

Załącznik nr 2

AUTOREFERAT
przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych

dr inż. Katarzyna Styszko

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Kraków 2016

Spis treści

1. Imię i nazwisko.....	5
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	5
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	5
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr. 65, Poz. 595 ze zm.).....	6
4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego.....	6
4.2 Zestawienie publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe	6
4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich wykorzystania	8
4.4 Opis osiągnięć naukowych.....	10
4.4.1 Emisja do wód nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń oraz procesy ich sorpcji na sedimentach.....	10
4.4.2 Desorpcja biocydów z materiałów budowlanych jako nowe źródło emisji.....	21
4.4.3 Zastosowanie tanich sorbentów do usuwania nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń.....	30
4.5 Podsumowanie	37
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych.....	43
6. Sumaryczne zestawienie danych bibliometrycznych	47
7. Udział w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych	48
8. Udział w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych	48
9. Dorobek dydaktyczny i popularyzatorski oraz informacja o współpracy międzynarodowej.....	48
9.1 Działalność dydaktyczna.....	48
9.2 Działalność zawodowa w obszarze nauki i dydaktyki	49
9.3 Doświadczenie naukowe zdobyte w Polsce i za granicą.....	49
9.4 Wyróżnienia	50

1. Imię i nazwisko: Katarzyna Styszko

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

Nazwa: **Doktor nauk technicznych**

Dyscyplina: Inżynieria środowiska

Miejsce uzyskania: Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie

Rok uzyskania: 2003

Tytuł rozprawy doktorskiej: „Charakterystyka popiołów z palenisk pyłowych w aspekcie pomiarów zawartości węgla”

Promotor rozprawy: Prof. dr hab. Janusz Gołaś

Nazwa: **magister inżynier**

Miejsce uzyskania: Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska

Rok uzyskania: 1999

Kierunek studiów: Technologia chemiczna

Nazwa: **dyplom uzyskania przygotowania pedagogicznego**

Miejsce uzyskania: Uczelniane Studium Pedagogiki i Psychologii, Politechnika Krakowska

Rok uzyskania: 1998

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

2009 – obecnie adiunkt, Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków, Wydział Energetyki i Paliw

2003 – 2009 adiunkt, Akademia Górniczo-Hutnicza Kraków, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr. 65, Poz. 595 ze zm.)

4.1 Tytuł osiągnięcia naukowego:

Nowe możliwości monitorowania i ograniczenia emisji wybranych zanieczyszczeń środowiska

4.2 Zestawienie publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe

(autor/autorzy, tytuł, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

H1. Katarzyna Nosek, **Katarzyna Styszko**, Janusz Gołaś, Combined method of solid-phase extraction and GC-MS for determination of acidic, neutral, and basic emerging contaminants in wastewater (Poland), International Journal of Environmental Analytical Chemistry 2014 vol. 94 no. 10, s. 961–974. (IF₂₀₁₄ = 1,295; punktacja MNiSW = 20)

H2. **Katarzyna Styszko**, Agnieszka Dudarska, Dariusz Zuba, The presence of stimulant drugs in wastewater from Krakow (Poland): a snapshot, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology 2016, vol. 97 no. 3, s. 310–315. (IF₂₀₁₅ = 1,191; punktacja MNiSW = 20)

H3. **Katarzyna Styszko**, Katarzyna Sosnowska, Piotr Wojtanowicz, Janusz Gołaś, Jerzy Górecki, Mariusz Macherzyński, Sorption of ibuprofen on sediments from the Dobczyce (Southern Poland) drinking water reservoir, Archives of Environmental Protection 2010 vol. 36 no. 4, s. 81–91. (IF₂₀₁₀ = 0,188; punktacja MNiSW = 15)

H4. **Katarzyna Styszko**, Sorption of emerging organic micropollutants onto fine sediments in a water supply dam reservoir, Poland, Journal of Soils and Sediments 2016 vol. 16 no. 2, s. 677–686. (IF₂₀₁₅ = 2,206; punktacja MNiSW = 30)

H5. **Katarzyna Styszko**, Ulla E. Bollmann, Timothy P. Wangler, Kai Bester, Desorption of biocides from renders modified with acrylate and silicone, Chemosphere 2014 vol. 95, s. 187–191. (IF₂₀₁₄ = 3,340; punktacja MNiSW = 35)

H6. **Katarzyna Styszko**, Ulla E. Bollmann, Kai Bester, Leaching of biocides from polymer renders under wet/dry cycles – rates and mechanisms, Chemosphere Vol. 138, 2015, s. 609–615. (IF₂₀₁₅ = 3,698; punktacja MNiSW = 35)

