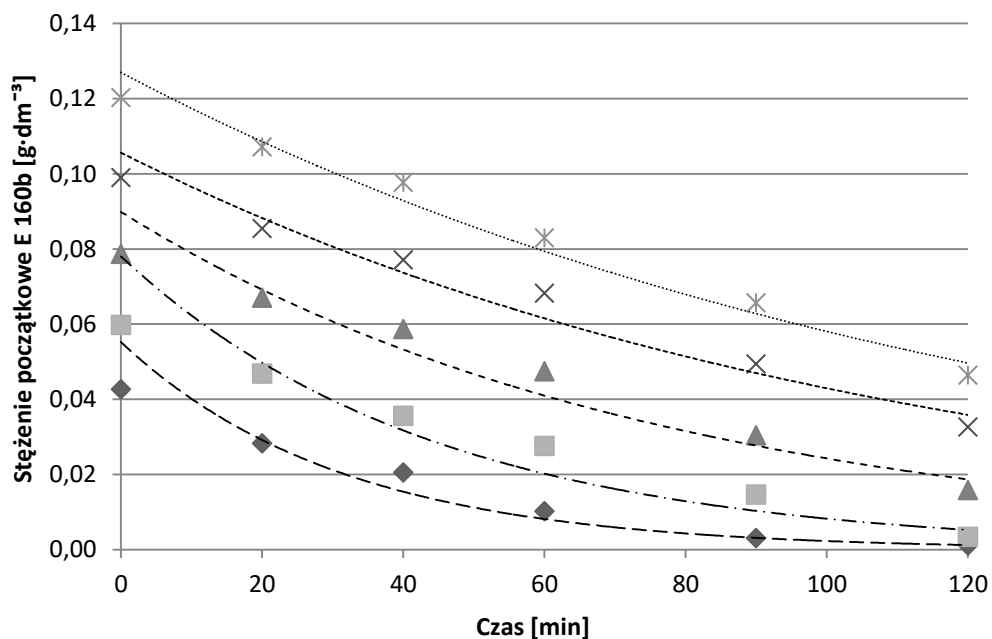
Fotokatalityczne reakcje utleniania barwnika E 160b w zakresie tzw. niskich stężeń prowadzono przy stężeniach substratu wynoszących odpowiednio: $4,24 \cdot 10^{-3}$, $9,57 \cdot 10^{-3}$, $1,49 \cdot 10^{-2}$, $1,83 \cdot 10^{-2}$ i $2,32 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Procesowi fotolitycznej degradacji poddano wodne roztwory E 160b o stężeniach: $5,79 \cdot 10^{-3}$, $8,73 \cdot 10^{-3}$, $1,46 \cdot 10^{-2}$, $1,87 \cdot 10^{-2}$ oraz $2,34 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Fotokatalityczne i fotolityczne reakcje utleniania w zakresie wysokich stężeń E 160b przeprowadzono przy stężeniach substratu w zakresie od $3,74 \cdot 10^{-2}$ do $1,20 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zmiany stężenia E 160b w czasie 50-minutowego i 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym przedstawiono na rysunkach 18, 19, 20 i 21.



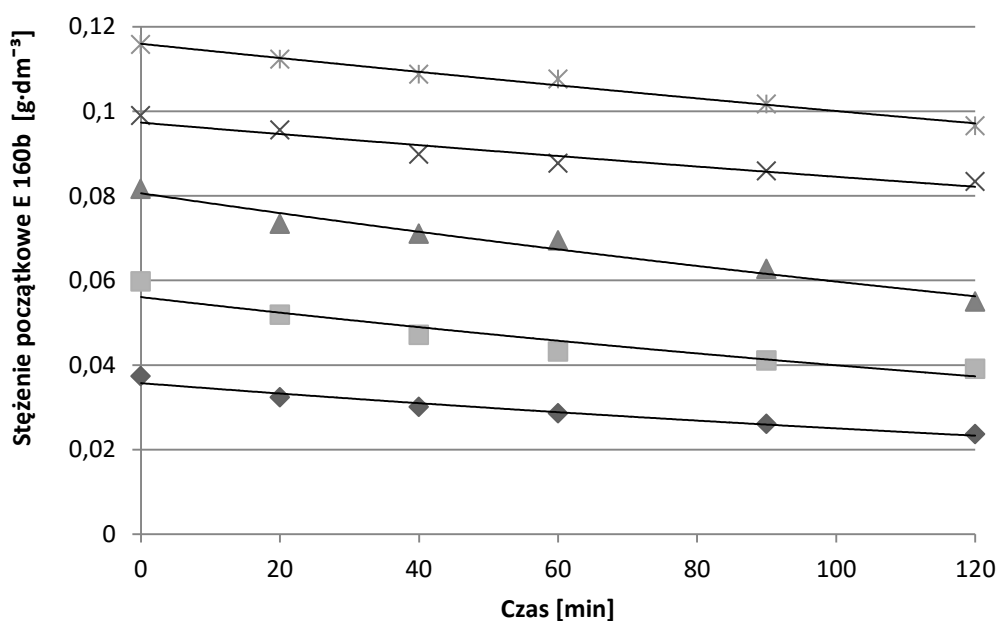
Rysunek 18. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 160b w trakcie 50-minutowego naświetlania w obecności TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $4,24 \cdot 10^{-3}$ - $2,23 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³



Rysunek 19. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 160b w trakcie 50-minutowego naświetlania bez TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $5,97 \cdot 10^{-3}$ - $2,34 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³



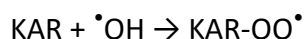
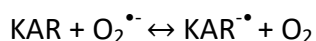
Rysunek 20. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 160b w trakcie 120-minutowego naświetlania w obecności TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $4,26 \cdot 10^{-2}$ - $1,20 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³



Rysunek 21. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 160b w trakcie 120-minutowego naświetlania bez TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $3,74 \cdot 10^{-2}$ - $1,16 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

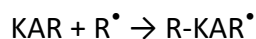
W strukturze karotenoidów występuje układ wiązań sprzężonych, który umożliwia absorpcję światła w zakresie 400-500 nm. Najprawdopodobniej głównym mechanizmem

prowadzącym do fotodegradacji norbiksyny jest addycja rodników hydroksylowych do wiązań podwójnych obecnych w strukturze barwnika, co prowadzi do ich rozerwania oraz utlenienie terminalnych atomów węgla z wytworzeniem grup aldehydowych i karboksylowych (Nawrocki, 1999). Utlenianie alifatycznych kwasów karboksylowych prowadzi do tworzenia się licznych produktów przejściowych o charakterze kwasowym. Grupy karboksylowe ulegają następnie procesowi dekarboksylacji, co prowadzi do powstania wody i dwutlenku węgla. Fotodegradacja substratów organicznych może mieć również miejsce w wyniku autooksydacji. Proces ten zachodzi w obecności tlenu i pod wpływem promieniowania UV, kiedy to dochodzi do tworzenia się nadtlenków i wodoronadtlenków organicznych (Focsan, Magyar i Lowell, 2015; Krinsky i Yeum, 2003, Nawrocki, 1999). Reakcje związków karotenoidowych (KAR) z anionorodnikami ponadtlenkowymi i rodnikami hydroksylowymi mogą przebiegać następująco:

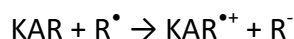


Powstające w wyniku fotokatalizy heterogenicznej rodniki organiczne mogą reagować ze związkami karotenoidowymi na trzy sposoby:

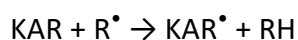
- w wyniku addycji:



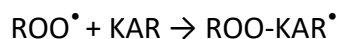
- przez transfer elektronu:



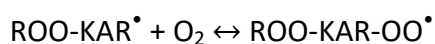
- przez odszczepienie atomu wodoru:



Dodatkowe rodniki nadtlenkowe mogą ulegać reakcjom addycji do wiązań podwójnych obecnych w cząsteczce barwnika z wytworzeniem rodników ROO-KAR[•] zgodnie z równaniem (Focsan i in., 2015; Krinsky i Yeum, 2003):



Powstały w wyniku reakcji addukt reaguje następnie z tlenem cząsteczkowym rozpuszczonym w roztworze:



Produkty reakcji karotenoidów z rodnikami organicznymi charakteryzują się stosunkowo krótkim czasem życia i szybko ulegają rozkładowi do bardziej stabilnych związków.

Wysoki stopień dekoloryzacji barwnika E 160b zaobserwowano w przypadku procesów prowadzonych w układzie fotokatalitycznym. W zakresie niskich stężeń E 160b ($4,24 \cdot 10^{-3}$, $9,57 \cdot 10^{-3}$, $1,49 \cdot 10^{-2}$, $1,83 \cdot 10^{-2}$ i $2,32 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³) stopień dekoloryzacji był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu i wynosił od 71,76% do 99,81% (tabela 10). Stwierdzono, iż duży udział w procesie fotokatalitycznej dekoloryzacji miał proces bezpośredniej fotolizy (tabela 11). Ilość barwnika, który uległ fotokatalitycznej dekoloryzacji była wprost proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu. Równania prostych opisujących zależność ilości zdekoloryzowanego substratu od jego początkowego stężenia w roztworze dla procesu fotokatalitycznego i fotolitycznego są następujące: $y=0,6654x+0,0025$, $y=0,2611x+0,0013$.

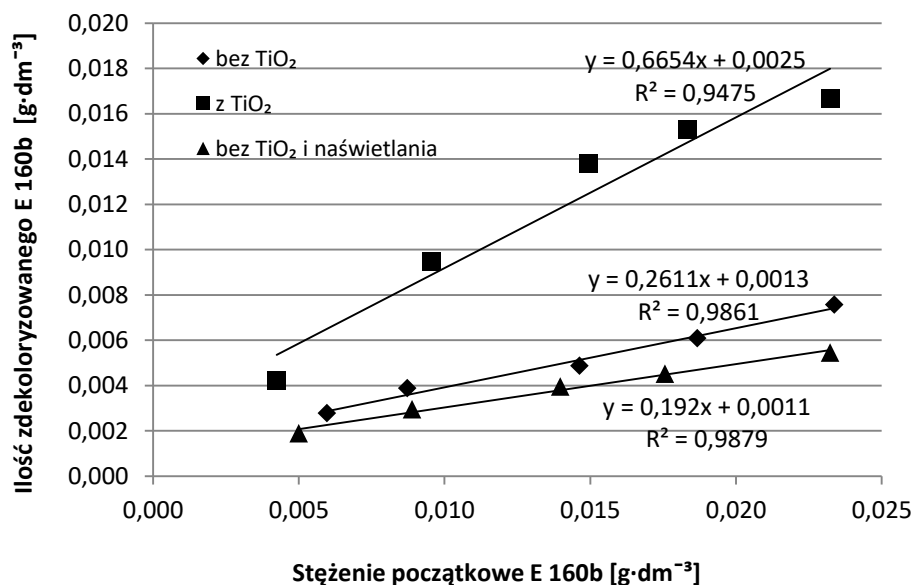
Tabela 10. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 160b zachodząca w czasie 50-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 160b [g·dm ⁻³]	Stężenie E 160b po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 160b [%]	Dekoloryzacja E 160b [g·dm ⁻³]
$4,24 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-6}$	99,81±6,78	$4,23 \cdot 10^{-3}$
$9,57 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$	98,85±5,46	$9,46 \cdot 10^{-3}$
$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,14 \cdot 10^{-3}$	92,36±4,22	$1,38 \cdot 10^{-2}$
$1,83 \cdot 10^{-2}$	$3,03 \cdot 10^{-3}$	83,48±3,89	$1,53 \cdot 10^{-2}$
$2,32 \cdot 10^{-2}$	$6,56 \cdot 10^{-3}$	71,76±1,08	$1,67 \cdot 10^{-2}$

Tabela 11. Dekoloryzacja fotolityczna E 160b zachodząca w czasie 50-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 160b [g·dm ⁻³]	Stężenie E 160b po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 160b [%]	Dekoloryzacja E 160b [g·dm ⁻³]
$5,79 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-3}$	46,60±0,89	$2,78 \cdot 10^{-3}$
$8,73 \cdot 10^{-3}$	$4,85 \cdot 10^{-2}$	44,44±1,56	$3,88 \cdot 10^{-3}$
$1,46 \cdot 10^{-2}$	$9,77 \cdot 10^{-2}$	33,27±2,56	$4,87 \cdot 10^{-3}$
$1,87 \cdot 10^{-2}$	$1,26 \cdot 10^{-2}$	32,60±1,77	$6,09 \cdot 10^{-3}$
$2,34 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	32,38±1,08	$7,57 \cdot 10^{-3}$

Bezwzględna ilość zdekolorowanego barwnika wynosiła od $4,23 \cdot 10^{-3}$ do $1,67 \cdot 10^{-2}$ $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ w układzie fotokatalitycznym oraz od $2,78 \cdot 10^{-3}$ do $7,57 \cdot 10^{-3}$ $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ w układzie fotolitycznym. Punkty wyznaczone z danych doświadczalnych układają się wzdłuż linii prostej. Zaobserwowane prostoliniowe zależności świadczą o tym, że ilość zdekolorowanego E 160b w badanym zakresie stężeń substratu jest wprost proporcjonalna do stężenia początkowego naświetlanych roztworów (rysunek 22). W przypadku niskich stężeń E 160b przeprowadzono dodatkowe badania mające na celu określenie stopnia dekoloryzacji barwnika oraz ilość E 160b, która uległa dekoloryzacji wyłącznie pod wpływem tlenu atmosferycznego. Dlatego też, eksperymenty realizowano bez dostępu promieniowania oraz bez udziału fotokatalizatora, a przesłanką do przeprowadzenia dodatkowych analiz była duża podatność annato oraz innych związków karotenoidowych na proces utleniania. Podczas napowietrzania roztworu E 160b w ciemności zaobserwowano proces dekoloryzacji roztworu. Ilość zdekolorowanego barwnika była wprost proporcjonalna do stężenia początkowego mieszaniny i wynosiła od $0,19 \cdot 10^{-3}$ do $0,45 \cdot 10^{-3}$ $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Stopień dekoloryzacji E 160b mieścił się w zakresie od 23,46% do 37,67%. Z uwagi na niewielki stopień dekoloryzacji (ok. 3%) zaobserwowany podczas napowietrzania mieszaniny w ciemności i bez dodatku fotokatalizatora w zakresie wysokich stężeń substratu, wyników dotyczących tego procesu nie przedstawiono w niniejszym opracowaniu. Stopień dekoloryzacji określony na podstawie badań spektrofotometrycznych mieścił się w granicach błęd pomiarowego.



Rysunek 22. Zależność ilości zdekoloryzowanego E 160b od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego, fotolitycznego oraz realizowanego w ciemności i bez TiO₂; stężenia roztworów: $4,24 \cdot 10^{-3}$ - $2,34 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³

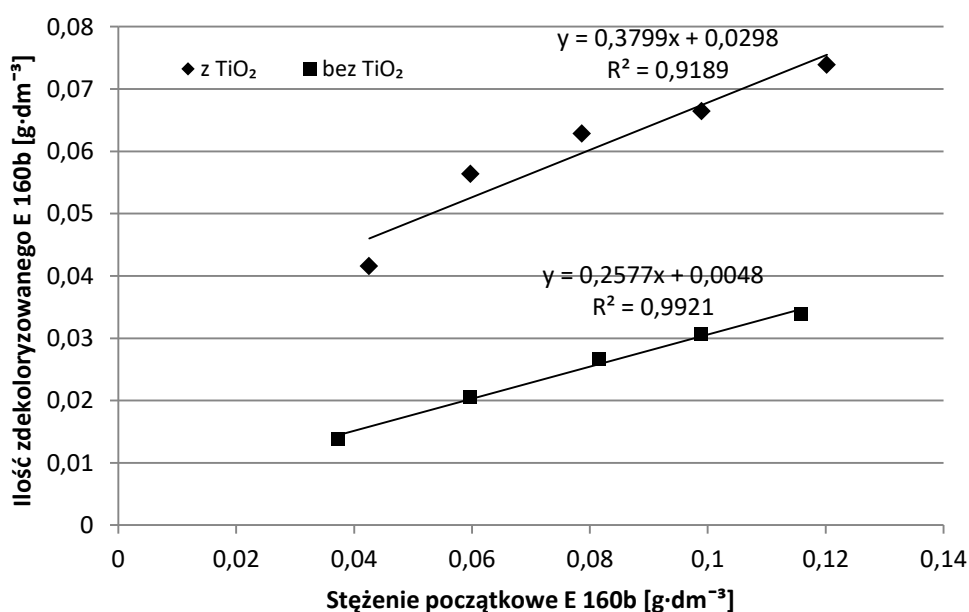
W przypadku wysokich stężeń E 160b stopień dekoloryzacji roztworów w układzie fotokatalitycznym wynosił od 61,45% do 97,60% i był odwrotnie proporcjonalny do początkowego stężenia roztworu (tabela 12 i rysunek 23). Duży udział w procesie fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160b miał udział proces bezpośredniej fotolizy (29,21-36,78%) (tabela 13). W badanym zakresie stężeń ilość zdekoloryzowanego substratu była wprost proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu i w przypadku procesu bezpośredniej fotolizy wynosiła od $1,37 \cdot 10^{-2}$ do $3,38 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³.

Tabela 12. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 160b zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 160b [g·dm ⁻³]	Stężenie E 160b po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 160b [%]	Dekoloryzacja E 160b [g·dm ⁻³]
$4,257 \cdot 10^{-2}$	$1,000 \cdot 10^{-5}$	97,60±1,56	$4,256 \cdot 10^{-2}$
$5,974 \cdot 10^{-2}$	$3,357 \cdot 10^{-3}$	94,38±2,64	$5,639 \cdot 10^{-2}$
$7,864 \cdot 10^{-2}$	$1,578 \cdot 10^{-2}$	79,93±2,67	$6,286 \cdot 10^{-2}$
$9,895 \cdot 10^{-2}$	$3,252 \cdot 10^{-2}$	67,14±2,09	$6,643 \cdot 10^{-2}$
$1,202 \cdot 10^{-1}$	$4,635 \cdot 10^{-2}$	61,45±1,04	$7,388 \cdot 10^{-2}$

Tabela 13. Dekoloryzacja fotolityczna E 160b zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

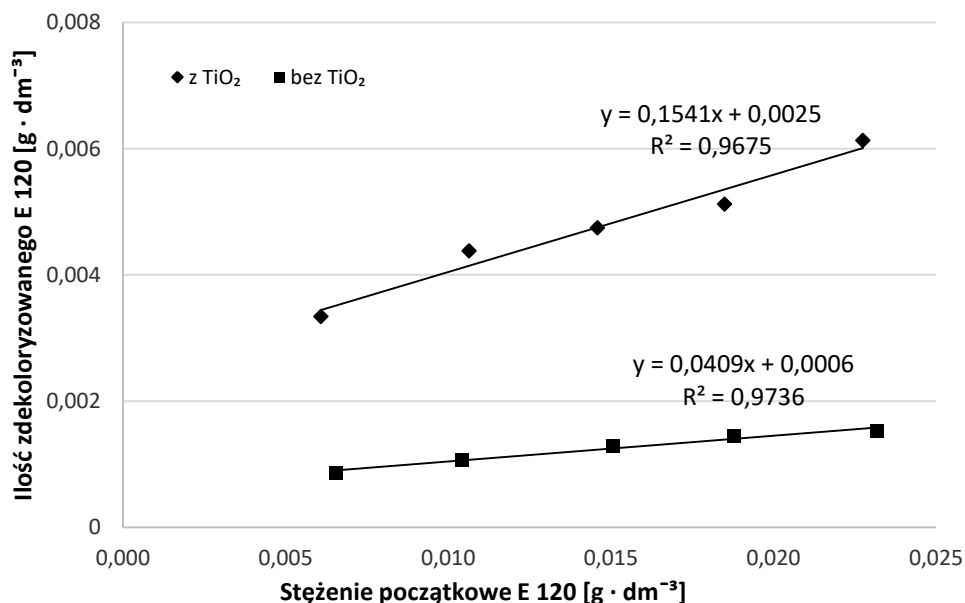
Stężenie początkowe E 160b [g·dm ⁻³]	Stężenie E 160b po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 160b [%]	Dekoloryzacja E 160b [g·dm ⁻³]
$3,74 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-2}$	36,78±1,85	$1,37 \cdot 10^{-2}$
$5,97 \cdot 10^{-2}$	$3,91 \cdot 10^{-2}$	34,51±1,64	$2,06 \cdot 10^{-3}$
$8,16 \cdot 10^{-2}$	$5,50 \cdot 10^{-2}$	32,59±1,56	$2,66 \cdot 10^{-2}$
$9,90 \cdot 10^{-2}$	$8,34 \cdot 10^{-2}$	31,01±1,34	$3,07 \cdot 10^{-2}$
$1,16 \cdot 10^{-2}$	$8,20 \cdot 10^{-2}$	29,21±0,64	$3,38 \cdot 10^{-2}$



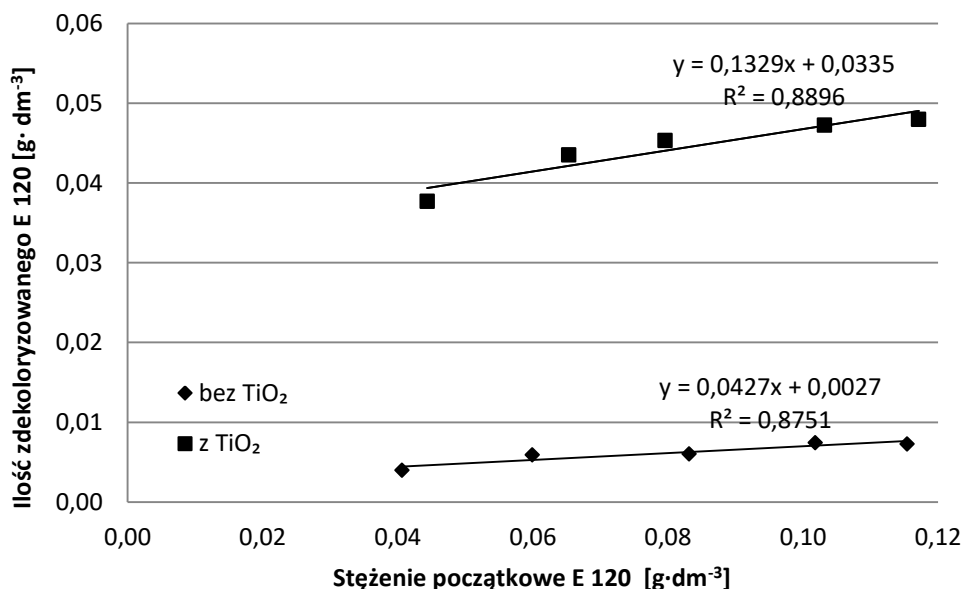
Rysunek 23. Zależność ilości zdekoloryzowanego E 160b od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 120 min.; stężenia roztworów: $3,74 \cdot 10^{-2}$ - $1,20 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

Kolejnym substratem poddanym procesom fotodegradacji w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O oraz UV-VIS/E 120/H₂O był barwnik E 120. Fotokatalityczne reakcje utleniania barwnika przeprowadzono w zakresie niskich ($6,09 \cdot 10^{-3}$ - $2,28 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³) oraz wysokich stężeń substratu ($4,44 \cdot 10^{-2}$ - $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³). Zależność ilości zdekoloryzowanego E 120 od jego początkowego stężenia w roztworze po 50 i 120 minutach naświetlania oraz zmiany

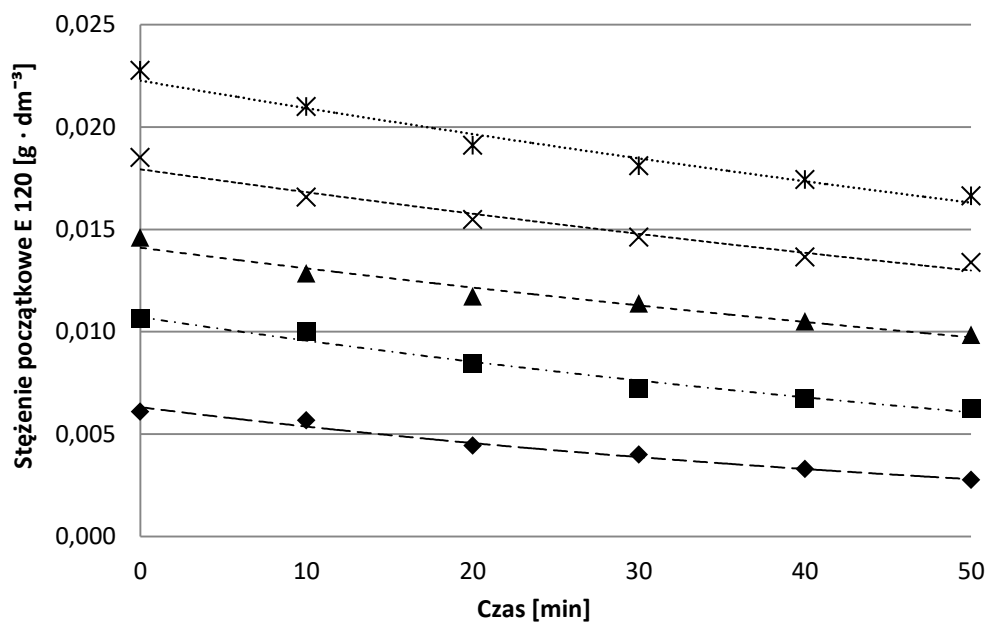
stężenia substratu w czasie procesów realizowanych w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O i UV-VIS/E 120/H₂O przedstawiono na rysunkach 24-29.



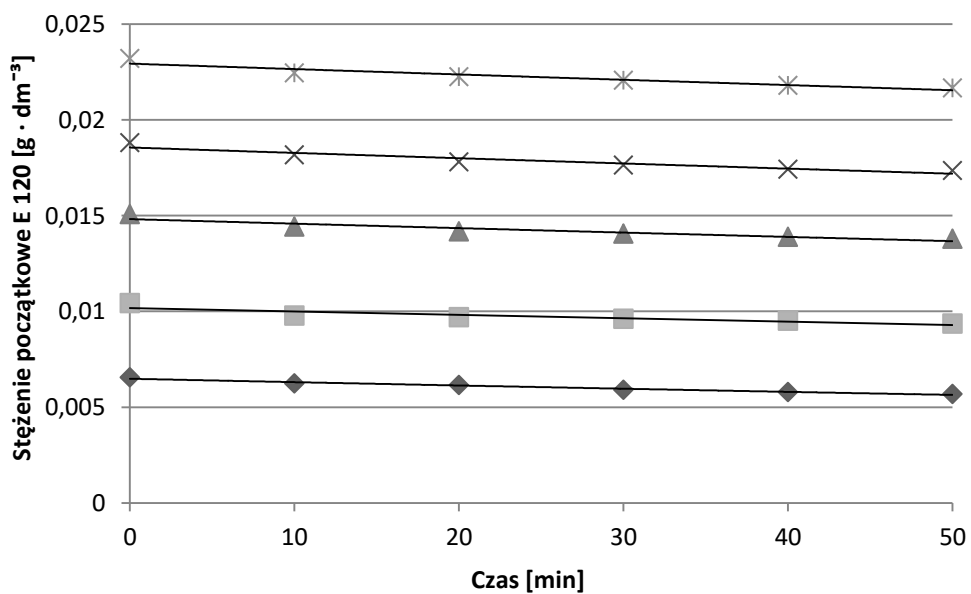
Rysunek 24. Zależność ilości zdekolorowanego E 120 od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 50 min.; stężenia roztworów: $6,09 \cdot 10^{-3}$ - $2,32 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³



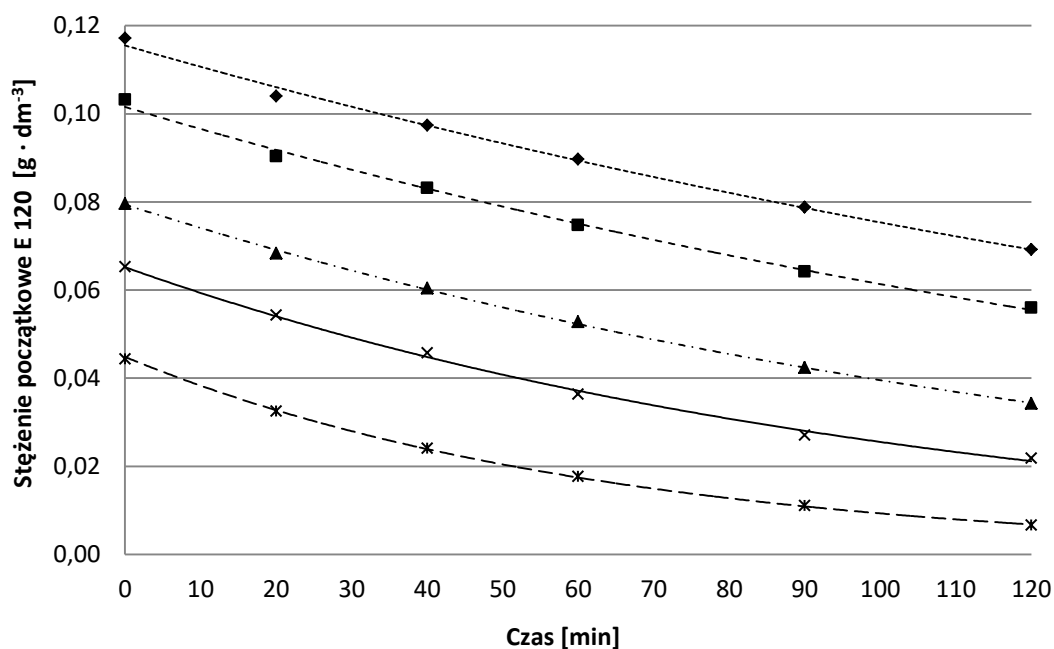
Rysunek 25. Zależność ilości zdekolorowanego E 120 od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 120 min.; stężenia roztworów: $4,06 \cdot 10^{-2}$ - $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³



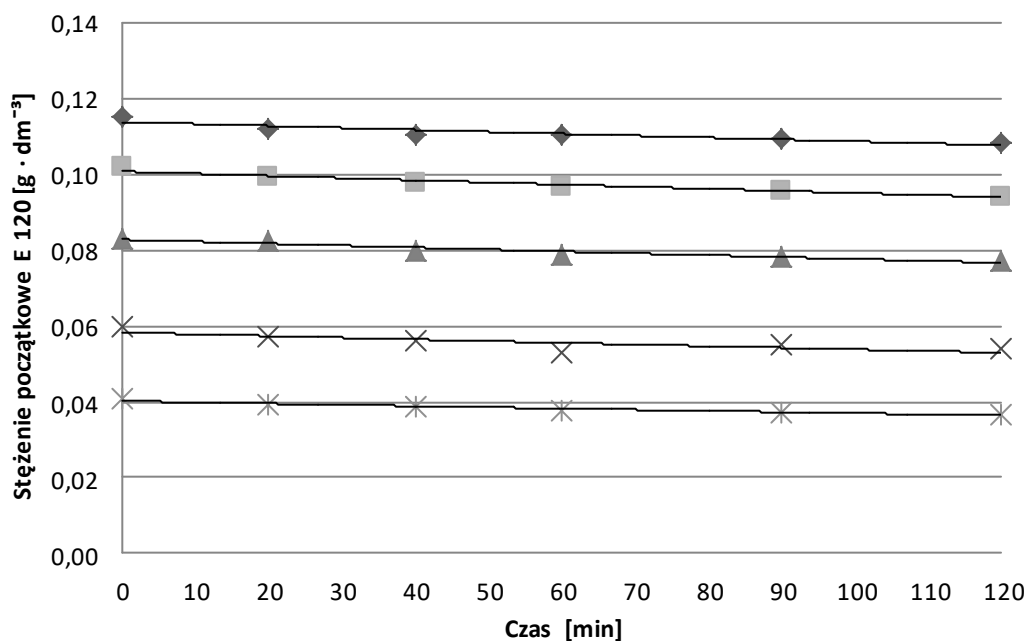
Rysunek 26. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 120 w trakcie 50-minutowego naświetlania w obecności TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $6,09 \cdot 10^{-3}$ - $2,28 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$