H7. Katarzyna Styszko, Krzysztof Kupiec, Determination of diffusion coefficients of biocides on their passage through organic resin-based renders, Chemosphere Vol. 160, 2016, s.273-279. (IF₂₀₁₅ = 3,698; punktacja MNiSW = 35)

H8. Katarzyna Styszko, Katarzyna Nosek, Monika Motak, Kai Bester, Preliminary selection of clay minerals for the removal of pharmaceuticals, bisphenol A and triclosan in acidic and neutral aqueous solutions, Comptes Rendus Chimie 2015 vol. 18 no.10, s. 1134–1142. (IF₂₀₁₅ = 1,798; punktacja MNiSW = 25)

H9. Katarzyna Styszko, Anna Drobnik, Badania możliwości adsorpcji wybranych ksenobiotyków z roztworów wodnych na popiele lotnym, Ochrona Środowiska, 2015 vol. 37 no. 1, s. 25–31. (IF₂₀₁₅ = 0,425; punktacja MNiSW = 15)

Sumaryczny IF prac wchodzących w skład osiągnięcia naukowo – badawczego = 17,839
Sumaryczna punktacja MNiSW = 230

Kserokopie publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe, o którym mowa w art.16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr. 65, Poz. 595 ze zm.) znajdują się w załączniku 4 do Wniosku.

Udział naukowy współautorów w pracach wymienionych jako osiągnięcie naukowe, został przedstawiony w załączonych oświadczeniach znajdujących się w załączniku nr 5 do Wniosku.

4.3 Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich wykorzystania

Wprowadzenie

Jakość powietrza, wody i gleby oraz związane z tym prawidłowe funkcjonowanie ekosystemów są niezmiennie najpoważniejszymi wyzwaniami bez względu na miejsce, region czy część Świata. Jakość środowiska ulega obniżeniu nie tylko w wyniku presji przemysłowej ale także w wyniku codziennej działalności człowieka. Szczególne obawy budzi podejście do wykorzystania nowych technologii i substancji bez poprzedzających badań określających realny ich wpływ na środowisko. Zasoby odpowiedniej jakości wód słodkich kurczą się w wyniku silnej antropopresji. Niedobory wód są definiowane jako brak wystarczających dostępnych zasobów wodnych dla zapewnienia wymaganego zapotrzebowania na wodę użytkową w danym rejonie. Woda została określona jako „złoto 21-go wieku” (UN resolution 64/292, 2010). Intensywna industrializacja oraz brak zachowania zasad zrównoważonego rozwoju skutkuje zwiększoną degradacją zbiorników wodnych oraz wyłączeniu znaczących zasobów wód słodkich z możliwości ich użytkowania.

Związki nie podlegające uregulowaniom prawnym zaliczamy do grupy tak zwanych nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń (ang. Emerging contaminants, EC's), których obecność w środowisku i ryzyko jakie stwarzają są dopiero badane i wyjaśniane.

Zaliczamy do nich substancje rozpowszechnione w środowisku wodnym i lądowym pochodzenia naturalnego lecz przede wszystkim pochodzenia antropogenicznego, takie jak pozostałości farmaceutyków, środki higieny osobistej, ich metabolity i produkty przemian, związki psychoaktywne, nanomateriały, antybiotyki, estrogeny, surfaktanty i wiele innych [1, 2]. Substancje te wchodzi w skład wyrobów produkowanych przemysłowo na dużą skalę. Wiele z nich jest składnikami produktów stosowanych codziennie w gospodarstwach domowych, hodowlanych, w rolnictwie. Pojawianie się coraz większej liczby dowodów negatywnego wpływu nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń na środowisko wodne powoduje rosnące zainteresowanie tym problemem ze strony nauki, społeczeństwa, przedsiębiorstw zaopatrujących ludność w wodę oraz organów legislacyjnych [3]. W 2012 roku, po raz pierwszy substancje stosowane w produktach farmaceutycznych, takie jak diklofenak, 17 β -estradiol (E2) i 17 α -etynyloestradiol (EE2), oraz kilka innych substancji o różnorodnym zastosowaniu: substancje stosowane w środkach ochrony roślin, chemikalia przemysłowe, uboczne

produkty spalania oraz biocydy zostały dodane przez Komisję Europejską do wykazu substancji priorytetowych w oficjalnym wniosku w sprawie ograniczenia zagrożeń związanych z zanieczyszczeniem wody (http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-88_en.htm).

Identyfikacja wszystkich nowych, wprowadzanych zanieczyszczeń jest praktycznie niemożliwa ze względu na emisję nowych substancji do środowiska, w następstwie rozwoju przemysłu chemicznego i wytwarzania innowacyjnych produktów. W związku z tym lista tych zanieczyszczeń pozostaje otwarta. Do tej grupy zanieczyszczeń zalicza się również substancje, które prawdopodobnie od dawna są obecne w środowisku ale stosunkowo niedawno zostały zidentyfikowane. Substancje dla których zidentyfikowano nowe miejsca i skutki ich występowania, źródła emisji czy udział w dotychczas nieznanymi procesach przemian. Substancje które obecne są w środowisku ale nie zostały jeszcze rozpoznane ze względu na brak skutecznych metod analitycznych ich detekcji [4, 5].

Obecność nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń jest szeroko badana dopiero od 20 lat, co wynikało z braku odpowiednich technik analitycznych w okresie wcześniejszym, które pozwalałyby na ich oznaczanie na niskich poziomach stężeń (ppt – ppb) na jakich zwykle te zanieczyszczenia występują [6]. Występowanie nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń na poziomie śladowym wraz z ich wielką różnorodnością stanowią wyzwanie dla analityki i w procesach oczyszczania. Do tej pory ponad 200 farmaceutyków zostało oznaczonych w rzekach w skali globalnej, w stężeniach do 6,5 mg l⁻¹ [7], ale z reguły stężenia leków w środowisku nie przekraczają poziomu kilku µg l⁻¹. Jak się okazuje tak niskie (i dużo niższe) stężenia mogą już być toksyczne, czego najlepszym przykładem są hormony, które zaburzają gospodarkę hormonalną organizmów wodnych prowadząc do ich feminizacji [8]. Te i inne niepokojące przykłady, m.in. przedostawanie się leków do wód pitnych [9], budzą uzasadniony niepokój i zainteresowanie środowisk naukowych problemem nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń w środowisku szczególnie w obliczu wzrastających wskaźników ich produkcji i konsumpcji. Szczególną uwagę objęte są hormony i związki endokryne, których obecność w środowisku prowadzi do zaburzenia funkcji rozrodczych organizmów wodnych poprzez feminizację osobników męskich [10]. Pojawia się również coraz więcej potwierdzonych danych o szkodliwości innych substancji farmaceutycznych, np. diklofenaku, który jest zdolny do bioakumulacji w organizmach

ryb i ptaków [11]. Istniejące dane na temat emisji, występowania i ekotoksyczności nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń są wciąż fragmentaryczne i niewystarczające do oszacowania skali zagrożenia.

Jedną z podstawowych przesłanek podjęcia się tej tematyki badawczej jest pojawianie się coraz większej liczby dowodów negatywnego wpływu nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń na środowisko oraz konieczność ciągłego uzupełniania wiedzy w tym zakresie, co istotne jest dla ochrony środowiska naturalnego i zdrowia ludzi oraz prawidłowego funkcjonowania ekosystemów.

Celem badań, których wyniki zaprezentowano w niniejszym osiągnięciu naukowym, była ocena emisji wybranych związków z grupy nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń do środowiska. Badano również procesy sorpcji/desorpcji, które są jednym z mechanizmów decydujących o ich akumulacji i ewentualnym uwalnianiu do środowiska. Dalsze prace miały na celu poznanie możliwości wykorzystania tanich sorbentów do ich usuwania w procesach oczyszczania.

Przedmiot badań stanowią pozostałości farmaceutyków, związki stosowane w produktach pielęgnacji osobistej oraz inne substancje aktywne biologicznie jak związki endokrynne i biocydy.