Rysunek 27. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 120 w trakcie 50-minutowego naświetlania bez TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $6,55 \cdot 10^{-3}$ - $2,32 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$



Rysunek 28. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 120 w trakcie 120-minutowego naświetlania w obecności TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $4,44 \cdot 10^{-2}$ - $1,17 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

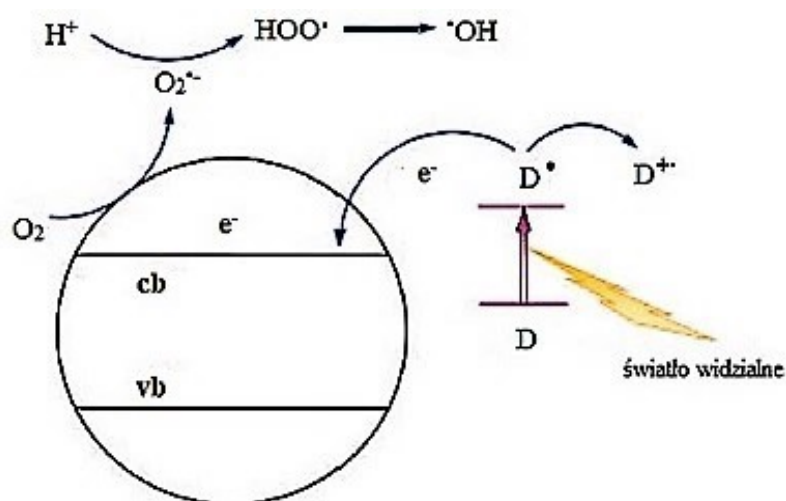
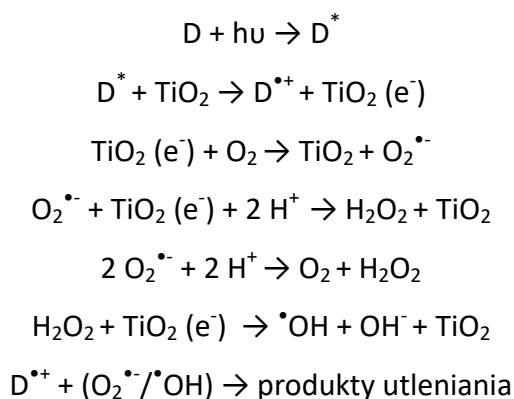


Rysunek 29. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 120 w trakcie 120-minutowego naświetlania bez TiO₂, początkowe stężenia roztworów: $4,06 \cdot 10^{-2}$ - $1,15 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Do produktów fotodegradacji barwników antrachinonowych można zaliczyć między innymi: kwas ftalowy, ftalan metylu, bezwodnik ftalowy, kwasy benzoesowy i bursztynowy. W przypadku obecności w związkach antrachinonowych grup karboksylowych podczas

procesów fotodegradacji dochodzi do ich dekarboksylacji. O-glikozydy antrachinonów w wyniku rozerwania wiązania węgiel-tlen mogą utracić jednostkę cukrową, co prowadzi do powstania aglikonu. Siła potrzebna do rozerwania wiązania węgiel-węgiel jest znacznie większa od tej niezbędnej do rozerwania wiązania węgiel-tlen. Fragmentacja C-glikozydów antrachinonów może więc przebiegać na drodze rozszczepienia wiązań w pierścieniu jednostki cukrowej (Lech, Połec-Pawlak i Jarosz, 2008; Lech, Witkoś, Wileńska i Jarosz, 2015). W przypadku fotodegradacji kwasu karminowego w polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych (nieposiadających w swojej strukturze tzw. kwaśnych atomów wodoru) pod wpływem promieniowania UV może dochodzić do tworzenia się kwasu kermesowego, pochodnej antrachinonu o budowie podobnej do alizaryny. Proces fotoutleniania kwasu karminowego najprawdopodobniej wiąże się z degradacją pierścienia antrachinonowego oraz rozszczepieniem pierścienia glukozy (Antonio-Cisneros i in., 2015; Cosentino i in., 2016; Frank i in., 1998). Dane literaturowe wskazują na możliwość powstawania podczas procesów fotodegradacji kwasu karminowego na naświetlonym ditlenku tytanu licznych produktów przejściowych, takich jak: kwas glukopiranozylo-flawokermesowy, antaceno-9,10-dion oraz glukopiranozylo-dioksyantraceny o różnym stopniu hydroksylacji (Pirok i in., 2019). Związki te cechują się znaczną toksycznością w przeciwieństwie do kwasu karminowego, który jest uznawany za stosunkowo bezpieczny środowiskowo. Niektóre z produktów reakcji charakteryzują się brakiem grupy karboksylowej obecnej w cząsteczce kwasu karminowego. Podczas procesu fotokatalitycznego może dochodzić również do utraty grupy –OH znajdującej się w reszcie cukrowej. Grupa –OH obecna w produktach fotoutleniania substratu głównego jest podatna na dalsze utlenianie. Dalsze przemiany prowadzą najprawdopodobniej do powstania krótkołańcuchowych pochodnych związków o charakterze kwasowym. Nie można też wykluczyć zachodzenia reakcji pomiędzy kwasem karminowym i produktami jego fotoutleniania a związkami stanowiącymi nośniki występujące w komercyjnym roztworze E 120. Proces fotodegradacji kwasu karminowego na naświetlonym TiO_2 może zachodzić również na skutek mechanizmu obejmującego wzbudzenie cząsteczek barwnika (D) oraz transfer elektronów do pasma przewodnictwa półprzewodnika z wytworzeniem rodnika $D^{\bullet+}$. Proces ten ma również miejsce w przypadku innych barwników, będących przedmiotem badań. Zaadsorbowane na powierzchni fotokatalizatora barwniki organiczne są zdolne do absorpcji promieniowania widzialnego, dzięki obecności w ich strukturze chromoforów. Najczęściej występują one w cząsteczkach

barwników w postaci wiązań $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O-$, $-N=N-$, $-NO_2$ lub pierścienia chinonowego. Pod wpływem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego z zakresu widzialnej części widma dochodzi do wzbudzenia cząsteczki barwnika (Choma i in., 2015; Han i in., 2009; Zangeneh i in., 2015). Gdy poziom energetyczny wzbudzonej na skutek absorpcji promieniowania cząsteczki barwnika jest wyższy od poziomu energii pasma przewodnictwa ditlenku tytanu, wówczas następuje szybkie przeniesienie elektronów z cząsteczki barwnika do pasma przewodnictwa półprzewodnika z wytworzeniem rodnika $D^{\bullet+}$ (rysunek 30). Cząsteczka barwnika pełni jednocześnie rolę sensybilizatora oraz substratu, który ulega utlenianiu (Han i in., 2009; Shalini, Balasundara, Prasanna, Mallick i Senthilarasu, 2015; Zangeneh i in., 2015). Reakcje zachodzące podczas tego procesu można przedstawić następująco:



Rysunek 30. Mechanizm reakcji zachodzących na powierzchni TiO_2 modyfikowanego barwnikiem organicznym (Zhang i in., 2014)

Możliwe jest również zajście reakcji prowadzącej do powstania anionorodnika $D^{\bullet-}$, podczas której cząsteczka barwnika stanowi akceptor elektronów:



Sensybilizacja ditlenku tytanu barwnikami pozwala na jego aktywację w świetle widzialnym, przyczyniając się tym samym do zwiększenia jego fotoaktywności. Zastosowanie związków zawierających chromofory zwiększa absorpcję światła widzialnego, co może wpływać na zwiększenie efektywności procesu fotokatalitycznego oraz przyczyniać się do selektywnego fotoutleniania barwników organicznych na powierzchni TiO_2 .

W przypadku procesu realizowanego w zakresie niskich stężeń otrzymane zależności ilości zdekolorowanego E 120 od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego były prostoliniowe. Ilość zdekolorowanego E 120 w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym jest wprost proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu. Współczynniki korelacji R^2 wynosiły 0,9675 i 0,9736 odpowiednio dla procesu fotokatalitycznego i fotolitycznego. Równania prostych opisujących zależność ilości zdekolorowanego substratu od jego początkowego stężenia w roztworze dla procesu fotokatalitycznego i fotolitycznego są następujące: $y=0,1541x+0,0025$, $y=0,0409x+0,0006$. W przypadku niskich stężeń E 120 stopień dekoloryzacji barwnika w układzie fotokatalitycznym był odwrotnie proporcjonalny do początkowego stężenia substratu i wynosił od 26,94% do 54,70% (tabela 14). Stopień dekoloryzacji E 120 w układzie fotolitycznym, określony na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych wynosił od 6,59% do 13,20% (tabela 15). Bezwzględna ilość barwnika, który uległ dekoloryzacji mieściła się zakresie od $8,65 \cdot 10^{-4}$ do $1,53 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Tabela 14. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 120 zachodząca w czasie 50-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 120 [g·dm ⁻³]	Stężenie E 120 po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 120 [%]	Dekoloryzacja E 120 [g·dm ⁻³]
6,09·10 ⁻³	2,75·10 ⁻³	54,70±2,41	3,34·10 ⁻³
1,06·10 ⁻²	6,27·10 ⁻³	41,13±0,20	4,38·10 ⁻³
1,46·10 ⁻²	9,85·10 ⁻³	32,50±0,43	4,74·10 ⁻³
1,85·10 ⁻²	1,34·10 ⁻²	27,77±2,04	5,12·10 ⁻³
2,28·10 ⁻²	1,66·10 ⁻²	26,94±0,07	6,13·10 ⁻³

Tabela 15. Dekoloryzacja fotolityczna E 120 zachodząca w czasie 50-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 120 [g·dm ⁻³]	Stężenie E 120 po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 120 [%]	Dekoloryzacja E 120 [g·dm ⁻³]
6,55·10 ⁻³	5,69·10 ⁻³	13,20±0,89	8,65·10 ⁻⁴
1,04·10 ⁻²	9,37·10 ⁻³	10,21±0,11	1,07·10 ⁻³
1,51·10 ⁻²	1,38·10 ⁻²	8,51±0,81	1,28·10 ⁻³
1,88·10 ⁻²	1,74·10 ⁻²	7,71±0,51	1,45·10 ⁻³
2,32·10 ⁻²	2,17·10 ⁻²	6,59±0,41	1,53·10 ⁻³

W tabelach 16 i 17 przedstawiono wyniki dotyczące dekoloryzacji E 120 w układach UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O i UV-VIS/E 120/H₂O w czasie 120-minutowego naświetlania mieszanin.

Tabela 16. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 120 zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 120 [g·dm ⁻³]	Stężenie E 120 po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 120 [%]	Dekoloryzacja E 120 [g·dm ⁻³]
4,44·10 ⁻²	6,66·10 ⁻³	84,99±0,11	3,77·10 ⁻²
6,53·10 ⁻²	2,18·10 ⁻²	66,62±0,03	4,35·10 ⁻²
7,96·10 ⁻²	3,43·10 ⁻²	56,94±1,67	4,53·10 ⁻²
1,03·10 ⁻¹	5,60·10 ⁻²	45,77±1,93	4,72·10 ⁻²
1,17·10 ⁻¹	6,92·10 ⁻²	40,93±0,75	4,79·10 ⁻²

Tabela 17. Dekoloryzacja fotolityczna E 120 zachodząca w wyniku 120-minutowego naświetlania 230 cm³ roztworów wodnych

Stężenie początkowe E 120 [g·dm ⁻³]	Stężenie E 120 po naświetlaniu [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji E 120 [%]	Ilość zdekoloryzowanego E 120 [g·dm ⁻³]
4,06·10 ⁻²	3,66·10 ⁻²	9,90±0,32	4,02·10 ⁻³
5,99·10 ⁻²	5,40·10 ⁻²	9,87±0,21	5,91·10 ⁻³
8,31·10 ⁻²	7,71·10 ⁻²	7,28±0,18	6,05·10 ⁻³
1,02·10 ⁻¹	9,44·10 ⁻²	7,32±2,08	7,45·10 ⁻³
1,15·10 ⁻¹	1,08·10 ⁻¹	6,30±0,32	7,25·10 ⁻³

Stopień dekoloryzacji w układzie fotokatalitycznym w zakresie wysokich stężeń substratu (4,44·10⁻²-1,17·10⁻¹ g·dm⁻³) wynosił od 40,93% do 84,99% i był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu. W przypadku procesu bezpośredniej fotolizy stopień dekoloryzacji był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego i wynosił od 6,30% do 9,90%. Na podstawie uzyskanych danych można stwierdzić, że proces dekoloryzacji wodnych roztworów E 120 zachodzi zarówno podczas procesów fotokatalitycznych, jak i fotolitycznych. Wydajność procesu prowadzonego w obecności TiO₂ jest w większym stopniu zależna od stężenia początkowego substratu, na co wskazują wyższe wartości

współczynnika kierunkowego prostej opisującej zależność ilości zdekoloryzowanego E 120 od stężenia początkowego badanego barwnika. Procesy bezpośredniej fotolizy charakteryzują się niższą wydajnością, jednak mają znaczący udział w procesie fotodekoloryzacji roztworów o wyższym stężeniu. Otrzymano następujące równania prostych: $y=0,1329x+0,0335$ dla procesów fotokatalitycznych, $y=0,0427x+0,0027$ dla procesów bezpośredniej fotolizy. Wyniki zaprezentowane w tej części podrozdziału zostały częściowo opublikowane w monografii *Current trends in commodity science: food safety and analysis of bioactive substances* w artykule „Utilization of compounds in wastewater coming from food industry- photocatalytic decolourization of cochineal” (Zmudziński i Doba, 2017).

6.3.2. Kinetyka fotodekoloryzacji naturalnych barwników spożywczych

Kinetykę procesu fotokatalitycznej dekoloryzacji naturalnych barwników spożywczych opisano w oparciu o model Langmuira-Hinshelwooda. Przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji związków organicznych jest zależny od wielu czynników eksperymentalnych, takich jak: rodzaj i moc lampy, geometria naczynia reakcyjnego, intensywność mieszania, stężenie substratu itp. Okamoto i in. podejmując próbę opisanie kinetyki procesów fotokatalitycznych na naświetlonym ditlenku tytanu stwierdzili, że stała szybkości reakcji fotoutleniania jest zależna od początkowego stężenia substratu w roztworze, stężenia wykorzystywanego w procesie TiO_2 , ciśnienia parcjalego tlenu oraz natężenia promieniowania elektromagnetycznego (Okamoto i in, 1985). Degradacja zanieczyszczeń organicznych zachodzi na skutek ich reakcji z wysoko reaktywnymi rodnikami hydroksylowymi, $O_2^{\cdot-}$ lub innymi reaktywnymi formami tlenu, które reagują ze związkami w sposób nioselektywny, skutkując ich dekompozycją do wody i dwutlenku węgla (Kudlek, Dudziak, Kamińska i Bohdziewicz, 2017). Związkiem pozytywnie wpływającym na efektywność procesów fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń jest generowany w trakcie procesu H_2O_2 , dzięki któremu dochodzi do wzrostu liczby wiązanych elektronów, co ogranicza proces rekombinacji, a także przyczynia się do generowania większej ilości rodników hydroksylowych i korzystnie wpływa na proces fotodegradacji związków organicznych. Kluczowym czynnikiem wpływającym na przebieg reakcji fotokatalitycznych jest także obecność tlenu. W warunkach wysokich stężeń substratów organicznych szybkość procesu może być limitowana szybkością redukcji tlenu przez fotogenerowane na powierzchni półprzewodnika elektrony. Zjawisko to może skutkować nagromadzeniem

elektronów oraz sprzyjać procesom rekombinacji par elektron-dziura elektronowa, co jest procesem niekorzystnym z punktu widzenia wydajności kwantowej reakcji fotodegradacji (Saber, Rasul, Brown i Hashi, 2011). Dokładny mechanizm przebiegu procesów fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń nie jest do końca poznany, w szczególności dotyczy to fotoutleniania związków organicznych obecnych w wodnych roztworach rzeczywistych, które charakteryzują się zróżnicowanym składem fizykochemicznym. Badania kinetyczne procesów fotokatalitycznego utleniania opierają się zazwyczaj na analizie zmian stężenia substratów w funkcji czasu naświetlania mieszaniny reakcyjnej. Wiele modeli analizujących przebieg procesu fotokatalitycznej degradacji związków organicznych opisuje przebieg procesu fotokatalitycznego utleniania jako reakcje zerowego lub pseudo-pierwszego rzędu. W przypadku reakcji zerowego rzędu zakłada się nasycenie powierzchni półprzewodnika i nie poddaje się tym samym analizie zmian szybkości reakcji procesu fotokatalitycznego wraz ze zmniejszającym się stężeniem substratu organicznego, który ulega fotoutlenianiu (Kudlek i in., 2017).

Dla reakcji pseudo-pierwszorzędowych uwzględnia się zmiany stężenia związków organicznych wraz z postępowaniem procesu. Umożliwia to wyznaczenie stałych szybkości reakcji na poszczególnych etapach procesu fotoutleniania na naświetlonym ditlenku tytanu, a także na ocenę ich zmian zachodzących na skutek tworzenia się w czasie procesu produktów pośrednich utleniania substratu głównego. W eksperymentach fotokatalitycznych wykorzystywano stałą ilość fotokatalizatora, zapewniając mieszaninie reakcyjnej odpowiednie natlenienie oraz stałą temperaturę. W tym przypadku jedyną zmienną w układzie fotokatalitycznym stanowi stężenie początkowe substratu. Procesy katalityczne zachodzące w układzie heterogenicznym są zazwyczaj opisywane z wykorzystaniem modelu Langmuira-Hinshelwooda, który zakłada, że reakcje fotokatalitycznego utleniania zachodzą pomiędzy cząsteczkami związków organicznych zaadsorbowanymi na powierzchni naświetlanego półprzewodnika, w tym przypadku ditlenku tytanu (Sobczyński i in., 1996; Sobczyński i in., 1997; Sobczyński i Dobosz, 2001; Sobczyński i in., 2004; Zmudziński, 2009a; Zmudziński, 2010; Zmudziński i in., 2017). Zgodnie z tym modelem, proces fotokatalitycznego utleniania w układzie ciecz-ciało stałe wiąże się z reakcją pomiędzy cząsteczkami substratu zaadsorbowanego na powierzchni fotokatalizatora a wysoce reaktywnymi rodnikami hydroksylowymi, które są generowane na drodze fotochemicznej. W danych warunkach stężenie rodników hydroksylowych, jak i szybkość ich fotogenerowania można przyjąć za

stałe. Szybkość procesu jest więc zależna od stężenia substratu zaadsorbowanego na powierzchni półprzewodnika, które jest z kolei wprost proporcjonalne do stężenia roztworu. Proces przebiega zatem zgodnie z kinetyką reakcji pseudo-pierwszego rzędu. Początkowo jedynym substratem reakcji jest fotoutleniany barwnik, jednak w czasie procesu dochodzi do wytworzenia licznych produktów przejściowych, które wraz z substratem głównym reagują z fotogenerowanymi rodnikami hydroksylowymi, a także konkurują o miejsca aktywne na powierzchni półprzewodnika. Nie można również wykluczyć, że produkty pośrednie procesu fotodegradacji ulegające adsorpcji na powierzchni fotokatalizatora mogą powodować inhibicję procesu fotoutleniania i/lub redukcję substratu wyjściowego. W postaci liniowej równanie kinetyczne Langmuira-Hinshelwooda można przedstawić następująco:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k \cdot K_{ads.}} \cdot \frac{1}{c_0},$$

gdzie:

r_0 - początkowa szybkość reakcji,

c_0 - początkowe stężenie substratu,

k - stała szybkości reakcji,

$K_{ads.}$ - stała równowagi adsorpcyjnej.

Zgodnie z przedstawionym powyżej równaniem, otrzymana zależność $1/r_0$ od $1/c_0$ dla reakcji pseudo-pierwszorzędowych, które przebiegają zgodnie z modelem Langmuira-Hinshelwooda powinna być liniowa. W przypadku roztworów, charakteryzujących się niskim stężeniem substratu równanie opisujące szybkość reakcji może być zastąpione równaniem reakcji pierwszego rzędu, a stałą szybkości reakcji można wyznaczyć na podstawie nachylenia regresji liniowej:

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k \cdot t$$

lub z zależności:

$$c = c_0 \cdot e^{-kt}$$

gdzie:

c_0 - początkowe stężenie substratu, $t=0$,

c - stężenie substratu po czasie t .

Znajomość stałej szybkości reakcji umożliwia określenie czasu połowicznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych. Kinetykę fotokatalitycznej dekoloryzacji barwników można wyznaczyć w oparciu o równanie Langmuira-Hinshelwooda opisujące zależność stężenia związku ulegającego fotoutlenianiu od czasu naświetlania mieszaniny reakcyjnej promieniowaniem UV:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k \cdot \left(\frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \right)$$

Analizując równania kinetyczne można wywnioskować, że reakcja fotoutleniania zachodzi głównie pomiędzy rodnikami hydroksylowymi a cząsteczkami związku organicznego, który uległ adsorpcji na powierzchni ditlenku tytanu, jednak nie wyklucza to reakcji substratów organicznych zawartych w roztworze z rodnikami hydroksylowymi obecnymi w mieszaninie reakcyjnej lub reakcji zaadsorbowanych na powierzchni półprzewodnika rodników hydroksylowych z cząsteczkami zanieczyszczeń organicznych znajdujących się w roztworze. Większość badań kinetycznych jest prowadzona dla pojedynczych substratów. W przypadku mieszanin wieloskładnikowych należy wziąć również pod uwagę wartości stałej równowagi adsorpcyjnej dla poszczególnych związków, ulegających adsorpcji na powierzchni naświetlonego półprzewodnika. Dla mieszanin wieloskładnikowych równanie opisujące szybkość reakcji jednego ze substratów przyjmuje postać:

$$r_j = k_j \cdot \frac{K_j \cdot c_j}{1 + K_j \cdot c_j + \sum_{i=1}^n K_i \cdot c_i},$$

gdzie:

c_j - stężenie substratu dla którego oblicza się szybkość reakcji,

c_i - stężenie substratu i ,

k_j - stała szybkości reakcji substratu j ,

K_i - stała równowagi adsorpcyjnej substratu i ,

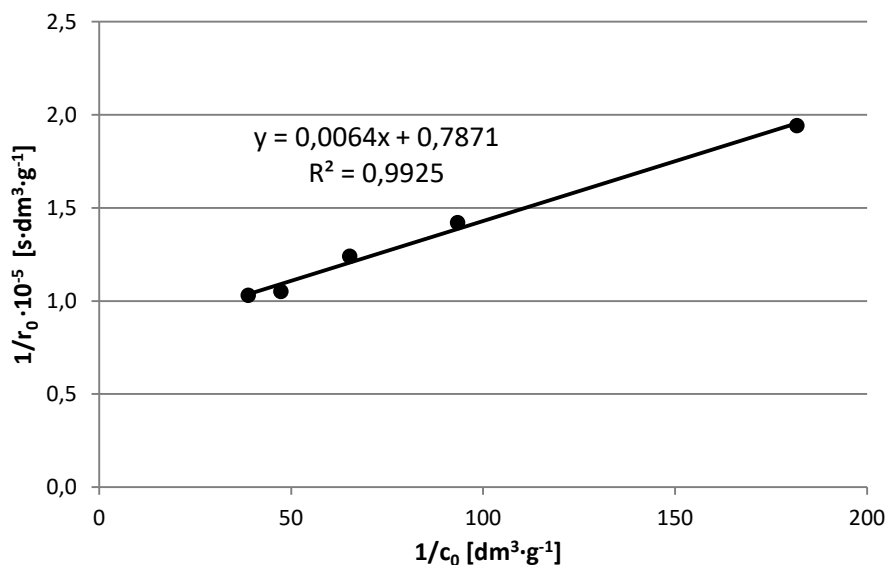
K_j - stała równowagi adsorpcyjnej substratu j .

Krzywe dotyczące dekoloryzacji naturalnych barwników spożywczych przedstawione w podrozdziale 6.3.1. wykorzystano do obliczenia wartości początkowych szybkości reakcji r_0 poprzez dopasowanie do każdej z nich funkcji wykładniczej $f(t)=Ae^{-kt}$. Wszystkich obliczeń dokonano dla początkowej szybkości reakcji fotokatalitycznej dekoloryzacji ($t=0$), w celu wyeliminowania wpływu tworzących się podczas procesu produktów przejściowych na szybkość i przebieg reakcji fotodegradacji substratu głównego. Wyznaczone początkowe szybkości reakcji fotokatalitycznej dekoloryzacji barwników posłużyły następnie do wykreślenia krzywych, przedstawiających zależność $1/r_0$ od $1/c_0$. Uzyskane dane pozwoliły na wyznaczenie stałych kinetycznych. Otrzymane zależności $1/r_0$ od $1/c_0$ wykorzystano do wyznaczenia parametrów A (nachylenie dopasowanej prostej) oraz B (przecięcie dopasowanej prostej z osią Y), a następnie do obliczenia stałej szybkości reakcji (k) oraz stałej równowagi adsorpcyjnej ($K_{ads.}$).

Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 141(ii) w zakresie niskich stężeń badanego substratu zestawiono w tabeli 18. Na rysunku 31 przedstawiono zależność odwrotności początkowej szybkości reakcji dekoloryzacji od odwrotności początkowego stężenia substratu. Zależność $1/r_0$ od $1/c_0$ dla reakcji fotokatalitycznej dekoloryzacji E 141(ii) ma charakter prostoliniowy. Współczynnik korelacji R^2 wynosi 0,9925. Proces 35-minutowej dekoloryzacji barwnika w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O zachodzi zgodnie z modelem Langmuira-Hinshelwooda, ogólnie przyjętym do opisu procesów fotokatalitycznego utleniania substratów organicznych na naświetlonym ditlenku tytanu i jest reakcją pseudo I-rzędu. Obliczone stałe kinetyczne k i $K_{ads.}$ wynosiły odpowiednio $1,27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ i $122,93 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabela 18. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 141(ii), czas naświetlania roztworów 35 minut

Stężenie początkowe E 141(ii) [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]	Początkowa szybkość reakcji r_0 [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
$5,50 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$
$1,07 \cdot 10^{-2}$	$7,02 \cdot 10^{-6}$
$1,53 \cdot 10^{-2}$	$8,03 \cdot 10^{-6}$
$2,11 \cdot 10^{-2}$	$9,53 \cdot 10^{-6}$
$2,57 \cdot 10^{-2}$	$9,68 \cdot 10^{-6}$

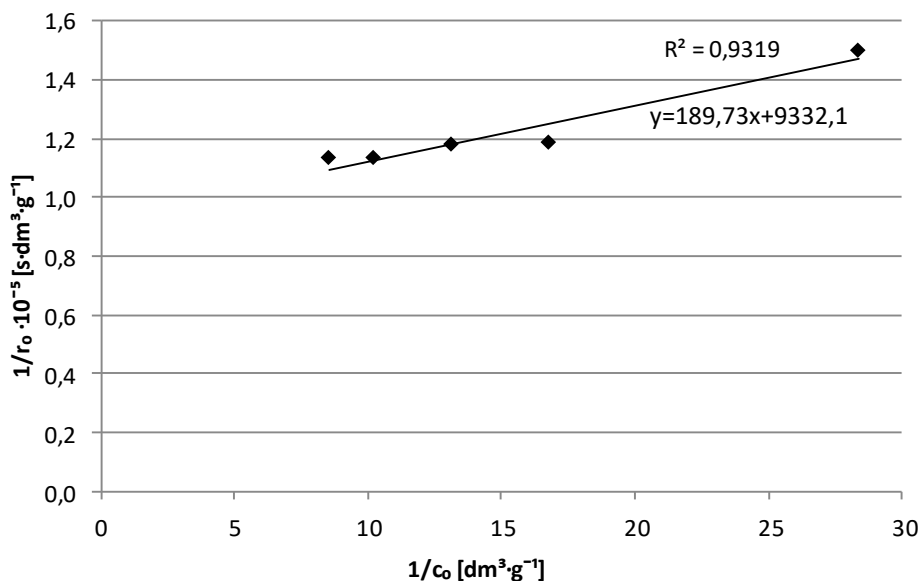


Rysunek 31. Zależność $1/r_0$ od $1/c_0$ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 141(ii), początkowe stężenia roztworów: $2,57 \cdot 10^{-2}$, $1,07 \cdot 10^{-2}$, $1,53 \cdot 10^{-2}$, $2,11 \cdot 10^{-2}$, $5,50 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Zgodność z modelem Langmuira-Hinshelwoda stwierdzono również w przypadku procesu fotokatalitycznej dekoloryzacji w zakresie wyższych stężeń E 141(ii). Wyznaczone początkowe szybkości reakcji dekoloryzacji są wprost proporcjonalne do początkowego stężenia substratu (tabela 19 i rysunek 32). Obliczone stałe kinetyczne wynosiły: $k - 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{ads.}} - 49,01 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabela 19. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 141(ii), czas naświetlania roztworów 120 minut

Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Początkowa szybkość reakcji r_0 [g·dm ⁻³ ·s ⁻¹]
$3,52 \cdot 10^{-2}$	$6,67 \cdot 10^{-6}$
$5,94 \cdot 10^{-2}$	$8,43 \cdot 10^{-6}$
$7,60 \cdot 10^{-2}$	$8,50 \cdot 10^{-6}$
$9,76 \cdot 10^{-2}$	$8,83 \cdot 10^{-6}$
$1,17 \cdot 10^{-1}$	$8,84 \cdot 10^{-6}$



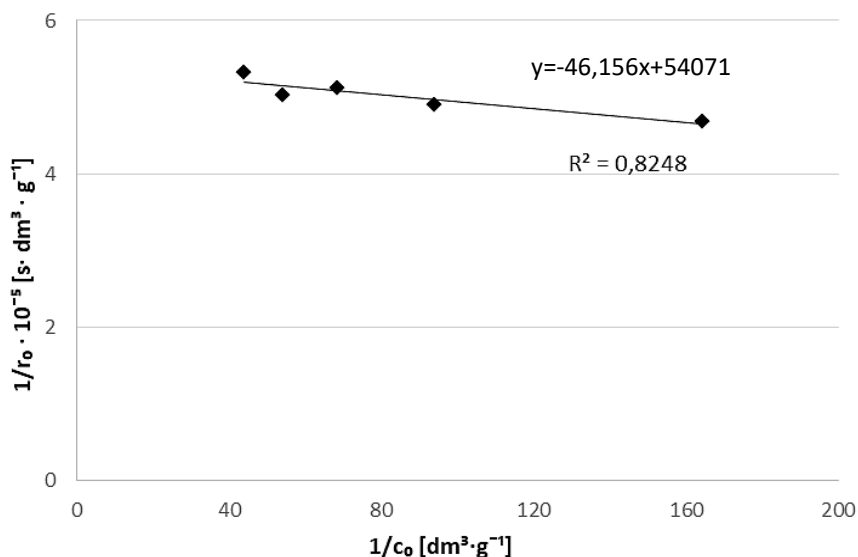
Rysunek 32. Zależność $1/r_0$ od $1/c_0$ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 141(ii), początkowe stężenia roztworów: $3,52 \cdot 10^{-2}$, $5,94 \cdot 10^{-2}$, $7,60 \cdot 10^{-2}$, $9,76 \cdot 10^{-2}$, $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

Odmiennie wyniki uzyskano podczas badań kinetycznych dotyczących fotokatalitycznej dekoloryzacji wodnych roztworów E 120. Odwrotnie proporcjonalną zależność początkowej szybkości reakcji od początkowego stężenia substratu zaobserwowano w trakcie badań roztworów E 120 w zakresie niskich i wysokich stężeń (tabele 20 i 21 oraz rysunki 33 i 34). Przyczyną odstępstwa od założonego modelu kinetycznego Langmuira-Hinshelwooda jest najprawdopodobniej budowa chemiczna kwasu karminowego. Kwas ten ulega silnej adsorpcji na powierzchni TiO₂ ze względu na obecność w swojej strukturze grup karboksylanowych i fenolanowych. Obecność grup hydroksylowych w strukturze kwasu karminowego sprawia, że w zakresie niskich wartości pH powierzchnia ditlenku tytanu jest naładowana dodatnio, w związku z czym w trakcie procesu fotoutleniania adsorpcji na powierzchni półprzewodnika mogą ulegać aniony organiczne oraz związki zawierające w swojej strukturze części naładowane ujemnie. Początkowa szybkość reakcji dekoloryzacji E 120 jest odwrotnie proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu. Proces nie zachodzi więc zgodnie z modelem Langmuira-Hinshelwooda. Przyczyną inhibicji procesu fotodekoloryzacji w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O może być silna adsorpcja tworzących się podczas reakcji związków przejściowych na powierzchni fotokatalizatora, co skutkuje blokowaniem jego centrów aktywnych, ograniczeniem dostępu światła i w konsekwencji hamowaniem reakcji (Dobosz i Sobczyński, 2003; Saber i in., 2011).

Proces fotodekoloryzacji może zachodzić zgodnie z kinetyką reakcji zerowego rzędu. Reakcje zerowego rzędu przebiegają w stanie nasycenia powierzchni fotokatalizatora i nie odzwierciedlają tym samym zmian szybkości procesu wraz ze zmianami stężenia substratu głównego, ulegającego fotodegradacji. W danych warunkach prowadzenia procesu ilość fotogenerowanych rodników hydroksylowych jest ograniczona. Dodatkowo powstające w trakcie procesu związki przejściowe konkurują wraz z substratem wyjściowym o fotogenerowane na powierzchni półprzewodnika rodniki hydroksylowe.

Tabela 20. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 120, czas naświetlania roztworów 50 minut

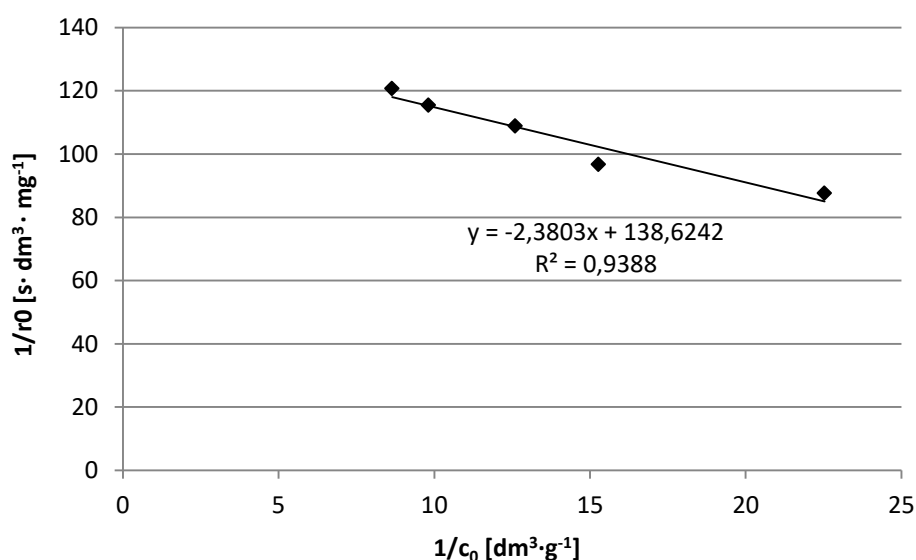
Początkowe stężenie E 120 [g·dm ⁻³]	Początkowa szybkość reakcji r ₀ [g·dm ⁻³ ·s ⁻¹]
6,09·10 ⁻³	2,14·10 ⁻⁶
1,06·10 ⁻²	2,04·10 ⁻⁶
1,46·10 ⁻²	1,95·10 ⁻⁶
1,85·10 ⁻²	1,99·10 ⁻⁶
2,28·10 ⁻²	1,88·10 ⁻⁶



Rysunek 33. Zależność 1/r₀ od 1/c₀ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 120, początkowe stężenia roztworów: 6,09·10⁻³, 1,06·10⁻², 1,46·10⁻², 1,85·10⁻², 2,28·10⁻² g·dm⁻³

Tabela 21. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 120, czas naświetlania roztworów 120 minut

Początkowe stężenie E 120 [g·dm ⁻³]	Początkowa szybkość reakcji r ₀ [g·dm ⁻³ ·s ⁻¹]
4,4·10 ⁻²	1,14·10 ⁻⁵
6,5·10 ⁻²	1,03·10 ⁻⁵
8,0·10 ⁻²	9,18·10 ⁻⁶
10,3·10 ⁻²	8,66·10 ⁻⁶
11,7·10 ⁻²	8,29·10 ⁻⁶



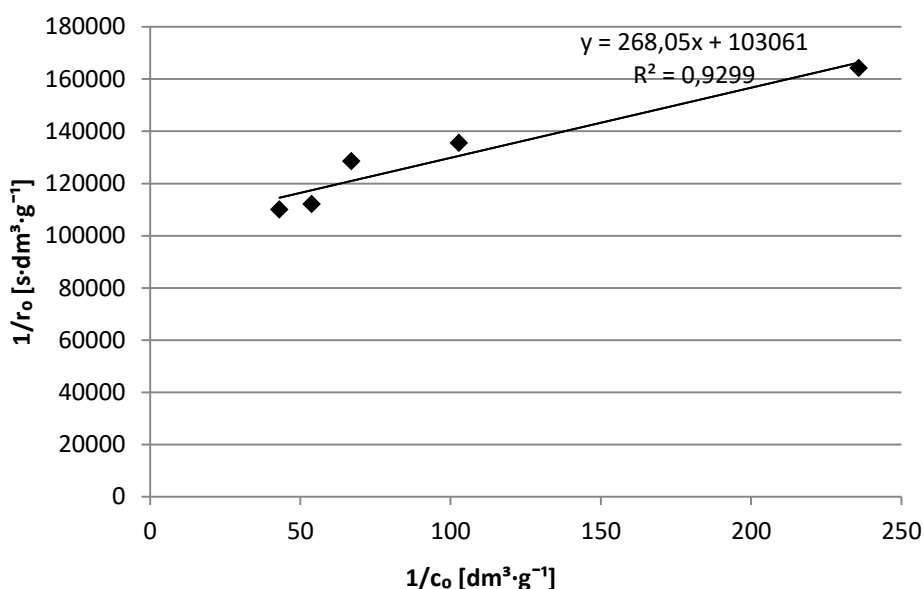
Rysunek 34. Zależność $1/r_0$ od $1/c_0$ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 120, początkowe stężenia roztworów: $4,4 \cdot 10^{-2}$, $6,5 \cdot 10^{-2}$, $8,0 \cdot 10^{-2}$, $10,3 \cdot 10^{-2}$, $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

Kinetykę reakcji pseudo-pierwszego rzędu, czyli wprost proporcjonalną zależność początkowej szybkości reakcji od początkowego stężenia substratu wykazuje proces fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160b. W zakresie niskich stężeń badanego substratu ($4,24 \cdot 10^{-3}$ - $2,23 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³) można zaobserwować, iż punkty uzyskane z badań doświadczalnych charakteryzują się dobrym dopasowaniem do linii prostej (rysunek 35 i tabela 22) – współczynnik korelacji $R^2=0,9299$. Tym samym stwierdzono trafność wyboru modelu Langmuira-Hinshelwooda do opisu kinetyki analizowanych procesów fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160b w badanym zakresie stężeń substratu. Równanie

opisujące prostą jest następujące: $y=268,05x+103061$. Wyznaczone stałe kinetyczne wynosily: $k - 9,70 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{ads.}} - 384,49 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabela 22. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160b, czas naświetlania roztworów 50 minut

Stężenie początkowe E 160b [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$]	Początkowa szybkość reakcji r_0 [$\text{g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$]
$4,24 \cdot 10^{-3}$	$6,09 \cdot 10^{-6}$
$9,73 \cdot 10^{-2}$	$7,38 \cdot 10^{-6}$
$1,49 \cdot 10^{-2}$	$7,79 \cdot 10^{-6}$
$1,86 \cdot 10^{-2}$	$8,93 \cdot 10^{-6}$
$2,32 \cdot 10^{-2}$	$9,10 \cdot 10^{-6}$



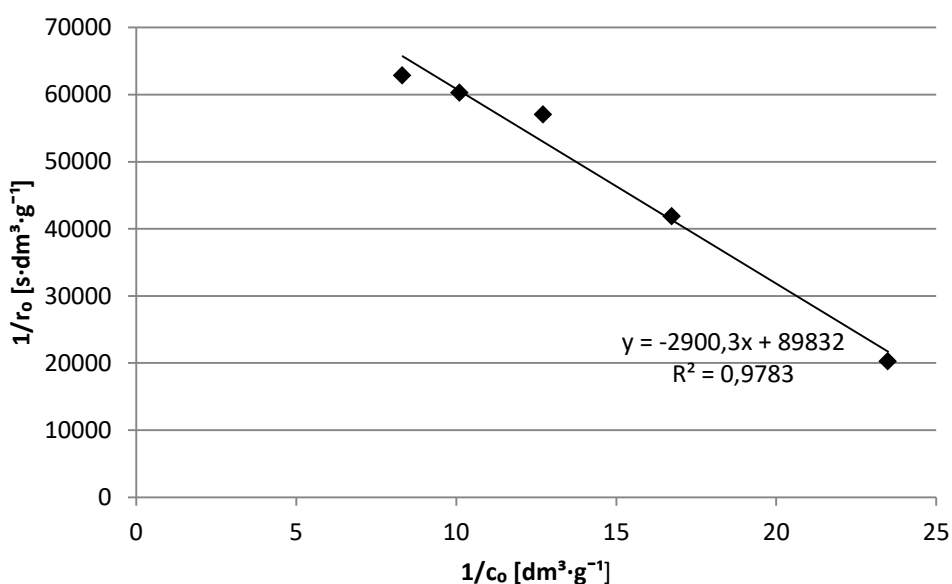
Rysunek 35. Zależność $1/r_0$ od $1/c_0$ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 160b, początkowe stężenia roztworów: $4,24 \cdot 10^{-3}$, $9,73 \cdot 10^{-2}$, $1,49 \cdot 10^{-2}$, $1,86 \cdot 10^{-2}$, $2,32 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Odmienne okazały się wyniki analiz, które posłużyły następnie do opisu kinetyki badanych procesów fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160b w zakresie wysokich stężeń ($4,26 \cdot 10^{-2}$ - $1,20 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). Początkowe wartości szybkości reakcji fotokatalitycznej dekoloryzacji były odwrotnie proporcjonalne do stężenia początkowego roztworu (tabela 23 i rysunek 36). Punkty wyznaczone na podstawie badań doświadczalnych są trafnie dopasowane do linii prostej – współczynnik korelacji R^2 wynoszący 0,9783. Przyczyną

inhibitowania procesów utleniania związku w układzie fotokatalitycznym jest najprawdopodobniej tworzenie się licznych produktów pośrednich o charakterze kwasowym, które ulegają adsorpcji na powierzchni TiO_2 , co z kolei skutkuje zablokowaniem jego centrów aktywnych i ogranicza dostęp światła. Analiza wartości pH przeprowadzona w podrozdziale 6.3.4. niniejszej dysertacji wskazuje jednak, że reakcja zachodzi przez całe 120 minut naświetlania mieszaniny.

Tabela 23. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160 b, czas naświetlania roztworów 120 minut

Początkowe stężenie E 160b [g·dm ⁻³]	Początkowa szybkość reakcji r_0 [g·dm ⁻³ ·s ⁻¹]
$4,26 \cdot 10^{-2}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$
$5,97 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-5}$
$7,86 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
$9,90 \cdot 10^{-2}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$
$1,20 \cdot 10^{-1}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$



Rysunek 36. Zależność $1/r_0$ od $1/c_0$ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 160b, początkowe stężenia roztworów: $4,26 \cdot 10^{-2}$, $5,97 \cdot 10^{-2}$, $7,86 \cdot 10^{-2}$, $9,90 \cdot 10^{-2}$, $1,20 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

6.3.3. Badania degradacji fotokatalitycznej i fotolitycznej naturalnych barwników spożywczych

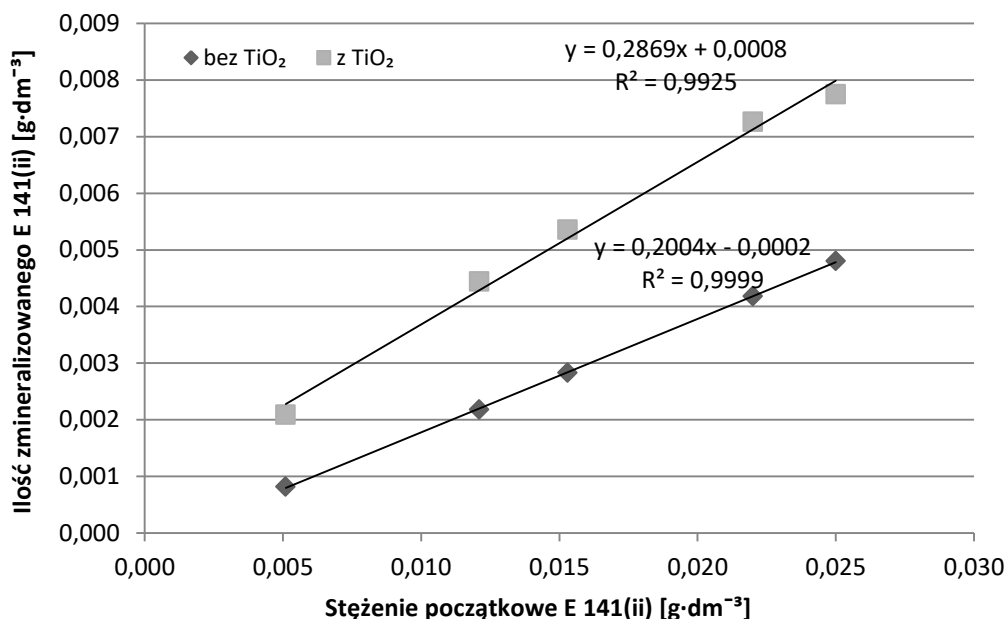
W rozdziale tym przedstawiono i przeanalizowano wyniki badań procesów fotokatalitycznej i fotolitycznej degradacji E 120, E 141(ii) i E 160b. Stopień degradacji i ilość zmineralizowanego substratu określono na podstawie spadku chemicznego zapotrzebowania tlenu po naświetlaniu mieszanin w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym. Wyniki uzyskane po 35-minutach naświetlania wodnych roztworów chlorofiliny sodowo-miedziowej w obecności fotokatalizatora i bez jego dodatku przedstawiono w tabelach 24 i 25 oraz na rysunku 37.

Tabela 24. Degradacja fotokatalityczna E 141(ii) zachodząca podczas 35-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO₂

Degradacja fotokatalityczna E 141(ii)			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 141(ii) [g·dm ⁻³]
56,88±1,77	41,00±1,77	5,10·10 ⁻³	2,09·10 ⁻³
110,76±2,83	36,70±1,45	12,10·10 ⁻²	4,44·10 ⁻³
165,67±3,56	35,00±1,66	15,30·10 ⁻²	5,36·10 ⁻³
227,51±3,11	33,00±1,23	22,00·10 ⁻²	7,26·10 ⁻³
274,66±3,98	31,00±1,04	25,00·10 ⁻²	7,75·10 ⁻³

Tabela 25. Degradacja fotolityczna E 141(ii) zachodząca podczas 35-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika

Degradacja fotolityczna E 141(ii)			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 141(ii) [g·dm ⁻³]
58,78±1,77	16,01±0,11	5,10·10 ⁻³	8,20·10 ⁻⁴
110,01±6,72	18,00±0,45	12,10·10 ⁻²	2,18·10 ⁻³
168,01±7,81	18,50±2,01	15,30·10 ⁻²	2,83·10 ⁻³
234,50±7,83	19,00±1,99	22,00·10 ⁻²	4,18·10 ⁻³
274,66±8,35	19,20±1,44	25,00·10 ⁻²	4,80·10 ⁻³



Rysunek 37. Zależność ilości E 141(ii) zmineralizowanego podczas 35-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze

Stopień mineralizacji barwnika w układzie fotokatalitycznym obliczony na podstawie spadku wartości $ChZT_{Cr}$ wynosił od 31,00% do 41,00%. Ilość substratu, który uległ fotodegradacji w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym była wprost proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu. W przypadku procesu fotokatalitycznego ilość zmineralizowanego E 141(ii) wyniósł od 0,00209 do 0,00775 g·dm⁻³. Udział procesu bezpośredniej fotolizy w fotodegradacji substratu głównego był znaczący. Spadek $ChZT_{Cr}$ po 35-minutowym naświetlaniu mieszaniny wyniósł od 16,01% do 19,26%. Stopień mineralizacji barwnika uzyskany w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H₂O był wprost proporcjonalny do stężenia początkowego substratu. Ilość zmineralizowanego substratu w układzie fotolitycznym w zakresie niskich stężeń wynosi od 0,00082 do 0,00480 g·dm⁻³. Rezultaty 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w obecności TiO₂ i bez jego dodatku przedstawiono w tabelach 26 i 27 oraz na rysunku 38. Początkowe $ChZT$ wodnych roztworów E 141(ii) mieściło się w zakresie 443,04-1376,73 mg O₂/dm³. W zakresie wysokich stężeń chlorofiliny sodowo-miedziowej zaobserwowano wysoki stopień mineralizacji substratu. W zależności od początkowego stężenia barwnika w roztworze spadek wartości $ChZT_{Cr}$ wynosił od 24,64% do 49,30%. Badania przeprowadzone w układzie fotolitycznym pozwoliły

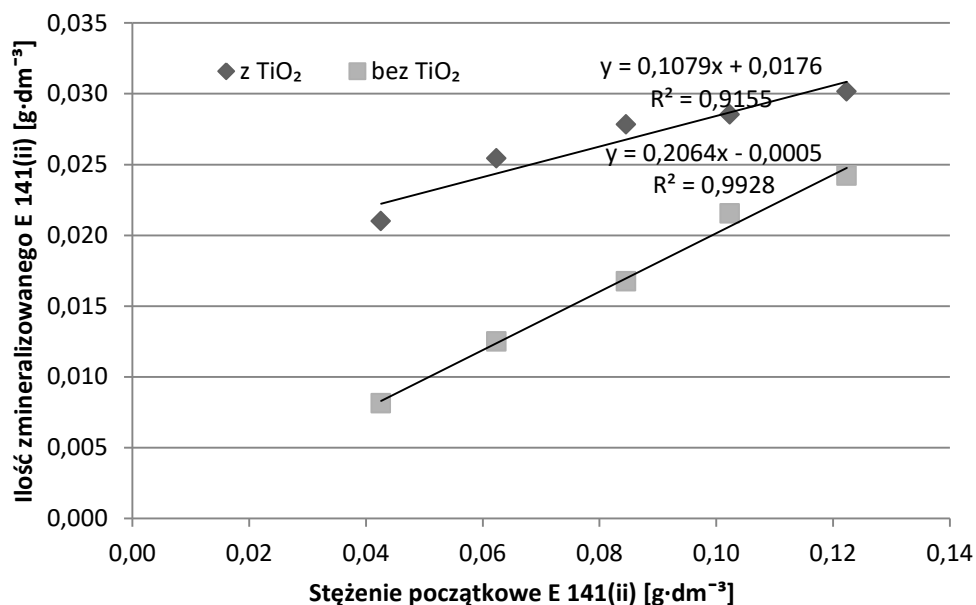
na określenie stopnia mineralizacji substratu głównego, który mieścił się w zakresie od 19,08% do 19,78%.

Tabela 26. Degradacja fotokatalityczna E 141(ii) zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO₂

Degradacja fotokatalityczna E 141(ii)			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 141(ii) [g·dm ⁻³]
443,04±3,29	49,30±3,57	4,258·10 ⁻²	2,099·10 ⁻³
686,65±5,83	40,78±3,01	6,235·10 ⁻²	2,542·10 ⁻³
886,08±5,67	32,90±2,45	8,457·10 ⁻²	2,782·10 ⁻³
1107,05±7,88	27,89±1,56	1,0231·10 ⁻¹	2,853·10 ⁻³
1373,30±8,89	24,64±1,25	1,2235·10 ⁻¹	3,015·10 ⁻³

Tabela 27. Degradacja fotolityczna E 141(ii) zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika

Degradacja fotolityczna E 141(ii)			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 141(ii) [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 141(ii) [g·dm ⁻³]
447,74±2,67	19,08±1,09	0,04258	0,00812
684,66±6,24	20,03±0,67	0,06235	0,01249
890,18±7,47	19,79±0,56	0,08457	0,01674
1100,98±9,78	21,05±0,66	0,10231	0,02154
1376,73±11,89	19,78±0,47	0,12235	0,02420



Rysunek 38. Zależność ilości E 141(ii) zmineralizowanego podczas 120-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze

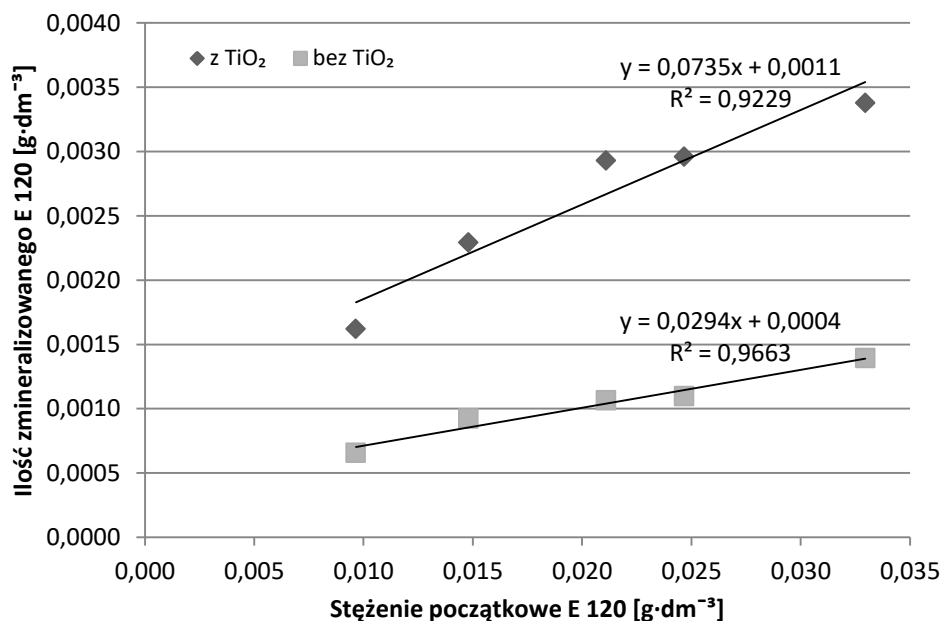
Kolejnym substratem poddanym procesom fotokatalizy heterogenicznej na naświetlonym ditlenku tytanu oraz fotodestrukcji w układzie fotolitycznym był barwnik E 120. W tabelach 28 i 29 zastawiono dane dla fotokatalitycznej i fotolitycznej destrukcji E 120. W przypadku badań dotyczących fotokatalitycznej i fotolitycznej degradacji E 120 w zakresie niskich stężeń substratu zaobserwowano wprost proporcjonalną zależność ilości zmineralizowanego barwnika od jego początkowego stężenia w mieszaninie reakcyjnej (rysunek 39). Stopień mineralizacji E 120 w układzie fotokatalitycznym był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu i wynosił od 10,25% do 16,78%. Bezwzględna ilość zmineralizowanego E 120 uzyskana dla procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych prowadzonych w zakresie niskich stężeń substratu wynosiła odpowiednio od 0,00162 do 0,00338 g·dm⁻³ i od 0,000655 do 0,001393 g·dm⁻³. Równania prostych opisujących zależności ilości zmineralizowanego E 120 od jego początkowego stężenia w roztworze w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym są następujące: $y=0,0735x+0,0011$, $y=0,0294x+0,0004$.

Tabela 28. Degradacja fotokatalityczna E 120 zachodząca podczas 50-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO₂

Degradacja fotokatalityczna E 120			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 120 [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 120 [g·dm ⁻³]
40,56±0,11	16,78±1,64	0,00965	0,00162
56,25±0,32	15,49±1,54	0,01480	0,00229
81,23±3,56	13,88±0,44	0,02110	0,00293
95,00±0,56	12,00±1,06	0,02467	0,00296
112,50±1,66	10,25±0,32	0,03296	0,00338

Tabela 29. Degradacja fotolityczna E 120 zachodząca podczas 50-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika

Degradacja fotolityczna E 120			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 120 [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 120 [g·dm ⁻³]
40,56±0,11	6,79±0,12	0,00965	0,000655
60,57±2,34	6,23±0,28	0,01480	0,000922
81,23±3,56	5,04±0,34	0,02110	0,001064
100,50±5,67	4,45±0,23	0,02467	0,001097
116,89±7,89	4,23±0,32	0,03296	0,001393



Rysunek 39. Zależność ilości E 120 zmineralizowanego podczas 50-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze

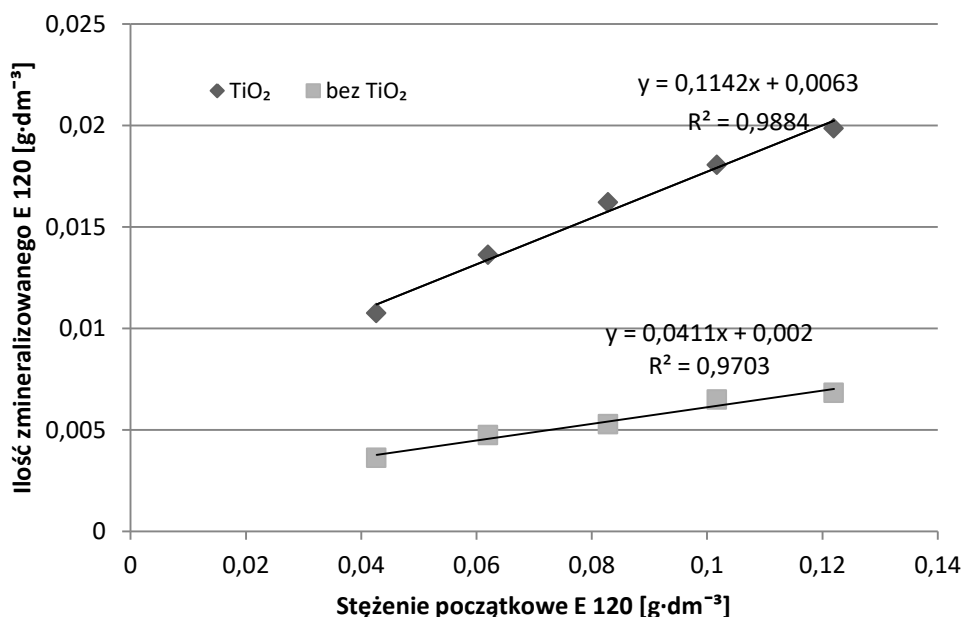
Wyniki badań dotyczące zmian wartości $ChZT_{Cr}$ podczas 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 z dodatkiem i bez dodatku TiO_2 przedstawiono w tabelach 30 i 31. Wyjściowe $ChZT$ wodnych roztworów E 120 zawierało się w zakresie od 154,20 do 480,37 $mg\ O_2/dm^3$. Otrzymany stopień mineralizacji E 120 w układzie fotokatalitycznym wynosił od 16,27% do 25,19%. Spadek wartości $ChZT_{Cr}$ E 120 uzyskany w czasie naświetlania roztworu barwnika bez dodatku fotokatalizatora był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu i wynosił od 5,59% do 8,48%. Wartości te są bliskie otrzymanym stopniom dekoloryzacji barwnika w układach UV-VIS/E 120/ TiO_2/H_2O i UV-VIS/E 120/ H_2O (podrozdział 6.3.1.). Poddając analizie wyniki dotyczące fotokatalitycznej i fotolitycznej degradacji E 120 w zakresie wysokich stężeń można stwierdzić, iż ilość zmineralizowanego barwnika jest wprost proporcjonalna do początkowego stężenia substratu (rysunek 40). Otrzymane proste można opisać następującymi równaniami: $y=0,1142x+0,0063$, $y=0,01411x+0,002$.