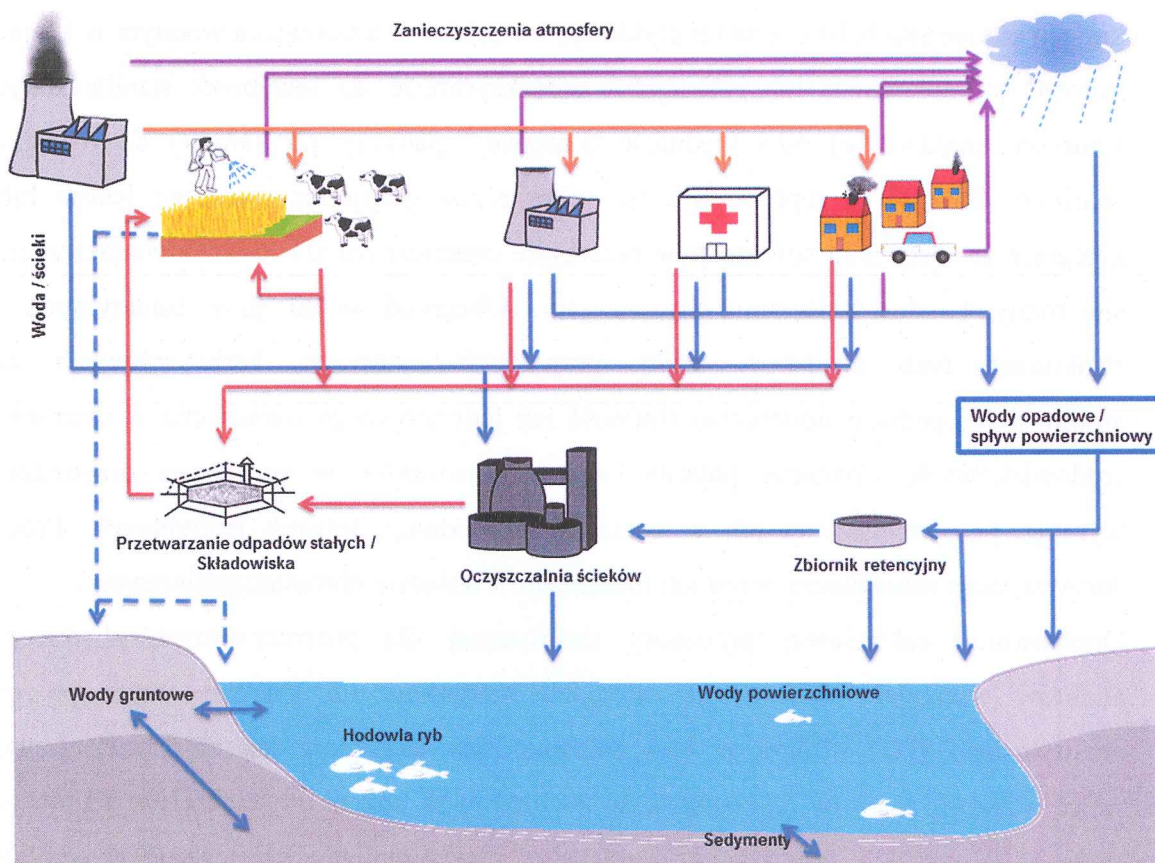
Opis osiągnięć naukowych podzielono na poszczególne rozdziały poprzedzone krótkim wstępem literaturowym.

4.4 Opis osiągnięć naukowych

4.4.1 Emisja do wód nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń oraz procesy ich sorpcji na sedymentach

Obecność w środowisku nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń jest przede wszystkim związana z ich emisją poprzez zrzuty ścieków oczyszczonych [12-14]. Konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są przystosowane do ich usuwania. Poza tym szereg różnych zanieczyszczeń jak pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w wyniku spływów powierzchniowych na terenach zurbanizowanych i przemysłowych poprzez sieci ogólnospławne dostaje się również do oczyszczalni ścieków, lub też bezpośrednio do środowiska [15]. Dodatkowo wzrastający recykling osadów ściekowych staje się jedną z dodatkowych dróg ich emisji do środowiska. Obok źródeł punktowych, zanieczyszczenia migrują do środowiska ze źródeł powierzchniowych, których kontrola i

pomiary ich rzeczywistego efektu na środowisko są znacznie utrudnione. Rysunek 1 przedstawia typowe źródła i ścieżki emisji do środowiska nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń. Największe uwalnianie nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń wynika z wykorzystania różnych produktów w gospodarstwach domowych, jednostkach instytucjonalnych, sektorach handlowych lub przemysłowych, które generują tym samym strumienie ścieków przesyłanych do oczyszczalni ścieków.



Rysunek 1. Typowe źródła i drogi przedostawania się do środowiska nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń (na podstawie: [6, 13, 16])

Rozwój technik analitycznych pozwolił na analizę szerokiej gamy związków z grupy nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń na niskich i bardzo niskich poziomach stężeń. Zbliżyła nas to do głębszego poznania zagrożeń wynikających z zanieczyszczenia wód między innymi farmaceutykami i ich metabolitami oraz oszacowania ryzyka dla ekosystemów wodnych i zdrowia człowieka.