Tabela 30. Degradacja fotokatalityczna E 120 zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO₂

Degradacja fotokatalityczna E 120			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 120 [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 120 [g·dm ⁻³]
154,20±3,13	25,19±1,70	0,04267	0,01075
225,50±2,44	21,95±3,72	0,06203	0,01362
307,45±4,93	19,57±2,17	0,08284	0,01621
380,41±5,09	17,75±1,59	0,10172	0,01805
480,37±7,37	16,27±0,56	0,12201	0,01985

Tabela 31. Degradacja fotolityczna E 120 zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika

Degradacja fotolityczna E 120			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 120 [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 120 [g·dm ⁻³]
155,52±1,12	8,48±0,88	0,04267	0,00362
219,84±1,84	7,64±1,23	0,06203	0,00474
305,28±2,48	6,36±0,98	0,08284	0,00527
360,96±2,72	6,38±0,74	0,10172	0,00649
476,64±2,03	5,59±0,70	0,12201	0,00683



Rysunek 40. Zależność ilości E 120 zmineralizowanego podczas 120-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze

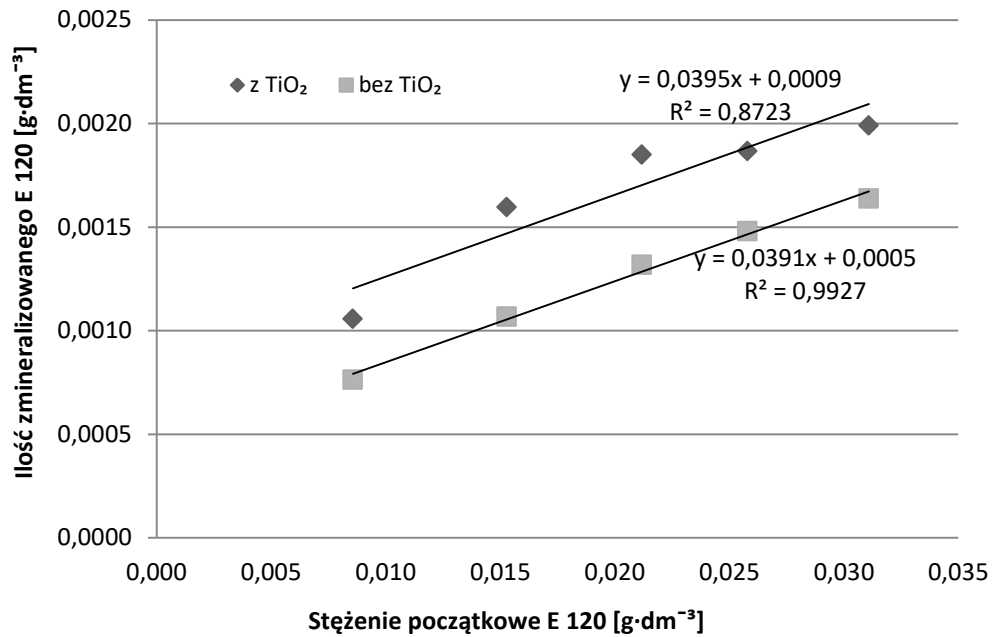
Przebieg zależności wydajności procesów fotokatalitycznej i fotolitycznej degradacji E 160b od jego początkowego stężenia w roztworze zobrazowano na rysunku 41. W przypadku fotokatalitycznej i fotolitycznej mineralizacji E 160b w zakresie niskich stężeń substratu, pomimo uzyskanego wysokiego stopnia dekoloryzacji roztworu stwierdzono, iż proces mineralizacji zachodzi z dużo niższą wydajnością. Dla prób zawierających wodne roztwory E 160b poddanych procesom fotokatalitycznej dekoloryzacji podczas 50-minutowego naświetlania zaobserwowano znaczne zmniejszenie intensywności pasm absorpcyjnych występujących w zakresie od 200 nm do 800 nm, co wiązało się z widoczną dekoloryzacją badanych roztworów. Stopień mineralizacji E 160b w układzie fotokatalitycznym w zakresie niskich stężeń początkowych substratu był odwrotnie proporcjonalny do stężenia wyjściowego E 160b i wynosił od 6,40% do 12,33% (tabela 32). Duży udział w procesie fotokatalitycznej mineralizacji ma proces bezpośredniej fotolizy. Stopień mineralizacji substratu uzyskany w układzie fotolitycznym był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego norbiksyny w roztworze i wynosił od 5,27% do 8,90% (tabela 33). Bezwzględna ilość zmineralizowanego barwnika w układzie fotokatalitycznym mieściła się w zakresie od 0,00106 do 0,00199 g·dm⁻³.

Tabela 32. Degradacja fotokatalityczna E 160b zachodząca podczas 50-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO₂

Degradacja fotokatalityczna E 160b			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 160b [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 160b [g·dm ⁻³]
56,45±3,67	12,33±1,24	8,57·10 ⁻³	0,00106
85,56±4,67	10,45±0,82	15,28·10 ⁻²	0,00160
100,11±5,78	8,73±0,69	21,18·10 ⁻²	0,00185
140,16±6,39	7,24±0,45	25,79·10 ⁻²	0,00187
170,67±7,22	6,40±0,56	31,09·10 ⁻²	0,00199

Tabela 33. Degradacja fotolityczna E 160b zachodząca podczas 50-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika

Degradacja fotolityczna E 160b			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 160b [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 160b [g·dm ⁻³]
56,50±2,17	8,90±0,67	8,57·10 ⁻³	0,00076
87,33±3,62	6,79±0,36	15,28·10 ⁻²	0,00104
90,50±3,87	6,22±0,54	21,18·10 ⁻²	0,00132
142,00±5,76	5,74±0,03	25,79·10 ⁻²	0,00148
170,00±7,34	5,27±0,12	31,09·10 ⁻²	0,00164



Rysunek 41. Zależność ilości E 160b zmineralizowanego podczas 50-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze

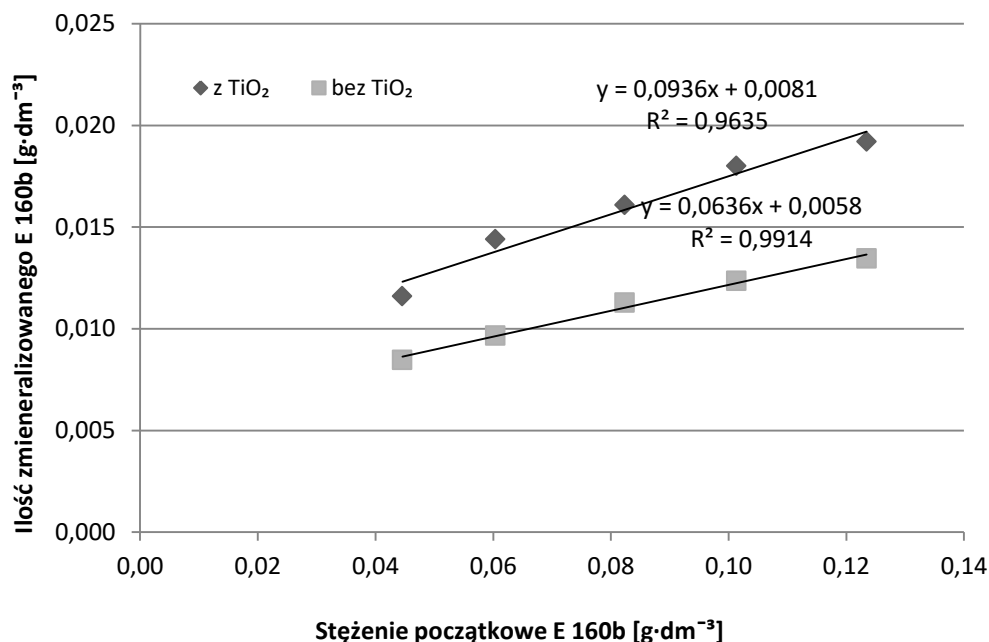
Podobne obserwacje poczyniono w przypadku wysokich stężeń E 160b. Wyniki 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w obecności TiO₂ i bez jego dodatku przedstawiono w tabelach 34 i 35 oraz zobrazowano na rysunku 42. Stopień dekoloryzacji barwnika w układzie fotokatalitycznym wynosił od 61,45% do 97,60%. Dla wodnego roztworu norbiksyny, który charakteryzował się najniższym stężeniem (0,0446 g·dm⁻³) zaobserwowano prawie całkowite odbarwienie mieszaniny reakcyjnej. Stopień mineralizacji badanego substratu był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego E 160b w roztworze i wynosił od 15,55% do 26,03%. Bezwzględna ilość barwnika, który uległ mineralizacji w układzie fotokatalitycznym mieściła się w zakresie od 0,0116 do 0,0192 g·dm⁻³. Stopień mineralizacji substratu uzyskany podczas procesów bezpośredniej fotolizy był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego norbiksyny i wynosił od 10,90% do 19,00%. Równania opisujące zależności ilości zmineralizowanego E 160b od jego początkowego stężenia w roztworze dla procesu fotokatalitycznego i fotolitycznego przyjmują postać: $y=0,0936x+0,0081$ i $y=0,0636x+0,0058$.

Tabela 34. Degradacja fotokatalityczna E 160b zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO₂

Degradacja fotokatalityczna E 160b			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 160b [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 160b [g·dm ⁻³]
195,84±6,78	26,03±0,56	0,0446	0,0116
336,96±2,46	23,85±2,07	0,0604	0,0144
393,60±4,56	19,53±1,78	0,0823	0,0161
474,24±6,89	17,76±1,34	0,1013	0,0180
583,52±7,37	15,55±1,03	0,1235	0,0192

Tabela 35. Degradacja fotolityczna E 160b zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm³ wodnych roztworów barwnika

Degradacja fotolityczna E 160b			
ChZT początkowe roztworu [mg O ₂ ·dm ⁻³]	Spadek ChZT [%]	Stężenie początkowe E 160b [g·dm ⁻³]	Ilość zmineralizowanego E 160b [g·dm ⁻³]
195,84±6,50	19,00±1,89	0,0446	0,0085
340,67±2,56	16,00±0,86	0,0604	0,0097
400,89±5,78	13,70±0,53	0,0823	0,0113
477,56±5,72	12,20±0,78	0,1013	0,0124
583,52±6,28	10,90±0,45	0,1235	0,0135



Rysunek 42. Zależność ilości E 160b zmineralizowanego podczas 120-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze

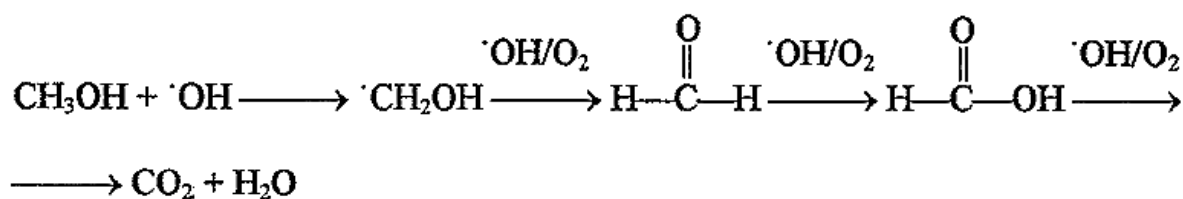
6.3.4. Zmiany pH zachodzące podczas procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych

Przeprowadzone w trakcie badań procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych pomiary wartości pH pozwoliły na uzyskanie dodatkowych informacji dotyczących kierunku reakcji zachodzących podczas naświetlania wodnych roztworów barwników spożywczych oraz tworzących się podczas procesów fotoutleniania produktów pośrednich. W przypadku wszystkich badanych barwników najprawdopodobniej głównym mechanizmem prowadzącym do utlenienia substratów organicznych jest ich reakcja z fotogenerowanymi rodnikami hydroksylowymi prowadząca do powstawania grup karboksylowych, co przekłada się na obniżenie wartości pH naświetlanych roztworów. W czasie procesów fotodegradacji wszystkich badanych substratów dochodzi do tworzenia się licznych produktów pośrednich o charakterze kwasowym. We wszystkich przebadanych układach udział w fotokatalitycznej degradacji substratów organicznych mają także procesy bezpośredniej fotolizy.

Wartość pH roztworu jest jednym z czynników decydujących o ilości fotogenerowanych rodników hydroksylowych w układzie fotokatalitycznym. Wraz ze wzrostem pH obserwuje się wzrost liczby generowanych rodników hydroksylowych. Przy niskich wartościach pH rodniki te powstają głównie na skutek oddziaływania dziur

elektronowych z cząsteczkami wody, natomiast przy wysokim pH w wyniku reakcji dziur elektronowych z jonami hydroksylowymi. Odczyn środowiska reakcyjnego wpływa również na wielkość adsorpcji i desorpcji substratu głównego i produktów pośrednich procesu fotoutleniania na i z powierzchni półprzewodnika. W trakcie procesu fotokatalitycznego obserwuje się zmiany pH, które mogą wpływać na zmiany właściwości powierzchniowych ditlenku tytanu i jego fotokatalityczną aktywność.

Proces powstawania produktów o właściwościach kwasowych podczas degradacji fotokatalitycznej można prześledzić na przykładzie metanolu (Munter, 2001). W przypadku najprostszego alkoholu alifatycznego w wyniku reakcji rodników hydroksylowych z grupą hydroksylową w obecności tlenu dochodzi do powstania aldehydu (metanal), a następnie kwasu karboksylowego. W trakcie procesu dochodzi do rozerwania wiązania C-OH z jednoczesnym utworzeniem wiązania C=O. Dalsze utlenianie prowadzi do całkowitej mineralizacji związku, z wytworzeniem dwutlenku węgla i wody zgodnie ze schematem:



Rysunek 43. Schemat utleniania metanolu w obecności $\cdot\text{OH}$ i O_2 (Munter, 2001)

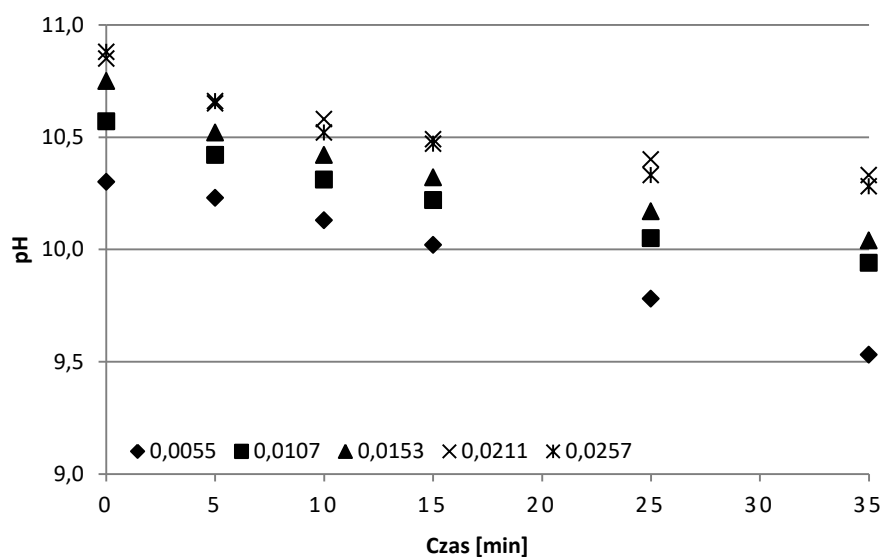
W wyniku reakcji rodnika hydroksylowego z substratami organicznymi w obecności tlenu dochodzi do inicjacji reakcji prowadzącej do całkowitej mineralizacji związków organicznych. Chlorowane związków organiczne początkowo ulegają utlenieniu do produktów przejściowych, takich jak: aldehydy i kwasy karboksylowe. Ostatecznie dochodzi do tworzenia się dwutlenku węgla, wody i jonu chlorkowego. W przypadku organicznych związków azotowych azot jest zazwyczaj utleniany do azotanu lub wolnego N_2 . Siarka zawarta w związkach organicznych ulega oksydacji do siarczanu, natomiast anion cyjankowy do cyjanianu, który jest następnie mineralizowany do CO_2 i NO_3^- lub N_2 . Najłatwiej utlenianiu ulegają chlorowane alkeny i związki aromatyczne (stała szybkości reakcji $k=10^8\text{-}10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) ze względu na obecność w ich strukturze chemicznej wiązań podatnych na atak rodników

hydroksylowych. Nasycone związki organiczne, takie jak alkanany charakteryzują się mniejszą podatnością na utlenianie i tym samym wolniej reagują z rodnikami hydroksyłowymi.

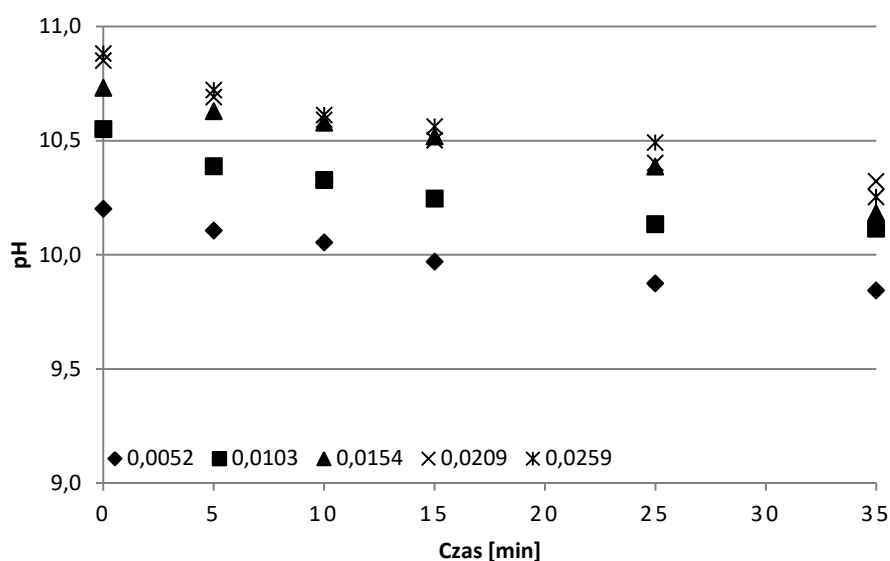
Analizując zmiany wartości pH wodnych roztworów barwników podczas naświetlania należy również uwzględnić kwasowość tworzących podczas procesów fotoutleniania produktów pośrednich - kwasów karboksylowych. Kwasy te można zaliczyć do stosunkowo mocnych kwasów organicznych (pK_a w zakresie 3-6). Na ich kwasowość wpływ wywierają podstawniki obecne w łańcuchu węglowym w pozycji α . Efekt indukcyjny związany z występowaniem podstawników elektronoakceptorowych zmniejsza gęstość elektronową w obrębie wiązania O-H i zwiększa moc kwasu, ułatwiając odszczepienie protonu. Na dysocjację grupy karboksylowej w przypadku kwasów dikarboksylowych wpływa także efekt pola, natomiast w kwasach aromatycznych obecność podstawników elektronoakceptorowych, które zwiększają moc kwasów i obniżają wartość pK_a . Najsilniejszy wpływ na pK_a mają podstawniki znajdujące się w pozycji orto (McMurry, 2007).

W przypadku wszystkich wodnych roztworów naturalnych barwników spożywczych poddanych badaniom wartość pH rośnie wraz ze wzrostem stężenia początkowego substratu w roztworze, co jest związane z obecnością w mieszaninach reakcyjnych wodorotlenku sodu lub potasu. Obserwowane w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych zmiany pH pozwoliły na określenie kierunku przemian zachodzących podczas fotoutleniania E 141(ii), E 120 i E 160b.

Z uwagi na swoją budowę chemiczną chlorofiliny sodowo-miedziowe a i b są podatne na utlenianie na drodze reakcji z rodnikami hydroksyłowymi, co skutkuje powstaniem licznych produktów przejściowych o charakterze kwasowym i obserwowanym obniżeniem wartości pH naświetlanych roztworów E 141(ii). Wyniki obserwacji zmian pH naświetlanych roztworów w obecności TiO_2 oraz bez jego dodatku przedstawiono na rysunkach 44 i 45.



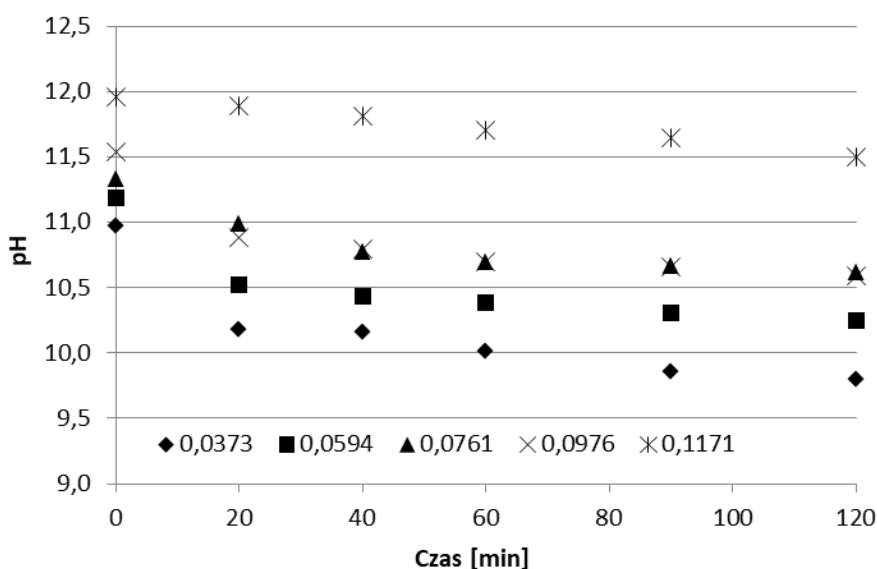
Rysunek 44. Zmiany pH zachodzące w trakcie 35-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O; stężenie substratu $5,50 \cdot 10^{-3}$ - $2,57 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$



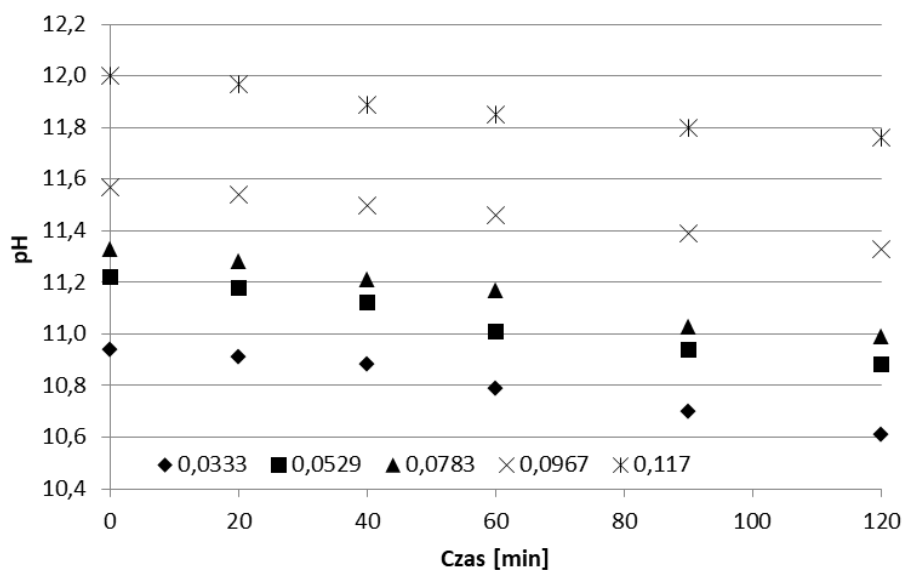
Rysunek 45. Zmiany pH zachodzące w trakcie 35-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H₂O; stężenie substratu $5,20 \cdot 10^{-3}$ - $2,59 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

W zakresie niskich stężeń E 141(ii) wartość pH naświetlanych roztworów poddanych procesom fotokatalitycznej degradacji uległa obniżeniu od ok. 4,8% do ok. 7,5% w zależności od początkowego stężenia barwnika w mieszaninie reakcyjnej. Zmiany wartości pH

zaobserwowano również w trakcie procesów bezpośredniej fotolizy, jednak ich tempo było nieco niższe niż w przypadku procesów realizowanych w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O. W przypadku wyższych stężeń E 141(ii) na podstawie danych zamieszczonych na rysunkach 46 i 47 można stwierdzić, iż fotokatalityczna i fotolityczna degradacja substratu zachodzi przez 120-minut prowadzenia procesu i skutkuje powstaniem produktów o właściwościach kwasowych. Proces utleniania zanieczyszczeń organicznych obecnych w roztworach wodnych zachodzi głównie na skutek ich reakcji z generowanymi rodnikami hydroksylowymi. Wedle danych literaturowych bezpośrednie utlenianie związków organicznych w wyniku ich reakcji z fotogenerowanymi dziurami elektronowymi ma miejsce głównie w przypadku roztworów, które charakteryzują się wysokim stężeniem oraz w przypadku substratów, które ulegają silnej adsorpcji na powierzchni półprzewodnika. W przypadku analizowanych roztworów należy spodziewać się, więc udziału rodników hydroksylowych oraz dziur elektronowych w procesach fotodestrukcji badanych substratów. W czasie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w obecności fotokatalizatora ich pH ulega obniżeniu od ok. 11-12 do ok. 9,75-11,5, w zależności od początkowego stężenia substratu w mieszaninie reakcyjnej. W przypadku roztworów poddanych procesom bezpośredniej fotolizy wartość pH mieszaniny obniża się od ok. 10,9-12 do ok. 10,6-11,8.



Rysunek 46. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O; stężenie substratu $37,3 \cdot 10^{-2}$ - $1,171 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

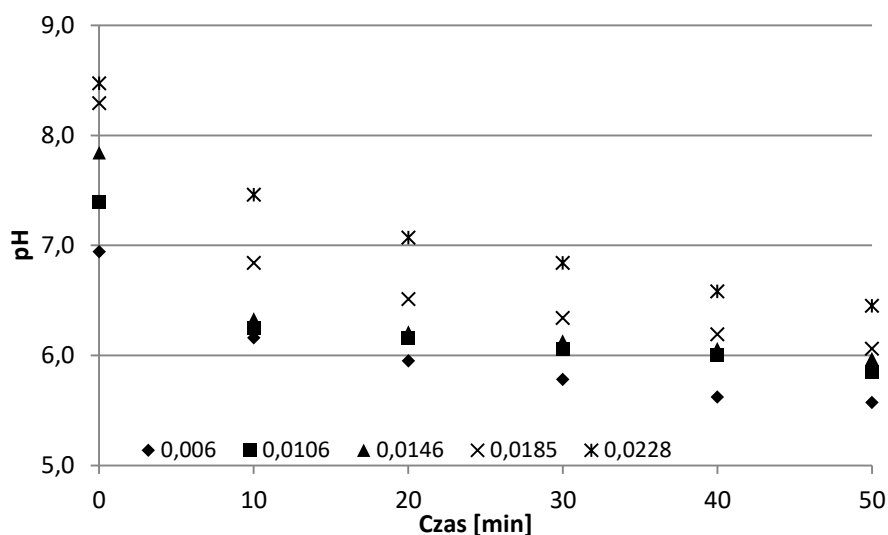


Rysunek 47. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H₂O; stężenie substratu $3,33 \cdot 10^{-2}$ - $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

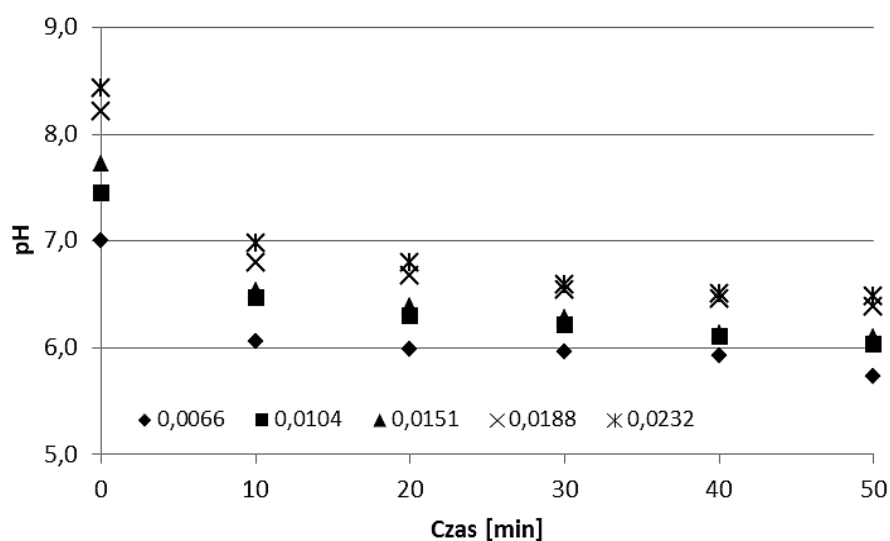
Jak wspomniano w podrozdziale 6.3.1. proces fotokatalitycznej degradacji barwników antrachinonowych prowadzi do powstania licznych produktów przejściowych o charakterze kwasowym. W czasie fotodegradacji E 120 najprawdopodobniej dochodzi do powstania pochodnych kwasu karminowego o różnym stopniu hydroksylacji, które ulegają dalszym przemianom oraz utlenienia pierścienia cukrowego. W wyniku reakcji rodników hydroksylowych z hydroksylowanym atomem węgla obecnym w cząsteczce glukopiranozy dochodzi do wytworzenia grupy karbonylowej. Grupa karbonylowa obecna w cząsteczce produktów pośrednich fotodegradacji substratu wyjściowego lub powstająca w wyniku reakcji ulega dalszemu utlenianiu do grupy karboksylowej. W przypadku, gdy grupa hydroksylowa nie stanowi grupy terminalnej łańcucha węglowego może dochodzić do jego rozszczepienia i powstawania licznych produktów przejściowych, które w wyniku reakcji z rodnikami hydroksylowymi ulegają dalszemu utlenianiu, co prowadzi do tworzenia się związków o krótszych łańcuchach węglowych (Zmudziński, 2010). W kolejnych etapach procesu może dochodzić do dekarboksylacji powstałych kwasów, co ostatecznie skutkuje całkowitą mineralizacją substratów. W trakcie fotodegradacji powstają liczne produkty przejściowe o charakterze kwasowym, co przekłada się na obserwowane obniżenie wartości pH naświetlanych roztworów. Wśród produktów przejściowych, tworzących się w procesie

fotodegradacji glukopiranozy najprawdopodobniej można stwierdzić obecność związków organicznych, takich jak: kwas glukuronowy, allonowy i mannowy (Zmudziński, 2010).

Powstałe w wyniku procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych produkty przejściowe mogą być wynikiem zarówno przemian wewnątrzcząsteczkowych, jak i zachodzących w trakcie procesów fotodegradacji reakcji utleniania substratów organicznych. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów pH można stwierdzić, że procesy fotodegradacji substratów w badanych układach fotokatalitycznych i fotolitycznych zachodzą przez cały czas naświetlania roztworów barwników promieniowaniem UV-VIS. Świadczy o tym obserwowany spadek wartości pH roztworów. W zakresie niskich stężeń E 120 największy spadek wartości pH roztworów E 120 poddanych fotokatalitycznej degradacji można zaobserwować podczas pierwszych 10 minut prowadzenia procesu (rysunek 48). Obserwowane mniejsze zmiany pH podczas dłuższego naświetlania roztworów E 120 mogą być związane z dużym udziałem procesu dekarboksylacji, któremu ulegają powstające w trakcie procesu fotodegradacji związki zawierające grupę karboksylową. Największy spadek wartości pH odnotowano w przypadku roztworu E 120, który charakteryzował się najniższym stężeniem początkowym substratu ($6 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$). W przypadku wodnego roztworu E 120 naświetlanego przez 50-minut z dodatkiem TiO_2 początkowa wartość pH mieszaniny reakcyjnej wynosiła ok. 7, natomiast po procesie uległa obniżeniu do 5,73. Dla roztworów poddanych procesom fotolitycznej degradacji pH roztworów uległo obniżeniu od 7-8,43 do 5,73-6,48, w zależności od początkowego stężenia substratu (rysunek 49).