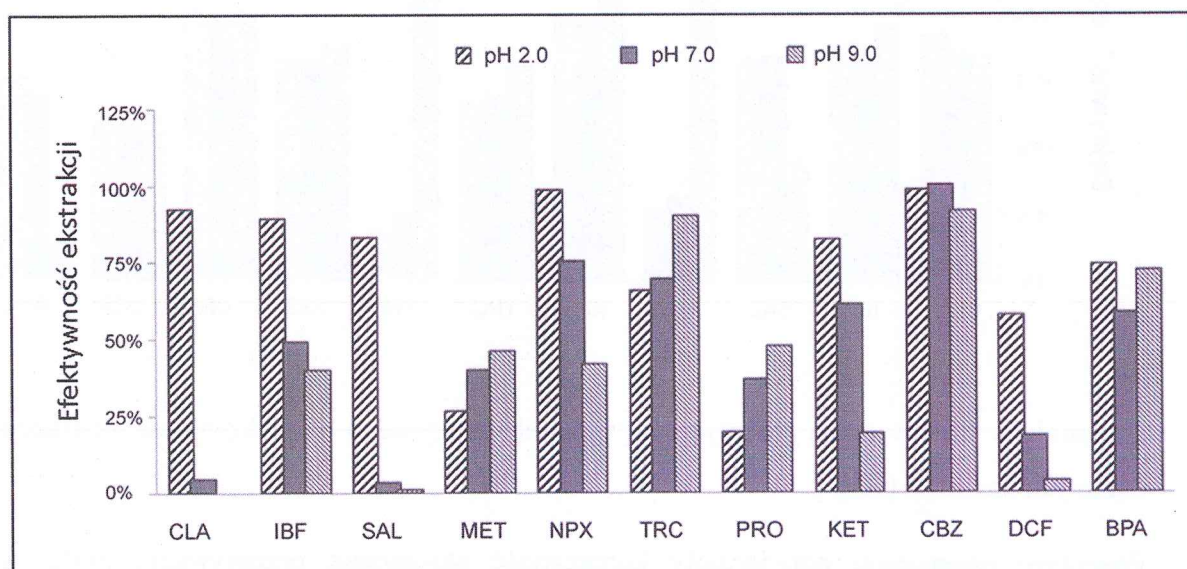
W dotychczas przeprowadzonych badaniach w aglomeracji krakowskiej, prezentowanych w przedstawionym osiągnięciu naukowym, wykonano oznaczenie wybranych

farmaceutyków oraz innych związków z grupy nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń w krakowskich ściekach komunalnych i wstępną ocenę skali emisji tych zanieczyszczeń do wód powierzchniowych. Przedmiotem badań była grupa jedenastu związków, tj.: leki przeciwbólowe i przeciwzapalne, takie jak ibuprofen, diklofenak, ketoprofen i naproksen, lek przeciwdrgawkowy karbamazepina, metabolity – kwas salicylowy i kwas klofibrowy, dwa β -blokery metoprolol i propranolol oraz potencjalne związki endokrynne – triklosan i bisfenol A (H1). Kryteriami wyboru analitów były: a) wysokie wskaźniki spożycia w krajach europejskich, b) częsta identyfikacja związków w środowisku wodnym w krajach Europy, c) stwierdzona lub potencjalna ekotoksyczność, d) dostępność standardowych wzorców analitów, e) odpowiedniość dostępnej aparatury pomiarowej do oznaczeń analitów. Związki te reprezentują nie tylko różne grupy terapeutyczne leków lub/i kategorie zastosowania substancji w przemyśle chemicznym ale również charakteryzują się różnymi właściwościami chemicznymi. Obecność wielu grup funkcyjnych w strukturach tych związków (m.in. grup hydroksylowych, karboksylowych czy aminowych), podnosi dodatkowo trudność ich jednoczesnego oznaczania w matrycach środowiskowych. Charakter polarny badanych związków w większości przypadków wymaga przeprowadzenia ich w postaci odpowiednich, lotnych pochodnych. Proces derywatywacji zabezpiecza przed ich rozkładem w układzie chromatograficznym.

Opracowanie całościowej procedury analitycznej dla zróżnicowanych chemicznie analitów wymagało doboru odpowiednich warunków na każdym etapie procesu analitycznego (H1). Celem w tym zakresie było uzyskanie jak najniższej granicy wykrywalności analitów (zakładając, że związki te są obecne w ściekach w śladowych stężeniach), wysokiej powtarzalności oznaczeń i zminimalizowania wpływu składników matrycy próbki. Przeprowadzono szereg badań nad doбором warunków przygotowania próbki na etapie ekstrakcji do fazy stałej, dobór pH ekstrahowanych ścieków, dobór odczynników stosowanych na etapie przemywania złoża ekstrakcyjnego.