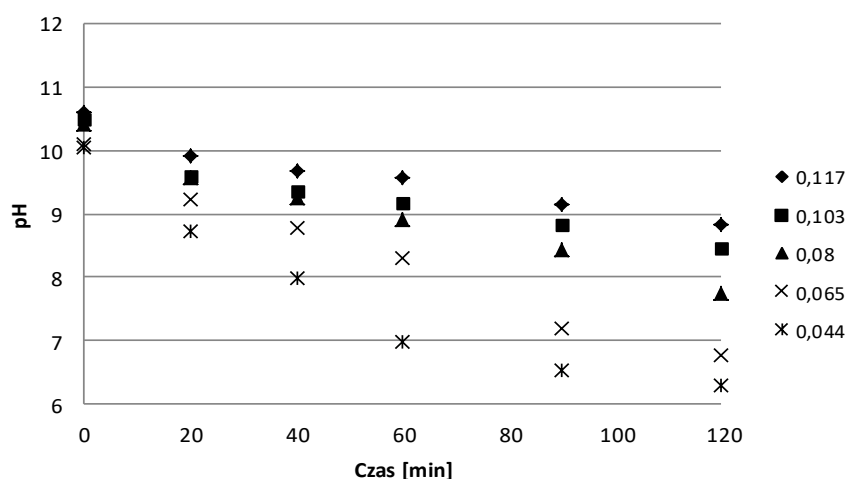
Rysunek 48. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O; stężenie substratu $6,00 \cdot 10^{-3}$ - $2,28 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³



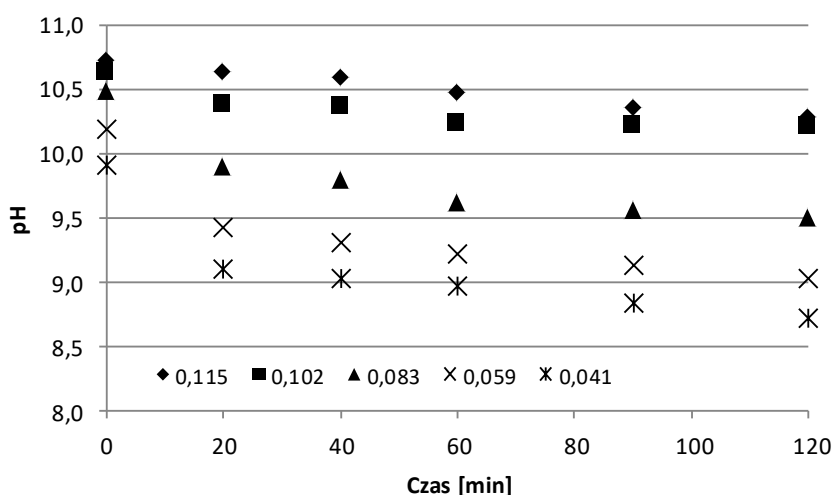
Rysunek 49. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 w układzie UV-VIS/E 120/H₂O; stężenie substratu $6,60 \cdot 10^{-3}$ - $2,32 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³

Na rysunkach 50 i 51 przedstawiono zmiany wartości pH w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 z dodatkiem i bez dodatku TiO₂. Na podstawie analizy przedstawionych poniżej wyników można stwierdzić, iż proces fotokatalitycznej i fotolitycznej degradacji substratu prowadzi do powstawania produktów przejściowych

o charakterze kwasowym. W zależności od stężenia początkowego substratu poddanego procesom fotokatalitycznym pH roztworów uległo obniżeniu od wartości 10,05-10,61 do 6,29-8,84. W przypadku procesów bezpośredniej fotolizy E 120 również zaobserwowano zmiany wartości pH roztworów, jednak ich tempo było niższe niż dla procesów realizowanych w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O.

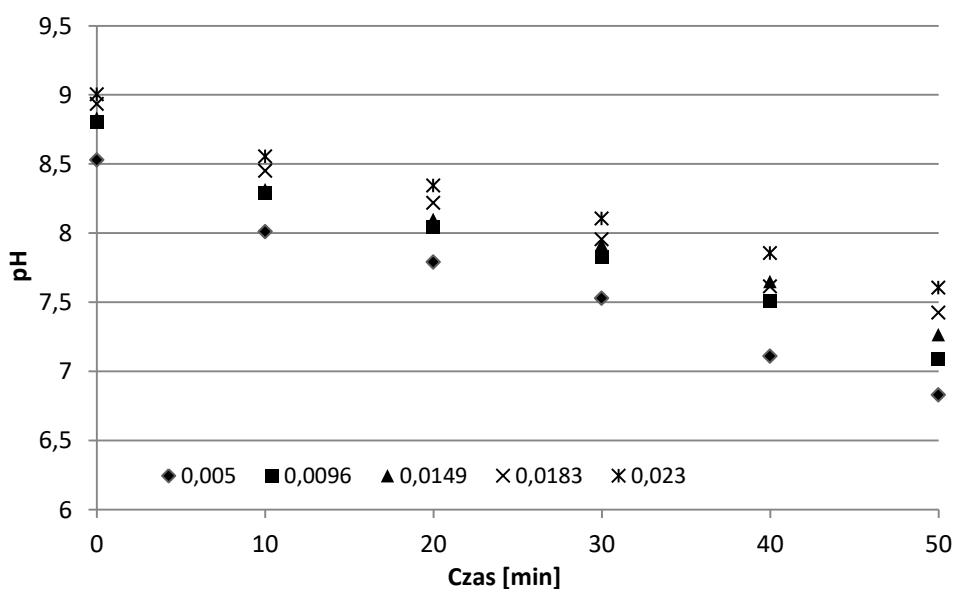


Rysunek 50. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O; stężenie substratu $4,40 \cdot 10^{-2}$ - $1,17 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

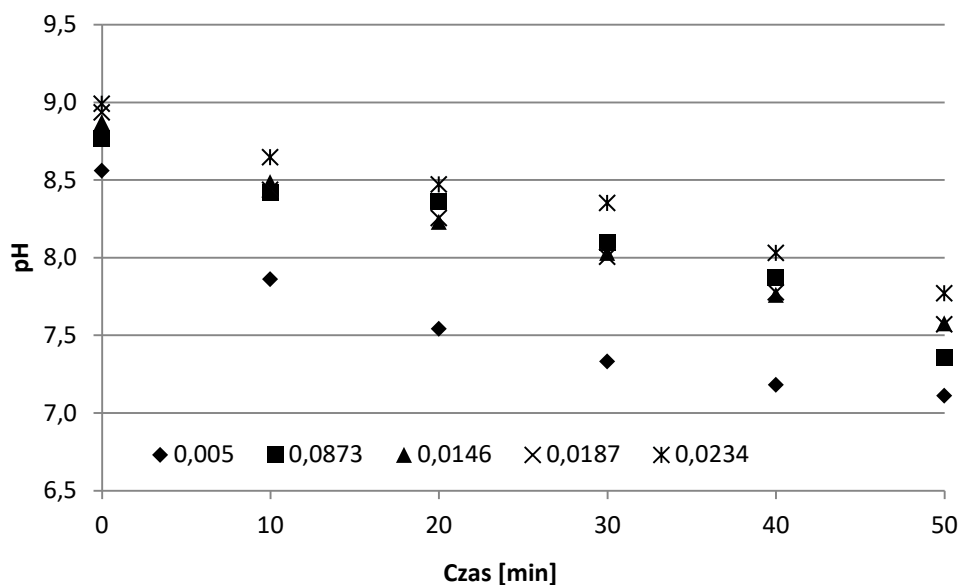


Rysunek 51. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 w układzie UV-VIS/E 120/H₂O; stężenie substratu $4,10 \cdot 10^{-2}$ - $1,15 \cdot 10^{-1}$ g·dm⁻³

Fotoutlenianie norbiksiny może zachodzić na drodze addycji rodników hydroksylowych do wiązań podwójnych obecnych w jej strukturze. Końcowym etapem procesu jest dekarboksylacja powstających w czasie reakcji kwasów karboksylowych, co prowadzi do powstania dwutlenku węgla i wody. Udział w procesie mają również reakcje autooksydacji. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układach UV-VIS/E 160b/TiO₂/H₂O oraz UV-VIS/E 160b/H₂O zobrazowano na rysunkach 52 i 53. W przypadku wodnych roztworów norbiksiny, które charakteryzowany się niskim stężeniem początkowym substratu poddanych procesom fotokatalitycznej i fotolitycznej degradacji zaobserwowano spadek wartości pH mieszanin. Dla procesów fotokatalitycznych pH uległo obniżeniu od 8,50-9,00 do 6,83-7,60.



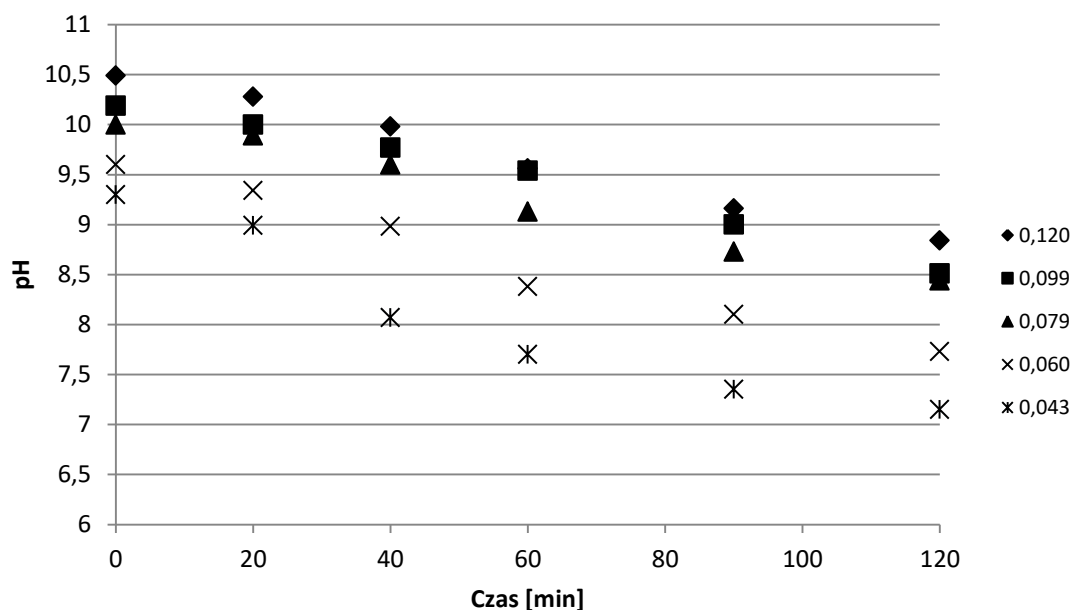
Rysunek 52. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/TiO₂/H₂O; stężenie substratu 0,005-0,023 g·dm⁻³



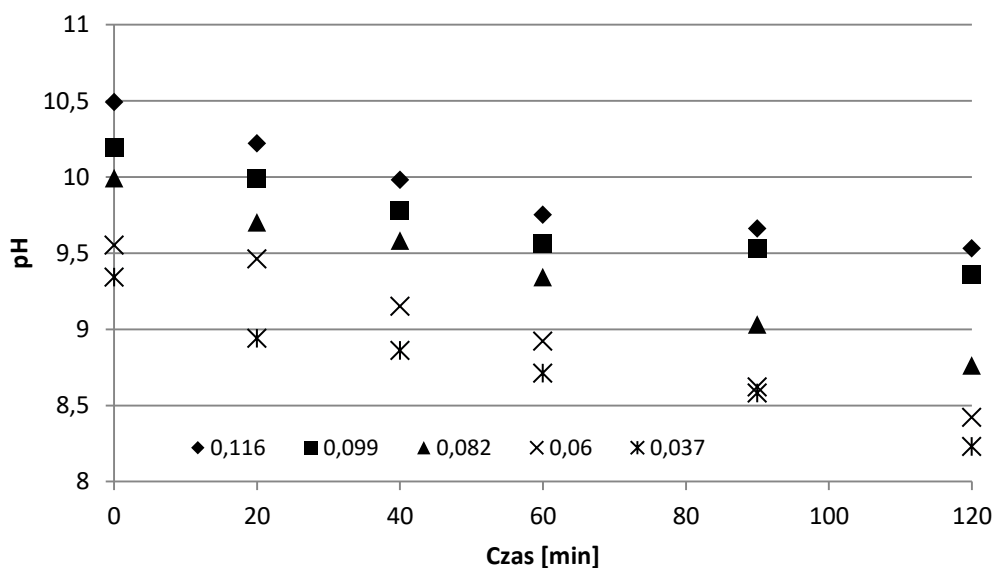
Rysunek 53. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/H₂O; stężenie substratu $5,00 \cdot 10^{-3}$ - $2,34 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³

Wartość pH dla mieszanin poddanych procesom bezpośredniej fotolizy po 50-minutowym naświetlaniu roztworów w układzie UV-VIS/ E 160b/H₂O mieściła się w zakresie od 7,10 do 8,80.

Analizie poddano także wyniki badań dotyczących fotokatalitycznej i fotolitycznej degradacji norbiksyny w zakresie wyższych stężeń początkowych substratu. Zmiany wartości pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/TiO₂/H₂O oraz UV-VIS/E 160b/H₂O zobrazowano na rysunkach 54 i 55. Największy spadek wartości pH wodnych roztworów E 160b zaobserwowano w przypadku roztworu o najniższym stężeniu, który poddano fotokatalitycznej degradacji. Początkowa wartość pH wynosiła 9,34, natomiast po 120-minutowym naświetlaniu 7,15, co oznacza ok. 23% spadek. Zmiany odczynu środowiska zachodziły przez całe 2 godziny prowadzenia procesów w układach UV-VIS/E 160b/TiO₂/H₂O oraz UV-VIS/E 160b/H₂O. Początkowa wartość pH wodnych roztworów norbiksyny poddanych procesom fotolitycznym zawierała się w zakresie od 9,34 do 10,49, w zależności od początkowego stężenia barwnika w roztworze. W ciągu 120-minutowego naświetlania roztworów pH uległo obniżeniu do wartości mieszczących się w zakresie od 8,23 do 9,53.



Rysunek 54. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/TiO₂/H₂O; stężenie substratu $4,30 \cdot 10^{-2}$ - $1,20 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$



Rysunek 55. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/H₂O; stężenie substratu $3,70 \cdot 10^{-2}$ - $1,16 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

6.3.5. Ocena podatności naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania na biodegradację

Kolejnym etapem prac badawczych było określenie podatności naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania na biodegradację, a także ocena możliwości zastosowania tlenowych procesów biologicznych do degradacji związków wchodzących w skład modelowych roztworów barwników, będących przedmiotem badań. Pięciodniowe biochemiczne zapotrzebowanie tlenu oznaczono dla modelowych roztworów barwników E 120, E 141(ii) i E 160b o stężeniach rzędu $0,04 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ i $0,12 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ poddanych procesom fotolitycznym i fotokatalitycznym. Badaniom poddano wybrane stężenia dla których wyniki, w ocenie Autorki, będą stanowić miarodajną podatność na biodegradację naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania.

Barwniki należą do grupy związków organicznych, które przyczyniają się do obniżenia wydajności tlenowych biologicznych systemów oczyszczania ścieków. Jako związki o złożonej i kompleksowej strukturze hamują wzrost oraz aktywność enzymatyczną mikroorganizmów wchodzących w skład osadu czynnego i złóż biologicznych (Solecka i Ledakowicz, 2005; Zabłocka-Godlewska i Przystas, 2016). Stężenia barwników przy których można skutecznie realizować procesy biodegradacji zawierają się zazwyczaj w przedziale od kilku μmoli do kilku g/dm^3 . Barwniki syntetyczne negatywnie oddziałują na mikrofaunę systemów biologicznych systemów oczyszczania ścieków, mogą powodować deformację komórek mikroorganizmów i zjawisko puchnięcia osadu. W szczególności bakterie charakteryzują się dużą wrażliwością na obecność barwników w swoim środowisku. Związki te wykazują powinowactwo do błony komórkowej mikroorganizmów, co skutkuje ich akumulacją, zwiększeniem przepuszczalności błon biologicznych oraz inhibicją procesów wzrostu i oddychania bakterii. Związki aromatyczne, w tym barwniki, zawierające w swojej strukturze podstawniki hydrofobowe charakteryzują się dużą toksycznością względem mikroorganizmów, ze względu na swoją dobrą rozpuszczalność w warstwie lipidowej błony komórkowej. Niektóre mikroorganizmy z rodzaju *Pseudomonas* sp., *Rhodococcus* sp., *Vibrio* sp., *Bacillus* sp., *Kurthia* sp., oraz wiele szczepów *E. coli* w wyniku ekspozycji na działanie związków aromatycznych wykazuje zdolności adaptacyjne, co wiąże się ze zmianą składu i chemicznymi modyfikacjami kwasów tłuszczowych budujących lipidy, stanowiące integralną część błony komórkowej. W procesach oczyszczania biologicznego ścieków, zawierających

związki barwne wykorzystuje się specjalnie wyizolowane szczepy, które charakteryzują się wysokim potencjałem dekoloryacyjnym i często są pozyskiwane ze środowisk skażonych, osadów poprodukcyjnych lub ścieków komunalnych oraz pochodzących z przemysłu włókienniczego. Są one tym samym naturalnie zaadaptowane do obecności barwników organicznych w środowisku. Do grzybów charakteryzujących się zdolnością adsorpcji i biodegradacji barwników syntetycznych zaliczyć można, między innymi: *Pseudozyma rugulosa*, *Candida krusi*, *Rhodotorulla* sp., *Phanerochaete chrysosporium*, *Funalia trogi*, *Coriolus versicolor* i *Cyathus species*. Efektywność oczyszczania ścieków zawierających barwniki w systemach biologicznych jest zależna przede wszystkim od ich równomiernego dopływu do komór zawierających osad czynny. Bardzo dobre rezultaty w przypadku oczyszczania ścieków zawierających związki barwne otrzymuje się w wyniku mieszania ich ze ściekami bytowo-gospodarczymi w stosunku 1:1. Rozwiązanie to umożliwia zmniejszenie toksyczności ścieków przemysłowych, a także zapewnia drobnoustrojom źródło substratów pokarmowych oraz przyczynia się do przyrostu biomasy osadu czynnego i zwiększa szybkość usuwania zanieczyszczeń (Solecka i Ledakowicz, 2005; Zabłocka-Godlewska i Przystas, 2016).

W przypadku ścieków zawierających barwniki charakteryzujące się wysoką toksycznością i małą podatnością na biodegradację etapem poprzedzającym ich skierowanie do systemów tlenowego oczyszczania biologicznego jest poddanie ich wstępnemu oczyszczaniu w warunkach beztlenowych. Przykładowo w przypadku barwników azowych w warunkach anaerobowych dochodzi do ich redukcji i rozerwania wiązań dwuazowych. Większość powstających w wyniku reakcji produktów przejściowych, głównie amin aromatycznych, nie ulega dalszemu metabolizowaniu w warunkach beztlenowych. Nieliczne z nich mogą stanowić substraty w procesie fermentacji metanowej i w obecności glukozy ulegać redukcji do metanu, dwutlenku węgla i amoniaku. Przebieg procesu beztlenowej biodegradacji jest zależny od budowy chemicznej barwników, głównie rodzaju i położenia względem siebie podstawników w pierścieniu aromatycznym oraz dostępności substancji stanowiących dla mikroorganizmów źródło energii i węgla, takich jak: cukry, propioniany i octany (Solecka i Ledakowicz, 2005; Zabłocka-Godlewska i Przystas, 2016).

W świetle powyższych informacji zasadne wydaje się być przeprowadzenie badań dotyczących podatności na biodegradację barwników naturalnych i produktów przejściowych ich fotodegradacji z wykorzystaniem mikroorganizmów zawartych w rzeczywistych biologicznych systemach oczyszczania ścieków. W niniejszych badaniach

wykorzystano drobnoustroje wchodzące w skład oczyszczonych ścieków bytowo-gospodarczych, pochodzących z małej przydomowej oczyszczalni.

Szacunkową podatność związków organicznych na biodegradację można określić na podstawie ilorazu $ChZT/BZT_n$. Przyjmuje się, że dla ścieków podatnych na rozkład biologiczny stosunek wartości $ChZT_{Cr}$ do BZT_5 mieści się w zakresie od 1,5-2,5. W przypadku wysokiej wartości ilorazu $ChZT_{Cr}/BZT_5$ ($>2,5$) ścieki uznaje się za są mało podatne na biodegradację i charakteryzujące się dużą zawartością substancji organicznych trudno biodegradowalnych lub całkowicie nierozkładalnych na drodze procesów biologicznych. Według innych autorów wartość ilorazu $ChZT_{Cr}/BZT_5 < 1,8$ wskazuje na podatność zanieczyszczeń na rozkład biologiczny (Dąbrowski i Puchlik, 2010; Młyńska i in., 2017; Wiejak, 2010). Płuciennik-Koropczuk i Jakubaszek zaliczają ścieki charakteryzujące się stosunkiem $ChZT_{Cr}/BZT_5 > 5$ do nierozkładalnych na drodze procesów biochemicznych. Z kolei wartość ilorazu $ChZT_{Cr}/BZT_5$ w zakresie od 2,5 do 5 informuje o zawartości w ściekach związków organicznych wolno rozkładalnych w wyniku procesów biologicznych (Płuciennik-Koropczuk i Jakubaszek, 2012). W przypadku ścieków miejskich wartość ilorazu $ChZT_{Cr}/BZT_5$ jest zazwyczaj stała i wynosi od 2,0 do 2,2 dla ścieków surowych i 1,8 do 2 w ściekach poddanych wstępnemu oczyszczaniu. Wartości te mogą być również uzależnione od udziału w nich ścieków przemysłowych. Podatność ścieków przemysłowych na biodegradację jest zróżnicowana i zmienna w czasie, a także zależna od rodzaju produkcji.

Początkowo w procesie rozkładu biologicznego utlenianiu ulegają związki charakteryzujące się dużą podatnością na biodegradację między innymi białka i cukry proste. Do substancji mniej podatnych na rozkład biologiczny można zaliczyć np. tłuszcze, polisacharydy i związki barwne (Solecka i Ledakowicz, 2005). Barwniki zawierające w swojej strukturze grupy hydroksylowe, aminowe, karboksylowe, karbonylowe i aminowe są podatne na rozkład biologiczny, natomiast obecność w budowie barwników grup sulfonowych i nitrowych inhibituje tlenowe procesy biodegradacji. Zazwyczaj biodegradacja pierścieni aromatycznych następuje w wyniku usunięcia z nich grup funkcyjnych i zastąpienia ich grupami $-OH$. W wyniku hydroksylacji pierścienia aromatycznego powstaje katechol lub kwas protokatechowy. Dalszy rozkład skutkuje rozszczepieniem pierścienia z powstaniem dwukarboksylowego kwasu mukonowego lub semialdehydu kwasu 2-hydroksymukonowego. W toku reakcji biochemicznych podstawniki alkilowe mogą ulegać modyfikacji lub skróceniu. W praktyce substraty organiczne rzadko ulegają całkowitej mineralizacji. W wyniku procesu

powstają liczne produkty przejściowe mogące wykazywać większe właściwości toksyczne i mniejszą podatność na biodegradację od substancji wyjściowych. W przypadku modelowych roztworów naturalnych barwników spożywczych, będących przedmiotem prezentowanych badań nie można wykluczyć możliwości powstawania toksycznych metabolitów tworzących się w procesie biologicznego rozkładu związków barwnych i substancji organicznych stanowiących nośniki i emulgatory. Obecność tych substancji w układzie może negatywnie wpływać na dalszy przebieg procesu biodegradacji.

Podczas fotodegradacji barwników E 120, E 141(ii) i E 160b w układach fotolitycznych i fotokatalitycznych zaobserwowano spadek wartości $ChZT_{Cr}$, co świadczy o tym, że procesy fotokatalizy heterogenicznej na naświetlonym ditlenku tytanu i bezpośredniej fotolizy są efektywnymi metodami prowadzącymi do rozkładu związków organicznych zawartych w próbach poddanych analizie. Spadek wartości BZT_5 informuje o zachodzącym pod wpływem fotoutleniania rozkładzie związków podatnych na biodegradację. Jednocześnie nie można wykluczyć zachodzącego podczas procesu fotodegradacji rozkładu trudno biodegradowalnych substratów oraz powstawania związków bardziej podatnych na biodegradację. W takim przypadku obserwuje się wzrost wartości BZT_5 (Kos i Perkowski, 2009). Wpływ na całkowitą wartość BZT_5 może mieć również powstawanie w wyniku procesów produktów charakteryzujących się mniejszą podatnością na biodegradację od związku wyjściowego, co może przyczyniać się do spadku wartości biochemicznego zapotrzebowania tlenu (Kos i Perkowski, 2009). Z przeprowadzonych badań wynika, że zastosowanie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych w większości przypadków przyczyniło się do poprawy podatności modelowych roztworów barwników na rozkład biologiczny. Największą poprawę podatności na biodegradację wyrażoną zmianą stosunku $ChZT_{Cr}/BZT_5$ zaobserwowano w przypadku roztworu E 141(ii) o stężeniu $0,04 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, który został poddany procesowi fotokatalitycznego utleniania (tabela 36). Największą podatnością na biodegradację charakteryzował się roztwór E 120 o stężeniu $0,04 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ poddany procesowi fotokatalitycznemu ($ChZT_{Cr}/BZT_5$ równy 2,12), najmniejszą zaś roztwór E 160b o stężeniu początkowym wynoszącym $0,12 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, stosunek $ChZT_{Cr}$ do BZT_5 - 5,12. Spadek podatności na rozkład biologiczny zaobserwowano w przypadku roztworu E 141(ii) o stężeniu $0,12 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, który poddano procesowi fotokatalitycznego utleniania.

Tabela 36. Zmiany wartości $ChZT_{Cr}$, BZT_5 i $ChZT_{Cr}/BZT_5$ wodnych roztworów barwników poddanych procesom fotokatalitycznym i fotolitycznym

Nr próbki	Proces/stężenie początkowe roztworu	$ChZT_{Cr}$ [mg $O_2 \cdot dm^{-3}$]	BZT_5 [mg $O_2 \cdot dm^{-3}$]	$ChZT_{Cr}/BZT_5$
1	E 141(ii), stężenie początkowe: 0,12 g·dm ⁻³	1373	360	3,81
2	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H ₂ O	1104	408	2,71
3	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO ₂ /H ₂ O	1035	263	3,94
4	E 141(ii), stężenie początkowe: 0,04 g·dm ⁻³	448	102	4,39
5	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H ₂ O	362	80	4,53
6	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO ₂ /H ₂ O	225	75,2	2,99
7	E 120, stężenie początkowe: 0,12 g·dm ⁻³	480	155	3,10
8	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/H ₂ O	450	150	3,00
9	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/TiO ₂ /H ₂ O	402	142	2,83
10	E 120, stężenie początkowe: 0,04 g·dm ⁻³	156	57	2,74
11	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/H ₂ O	142	55	2,58
12	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/TiO ₂ /H ₂ O	115	54,2	2,12
13	E 160b, stężenie początkowe: 0,12 g·dm ⁻³	584	114	5,12
14	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/H ₂ O	520	108	4,81
15	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/TiO ₂ /H ₂ O	493	108	4,56
16	E 160b, stężenie początkowe: 0,04 g·dm ⁻³	196	40,5	4,84
17	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/H ₂ O	156	37,5	4,16
18	Roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/TiO ₂ /H ₂ O	145	31	4,68

Niektóre roztwory zawierające norbiksynę i produkty jej fotoutleniania charakteryzowały się właściwościami biobójczymi względem wybranych bakterii Gram-dodatnich (podrozdział 6.3.6.), z tego względu w procesach biodegradacji tych związków konieczne jest zastosowanie mikroorganizmów charakteryzujących się dużym potencjałem dekoloryacyjnym oraz w stosunku do których nie stwierdza się działania biobójczego.

Kwas karminowy zawierający w swojej strukturze resztę glukozy i pierścień antrachinonowy można zaliczyć do pochodnych antrachinonu. Związki te w warunkach aerobowych mogą ulegać biodegradacji, w wyniku której dochodzi do rozszczepienia pierścienia antrachinonowego z wytworzeniem katecholu, kwasu salicylowego lub ftalowego, w zależności od budowy wyjściowej substratu oraz metabolizmu wykorzystywanych mikroorganizmów (Lu i in., 2019). Barwniki zawierające w swojej budowie resztę glukopiranozy lub jej pochodne charakteryzują się większą podatnością na biodegradację, mniejszą toksycznością i mutagennością w porównaniu z barwnikami nieposiadającymi w swojej strukturze grup cukrowych (Jędrzejczak, Kamińska i Wojciechowski, 2012). Obecność tych grup w cząsteczce zwiększa jej powinowactwo do powierzchni komórek osadu czynnego, umożliwiając jej rozpoznanie przez receptory błonowe i transfer do wnętrza komórki, a także ułatwia adsorpcję na powierzchni mikroorganizmów wchodzących w skład biologicznych systemów oczyszczania. Jednocześnie, jak wspomniano w podrozdziale 6.3.1., doniesienia naukowe wskazują na możliwość powstawania w trakcie procesu fotodegradacji kwasu karminowego na naświetlonym TiO_2 licznych produktów pośrednich, głównie glukopiranozylo-dioksoantracenów o różnym stopniu hydroksylacji oraz antrachino-9,10-dionu, które charakteryzują się znaczną toksycznością w przeciwieństwie do kwasu karminowego, który jest uznawany za związek stosunkowo bezpieczny.

Analizując podatność na biodegradację E 141(ii) należy wziąć również pod uwagę potencjalny wpływ jonów miedzi uwalnianych do roztworu w wyniku degradacji barwnika. Jony metali ciężkich charakteryzują się toksycznością dla drobnoustrojów biorących udział w biologicznych procesach oczyszczania ścieków. Miedź stanowi pierwiastek niezbędny do wzrostu mikroorganizmów, ale w większych stężeniach wykazuje dużą toksyczność, w szczególności względem szczepów bakterii, które charakteryzują się dużą wrażliwością na ksenobiotyki. Negatywne działanie jonów metali polega na blokowaniu centrów aktywnych enzymów oraz wypieraniu z komórek drobnoustrojów kationów, niezbędnych do ich prawidłowego funkcjonowania (Mocek-Płóćiniak, 2011). Dezaktywacja mikroorganizmów może zachodzić również w wyniku oddziaływania jonów metali z białkami, co prowadzi do zmiany ich konformacji na skutek reakcji jonów metali z grupami sulfhydrylowymi, wchodzącymi w skład aminokwasów siarkowych. Skutkiem tych procesów są zmiany struktury drugo- i trzeciorzędowej białka oraz zaburzenie procesów metabolicznych

zachodzących w komórkach bakterii i mikrofauny wchodzącej w skład systemów biologicznego oczyszczania. W konsekwencji może to spowodować całkowitą i nieodwracalną utratę aktywności enzymatycznej.

W wielu publikacjach naukowych zakłada się, że obserwowany spadek wartości ChZT, BZT_n, a także ogólnego węgla organicznego jest jednoznaczny ze redukcją toksyczności badanych związków. Z uwagi na fakt, że w wyniku procesów zaawansowanego utleniania mogą powstawać produkty przejściowe charakteryzujące się większą toksycznością i mniejszą podatnością na biodegradację od substratu wyjściowego, analizując wpływ barwników i produktów ich fotodegradacji na środowisko wodne należy uwzględnić również badania toksykologiczne oraz analizy mające na celu określenie ich właściwości przeciwdrobnoustrojowych. Liang i in. zaobserwowali pozytywną korelację pomiędzy wartością ChZT ścieków włókienniczych, a ich toksycznością względem *Desmodesmus subspicatus* i *Vibrio fischeri* (Liang i in., 2018). Należy zauważyć, że badane w układach fotokatalitycznych i fotolitycznych modelowe roztwory barwników naturalnych poza substancjami barwiącymi zawierają również, między innymi, dodatek emulgatorów i nośników, które w większości są związkami charakteryzującymi się małą podatnością na rozkład biologiczny. Wszystkie powyższe uwarunkowania wpływają na wynik przeprowadzonej analizy BZT₅.

6.3.6. Ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych wybranych naturalnych barwników spożywczych i produktów ich fotoutleniania

Uzupełnieniem badań dotyczących podatności naturalnych barwników spożywczych na biodegradację w układach fotokatalitycznych i fotolitycznych była ocena właściwości przeciwdrobnoustrojowych wybranych barwników i produktów ich fotodegradacji względem heterotroficznych mikroorganizmów. W badaniach wykorzystano wybrane bakterie Gram-dodatnie (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Micrococcus luteus*) i Gram-ujemne (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*).

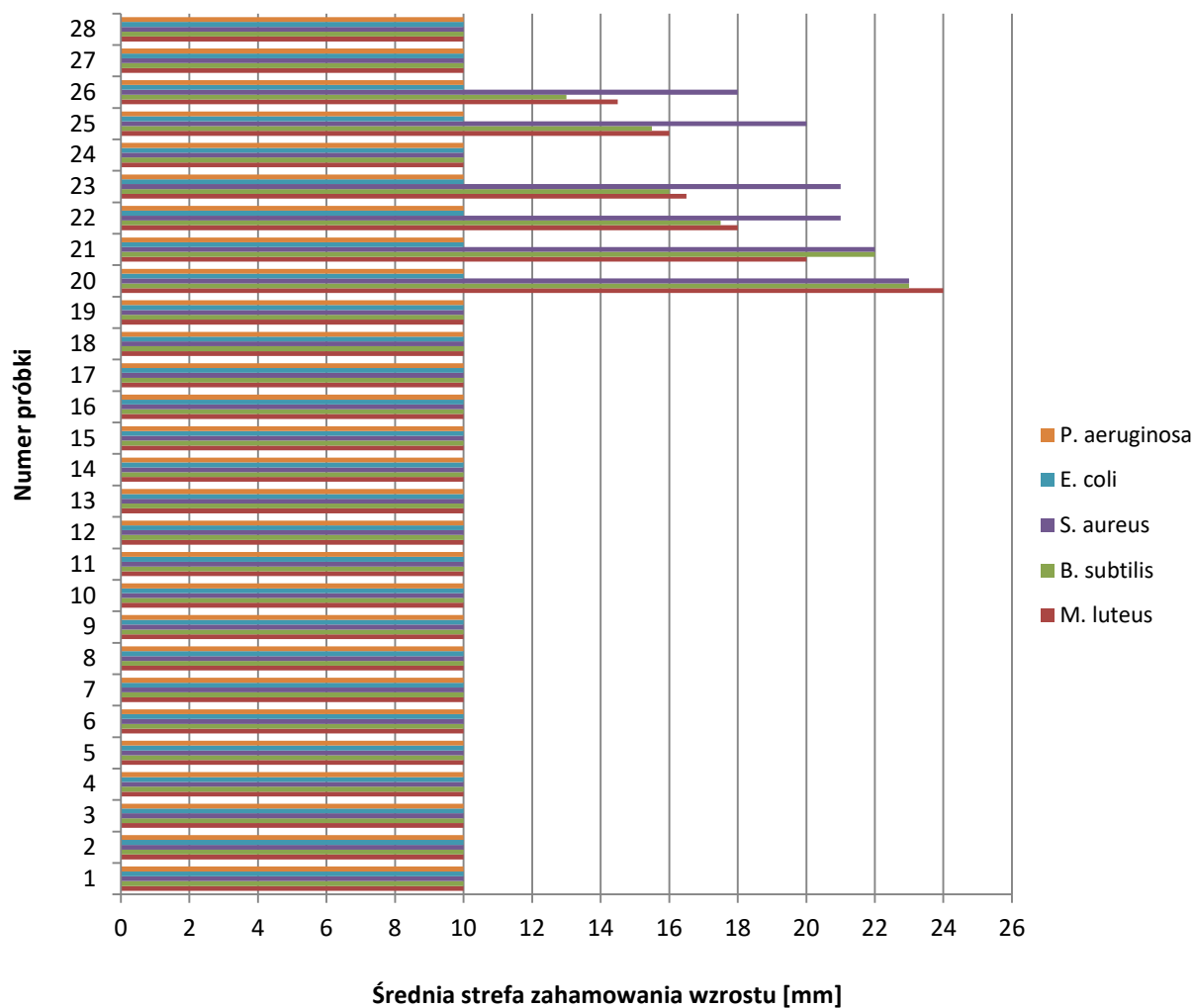
Bakterie z gatunku *Staphylococcus aureus* należące do gronkowców koagulazododatnich charakteryzują się zdolnością do kolonizacji wielu środowisk. Ich rezerwuarem są zwierzęta i ludzie, u których stanowią składnik mikroflory skóry i błon śluzowych i mogą być przyczyną groźnych zakażeń endo- lub egzogennych u osobników z obniżoną odpornością (Błażewicz, Barańska-Rybak i Nowicki, 2014; Matsumoto i in., 2020). Bakteria *Bacillus subtilis*

(laseczka sienna) występuje powszechnie w środowisku glebowym i wodnym oraz cechuje się zdolnością do wytwarzania form przetrwalnikowych (endospor), wzrostem w warunkach tlenowych, dużą termotolerancją oraz obecnością rzęsek na powierzchni komórek (Olesiak i Stępnik, 2012; Selvakumar, Bhuvaneswari, Thamizhiniyan i Ravimycin, 2014). Kolonizuje bardzo zróżnicowane środowiska, ze względu na małe wymagania wzrostowe. Może być także obecna na skórze i w przewodzie pokarmowym człowieka. Bakterie *Micrococcus luteus* należą do mikroorganizmów tlenowych, katalazo-dodatnich, nie wytwarzających przetrwalników i stanowiących naturalną mikroflorę skóry i błon śluzowych ssaków. U osobników z obniżoną odpornością bakterie z rodzaju *Micrococcus* mogą stanowić oportunistyczny patogen wywołujący, między innymi zapalenie wsierdza i opon rdzeniowo-mózgowych (Kerala, Nisha, John i Thomas, 2020; Letnik i in., 2020; Nwachukwu, George-Okafor, Ozoani i Ojiagu, 2019). Gram-ujemne bakterie *Escherichia coli* występują w środowisku wodnym i glebie, wykazując duże zdolności adaptacyjne (Póltorak, Wieczorek i Osek, 2016). Wchodzą również w skład mikroflory przewodu pokarmowego człowieka. W określonych warunkach pałeczki *E. coli* mogą wywoływać schorzenia układu moczowego i pokarmowego, a także są częstym czynnikiem etiologicznym zakażeń pooperacyjnych. Bakterie z rodzaju *Pseudomonas* charakteryzują się zdolnością do ruchu, tworzenia biofilmu oraz dużą odpornością na działanie ksenobiotyków i stres oksydacyjny. Mikroorganizmy te kolonizują glebę i środowiska wodne, a także mają duże znaczenie ekologiczne, służąc między innymi do komponowania szczepionek bioremediacyjnych. Bakterie *Pseudomonas aeruginosa* (pałeczki ropy błękitnej) można zaliczyć do oportunistycznych patogenów, odpowiedzialnych za zakażenia pooperacyjne oraz ostre lub przewlekłe zapalenie płuc, w szczególności u osób z obniżoną odpornością (Van Delden i Iglewski, 1998). Mogą one występować w żywności powodując zmianę jej zapachu oraz zielono-niebieskie zabarwienie, co jest związane z produkcją przez te mikroorganizmy barwników.

Przeprowadzone analizy pozwoliły na stwierdzenie, że wodne roztwory barwników E 120 i E 141(ii) oraz produkty ich fotoutleniania nie charakteryzują się właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi względem wybranych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. W przypadku roztworów E 160b o stężeniach początkowych wynoszących 0,01, 0,04 i 0,12 g·dm⁻³ zaobserwowano inhibicję wzrostu mikroorganizmów Gram-dodatnich. Wyniki te nie są zaskakujące, ponieważ ekstrakty z nasion *Bixa orellana* L. cechują się właściwościami antyoksydacyjnymi, przeciwzapalnymi, przeciwgrzybicznymi

i przeciwbakteryjnymi. Związki karotenoidowe mogą wpływać na zahamowanie lub spowolnienie rozwoju *B. subtilis*, *S. aureus*, *E. coli*, *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *H. pylori*, *Penicillium chrysogenum*, *Rhizopus oryzae* oraz *Saccaromices cerevisiae*. Doniesienia naukowe wskazują także na przeciwdrobnoustrojowe właściwości metanolowych ekstraktów z nasion i liści arnoty właściwej względem *Streptococcus mutans* (ATCC 25175) oraz *Streptococcus sanguinis* (ATCC 10556). Ekstrakty te cechuje głównie działanie cytotoksyczne. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe annato mogą znaleźć zastosowanie w projektowaniu nowych produktów żywnościowych, w których stosowanie barwnika będzie stanowiło alternatywę dla tradycyjnie wykorzystywanych w przemyśle spożywczym konserwantów (Natividad i Rafael, 2014; Yolmeh, Habibi Najafi, Farhoosh i Salehi, 2014).

Największą antybakteryjną aktywność względem *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* oraz *Micrococcus luteus* wykazywał roztwór annato o najwyższym stężeniu (średnie strefy zahamowania wzrostu wynosiły odpowiednio 23, 23 i 24 mm). W przypadku próbki zawierającej E 160b o stężeniu $0,04 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ poddanej fotokatalitycznej degradacji po procesie nie zaobserwowano zahamowania wzrostu szczepów *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* oraz *Micrococcus luteus*, co świadczy o dużym stopniu degradacji norbiksyny i powstających podczas procesu jej fotoutleniania produktów pośrednich, które mogłyby wykazywać właściwości antybakteryjne względem wybranych mikroorganizmów wskaźnikowych (rysunek 56). Podobne obserwacje poczyniono w przypadku próbki zawierającej wodny roztwór E 160b o stężeniu $0,01 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ poddanej procesom fotokatalitycznej i fotolitycznej degradacji. We wszystkich przypadkach procesy fotokatalityczne i fotolityczne przyczyniły się do obniżenia efektu inhibicyjnego próbek zawierających E 160b względem mikroorganizmów testowych.



Legenda: próbka 1 - E 141(ii), stężenie początkowe: 0,12 g·dm⁻³, próbka 2 - roztwór po procesie UV-VIS/E 141(ii)/H₂O, próbka 3 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O, próbka 4 - E 141(ii), stężenie początkowe: 0,04 g·dm⁻³, próbka 5 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H₂O, próbka 6 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O, próbka 7 - E 120, stężenie początkowe: 0,12 g·dm⁻³, próbka 8 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/H₂O, próbka 9 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O, próbka 10 - E 120, stężenie początkowe: 0,04 g·dm⁻³, próbka 11 - E 120, stężenie początkowe: 0,12 g·dm⁻³, próbka 12 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O, próbka 13 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/H₂O, próbka 14 - roztwór E 141(ii), stężenie początkowe: 0,01 g·dm⁻³, próbka 15 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O, próbka 16 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H₂O, próbka 17 - roztwór E 120, stężenie początkowe: 0,01 g·dm⁻³, próbka 18 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/TiO₂/H₂O, próbka 19 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 120/H₂O, próbka 20 - roztwór E 160b, stężenie początkowe: 0,12 g·dm⁻³, próbka 21 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/H₂O, próbka 22 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/TiO₂/H₂O, próbka 23 - roztwór E 160b, stężenie początkowe 0,04 g·dm⁻³, próbka 24 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/TiO₂/H₂O, próbka 25 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/H₂O, próbka 26 - E 160b, stężenie początkowe: 0,01 g·dm⁻³, próbka 27 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/H₂O, próbka 28 - roztwór po procesie w układzie UV-VIS/E 160b/TiO₂/H₂O.

Rysunek 56. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa wodnych roztworów barwników spożywczych i produktów ich fotodegradacji wobec *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Micrococcus luteus*, *Escherichia coli* i *Pseudomonas aeruginosa*

7. Podsumowanie i wnioski

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania problemami związanymi z gospodarką ściekami generowanymi przez przemysł spożywczy. Zagadnienia związane z ochroną środowiska stanowią istotny problem dla przemysłu spożywczego, który pełni kluczową rolę w gospodarce narodowej. Wody zużyte pochodzące z zakładów przemysłu spożywczego charakteryzują się obecnością wielu składników organicznych, do których można zaliczyć głównie węglowodany, tłuszcze i białka. Związki te łatwo ulegają przemianom i nie cechują się toksycznością, w przeciwieństwie do barwników spożywczych, które mogą stanowić duże obciążenia dla środowiska. Związki barwne mogą trafiać do wód pot technologicznych zarówno w wyniku procesów ich otrzymywania, jak i na skutek produkcji artykułów żywnościowych. Wzrastające wymagania współczesnego konsumenta, dotyczące między innymi estetyki i jakości produktów znajdują odzwierciedlenie w rosnącym popycie na żywność barwioną z wykorzystaniem naturalnych barwników spożywczych. Są one stosowane do nadawania barwy produktom mleczarskim, zbożowym, wyrobom cukierniczym i piekarskim oraz napojom. Skutkiem powszechnego wykorzystywania barwników jest ich niepożądana obecność w ściekach generowanych przez przemysł spożywczy, co może prowadzić do dużego zagrożenia ekologicznego. Obecność tych ksenobiotyków w środowisku przyczynia się do zwiększenia deficytu tlenu i ograniczania przenikalności światła w zbiornikach wodnych. Barwniki stosowane w przemyśle mogą charakteryzować się znaczą toksycznością, kancerogennością i mutagennością. Nieustannie trwają poszukiwania metod pozwalających na ekologiczne i ekonomiczne oczyszczanie ścieków barwnych. Tradycyjne metody oczyszczania ścieków generowanych przez przemysł spożywczy nie zawsze są skuteczne, głównie ze względu na zróżnicowany skład wód zużytych pochodzących z zakładów przemysłu spożywczego. Wiele źródeł naukowych wskazuje na możliwość zastosowania w procesach dekoloryzacji i degradacji barwników procesów zaawansowanego utleniania. Generowane podczas AOP rodniki hydroksylowe umożliwiają nieselektywne utlenianie zanieczyszczeń i w niektórych przypadkach ich całkowitą mineralizację. Zaletą procesów zaawansowanego utleniania jest możliwość ich prowadzenia w warunkach normalnych, a w przypadku procesów fotokatalitycznych dodatkowo odzysk oraz pełna regeneracja powierzchni aktywnej fotokatalizatora po przeprowadzonym procesie.

Badania przeprowadzono dla wodnych roztworów naturalnych barwników E 141(ii), E 120 i E 160b. W zakresie niskich stężeń substratów eksperymenty fotolityczne i fotokatalityczne prowadzono przez 35 minut lub 50 minut. W przypadku wysokich stężeń barwników mieszaniny reakcyjne naświetlano przez 120 minut. Dla procesów fotokatalitycznej dekoloryzacji barwników określono kinetykę zachodzących reakcji oraz wykonano obliczenia kinetyczne. Badania zmian pH obserwowane w trakcie naświetlania mieszanin potwierdziły tworzenie się produktów pośrednich fotoutleniania o charakterze kwasowym. W dalszej części podsumowania zaprezentowano w skrócie główne obserwacje i wyniki badań nad fotolitycznym i fotokatalitycznym utlenianiem naturalnych barwników spożywczych. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że fotodekoloryzacja naturalnych barwników spożywczych zachodzi zarówno w obecności TiO_2 , jak i w trakcie procesów bezpośredniej fotolizy. Stopień dekoloryzacji wodnego roztworu E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/ $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}$ był wprost proporcjonalny do stężenia początkowego substratu i wynosił od 17,02% do 24,00%. W przypadku wyższych stężeń substratu również zaobserwowano prostoliniowe zależności ilości zdekoloryzowanego barwnika od jego stężenia początkowego w roztworze. Stopień dekoloryzacji E 141(ii) w układzie fotokatalitycznym był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu i wynosił od 42,02 do 67,83%. Wysoki stopień dekoloryzacji barwnika E 160b zaobserwowano w przypadku procesów prowadzonych w układzie fotokatalitycznym. W zakresie niskich stężeń E 160b ($4,24 \cdot 10^{-3}$ - $2,32 \cdot 10^{-2}$ g·dm⁻³) stopień dekoloryzacji był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu i wynosił od 71,76% do 99,81%. Bezwzględna ilość zdekoloryzowanego barwnika w układzie fotolitycznym wynosiła od $2,78 \cdot 10^{-3}$ do $7,57 \cdot 10^{-3}$ g·dm⁻³. W przypadku wysokich stężeń E 160b stopień dekoloryzacji roztworów w układzie fotokatalitycznym wynosił od 61,45% do 97,60% i był odwrotnie proporcjonalny do początkowego stężenia roztworu. Stwierdzono duży udział bezpośredniej fotolizy w procesie fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160b (29,21-36,78%). Ilość zdekoloryzowanego E 120 w układzie fotokatalitycznym i fotolitycznym była wprost proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu. Dla roztworów o niskich stężeniach stopień dekoloryzacji określony na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych zawierał się w granicach od 26,94% do 54,70%. Dla roztworów E 120 naświetlanych przez 120 minut stopień dekoloryzacji wynosił od 40,93% do 84,99%. Zaobserwowano niewielki udział fotolizy w procesie fotokatalitycznej dekoloryzacji barwnika (6,30% do 9,90%). Kinetykę

procesu fotokatalitycznej dekoloryzacji naturalnych barwników spożywczych poddanych badaniom opisano w oparciu o model Langmuira-Hinshelwooda. Proces 35-minutowej i 120-minutowej dekoloryzacji barwnika w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO₂/H₂O jest reakcją pseudo I-rzędu. Zgodność z modelem Langmuira-Hinshelwooda stwierdzono również w przypadku procesu fotokatalitycznej dekoloryzacji w zakresie niskich stężeń E 160b. Odmienne wyniki uzyskano w przypadku wysokich stężeń E 160b i procesów fotokatalitycznej dekoloryzacji E 120. Początkowe wartości szybkości reakcji fotokatalitycznej dekoloryzacji były odwrotnie proporcjonalne do stężenia początkowego roztworów. Przyczyną inhibitowania procesów utleniania barwników w badanych układach fotokatalitycznych jest tworzenie się licznych produktów pośrednich, co skutkuje ich adsorpcją na powierzchni TiO₂. Proces fotodekoloryzacji może zachodzić w tym przypadku zgodnie z kinetyką reakcji zerowego rzędu. Reakcje przebiegają w stanie nasycenia powierzchni fotokatalizatora. Stopień mineralizacji barwnika E 141(ii) w układzie fotokatalitycznym obliczony na podstawie spadku wartości ChZT_{Cr} wynosił od 31,00% do 41,00% po 35-minutach naświetlania mieszanin reakcyjnych. Podczas naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) przez 120 minut spadek ChZT_{Cr} wynosił od 24,64% do 49,30% i był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu. Stopień mineralizacji E 120 w układzie fotokatalitycznym w zakresie niskich stężeń był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego roztworu i wynosił od 10,25% do 16,78%. W przypadku 120-minutowego naświetlania roztworów E 120 w układzie fotokatalitycznym stopień mineralizacji wynosił od 16,27% do 25,19%. Spadek ChZT_{Cr} podczas naświetlania wodnych roztworów E 160b po prowadzeniu procesu fotokatalitycznego przez 50 minut wynosił od 6,40% do 12,33%. Duży udział w procesie mineralizacji miał proces bezpośredniej fotolizy. Stopień mineralizacji E 160b uzyskany w wyniku 120-minutowego naświetlania w układzie fotokatalitycznym był odwrotnie proporcjonalny do stężenia początkowego barwnika w roztworze i zawierał się w zakresie od 15,55% do 26,03%. Stopień dekoloryzacji i degradacji barwników w modelowych układach fotokatalitycznych i fotolitycznych przedstawiono w tabeli 37. Podsumowując, najwyższy stopień dekoloryzacji w układzie fotokatalitycznym zaobserwowano w przypadku roztworu E 160b poddanego naświetlaniu przez 50 minut, natomiast najwyższy stopień degradacji w układzie fotokatalitycznym uzyskano w przypadku roztworu E 141(ii) naświetlanego przez 120 minut.

Tabela 37. Stopień dekoloryzacji i degradacji w modelowych układach fotokatalitycznych i fotolitycznych

Barwnik/stężenie [g·dm ⁻³]	Stopień dekoloryzacji w układzie fotokatalitycznym [%]	Stopień dekoloryzacji w układzie fotolitycznym [%]	Stopień degradacji w układzie fotokatalitycznym [%]	Stopień degradacji w układzie fotolitycznym [%]
E 141(ii)/0,04	67,83	34,88	49,30	19,08
E 141(ii)/0,12	42,02	36,60	24,64	19,78
E 141(ii)/0,01	74,15	19,48	36,70	18,00
E 141(ii)/0,025	55,17	24,00	31,00	19,20
E 120/0,04	84,99	9,90	25,19	8,48
E 120/0,12	40,93	6,30	16,27	5,59
E 120/0,01	41,13	10,21	16,78	6,79
E 120/0,025	26,94	6,59	10,25	4,45
E 160b/0,04	97,60	36,78	26,03	19,00
E 160b/0,12	61,45	29,21	15,55	10,90
E 160b/0,01	98,85	44,44	12,33	8,90
E 160b/0,025	71,76	32,38	7,24	5,74

Kluczowym etapem prac badawczych przeprowadzenie analiz dotyczących podatności na biodegradację barwników naturalnych i produktów przejściowych ich fotodegradacji z wykorzystaniem mikroorganizmów zawartych w rzeczywistych biologicznych systemach oczyszczania ścieków. Największą podatnością na biodegradację charakteryzował się roztwór E 120 o stężeniu 0,04 g·dm⁻³ poddany procesowi fotokatalitycznemu (ChZT_{Cr}/BZT₅ równy 2,12). Najmniejszą podatnością na rozkład biologiczny cechował się roztwór E 160b o stężeniu początkowym wynoszącym 0,12 g·dm⁻³, stosunek ChZT_{Cr} do BZT₅ - 5,12. Spadek podatności na rozkład biologiczny zaobserwowano w przypadku roztworu E 141(ii) o stężeniu 0,12 g·dm⁻³, który poddano procesowi fotokatalitycznego utleniania. Wyniki badań przeprowadzonych z wykorzystaniem metody dyfuzji studzienkowej wskazują, iż wodne roztwory barwników E 120 i E 141(ii) oraz produkty ich fotoutleniania nie charakteryzują się właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi względem wybranych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. Wodne roztwory E 160b inhibitowały wzrost bakterii Gram-dodatnich. Procesy fotokatalityczne i fotolityczne, którym poddano modelowe roztwory E 160b przyczyniły się do obniżenia efektu inhibicyjnego próbek względem mikroorganizmów testowych. Kolejnym etapem badań, które stanowiłyby kontynuację przeprowadzonych analiz powinno być wykorzystanie w procesach oczyszczania

biologicznego ścieków, zawierających barwniki specjalnie wyizolowanych szczepów, które cechują się wysokim potencjałem dekoloryzacyjnym i są pozyskiwane ze środowisk skażonych, osadów poprodukcyjnych lub pochodzących z przemysłu włókienniczego. W związku z tym są one naturalnie zaadaptowane do obecności barwników organicznych w środowisku.

W toku przeprowadzonych badań zweryfikowano szczegółowe hipotezy badawcze, co pozwoliło na sformułowanie następujących wniosków:

1. Barwniki naturalne ulegają procesom fotodekoloryzacji i fotodegradacji na naświetlonym ditlenku tytanu oraz w procesie bezpośredniej fotolizy, co potwierdza przyjęte szczegółowe hipotezy badawcze nr 1 i 2. We wszystkich przypadkach stwierdzono, że ilość barwnika która ulegała procesowi dekoloryzacji i degradacji jest wprost proporcjonalna do stężenia początkowego roztworu.
2. W większości badanych procesów fotokatalitycznych zależność wydajności reakcji fotodekoloryzacji od stężenia początkowego barwnika w roztworze jest prostoliniowa, co pozwala na wysnucie wniosku, iż w badanych zakresach stężeń proces fotodekoloryzacji przebiega zgodnie z modelem kinetycznym Langmuira-Hinshelwooda i zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji pseudo I-rzędu. Wyniki te potwierdzają założoną szczegółową hipotezę badawczą nr 3. Odstępstwa od modelu Langmuira-Hinshelwooda zaobserwowano w przypadku reakcji fotokatalitycznej dekoloryzacji E 120 oraz E 160b (w zakresie wysokich stężeń substratu). Analiza danych literaturowych wskazuje, że przyczyną inhibicji procesu fotodekoloryzacji jest silna adsorpcja tworzących się podczas reakcji związków przejściowych na powierzchni fotokatalizatora, co skutkuje blokowaniem jego centrów aktywnych, a następnie ograniczeniem dostępu światła i w konsekwencji hamowaniem reakcji. Proces fotodekoloryzacji może zachodzić w tym przypadku zgodnie z kinetyką reakcji zerowego rzędu.
3. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów pH, które pozwoliły na uzyskanie dodatkowych informacji dotyczących kierunku reakcji zachodzących podczas naświetlania wodnych roztworów barwników spożywczych oraz tworzących się podczas procesów fotoutleniania produktów pośrednich można stwierdzić, że procesy fotodegradacji substratów w badanych układach fotokatalitycznych i fotolitycznych zachodzą przez cały czas naświetlania roztworów barwników

promieniowaniem UV-VIS. We wszystkich badanych próbach zaobserwowano spadek wartości pH roztworów.

4. Badania mające na celu określenie podatności wodnych roztworów barwników i produktów ich fotodegradacji na rozkład biologiczny wskazują, że zastosowanie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych w większości przypadków przyczyniło się do poprawy podatności modelowych roztworów barwników na biodegradację, co w dużej mierze potwierdza przyjętą szczegółową hipotezę badawczą nr 5. Największą poprawę podatności na biodegradację wyrażoną zmianą stosunku $ChZT_{Cr}/BZT_5$ zaobserwowano w przypadku roztworu E 141(ii) o stężeniu $0,04 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, który został poddany procesowi utleniania w układzie UV-VIS/barwnik/ TiO_2/H_2O .
5. Stwierdzono, że wodne roztwory barwników E 120 i E 141(ii) oraz produkty ich fotoutleniania nie charakteryzują się właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi względem wybranych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych. W przypadku roztworów norbiksyny o stężeniach początkowych wynoszących 0,01, 0,04 i $0,12 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ zaobserwowano inhibicję wzrostu mikroorganizmów Gram-dodatnich. We wszystkich przypadkach procesy fotokatalityczne i fotolityczne przyczyniły się do obniżenia efektu inhibicyjnego próbek zawierających E 160b względem mikroorganizmów testowych. Przeprowadzone analizy potwierdzają założoną szczegółową hipotezę badawczą nr 4 postawioną we wstępie niniejszego opracowania.

Pozytywne zweryfikowanie przyjętych hipotez szczegółowych nr 1, 2, 4 i 5 twierdzących, że barwniki naturalne ulegają procesowi fotokatalitycznej dekoloryzacji i fotodegradacji na naświetlonym ditlenku tytanu oraz w procesie bezpośredniej fotolizy, produkty pośrednie procesu fotokatalitycznej degradacji barwników naturalnych charakteryzują się mniejszymi właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi względem wybranych bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych od roztworów wyjściowych zawierających badane substraty, a także procesy fotokatalityczne i fotolityczne przyczyniają się do zwiększenia podatności modelowych roztworów barwników naturalnych na ich późniejszą biodegradację prowadzi do pozytywnego potwierdzenia założonej hipotezy głównej w brzmieniu: **degradacja barwników naturalnych zachodząca na naświetlanym TiO_2 oraz wzrastająca podatność powstających produktów przejściowych na biodegradację**

umożliwia zastosowanie procesu fotokatalizy z wykorzystaniem ditlenku tytanu w oczyszczaniu ścieków zawierających barwniki naturalne pochodzących zarówno z zakładów przemysłu spożywczego, jak i generowanych w procesach ich otrzymywania.

Zaobserwowana w trakcie przeprowadzonych badań wysoka podatność wybranych barwników naturalnych na degradację zachodzącą w w trakcie reakcji fotokatalitycznych i fotolitycznych oraz redukcja wartości BZT₅ i ChZT_{Cr} modelowych roztworów naturalnych barwników spożywczych pozwala na sformułowanie stwierdzenia, iż procesy te mogą zostać wdrożone do oczyszczania ścieków niskoobciążonych, stanowiąc tym samym atrakcyjną alternatywę dla tradycyjnych metod oczyszczania ścieków pochodzących z przemysłu spożywczego zawierających barwniki czy też ścieków technologicznych pochodzących z procesów ich otrzymywania. Zastosowanie procesów fotokatalitycznych może również stanowić etap poprzedzający skierowanie ścieków technologicznych z procesów otrzymywania i aplikacji barwników do systemów oczyszczania biologicznego. Należy w tym miejscu jednak zaznaczyć, iż podjęte, przeprowadzone i zaprezentowane w niniejszej pracy badania podstawowe, miały na celu przede wszystkim określenie podatności badanych substratów na fotokatalityczną i fotolityczną degradację oraz biodegradację. Opracowanie to wypełnia pewną luką badawczą zidentyfikowaną na podstawie przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu. Celem potwierdzenia możliwości zastosowania procesów fotokatalitycznej oczyszczania ścieków zawierających naturalne barwniki spożywcze konieczne jest przeprowadzenie niezbędnych badań realizowanych w warunkach dedykowanych dla praktycznego zastosowania fotokatalizy heterogenicznej (m.in. realizacja procesu w trybie pracy ciągłej, osadzenie fotokatalizatora na stałym nośniku, fotodegradacja ścieków rzeczywistych) w ścisłej współpracy ze specjalistami z innych dziedzin zajmującymi się ochroną środowiska czy też inżynierią procesową. Niezwykle istotną rolę w przyszłych badaniach, być może najważniejszą ze względu na istnienie alternatywnych do fotokatalizy heterogenicznej rozwiązań, będzie odgrywać analiza kosztowa. Z drugiej strony nie należy zapominać o rozwoju wiedzy związanej z przebiegiem procesów zachodzących na naświetlanych półprzewodnikach, dla której istotny wkład stanowiłyby badania identyfikacji związków przejściowych, które tworzą się w wyniku procesu fotoutleniania. Wyniki tych badań wyjaśniłyby mechanizm zachodzącej w trakcie procesu fotokatalizy degradacji analizowanych barwników naturalnych.

Procesy AOP, nad którymi zaawansowane badania trwają od przeszło 30 lat, nieustannie ulegają ciągłemu rozwojowi. Należy mieć nadzieję, że prowadzone w ostatnich latach badania skupiające się m.in. na modyfikacji fotokatalizatorów celem efektywniejszego wykorzystania promieniowania UV, projektowaniu coraz to bardziej zaawansowanych reaktorów oraz metod unieruchomiania półprzewodników czy też możliwości zastosowania alternatywnych źródeł promieniowania UV, doprowadzą w końcowym efekcie do zastosowania na szeroką skalę tych procesów, cechujących się niezwykłą przyjaznością dla środowiska naturalnego, w technologiach oczyszczania wody i ścieków przemysłowych.