Analizę próbek ścieków prowadzono techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS). Derywatyzację analitów prowadzono z zastosowaniem N-metyl-N-tert-butyldimetylsilyltryfluoroacetamidu (MTBSTFA). Ekstrakcję do fazy stałej (SPE) prowadzono z wykorzystaniem kolumnienek Oasis HLB. Sprawdzono m.in. zachowanie się analitów w różnych warunkach pH próbki oraz wpływ przemywania złoża na odzysk analitu. Badanie wpływu pH próbki ścieków przeprowadzono dla pH 2, 7 i 9. Wyniki tego etapu badań potwierdziły istotny wpływ odczynu ekstrahowanych ścieków na odzysk niektórych analitów i jednocześnie znaczne zróżnicowanie pomiędzy kwasowymi

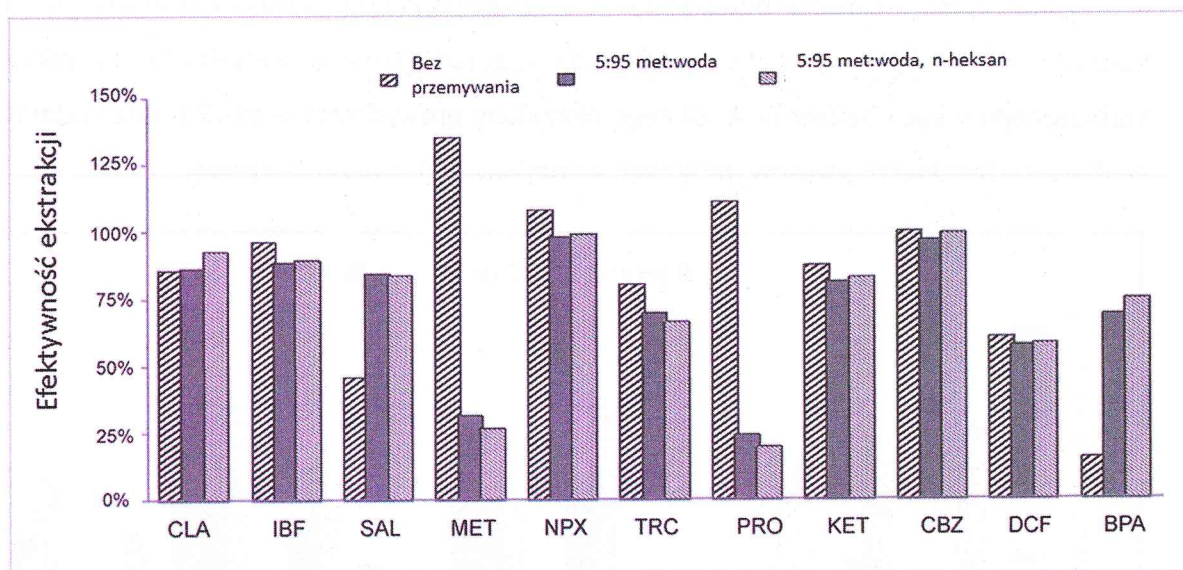
i zasadowymi analitami (Rysunek 2). Związki zasadowe (β -blokery) wykazują najwyższą efektywność ekstrakcji w zasadowym pH w przeciwieństwie do analitów kwasowych, a szczególnie tych najbardziej polarnych – kwasu salicylowego i kwasu klofibrowego. W badanym zakresie pH nie zaobserwowano znaczących różnic w wartościach odzysków karbamazepiny jak i bisfenolu A, dlatego ekstrakcję prowadzono w pH 2,0 gdyż odzysk analitów o charakterze kwasowym w tych warunkach był znacząco wyższy.