Literatura

- Abo-Farha, S.A. (2010). Photocatalytic Degradation of Monoazo and Diazo Dyes in Wastewater on Nanometer-Sized TiO₂. *Researcher*, 2(7), 1-20.
- Anielak, A.M. (2000). *Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.
- Antonio-Cisneros, C., Dávila-Jiménez, M.M., Elizalde-González, M. i García-Díaz, M. (2015). Photoproducts of carminic acid formed by a composite from *Manihot dulcis* waste. *Food Chemistry*, 173, 725-732.
- Antonopoulou, M., Evgenidou, E., Lambropoulou, D. i Konstantinou, I. (2014). A review of advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water Research*, 53, 215-234.
- Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L. i Yurdakal, S. (2012). Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 24-245.
- Aydin, M.E., Farag, A.A.M., Abdel-Rafe, M., Ammar, A.H. I Yakuphanoglu, F. (2012). Device characterization of organic nanostructure based on sodium copper chlorophyllin (SCC). *Synthetic Metals*, 161, 2700-2707.
- Azizullah, A. i Murad, W. (2015). Chlorophyll derivatives for pest and disease control: Are they safe? *Environmental Impact Assessment Review*, 50, 156-157.
- Baldikova, E., Safarikova, M. i Safarik, I. (2015). Organic dyes removal using magnetically modified rye straw. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 380, 181-185.
- Barbusinski, K., Klis, S., Thomas, M. i Kudlek, E. (2018). Application of Fenton Reagent Modified with Nano Zero-Valent Iron to Removal of Azo Dyes (AR27 and RB5) from Aqueous Solutions. *Ochrona Środowiska*, 40(3), 35-39.
- Barbusiński, K. (2004). Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, 50, 7-169.
- Bavcon Kralj, M., Trebse, P. i Franco, M. (2007). Applications of bioanalytical techniques in evaluating advanced oxidation processes in pesticide degradation. *Trends in Analytical Chemistry*, 26(11), 1020-1031.
- Bielicka-Daszkiwicz, K. (2008). Usuwanie fenolu z wód ściekowych przez utlenianie. *Przemysł Chemiczny*, 287(1), 24-32.
- Błażewicz, I., Barańska-Rybak, W. i Nowicki R. (2014). Community-associated methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* – evolution of the strains or iatrogenic effects? *Przegląd Dermatologiczny*, 101, 181–186.
- Bollivar, D.W. (2006). Recent advances in chlorophyll biosynthesis. *Photosynthesis Research*, 90, 173-194.

- Borges, M.E., Tejera, R.L., Díaz, L., Esparza, P. i Ibáñez, E. (2012). Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. *Food Chemistry*, 132, 1855-1860.
- Boutillier, S., Fourmentin, S. i Laperche, B. (2020). Food additives and the future of health: An analysis of the ongoing controversy on titanium dioxide, *Futures*, 122.
- Braun, J.H., Baidins, A. i Marganski, R.E. (1992). TiO₂ pigment technology: a review. *Progress in Organic Coatings*, 20(2), 105-138.
- Brillas, E., Carlos, A. i Martínez-Huitle, A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, 603–643.
- Brito de Sousa Lobato, K., Paese, K., Casanova Forgearini, J., Stanisçuaski Guterres, S., Jablonski, A. i de Oliveira Rios, A. (2013). Characterisation and stability evaluation of bixin nanocapsules. *Food Chemistry*, 141, 3906-3912.
- Buczak, B. (2009). Zaawansowane instalacje oczyszczania ścieków z produkcji soków, napojów i koncentratów na przykładzie Tymbrak S.A. i Tymbark Olsztynek, *Przemysł Fermentacyjny i Owocowo-Warzywny*, 4, 22-23.
- Budzyńska, A., Więckowska-Szakiel, M., Kalemba, D., Sadowska, B. i Różalska, B. (2009) Weryfikacja metodycznych parametrów oznaczania przeciwbakteryjnej aktywności olejków eterycznych. *Medycyna Doświadczalna*, 61, 281-287.
- Bzon, S., Perkowski, J. i Szadkowska-Nicze, M. (2006). Zastosowanie modyfikowanego TiO₂ w procesach fotokatalitycznego utleniania związków organicznych w roztworach wodnych. *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 228, 203-223.
- Cai R., Kubota Y. i Fujishima, A. (2003). Effect of copper ions on the formation of hydrogen peroxide from photocatalytic titanium dioxide particles. *Journal of Catalysis*, 219, 214-218.
- Cardarelli, C., de Toledo Benassi, M. i Mercadante, A. (2008). Characterization of different annatto extracts based on antioxidant and colour properties. *LWT - Food Science and Technology*, 41, 1689-1693.
- Carocho, M., Morales, P. i Ferreira, I. (2015). Natural food additives: Quo vadis? *Trends in Food Science & Technology*, 4, 284-295.
- Chang, C.-Y., Hsieh, Y.-H., Hsieh, L.-L., Yao, K.-S. i Cheng, T.-C. (2009). Establishment of Activity Indicator of TiO₂ Photocatalytic Reaction - Hydroxyl Radical Trapping Method. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 897-903.
- Chen, D. i Ray, A.K. (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56, 1561-1570.
- Chen, H.W., Ku, Y. i Kuo, Y.L. (2007). Photodegradation of o-Cresol with Ag deposited on TiO₂ under Visible and UV Light Irradiation. *Chemical Engineering and Technology*, 30, 7, 1242-1247.
- Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Xu, P., Zhang, C. i Liu, Y. (2016). Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal*, 284, 582-598.

- Choma, I. M. (2010). Bioluminescencja, czyli analiza ukierunkowana na efekt. *LAB 15(6)*, 9-13.
- Choma, J., Czubaszek, M. i Jaroniec, M. (2015). Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions on Active Carbons. *Ochrona Środowiska*, 37(3), 3-14.
- Chong, M.N., Sharma, A.K., Burn, S. i Saint, C.P. (2012). Feasibility study on the application of advanced oxidation technologies for decentralized wastewater treatment. *Journal of Clean Production*, 35, 230-238.
- Choquette-Labbe, M., Shewa, W.A., Lalman, J.A. i Shanmugam, S.R. (2014). Photocatalytic degradation of phenol and phenolic derivatives using nano-TiO₂ catalyst: integrating quantitative and qualitative factors using response surface methodology. *Water*, 6, 1785-1806.
- Cosentino, H., Takinami, P. i del Mastro, N. (2016). Comparison of the ionizing radiation effects on cochineal. annatto and turmeric natural dyes. *Radiation Physics and Chemistry*, 124, 208-211.
- Dai, Q. i Rabani, J. (2002). Photosensitization of nanocrystalline TiO₂ films by anthocyanin dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 148, 17-24.
- Dashwood, R.H. (1997). The importance of using pure chemicals in anti/mutagenicity studies: chlorophyllin as a case in point. *Mutation Research*, 381, 283-286.
- Dąbek, L. (2015). Zastosowanie sorpcji i zaawansowanego utleniania do usuwania fenoli i ich pochodnych z roztworów wodnych. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17, 616-645.
- Dąbrowski, W. i Puchlik, M. (2010). Udział frakcji ChZT w ściekach mleczarskich w oczyszczalni stosującej intensywne usuwanie związków węgla, azotu i fosforu. *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 12*, 735-746.
- Dettling, M., Indrawati, R., Tatas, I. i Panintingjati Brotosudarmo, H. (2015). Analysis on the Chlorophyll Content of Commercial Green Leafy Vegetables. *Procedia Chemistry*, 14, 225-231.
- Długosz, J. (2014). Fenton method and its modifications in the treatment leachate - for review. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 16(4), 33-42.
- Dłużewska, E. i Bednarek, P. (2008). Wpływ wybranych czynników na stabilność β-karotenu w napojach bezalkoholowych. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment*, 4(2), 59-69.
- Dudziak, M. i Burdzik-Niemiec, E. (2015). Badania porównawcze rozkładu wybranych estrogenów i ksenoestrogenów w procesie UV i UV/O₃. *Proceedings of ECOpole*, 9(2), 589-595.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji zanieczyszczeń przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) (wersja przekształcona), Dz. U. L 334/17, 2010.
- Epling, G.A. i Lin, C. (2002). Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light. *Chemosphere*, 46, 561-570.
- Esalat Nejad, H. i Esalat Nejad, A. (2013). Cochineal (*Dactylopius coccus*) as one of the most important insects in industrial dyeing. *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, 1(11), 1302-1308.

- Fernandez, C., Soledad Larrechi, M. i Pilar Callao, M. (2010). An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *Trends in Analytical Chemistry*, 29(10), 1202-1211.
- Focsan, A., Magyar, A. i Kispert, L.D. (2015). Chemistry of carotenoid neutral radicals. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 572, 167-174.
- Frank, E., Lancaster, J. i Lawrence, J. F. (1998). High-performance liquid chromatographic separation of carminic acid. α - and β -bixin. and α - and β -norbixin and the determination of carminic acid in foods. *Journal of Chromatography A*, 732, 394-398.
- Gajda-Wyrębek, J., Jarecka, J., Kuźma, K., Mirkowska, M. i Karłowski, K. (2010). Bezpieczeństwo barwników stosowanych w produkcji żywności. *Przemysł spożywczy*, 64, 52-54.
- Gandul-Rojas, B., Roca, M. i Gallardo-Guerrero, L. (2012). Detection of the color adulteration of green table olives with copper chlorophyllin complexes (E-141 ii colorant). *LWT - Food Science and Technology*, 46, 311-318.
- Gasik, A. i Mitek, M. (2007). Syntetyczne barwniki organiczne w technologii żywności. *Przemysł Spożywczy*, 8, 48-53.
- Geerdink, R.B., van den Hurk, R.S. i Epema, O.J. (2017). Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges. *Analytica Chimica Acta*, 961, 1-11.
- Ghimpușan, M., Nechifor, G., Nechifor, A.C., Dima, S.O. i Passeri, P. (2017). Case studies on the physical-chemical parameters' variation during three different purification approaches destined to treat wastewaters from food industry. *Journal of Environmental Management*, 203, 811-816.
- Giuliano, G., Rosati, C. i Bramley, P.M. (2003). To dye or not to dye: biochemistry of annatto unveiled. *TRENDS in Biotechnology*, 21(12), 513-516.
- Gomez-Ortiz, N.M., Vazquez-Maldonado, I.A., Perez-Espadas, A.R., Mena-Rejon, G.J., Azamar-Barrios, J.A. i Oskam, G. (2010). Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 40-44.
- González, E.A., García, E.M. i Nazareno, M.A. (2010). Free radical scavenging capacity and antioxidant activity of cochineal (*Dactylopius coccus* C.) extracts. *Food Chemistry*, 119, 358-362.
- Gonzalez, M., Lobo, M.G., Mendez, J. i Carnero, A. (2005). Detection of colour adulteration in cochineals by spectrophotometric determination of yellow and red pigment groups. *Food Control*, 16, 105-112.
- Gozdek, K. i Heichman, B. (2005). Oczyszczanie ścieków z produkcji serów metodą fermentacji metanowej, *Przegląd Mleczarski*, 10, 18-20.
- Góralczyk, A., Jasińska, A. i Długoński, J. (2016). Mikroorganizmy w usuwaniu toksycznych barwników przemysłowych. *Postępy Mikrobiologii*, 55(4), 424-432.
- Grand View Research, 2018, <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-food-colorants-market/> [dostęp 8.12.2018]

- Grcic, I., Papic, S., Mesec, D., Koprivanac, N. i Vujevi, D. (2014). The kinetics and efficiency of UV assisted advanced oxidation of various types of commercial organic dyes in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 273, 49-58.
- Gryszczyńska, A., Gryszczyńska, B. i Opala, B. (2011). Karotenoidy. Naturalne źródła, biosynteza, wpływ na organizm ludzki. *Postępy Fitoterapii*, 2, 127-143.
- Grzechowiak, J. i Wereszczako-Zielińska, I. (2000). Kataliza w ochronie środowiska- zastosowanie TiO₂. *Przemysł Chemiczny*, 79(8), 263-266.
- Gupta, S.M. i Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Science Bulletin*, 56(16), 1639-1657.
- Han, F., Subba, V., Kambala, R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. i Naidu, R. (2009). Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis A: General*, 359, 25-40.
- Hashimoto, K., Irie H. i Fujishima A. (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(12), 8269–8285.
- Hendry, G. (Eds.). (1996). Carotenoids, Natural Food Colorants. Dordrecht: Springer Science+Business Media.
- Heponiemi, A. i Lassi, U. (2012). Advanced Oxidation Processes in Food Industry Wastewater Treatment- A Review. Food Industrial Processes - Methods and Equipment. *In Tech*. 313-338.
- Heydari, R., Hosseini, M. i Zarabi, S. (2015). A simple method for determination of carmine in food samples based on cloud point extraction and spectrophotometric detection. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 150, 786-791.
- Hidalgo, M.C., Murcia, J.J., Navío, J.A. i Colón, G. (2011). Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 397, 112-120.
- Hisaindee, S., Meetani, M.A. i Rauf, M.A. (2013). Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *Trends in Analytical Chemistry*, 49, 31-44.
- Huang, M., Xu, C., Wu, Z., Huang, Y., Lin, J. i Wu, J. (2008). Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments*, 77, 327-334.
- Ibhadon, A.O. i Fitzpatrick, P. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advanced Applications. *Catalysts*, 3, 189-218.
- Igielska-Kalwat, J., Gościańska, J. i Nowak, J. (2015). Karotenoidy jako naturalne antyoksydanty. *Postępy Higieny i Medycyny Doświadczalnej*, 69, 418-428.
- Islam, S., Rather, L.J. i Mohammad, F. (2017). Phytochemistry, biological activities and potential of annatto in natural colorant production for industrial applications - a review. *Journal of Advanced Research*, 7, 499-514.
- Jouanneau, S., Recoules, L., Durand M.J., Boukabache, A., Picot V., Primault, Y., Lakel, A., Sengelin, M., Barillon, B. i Thouand, G. (2014). Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD):A review. *Water Research*, 49, 62-82.

- Kaleta, A. i Kołodziej, A. (2012). Zastosowanie nanocząsteczek w budownictwie. *Roczniki Inżynierii Budowlanej*, 12, 25-28.
- Kamat, J.P., Bloor, K.K. i Thomas, P.A. (2000). Devasagayam. Chlorophyllin as an selective antioxidant against membrane damage in vitro and ex vivo. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1487, 113-127.
- Kasztelan, A. (2008). Oddziaływanie przemysłu spożywczego na środowisko naturalne. *Przemysł Spożywczy*, 10, 60-65.
- Kasztelan, A. i Kierepka, M. (2014). Oddziaływanie przemysłu spożywczego na środowisko w Polsce. *Stowarzyszenie Ekonomistów Rolnictwa i Agrobiznesu - Roczniki Naukowe, Tom 16. Zeszyt 2*, 109-116.
- Kathiravan, A. i Renganathan, R. (2009). Effect of anchoring group on the photosensitization of colloidal TiO₂ nanoparticles with porphyrins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331, 401-407.
- Kavitha, S.K. i Palanisamy, P.N. (2010). Photocatalytic Degradation of Vat Yellow 4 Using UV/TiO₂. *Modern Applied Science*, 4, 5, 130-142.
- Kerala, C., Nisha, P., John, C. N. i Thomas M. (2020). Characterization of bioactive compound produced by microfouling actinobacteria (*Micrococcus Luteus*) isolated from the ship hull in Arabian Sea. *Materials Today: Proceedings*, 25, 257–264.
- Kernazhitsky, L., Shymanovska, V., Gavrilko, T., Naumov, V., Kshnyakin, V. i Khalyavka, T. (2013). A comparative study of optical absorption and photocatalytic properties of nanocrystalline single-phase anatase and rutile TiO₂ doped with transition metal cations. *Journal of Solid State Chemistry*, 198, 511-519.
- Khan, H., Ahmad, M., Yasar., A. i Shahid, R. (2010). Advanced Oxidative Decolorization of Red CI-5B: Effects of Dye Concentration. Process Optimization and Reaction Kinetics. *Polish Journal of Environmental Studies*, 19(1), 83-92.
- Khraisheh, M., Wu, L., Al-Muhtaseb, A.H., Albadarin, A.B. i G.M. Walker. (2012). Phenol degradation by powdered metal ion modified titanium dioxide photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*, 213, 125-134.
- Kiokias, S. i Gordon, M.H. (2003). Antioxidant properties of annatto carotenoids. *Food Chemistry*, 83, 523-529.
- Komorowska-Kaufman, M. i Dymaczewski, Z. (2013). Zmienność dobową frakcji związków organicznych w dopływie do oczyszczalni ścieków. *Zaopatrzenie w wodę. Jakość i ochrona wód*, 629-640.
- Konieczny, P. i Szymański, M. (2004), Ścieki przemysłu spożywczego – charakterystyka, zagrożenia, korzyści, *Forum Eksploatatora*, 3-4, 19-23.
- Kordouli, E., Bourikas, K., Lycourghiotis, A. i Kordulis, C. (2015). The mechanism of azo-dyes adsorption on the titanium dioxidesurface and their photocatalytic degradation over samples with various anatase/rutile ratios. *Catalysis Today*, 252, 128-135.
- Kos, K. i Perkowski, J. (2009). Chemical Oxidation as a Stage of Highly Efficient Technologies for Textile Wastewater Treatment. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, 5(76). 99-105.

- Kosmala, K. i Szymańska, R. (2016). Nanocząsteczki tlenku tytanu(IV). Otrzymywanie, właściwości i zastosowanie. *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, 65(2), 311, 235-245.
- Kozak, K., Jędrzejewska, M. i Krzemieniewski, M. (2005). Technologia beztlenowa jako metoda utylizacji odpadów poubojowych. *Przemysł Spożywczy*, 3, 48-51.
- Krępska, M., Lasoń-Rydel, M. i Jagiełło, J. (2015). Barwniki spożywcze i ich wpływ na organizm człowieka. *Technologia i Jakość Wytrobów*, 60, 83-90.
- Krinsky, N.I. i Yeum, K.-J. (2003). Carotenoid - radical interactions. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 305, 754-760.
- Krzyszowski, S., Wałęga, A. i Paśmionka, I. (2008). *Oczyszczanie ścieków z wybranych zakładów przemysłu spożywczego. Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich 1- monografia*. Kraków: Komisja Technicznej Infrastruktury Wsi PAN w Krakowie.
- Krzemińska, D., Neczaj, E. i Borowski, G. (2015). Advanced Oxidation Processes for food industrial wastewater decontamination. *Journal of Ecological Engineering*, 16(2), 61-71.
- Krzyśko-Łupicka, T., Kręcidło, M. i Kręcidło, Ł. (2014). Barwniki w żywności a zdrowie konsumentów. *Kosmos Problemy Nauk Biologicznych*, 65, 4(313), 543-552.
- Kundzewicz, A. i Miłaszewski, R. (2011). Analiza efektywności kosztowej indywidualnych systemów usuwania i oczyszczania ścieków, *Inżynieria Ekologiczna*, 24, 174-183.
- Kunkely, H. i Vogler, A. (2011). Absorption and luminescence spectra of cochineal. *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1153-1155.
- Kuo, W.S. i Ho, P.H. (2006). Solar photocatalytic decolorization of dyes in solution with TiO₂ film. *Dyes and Pigments*, 71, 212-217.
- Lakhan Singh, R., Kumar Singh, P. i Pratap Singh, R. (2015). Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes- a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104, 21-31.
- Lawless, D., Serpone, N. i Meisel, D. (1991). Role of Hydroxyl Radicals and Trapped Holes in Photocatalysis. A Pulse Radiolysis Study. *Journal Of Physical Chemistry*, 95, 5166-5170.
- Lech, K., Połęcz-Pawlak, K. i Jarosz, M. (2008). Mass spectrometry in identification of color components of natural organic dyestuffs used in art. *Chemia Analityczna*, 53, 4, 479-509.
- Lech, K., Witkoś, K., Wileńska, B. i Jarosz, M. (2015) . Identification of unknown colorants in pre-Columbian textiles dyed with American cochineal (*Dactylopius coccus* Costa) using high-performance liquid chromatography and tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407, 855-867.
- Ledakowicz, S., Olejnik, D., Perkowski, J. i Żegota, H. (2001). Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-114. *Przemysł Chemiczny*, 80(10), 453-459.
- Lenart, A. i Kowalska, A. (2012). Wykorzystanie osadu czynnego w oczyszczaniu ścieków. *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, 61, 4(297), 677-689.

- Lenart-Boroń, A., Boroń, P. i Banach, T. (2013). Wpływ wybranych metali ciężkich na wzrost i namnażanie promieniowców z rodzaju *Streptomyces* izolowanych z gleb. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 16(1), 81-91.
- Letnik, I., Avrahami, R., Port, R., Greiner, A., Zussman, E., Rokem, J.S. i Greenblatt, C. (2020). Biosorption of copper from aqueous environments by *Micrococcus luteus* in cell suspension and when encapsulated. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 116, 64-72.
- Liang, J., Ning, X., Sun, J., Song, J., Lu, J., Cai, H. i Hong, Y. (2018). Toxicity evaluation of textile dyeing effluent and its possible relationship with chemical oxygen demand. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 166, 56–62.
- Lim, H., Choi, J., Song, S. i Kim, M. (2014). Quantitative determination of carmine in foods by high-performance liquid chromatography. *Food Chemistry*, 158, 521-526.
- Lipke, A., Makarska-Białokoz, M. i Majdan, M. (2012). Zastosowanie metody zol-żel do immobilizacji związków porfiryńowych w matrycach krzemionkowych. Cz. I. Podstawy chemii porfiryń i technologii zol-żelowej. *Przemysł Chemiczny*, 91(4), 505-510.
- Litter, M.I. (1999). Heterogeneous photocatalysis. Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23, 89-114.
- López-Vásquez, A., Santamaría, D., Tibatá, M. i Gomez, C. (2010). Congo Red Photocatalytic Decolourization using Modified Titanium. *World Academy of Science. Engineering and Technology*, 4, 11-24.
- Lu, H., Wang, X., Zang, M., Zhou, J., Wang, J. i Guo, W. (2019). Degradation pathways and kinetics of anthraquinone compounds along with nitrate removal by a newly isolated *Rhodococcus pyridinivorans* GF3 under aerobic conditions. *Bioresource Technology*, 285, 121336.
- Luiz, D.B., José, H.J i Moreira, R.F.P.M. (2012). A Discussion Paper on Challenges and Proposals for Advanced Treatments for Potabilization of Wastewater in the Food Industry. Scientific, Health and Social Aspects of the Food Industry. *In Tech*.
- Maciąg, M. (red.). (2016). Barwniki w żywności-historia wykorzystania. Obecne źródła i perspektywy. Postęp cywilizacyjny - stan obecny i perspektywy. Lublin: Wydawnictwo Naukowe Tygiel
- Magalhães, P., Andrade, L., Nunes, O.C. i Mendes, A. (2017). Titanium dioxide photocatalysis: fundamentals and application on photoinactivation, *Review Of Advanced Materials Science*, 51, 291-129.
- Mahamuni, N.N. i Adewuyi, Y.G. (2010). Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 990-1003.
- Majewska-Nowak, K. (2015). Wykorzystanie metod elektromembranowych do odsalania roztworów zawierających substancje organiczne. *Ochrona Środowiska*, 36, 4, 33-43.
- Malinowska-Pańczyk, E. i Kołodziejska, I. (2010). Możliwości zastosowania wysokiego ciśnienia w przemyśle owocowo-warzywnym. *ŻYWNOSĆ. Nauka. Technologia. Jakość*, 2(69), 5-15.

- Martins, N., Lobo Roriz, C., Morales, P., Barros, L. i Ferreira, I. (2016). Food colorants: Challenges, opportunities and current desires of agroindustries to ensure consumer expectations and regulatory practices. *Trends in Food Science & Technology*, 52, 1-15.
- Marzec, A. i Pędzich, Z. (2016). Synteza nanokrystalicznych proszków TiO₂ o zróżnicowanych wielkościach cząstek i powierzchni właściwiej metodą zol-żel. *Materiały Ceramiczne*, 68(2), 145-149.
- Matsumoto, Y., Nakashima, T., Cho, O., Ohkubo, T., Kato, J. i Sugita, T. (2020). Pyruvate-triggered TCA cycle regulation in *Staphylococcus aureus* promotes tolerance to betamethasone valerate. *Biochemical and Biophysical Research Communications (in press)*.
- McMurry, J. (2007). *Chemia Organiczna*. Warszawa: Wydawnicwo Naukowe PWN.
- Meneses, Y. E., Stratton, J. i Flores, R.A. (2017). Water reconditioning and reuse in the food processing industry: Current situation and challenges. *Trends in Food Science & Technology*, 61, 72-79.
- Mercadante, A.Z., Steck, A. i Pfander, H. (1999). Three minor carotenoids from annatto (*Bixa orellana*) seeds. *Phytochemistry*, 52, 135-139.
- Miao, J., Zhang, R. i Zhang, L. (2018). Photocatalytic degradations of three dyes with different chemical structures using ball-milled TiO₂. *Materials Research Bulletin*, 97, 109-114.
- Miller, J. (2011). Kinetyka degradacji wybranych ksenobiotyków w roztworach wodnych metodami fotochemicznymi. *Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej*, 1083.
- Min Teh, C. i Rahman Mohamed, A. (2011). Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1648-1660.
- Młyńska, A., Chmielowski, K. i Młyński, D. (2017). Analiza zmian jakości ścieków w trakcie procesów oczyszczania na oczyszczalni w Przemyśle. *Inżynieria Ekologiczna*, 18(5), 18-26.
- Mocek-Płóćiniak, A. (2011). Wpływ metali ciężkich na mikroorganizmy oraz aktywność enzymatyczną gleby. *Roczniki Gleboznawcze Tom LXII Nr 4*, 211-220.
- Mohajerani, M., Mehrvar, M. i Ein-Mozaffari, F. (2009). An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies And Other Processes For Water And Wastewater Treatment, *International Journal of Engineering (IJE)*, 3, 2, 120-146.
- Mortensen, A. i Geppel, A. (2007). HPLC–MS analysis of the green food colorant sodium copper chlorophyllin. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8, 419-425.
- Mościpan, M., Zarębska, M. i Kulesza, R. (2016). Zastosowanie technik chromatograficznych do analizy barwników azowych i produktów ich rozkładu w produktach konsumenckich. *Chemik*, 70(3), 135-143.
- Munter, R. (2001). Advanced Oxidation Procesess - current status and prospects. *Proceedings of Estonian Academu of Science.Chemistry*. 50, 2, 59-80.

- Munusamy, S., Sai Laxmi Aparna, R., Gunneswara Subramanya, R. i Prasad, V. (2013). Photocatalytic effect of TiO₂ and the effect of dopants on degradation of brilliant green. *Sustainable Chemical Processes*, 1, 4, 1-8.
- Murcia, J.J., Hernández-Laverde, M., Rojasa, H., Muñoz, E., Navío, J.A. i Hidalgo. M.C. (2018). Study of the effectiveness of the flocculation-photocatalysis in the treatment of wastewater coming from dairy industries. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 358, 256-264.
- Natividad, L.R. i Rafael, R.R. (2014). Carotenoid Analyses and Antibacterial Assay of Annatto (*Bixa orellana* L.), Carrot (*Daucus carota* L.), Corn (*Zea mays* L.) and Tomato (*Solanum lycopersicum* L.) Extracts. *Research Journal of Recent Sciences*, 3(3), 2277-2502.
- Nawirska, A. (2007). Gospodarka wodno-ściekowa w przemyśle owocowo-warzywnym. *Agro Przemysł*, 3, 65-67.
- Nawrocki, J. (1999). Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody. *Ochrona Środowiska*, 3(74), 31-36.
- Nawrocki, J. i Fijołek, L. (2009). Mechanizmy i skuteczność ozonowania katalitycznego w oczyszczaniu wody. *Ochrona Środowiska*, 31(3), 3-16.
- Nidheesh, P.V., Gandhimathi, R. i Ramesh, S.T. (2016). Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 20, 2099-2132.
- Nocuń, M. i Kwaśny, S. (2012). Otrzymywanie i charakterystyka struktury nanorurek TiO₂. *Materiały Ceramiczne*, 64, 2, 209-213.
- Nowosielski, R., Spilka M. i Kania A. (2010). *Zarządzanie środowiskowe i systemy zarządzania środowiskowego*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- Nwachukwu, U., George-Okafor, U., Ozoani, U. i Ojiagu, N. (2019). Assessment of probiotic potentials of *Lactobacillus plantarum* C₅ and *Micrococcus luteus* C from fermented milled corn-soybean waste-meal. *Scientific African*, 6, e00183.
- O'Shea, K.E. i Dionysiou, D.D. (2012). Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 2112-2113.
- Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H. i Itaja, A. (1985). Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition over Anatase TiO₂ Powder. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58, 2023-2028.
- Ola, O. i Maroto-Valer, M.M. (2015). Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 24, 16-42.
- Olesiak, P. i Stępnia, L. (2012). Skuteczność wybranych związków dezynfekcyjnych wobec przetrwalników *Bacillus*. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 15(1), 41-50.
- Oller, I., Malato, S. i Sanchez-Perez, J.A. (2011). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - a review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166.

- Paumgartten, F.J.R., De-Carvalho, R.R., Araujo, I.B., Pinto, F.M., Borges, O.O., Souza, C.A.M. i Kuriyama, S.N. (2002). Evaluation of the developmental toxicity of annatto in the rat. *Food and Chemical Toxicology*, 40, 1595-1601
- Paz, Y., Luo, Z., Rabenberg, L. i Heller, A. (1995). Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass. *Materials Research*, 10(11), 2842-2848.
- Peralta-Zamora, P., Moraes, S.G., Pelegrini, R., Freire, Jr. M., Reyes, J., Mansilla, H. i Duran, N. (1998). Evaluation Of ZnO. TiO₂ and Supported ZnO on the Photoassisted Remediation of Black Liquor Cellulose and Textile Mill Effluents. *Chemosphere*, 36, 2119-2133.
- Perez-Elvira, S. I., Nieto Diez, P. i Fdz-Polanco, F. (2006), Sludge minimalisation technologies. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 5, 375-398.
- Perkowski, J., Szadkowska-Nicze, M., Blus, K. i Wroński, P. (2012). Zastosowanie promieniowania ultrafioletowego do rozkładu barwników w roztworach wodnych. *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 255, 93-107.
- Phongamwong, T., Chareonpanich, M. i Limtrakul, J. (2015). Role of chlorophyll in Spirulina on photocatalytic activity of CO₂ reduction under visible light over modified N-doped TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 168-169, 114-124.
- Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M. i Oturan, M.A. (2008). Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83, 140-149.
- Piroka, B.W.J., Moroa, G., Meekela, N., Berbersa, S.V.J., Schoenmakersa, P.J. i van Bommel, M.R. (2019). Mapping degradation pathways of natural and synthetic dyes with LC-MS: Influence of solvent on degradation mechanisms. *Journal of Cultural Heritage*, 38, 29-36.
- Płuciennik-Koropczuk, E. i Jakubaszek, A. (2012). Podatność ścieków na rozkład biochemiczny w procesach mechaniczno-biologicznego oczyszczania. *Uniwersytet Zielonogórski – Zeszyty Naukowe Nr 148, Nr 28 Inżynieria Środowiska*, 73-83.
- PN-ISO 6060:2006, *Jakość wody – oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu*.
- Półtorak, K., Wieczorek, K. i Osek, J. (2016). Patogenne Escherichia coli – mechanizmy chorobotwórczości. *Medycyna Weterynaryjna*, 72(6), 352-357.
- Prabhakara Rao, P.G., Jyothirmayi, T., Balaswamy, K., Satyanarayana, A. i Rao, D.G. (2005). Effect of processing conditions on the stability of annatto (Bixa orellana L.) dye incorporated into some foods. *LWT*, 38, 779-784.
- Puchlik, M., Kosińska, K. i Smyk, J. (2016). Charakterystyka ścieków surowych z zakładu przetwórstwa owoców i warzyw. *Inżynieria Ekologiczna, Vol. 48*, 181-185.
- Qamar, M. (2010). Photodegradation of acridine orange catalyzed by nanostructured titanium dioxide modified with platinum and silver metals. *Desalination*, 254, 108-113.
- Qamar, M., Saquib, M. i Muneer, M. (2005). Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions. *Desalination*, 186, 1-3, 255-271.