Rysunek 2. Wpływ pH ścieków na efektywność ekstrakcji analitów (H1)

Istotnym etapem jest oczyszczenie próbki w procesie ekstrakcji celem zminimalizowania wpływu matrycy na wynik oznaczenia. W procesie opracowywania procedury analitycznej przeprowadzono badania wpływu przemywania złoza po etapie naniesienia próbki. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że etap przemywania złoza ma istotne znaczenie dla efektywności ekstrakcji analitów (Rysunek 3). Pominięcie tego etapu spowodowało znaczne obniżenie efektywności ekstrakcji bisfenolu A oraz kwasu salicylowego. Zastosowanie 5% roztworu metanolu nie wpływa na odzysk karbamazepiny jak i leków o charakterze kwasowym a znacząco obniża poziom tła ułatwiając oznaczenie ilościowe analitów. Ze względu na obecność fazy tłuszczowej w ściekach dopływających do oczyszczalni zdecydowano się na użycie n-heksanu na etapie przemywania złoza. N-heksan zredukował obecność ilość fazy tłuszczowej przy jednoczesnym braku znaczącego ubytku badanych analitów. Dla β -blokerów etap przemywania złoza obniżył efektywność ekstrakcji jednak znacznie poprawił powtarzalność procesu ekstrakcji dla tych związków, co wskazywało na znaczące oddziaływanie substancji interferujących w przypadku braku przemywania złoza

ekstrakcyjnego, które mogło uniemożliwić dokładne oznaczenie tych związków w próbkach środowiskowych.



Rysunek 3. Wpływ etapu przemywania złoża ekstrakcyjnego na efektywność ekstrakcji badanych analitów (H1)

Powyższe obserwacje potwierdziły konieczność stosowania przemywania złoża w procesie ekstrakcji próbek ścieków.

Po opracowaniu procedury analitycznej przeprowadzono pomiary zawartości wybranych związków w ściekach surowych i oczyszczonych z krakowskiej oczyszczalni ścieków Płaszów. Średnia przepustowość oczyszczalni wynosi około 165 tys. m³ na dobę. Ilość oczyszczanych ścieków stanowi ponad 70% ścieków generowanych na terenie Krakowa, co odpowiada liczbie 780 tysięcy obsługiwanych mieszkańców równoważnych. Bezpośrednim odbiornikiem wód oczyszczonych jest rzeka Drwina a ostatecznie rzeka Wisła. Większość analitów została oznaczona zarówno w ściekach surowych i oczyszczonych w stężeniach 0,25 – 12,8 µg l⁻¹ (Tabela 5 w pracy H1). Co więcej, niektóre farmaceutyki były obecne w ściekach oczyszczonych w stężeniach wyższych niż w ściekach doprowadzanych do oczyszczalni, co może sugerować możliwość przekształcania się pozostałości leków wydalanych w postaci koniugatów do form wyjściowych w trakcie procesów oczyszczania ścieków. Wykazano po raz kolejny, że związki te są w sposób ciągły uwalniane do wód Wisły. W ściekach zrzucanych do odbiornika w najwyższych stężeniach wykryto karbamazepinę (2,8 µg l⁻¹), metoprolol (1,30 µg l⁻¹) oraz bisfenol A (0,8 µg l⁻¹).

Przeprowadzone badania pozwoliły na oszacowanie poziomów stężeń w jakich dane związki trafiają ze ściekami do krakowskiej oczyszczalni oraz ilości w jakich uwalniane są do wód powierzchniowych wraz z ładunkiem ścieków oczyszczonych. Z punktu widzenia ekologicznego największe znaczenie mają badania ścieków oczyszczonych, na podstawie których można oszacować ilości związków zrzucanych do środowiska w sposób ciągły. Dodatkowo badania potwierdziły brak dostatecznej skuteczności w usuwaniu bioaktywnych zanieczyszczeń w procesie oczyszczania ścieków, co powinno motywować do szukania i wprowadzenia dodatkowych skutecznych metod ograniczenia emisji tych zanieczyszczeń.

Do środowiska wodnego emitowane są nie tylko pozostałości farmaceutyków, które mogą stanowić realne zagrożenie nie tylko dla organizmów wodnych ale także dla człowieka. Inną grupę związków emitowanych do środowiska wraz ze ściekami stanowią związki psychoaktywne, co potwierdziły badania prezentowane w pracy H2. Substancje psychoaktywne są wydalane wraz z moczem w dużym stopniu w postaci niezmienionej (amfetamina, MDMA) lub w postaci aktywnych metabolitów (benzoiloeogonina jako metabolit kokainy, EDDP - metadonu) [17]. Obecne w ściekach komunalnych wędrują do oczyszczalni i dalej, ze względu na niewielki stopień oczyszczenia, do wód powierzchniowych. Obecność narkotyków w ściekach, ze względu na ich właściwości może mieć działanie toksyczne na organizmy wodne. Substancje psychoaktywne zostały także oznaczone w wodach uzdatnianych w celu otrzymania wody przeznaczonej do spożycia

[17].