- Qi, K., Wang, X. i Xin, J.H. (2011). Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide. *Textile Research Journal*, 81(1), 101-110.
- Quasim, W. i Mane, A.V. (2013). Characterization and treatment of selected food industrial effluents by coagulation and adsorption techniques. *Water Resources and Industry*, 4, 1-12.
- Rader Bowers, L.M. i Schmidtke Sobeck, S.J. (2016). Impact of medium and ambient environment on the photodegradation of carmine in solution and paints. *Dyes and Pigments* 127, 18-24.
- Rahmalia, W., Fabre, J., Usman, T. i Mouloungui, Z. (2014). Aprotic solvents effect on the UV-visible absorption spectra of bixin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 131, 455-460.
- Rajca, M. i Bodzek, M. (2011). Usuwanie kwasów fulwowych z wody metodami fotokatalicznymi wspomaganymi ultrafiltracją. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14(2), 101-110.
- Rajca, M., Bodzek, M. i Cichy, J. (2011). Kinetyka degradacji kwasów fulwowych w zintegrowanym procesie fotoutlenianie-ultrafiltracja. *Ochrona Środowiska*, 33(3), 63-66.
- Rauf, M.A., Meetani, M.A. i Hisaindee, S. (2011). An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals. *Desalination*, 276, 13-27.
- Rechmann, H. (1975). Titanium and its importance today. *Pigment and Resin Technology*, 3, 9, 12-18.
- Reddy, K.R., Hassan, M. i Gomes, V.G. (2015). Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*, 489, 1-16.
- Robert, D. i Malato, S. (2002). Solar Photocatalysis: A Clean Process for Water Detoxification. *The Science of the Total Environment*, 291, 85-97.
- Rodrigues, L.M., Alcazar-Alay, S.C., Petenate, A.J. i Meireles, M.A. (2014). Bixin extraction from defatted annatto seeds. *Chimie*, 17, 268-283.
- Roehrs, M., Conte, L., Trivisiol da Silva, D., Duarte, T., Haselein Maurer, L., Antonio Mainardi de Carvalho, J., Noal Moresco, R., Somacal, S. i Emanuelli, T. (2017). Annatto carotenoids attenuate oxidative stress and inflammatory response after high-calorie meal in healthy subjects. *Food Research International*, 100, 771-779.
- Rozporządzeniu Ministra Gospodarki Morskiej i Żeglugi Śródlądowej z dnia 12 lipca 2019 r. w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego oraz warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu do wód lub do ziemi ścieków, a także przy odprowadzaniu wód opadowych lub roztopowych do wód lub do urządzeń wodnych, Dz. U. z 2019 r., poz. 1311.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. z 2017 r., poz. 2294.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 178/2002 z dnia 28 stycznia 2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności, Dz.U. L 31, 2002.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) Nr 1333/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie dodatków do żywności (Tekst mający znaczenie dla EOG), Dz.U. L 354, 2008.

- Rozporządzenie Komisji (UE) nr 257/2010 z dnia 25 marca 2010 r. ustanawiające program ponownej oceny dopuszczonych dodatków do żywności zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1333/2008 w sprawie dodatków do żywności (Tekst mający znaczenie dla EOG), Dz. U. L 80/19, 2010.
- Rygała, A. i Kręgiel, D. (2018). Monitoring jakości wody technologicznej jako istotny element systemu HACCP. *Przemysł Spożywczy*, 72, 20-24.
- Saber, A., Rasul, M.G., Brown, R. i Hashi, M.A. (2011). Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92, 311-330.
- Sadecka Z., Płuciennik-Koropczuk, E. i Sieciechowicz, A. (2011). Charakterystyka ścieków surowych na podstawie frakcji ChZT. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 14(2), 145-156.
- Sadecka, Z. i Płuciennik-Koropczuk, E. (2011). Frakcje ChZT ścieków w mechaniczno-biologicznej oczyszczalni. *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. Rocznik Ochrona Środowiska, Tom 13*, 1157-1172.
- Saini, K., Nile, S. i Park, S. (2015). Carotenoids from fruits and vegetables: Chemistry, analysis, occurrence, bioavailability and biological activities. *Food Research International*, 76, 735-750.
- Sankari, M., Hridya, H., Sneha, P., Priya Doss, G. i Ramamoorthy, C. (2017). Effect of UV radiation and its implications on carotenoid pathway in *Bixa orellana* L. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology*, 176, 136-144.
- Santos, L.F., Dias, V.M., Pilla, V., Andrade, A.A., Alves, L.P., Munin, E., Monteiro, V.S. i Zilio, S.C. (2014). Spectroscopic and photothermal characterization of annatto: Applications in functional foods. *Dyes and Pigments*, 110, 72-79.
- Satyanarayana, A., Prabhakara Rao, P. i Rao, D. (2010). Influence of source and quality on the color characteristics of annatto dyes and formulations. *LWT - Food Science and Technology*, 43, 1456-1460.
- Sarria, U., Parra, S., Adler, N., Geringer, P., Benitez, N. i Pulgarin, C. (2002). Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological for the treatment of biorecalcitrant compounds, *Catalysis Today*, 76, 301-315.
- Scotter, M.J. (1995). Characterisation of the coloured thermal degradation products of bixin from annatto and a revised mechanism for their formation. *Food Chemistry*, 53, 177-185.
- Scotter, M.J. (Eds.). (2015). Food colours for bakery products, snack foods, dry soup mixes and seasonings. *Colour Additives for Foods and Beverages*. Amsterdam: Elsevier Ltd.
- Scotter, M. J., Castle, L. i Appleton, G.P. (2001). Kinetics and yields for the formation of coloured and aromatic thermal degradation products of annatto in foods. *Food Chemistry*, 74, 365-375.
- Sebela, D., Quinones, C., Olejníčková, J. i Jagadish, K. (2015). Temporal chlorophyll fluorescence signals to track changes in optical properties of maturing rice panicles exposed to high night temperature. *Field Crops Research*, 177, 75-85.

- Selvakumar, R.G., Bhuvaneswari, G., Thamizhiniyan, P. i Ravimycin, T. (2014). Screening of cellulase and pectinase by using *Pseudomonas fluorescens* and *Bacillus subtilis*. *International Letters of Natural Sciences*, 8(2), 75-80.
- Seyyedi, K. i Farbodnia Jahromi, M. A. (2014). Decolorization of azo dye C.I. Direct Black 38 by Photocatalytic method using TiO_2 and optimizing of process. *APCBEE Procedia* 10, 115-119.
- Shad Bibi, N., Galvis, L., Grasselli, M. i Fernández-Lahore, M. (2012). Synthesis and sorption performance of highly specific imprinted particles for the direct recovery of carminic acid. *Process Biochemistry*, 47, 1327-1334.
- Shahid, M., Islam, S. i Mohammad, F. (2013). Recent advancements in natural dye applications: a review. *Journal of Cleaner Production*, 53, 310-331.
- Shalini, S., Balasundara, R., Prasanna, S., Mallick, T.K. i Senthilarasu, S. (2015). Review on natural dye sensitized solar cells: Operation, materials and methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 1306-1325.
- Shuhama, I.K., Aguiar, M.L., Oliveira, W.P. i Freitas, L.A.P. (2003). Experimental production of annatto powders in spouted bed dryer. *Journal of Food Engineering*, 59, 93-97.
- Siepak, J. (red.). 1992. *Fizyczno-Chemiczna Analiza Wód i Gruntów*. Poznań: Wydawnictwo UAM.
- Singh, S., Mahalingam, H. i Singh, P.K. (2013). Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: A review. *Applied Catalysis A: General*, 462-463, 178-195.
- Sobczyński, A. i Dobosz, A. (2001). Water Purification by Photocatalysis on Semiconductors. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10, 4, 195-205.
- Sobczyński, A., Gimenez, J. i Cervera-March, S. (1997). Photodecomposition of Phenol in a Flow Reactor: Adsorption and Kinetics. *Monatshefte fur Chemie*, 128, 1109-1118.
- Sobczyński, A., Duczmal, Ł. i Zmudziński, W. (2004). Phenol destruction by photocatalysis on TiO_2 : an attempt to solve the reaction mechanism. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213, 225-230. stopnie hydroksylacji
- Sobczyński, A., Gimenez, J. i Cervera-March, S. (1996). A Fluidized Photoreactor Design for Water Detoxification by Photocatalysis. *Polish Journal of Applied Chemistry*, 40, 103-114.
- Sobral, D., Golin Bueno Costa, R., Magalhaes Machado, G., Jacinto de Paula, J.C., Aglae Martins Teodoro, V., Moreira Nunes, N., dos Santos Pires, A. i Soares Pinto, M. (2016). Can lutein replace annatto in the manufacture of Prato cheese? *LWT - Food Science and Technology*, 68, 349-355.
- Sokołowska, J. (2005). *Barwniki w nowoczesnych technikach*, Łódź: Łódzkie Towarzystwo Naukowe.
- Solecka, M. i Ledakowicz, S. (2005). Biologiczne procesy oczyszczania barwnych ścieków włókienniczych. *Biotechnologia*, 2(69), 103-124.
- Soleymani, A. R., Chahardoli, R. i Kaykhaii, M. (2016). Development of $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ -LECA hybrid process based on operating cost: Application of an effective fixed bed photo-catalytic recycled reactor, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 44, 90-98.

- Soutsas, K., Karayannis, V., Poullos, I., Riga, A., Ntampeglitis, K., Spiliotis, X. i Papapolymerou, G. (2010). Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, 250, 345-350.
- Stafford, U., Gray, K.A. i Kamat, P.V. (1994). Radiolytic and TiO₂ Assisted Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol. A Comparative Study. *Journal of Physical Chemistry*, 98, 6343-6351.
- Stankiewicz, N. i Lelusz, M. (2014). Nanotechnologia w budownictwie- przegląd zastosowań. *Civil and Environmental Engineering/Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 5, 101-112.
- Stasinakis, A.S. (2008). Use of selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) for wastewater treatment- a mini review. *Global NEST Journal*, 10(3), 376-385.
- Stathopoulou, K., Valianou, L., Skaltsounis, A., Karapanagiotis, I. i Magiatis, P. (2013). Structure elucidation and chromatographic identification of anthraquinone components of cochineal (*Dactylopius coccus*) detected in historical objects. *Analytica Chimica Acta*, 804, 264-272.
- Stolarzewicz, I., Kapturowska, A. i Białecka-Florjańczyk, E. (2012). Mikrobiologiczne źródła barwników w technologii żywności. *Postępy Mikrobiologiczne*, 51, 167-176.
- Sylvia, C., Alcázar-Alay, J., Osorio-Tobón, F., Forster-Carneiro, T., Angela, M. i Meireles, A. (2017). Obtaining bixin from semi-defatted annatto seeds by a mechanical method and solvent extraction: Process integration and economic evaluation. *Food Research International*, 99, 393-402.
- Szczepańska, K. (2010). *Kompleksowe zarządzanie jakością. Przeszłość i terażniejszość*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- Szpakowska, M. i Brodnicka, E. (2012). Dodatki do żywności w świetle polskich i unijnych unormowań prawnych. *Prace i materiały Wydziału Zarządzania Uniwersytetu Gdańskiego*, 10, 3(2), 224-236.
- Szterk, A. i Lewicki, P. (2007). Karotenoidy i ich funkcje biologiczne. *Przemysł Spożywczy*, 7, 32-34.
- Szyprowska, M., Wichowski, P. i Stępień, P. (2011). Badania procesów beztlenowego oczyszczania ścieków na przykładzie ścieków z przemysłu farmaceutycznego. *INFRASTRUKTURA I EKOLOGIA TERENÓW WIEJSKICH*, Nr 7, 155-168.
- Śledź, M. i Witrowa-Rejchert, D. (2012). Składniki biologicznie czynne w ziołach- czy ciągle aktywne? *Kosmos. Problemy Nauk Biologicznych*, 61(2), 319-329.
- Ślusarczyk, A. (2009). Zastosowanie fotokatalizacyjnego ditlenku tytanu w nowoczesnych wyrobach lakierowych - funkcje i właściwości. *Farby i lakiery*, 6, 11-17.
- Tabar-Purroy, A.I., Alvarez-Puebla, M.J., Acero-Sainz, S., García-Figueroa, B.E., Echechipía-Madoz, S., Olaguibel-Rivera, J.M. i Quirce-Gancedo, S. (2003). Carmine (E-120) - induced occupational asthma revisited. *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 111(2), 415-419.
- Tabor, A. (red.). (2008). *Zarządzanie środowiskowe ISO 14000, Tom IV-Jakość wody, oczyszczanie ścieków, zanieczyszczenia promieniotwórcze*. Kraków: Centrum Szkolenia i Organizacji Systemów Jakości Politechniki Krakowskiej im. Tadeusza Kościuszki.
- Taham, T., Cabral, F.A. i Barrozo, M.A.S. (2015). Extraction of bixin from annatto seeds using combined technologies. *Journal of Supercritical Fluids*, 100, 175-183.

- Taham, T., Oliveira Silva, D. i Barrozo, M.A.S. (2016). Improvement of bixin extraction from annatto seeds using a screen-topped spouted bed. *Separation and Purification Technology*, 158, 313-321.
- Teh, C. i Mohamed, A. (2011). Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1648-1660.
- Tumolo, T. i Lanfer-Marquez, U.M. (2012). Copper chlorophyllin: a food colorant with bioactive properties? *Food Research International*, 46, 451-459.
- Turchi, C.S. i Ollis, D.F. (1990). Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *Journal of Catalysis*, 122, 178-192.
- Tygielska, M. i Tryba, B. (2014). Wpływ domieszkowania WO₃ do TiO₂ na poprawę jego zdolności fotokatalitycznych. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, 4, 922-931.
- Ustawa Prawo wodne, Dz. U. z 2018 r., poz. 2268 i Dz. U. z 2019 r., poz. 125 i 534.
- Van Delden, C. i Iglewski, H.B. (1998). Cell-to-cell signaling and *Pseudomonas aeruginosa* infections. *Emerg Infect Dis.*, 4(4), 551-560.
- Vallejo, M., Frasnado San Roman, M., Ortiz, I. i Irabien, A. (2015). Overview of the PCDD/Fs degradation potential risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. *Chemosphere*, 118, 44-56.
- Wahyuni, E.T., Aprilita, N.H., Hatimah, H., Wulandari, A.M. i Mudasir, M. (2015). Removal of toxic metal ions in water by photocatalytic method. *American Chemical Science Journal*, 5(2), 194-201.
- Wang, J., Liu, L., Liu, B., Guo, Y., Zhang, Y., Xu, R., Wang, S. i Zhang, X. (2010). Spectroscopic study on interaction of bovine serum albumin with sodium magnesium chlorophyllin and its sonodynamic damage under ultrasonic irradiation. *Spectrochimica Acta Part A*, 75, 366-374.
- Wang, J.L. i Xu, L.J. (2012). Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42, 251-325.
- Watanabe, T., Nakajima, A., Wang, R., Minabe, M., Koizumia, S., Fujishima, A. i Hashimoto, K. (1999). Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films*, 351, 260-263.
- Wieczorek, D., Gwiazdowska, D., Michocka, K., Kwaśniewska, D. i Kluczyńska, K. (2014). Antibacterial activity of selected surfactants. *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 2(39), 142-149.
- Wiejak, A. (2010). Ocena podatności materiałów zaszczepiających w oznaczaniu biochemicznego zapotrzebowania na tlen w ściekach. *Prace Instytutu Techniki Budowlanej - Kwartalnik*, 2(154), 41-47.
- Xiao, J., Xie, Y., Cao, H., Nawaz, F., Zhang, S. i Wang, Y. (2016). Disparate roles of doped metal ions in promoting surface oxidation of TiO₂ photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 315, 59-66.

- Yao, L., Zhang, L., Wang, R., Chou, S. i Dong, Z. (2016). A new integrated approach for dye removal from wastewater by polyoxometalates functionalized membranes. *Journal of Hazardous Materials*, 301, 462-470.
- Yolmeh, M., Habibi Najafi, M.B., Farhoosh, R. i Salehi, F. (2014). Modeling of antibacterial activity of annatto dye on *Escherichia coli* in mayonnaise. *Food Bioscience*, 8, 8-13.
- Zabłocka-Godlewska, E. i Przystas, W. (2016). Screening of bacteria strains with abilities to decolorize synthetic dyes, *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*, 18(4), 15-24.
- Zander, Z., Dajnowiec Z. i Zander, L. (2010). Woda w przemyśle spożywczym. *Przemysł spożywczy*, 64, 11, 27-31.
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A.L., Habibi, M., Akia, M. i Hasnain Isa, M. (2015). Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 26, 1-36.
- Zawirska-Wojtasiak, R. (2005). Aromaty. barwniki. Konserwanty - perspektywy stosowania. *Przemysł spożywczy*, 4, 2-10.
- Zhang, D. (2010). Enhanced photocatalytic activity for titanium dioxide by co-modification with copper and iron. *Transition Metal Chemistry*, 35, 933-938.
- Zhang, H., Yu, X., McLeod, J.A. i Sun, X. (2014). First-principles study of Cu-doping and oxygen vacancy effects on TiO₂ for water splitting. *Chemical Physics Letters*, 612, 106-110.
- Zhang, X., Yao, J., Li, D., Chen, X., Wang, H., Yeo, L.Y. i Friend, J.R. (2014). Self-assembled highly crystalline TiO₂ mesostructures for sunlight-driven. pH-responsive photodegradation of dyes. *Materials Research Bulletin*, 55, 13-18.
- Zmudziński, W. (2009). Preliminary Results of Purification of Dairy Sewage by Photocatalysis on Titania. *Polish Journal of Environmental Studies*, 18(6), 1353-1359.
- Zmudziński, W. (2010a). Preliminary results of glucose oxidation by photocatalysis on titanium dioxide- primary intermediates. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 45, 141-151.
- Zmudziński, W. (2010b). Removal of o-Cresol from Water by Adsorption/Photocatalysis. *Polish Journal Of Environmental Studies*, 19, 1353-1359.
- Zmudziński, W. (2012). Poprawa jakości wody z wykorzystaniem procesów fotokatalitycznych. Badania w układach modelowych zawierających sacharozę. *Towaroznawcze Problemy Jakości*, 3, 105-113.
- Zmudziński, W. i Doba, K. (2017). *Utilization of compounds in wastewater coming from food industry- photocatalytic decolourization of cochineal*, w: H. Śmigielka (red.). Current trends in commodity science: food safety and analysis of bioactive substances. (s. 174-188). Poznań: Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu.
- Zmudziński, W. i Sobczyński, A. (2007). Water purification by TiO₂-photocatalysis. Influence of copper additives on titania photoactivity. *Current Trends In Commodity Science, Volume II-Poznań*, 688-693.

Zmudziński, W., Sobczyńska, A. i Sobczyński, A. (2007). Oxidation of Phenol and Hexanol on their Binary Mixtures on Illuminated Titania: Kinetic Studies. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 90, 293-300.

Zmudziński, W., Doba, K. i Pawłowski, T. (2017). Photocatalytic Decolourization of Chlorophyllins E141(ii) on Irradiated TiO₂. *Polish Journal Of Environmental Studies*, 26(4), 1913-1919.

Wykaz rysunków

1. Budowa chemiczna chlorofilu b	16
2. Wzór strukturalny chlorofiliny a (X=CH ₃) i b (X=CHO)	18
3. Chemiczna struktura norbiksiny (a) i biksiny (b).....	21
4. Struktura chemiczna kwasu karminowego.....	23
5. Struktura sprzedaży na globalnym rynku barwników naturalnych	25
6. Pośrednie i bezpośrednie skutki transferu barwników do środowiska	40
7. Schemat procesów zachodzących na naświetlonym TiO ₂	65
8. Schemat postępowania ze ściekami przemysłowymi.....	77
9. Cele szczegółowe założone celem weryfikacji głównej hipotezy badawczej	87
10. Reaktor wykorzystywany w badaniach fotokatalitycznych i fotolitycznych: A - reaktor, B - rurka wewnętrzna, C - naświetlana mieszanina reakcyjna, D - wlot powietrza	91
11. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 141(ii) w trakcie 35-minutowego naświetlania w obecności TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 5,50·10 ⁻³ -2,57·10 ⁻² g·dm ⁻³	102
12. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 141(ii) w trakcie 35-minutowego naświetlania bez TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 5,23·10 ⁻³ -2,59·10 ⁻² g·dm ⁻³	103
13. Zależność ilości zdekolorowanego E 141(ii) od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 35 min.; stężenia roztworów: 5,23·10 ⁻³ -2,59·10 ⁻² g·dm ⁻³	104
14. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 141(ii) w trakcie 120-minutowego naświetlania w obecności TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,0352-0,117 g·dm ⁻³	106
15. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 141(ii) w trakcie 120-minutowego naświetlania bez TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,0333-0,117 g·dm ⁻³	107
16. Zależność ilości zdekolorowanego E 141(ii) od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 120 min.; stężenia roztworów: 0,033-0,117 g·dm ⁻³	108
17. Przykładowe widma prób E 141(ii) pobieranych do analizy w czasie procesu fotokatalitycznego; stężenie początkowe E 141(ii): 0,0257 g·dm ⁻³	111
18. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 160b w trakcie 50-minutowego naświetlania w obecności TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,00424-0,02323 g·dm ⁻³	112
19. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 160b w trakcie 50-minutowego naświetlania bez TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,00597-0,02338 g·dm ⁻³	112
20. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 160b w trakcie 120-minutowego naświetlania w obecności TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,0426-0,1202 g·dm ⁻³	113
21. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 160b w trakcie 120-minutowego naświetlania bez TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,0374-0,1158 g·dm ⁻³	113
22. Zależność ilości zdekolorowanego E 160b od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego, fotolitycznego oraz realizowanego w ciemności i bez TiO ₂ ; stężenia roztworów: 0,00424-0,02338 g·dm ⁻³	117
23. Zależność ilości zdekolorowanego E 160b od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 120 min; stężenia roztworów: 0,037- 0,120 g·dm ⁻³	118
24. Zależność ilości zdekolorowanego E 120 od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 50 min.; stężenia roztworów: 0,0061- 0,0232 g·dm ⁻³	119
25. Zależność ilości zdekolorowanego E 120 od jego stężenia początkowego dla procesu fotokatalitycznego oraz fotolitycznego; czas naświetlania 120 min.; stężenia roztworów: 0,04-0,117 g·dm ⁻³	119
26. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 120 w trakcie 50-minutowego naświetlania w obecności TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,006-0,0228 g·dm ⁻³	120
27. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 120 w trakcie 50-minutowego naświetlania bez TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,0066-0,0232 g·dm ⁻³	120
28. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 120 w trakcie 120-minutowego naświetlania w obecności TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,044-0,117 g·dm ⁻³	121

29. Zmiany stężenia wodnych roztworów E 120 w trakcie 120-minutowego naświetlania bez TiO ₂ , początkowe stężenia roztworów: 0,041-0,115 g·dm ⁻³	121
30. Mechanizm reakcji zachodzących na powierzchni TiO ₂ modyfikowanego barwnikiem organicznym	123
31. Zależność 1/r ₀ od 1/c ₀ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 141(ii), początkowe stężenia roztworów: 0,0055, 0,0107, 0,0153, 0,0211, 0,0257 g·dm ⁻³	132
32. Zależność 1/r ₀ od 1/c ₀ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 141(ii), początkowe stężenia roztworów: 0,0352, 0,0549, 0,0760, 0,0976, 0,117 g·dm ⁻³	133
33. Zależność 1/r ₀ od 1/c ₀ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 120, początkowe stężenia roztworów: 0,006, 0,0106, 0,0146, 0,0185, 0,0228 g·dm ⁻³	134
34. Zależność 1/r ₀ od 1/c ₀ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 120, początkowe stężenia roztworów: 0,044, 0,065, 0,08, 0,103, 0,117 g·dm ⁻³	135
35. Zależność 1/r ₀ od 1/c ₀ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 160b, początkowe stężenia roztworów: 0,0042, 0,0097, 0,0149, 0,0186, 0,0232 g·dm ⁻³	136
36. Zależność 1/r ₀ od 1/c ₀ dla reakcji fotokatalitycznej degradacji E 160b, początkowe stężenia roztworów: 0,0426, 0,0597, 0,0786, 0,0990, 0,1202 g·dm ⁻³	137
37. Zależność ilości E 141(ii) zmineralizowanego podczas 35-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze	139
38. Zależność ilości E 141(ii) zmineralizowanego podczas 120-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze	141
39. Zależność ilości E 120 zmineralizowanego podczas 50-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze	143
40. Zależność ilości E 120 zmineralizowanego podczas 120-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze	145
41. Zależność ilości E 160b zmineralizowanego podczas 50-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze	147
42. Zależność ilości E 160b zmineralizowanego podczas 120-minutowego naświetlania w trakcie procesów fotokatalitycznych i fotolitycznych od jego początkowego stężenia w roztworze	149
43. Schemat utleniania metanolu w obecności [•] OH i O ₂	150
44. Zmiany pH zachodzące w trakcie 35-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO ₂ /H ₂ O; stężenie substratu 0,0055-0,0257 g·dm ⁻³	152
45. Zmiany pH zachodzące w trakcie 35-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H ₂ O; stężenie substratu 0,0052-0,0259 g·dm ⁻³	152
46. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/TiO ₂ /H ₂ O; stężenie substratu 0,0373-0,1171 g·dm ⁻³	153
47. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 141(ii) w układzie UV-VIS/E 141(ii)/H ₂ O; stężenie substratu 0,0333-0,117 g·dm ⁻³	154
48. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 w układzie UV-VIS/E 120/TiO ₂ /H ₂ O; stężenie substratu 0,006-0,0228 g·dm ⁻³	156
49. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 w układzie UV-VIS/E 120/H ₂ O; stężenie substratu 0,0066-0,0232 g·dm ⁻³	156
50. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 w układzie UV-VIS/E 120/TiO ₂ /H ₂ O; stężenie substratu 0,044-0,117 g·dm ⁻³	157
51. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 120 w układzie UV-VIS/E 120/H ₂ O; stężenie substratu 0,041-0,115 g·dm ⁻³	157
52. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/TiO ₂ /H ₂ O; stężenie substratu 0,005-0,023 g·dm ⁻³	157
53. Zmiany pH zachodzące w trakcie 50-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/H ₂ O; stężenie substratu 0,005-0,0234 g·dm ⁻³	158
54. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/TiO ₂ /H ₂ O; stężenie substratu 0,043-0,120 g·dm ⁻³	159

55. Zmiany pH zachodzące w trakcie 120-minutowego naświetlania wodnych roztworów E 160b w układzie UV-VIS/E 160b/H ₂ O; stężenie substratu 0,037-0,120 g·dm ⁻³	160
56. Aktywność przeciwdrobnoustrojowa wodnych roztworów barwników spożywczych i produktów ich fotodegradacji wobec <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Micrococcus luteus</i> , <i>Escherichia coli</i> i <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	170

Wykaz tabel

1. Najwyższe dopuszczalne wartości dla wybranych wskaźników zanieczyszczeń oczyszczonych ścieków przemysłowych.....	33
2. Zakres stężeń zanieczyszczeń w surowych ściekach technologicznych generowanych przez wybrane zakłady spożywcze.....	37
3. Zalety i wady tradycyjnych metod stosowanych do usuwania barwników ze ścieków przemysłowych.....	41
4. Szacowane koszty AOP i oczyszczania ścieków z wykorzystaniem metod zaawansowanego utleniania.....	56
5. Szerokość pasm wzbronionych dla wybranych półprzewodników.....	65
6. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 141(ii) zachodząca w czasie 35-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	102
7. Dekoloryzacja fotolityczna E 141(ii) zachodząca w czasie 35-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	103
8. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 141(ii) zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	106
9. Dekoloryzacja fotolityczna E 141(ii) zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	107
10. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 160b zachodząca w czasie 50-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	115
11. Dekoloryzacja fotolityczna E 160b zachodząca w czasie 50-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	115
12. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 160b zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	117
13. Dekoloryzacja fotolityczna E 160b zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	118
14. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 120 zachodząca w czasie 50-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	125
15. Dekoloryzacja fotolityczna E 120 zachodząca w czasie 50-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	125
16. Dekoloryzacja fotokatalityczna E 120 zachodząca w czasie 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	127
17. Dekoloryzacja fotolityczna E 120 zachodząca w wyniku 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ roztworów wodnych.....	127
18. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 141(ii), czas naświetlania roztworów 35 minut.....	131
19. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 141(ii), czas naświetlania roztworów 120 minut.....	132
20. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 120, czas naświetlania roztworów 50 minut.....	134
21. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 120, czas naświetlania roztworów 120 minut.....	135
22. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160b, czas naświetlania roztworów 50 minut.....	136
23. Początkowe szybkości reakcji dla fotokatalitycznej dekoloryzacji E 160 b, czas naświetlania roztworów 120 minut.....	137
24. Degradacja fotokatalityczna E 141(ii) zachodząca podczas 35-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika.....	138
25. Degradacja fotolityczna E 141(ii) zachodząca podczas 35-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika.....	138

26. Degradacja fotokatalityczna E 141(ii) zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO ₂	140
27. Degradacja fotolityczna E 141(ii) zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika	140
28. Degradacja fotokatalityczna E 120 zachodząca podczas 50-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO ₂	142
29. Degradacja fotolityczna E 120 zachodząca podczas 50-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika	142
30. Degradacja fotokatalityczna E 120 zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO ₂	144
31. Degradacja fotolityczna E 120 zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika	144
32. Degradacja fotokatalityczna E 160b zachodząca podczas 50-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO ₂	146
33. Degradacja fotolityczna E 160b zachodząca podczas 50-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika	146
34. Degradacja fotokatalityczna E 160b zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika; 0,05 g TiO ₂	148
35. Degradacja fotolityczna E 160b zachodząca podczas 120-minutowego naświetlania 230 cm ³ wodnych roztworów barwnika	148
36. Zmiany wartości ChZT _{Cr} , BZT ₅ i ChZT _{Cr} /BZT ₅ wodnych roztworów barwników poddanych procesom fotokatalitycznym i fotolitycznym	165
37. Stopień dekoloryzacji i degradacji w modelowych układach fotokatalitycznych i fotolitycznych	174