Dodatkowo analiza ścieków zarówno jakościowa jak i ilościowa pod względem zawartości nielegalnych substancji i ich metabolitów to nowoczesna metoda badawcza. Uważana jest za obiektywne i szybkie narzędzie do określenia zawartości substancji zażywanych i wydalanych przez człowieka. Problem zanieczyszczenia wód narkotykami i ich metabolitami jest stosunkowo nowym problemem, intensywnie badanym dopiero w ostatnich kilku latach. Stanowi przedmiot zainteresowania biologów i ekotoksykologów w aspekcie ochrony środowiska, ale również niezaprzeczalnie oferuje wartościowe informacje epidemiologiczne dla instytucji walczących z przestępczością narkotykową oraz służb prewencyjnych, wskazujące na wydajność działań, czy ewentualnie pojawienie się nowych nielegalnych substancji na rynku. Należy pamiętać że uzyskane dane są

szacunkowe, oznaczenie w ściekach substancji niedozwolonych i ich metabolitów niesie ze sobą pewne błędy pojawiające się w etapach szacowania retrospektywnego.

W październiku 2011 roku Państwowy Inspektorat Sanitarny 2010 pod wpływem doniesień Krajowego Konsultanta ds. Toksykologii Klinicznej o wzrastającej liczbie interwencji medycznych spowodowanych najprawdopodobniej dopalaczami, na mocy ustawy o Państwowej Inspekcji Sanitarnej zamknął ponad 1300 sklepów z preparatami kolekcjonerskimi. Nazwy dopalacze używa się potocznie w celu nazwania substancji, bądź też mieszanin substancji wykazujących faktyczne lub rzekome działanie psychoaktywne. Dopalamce sprzedawane są najczęściej jako preparaty kolekcjonerskie, odżywki do kwiatów czy kąpieli, pachnące kadzidelka lub odczynniki do badań, zawsze z dopiskiem „nie do spożycia przez człowieka” na opakowaniu. Dopalamce są najczęściej pochodnymi fenyloetyloaminy, katynonu (β -ketoamfetaminy), piperazyny lub tryptaminy.

We wspomnianej pracy **H2** skupiono się na analizie 4 substancji będących wg wiedzy Instytutu Ekspertyz Sądowych jednymi z najpopularniejszych składników dopalaczy tj. 4-MEC, mCPP, MDPV oraz mefedronu. MDPV, 4-MEC oraz mefedron są pochodnymi katynonu. mCPP jest pochodną piperazyny i wykazuje działanie stymulujące i euforyzujące. Ponadto do badań wybrano MDMA, substancję nazywaną inaczej „Ecstasy” bądź „tabletkami szczęścia”. Opracowano metodykę badań próbek ścieków składającą się z dwóch podstawowych etapów – ekstrakcji do fazy stałej mającej na celu izolację i zateżenie oznaczanych składników oraz ich analizę czułą i selektywną techniką LC-ESI-MS-QTOF (liquid chromatography-electrospray ionization-quadrupole-time of flight-mass spectrometry) w trybie MSMS tj. z wykorzystaniem tandemowej spektrometrii mas (Tabela 2 w pracy H2). W ściekach stwierdzono obecność 4-MEC, MDMA oraz mefedronu na poziomie stężeń od 21,6 do 41,3 ng l⁻¹ (Tabela 5 w pracy H2). Obliczono także wartości ładunku obecnych związków niesionych wraz ze ściekami oczyszczonymi do wód rzeki Drwiny na poziomie od 3,6 do 7,1 mg doba⁻¹ 1000 mieszkańców⁻¹ (str. 314 w pracy H2). Wyznaczono ponadto współczynnik ryzyka środowiskowego tylko dla MDMA którego wartość wyniosła do 0,188 co oznacza średnie ryzyko dla ekosystemów wodnych na wyznaczonych poziomach stężeń (str.314 w pracy H2). Dla pozostałych związków ze względu na brak odpowiednich danych dotyczących ich toksyczności nie udało się oszacować współczynników ryzyka środowiskowego.

Przeprowadzone badania potwierdziły emisje również tego typu zanieczyszczeń do wód wskutek ich niepełnego usuwania w procesach oczyszczania ścieków. Potwierdziły również ich występowanie na rynku i możliwość zastosowania analiz ścieków do badań epidemiologicznych. Badania te potwierdzają konieczność prowadzenia dalszych prac w tym zakresie w celu uzupełnienia wiedzy na temat emisji i występowania w środowisku tego typu zanieczyszczeń i określenia ich wpływu na środowisko.

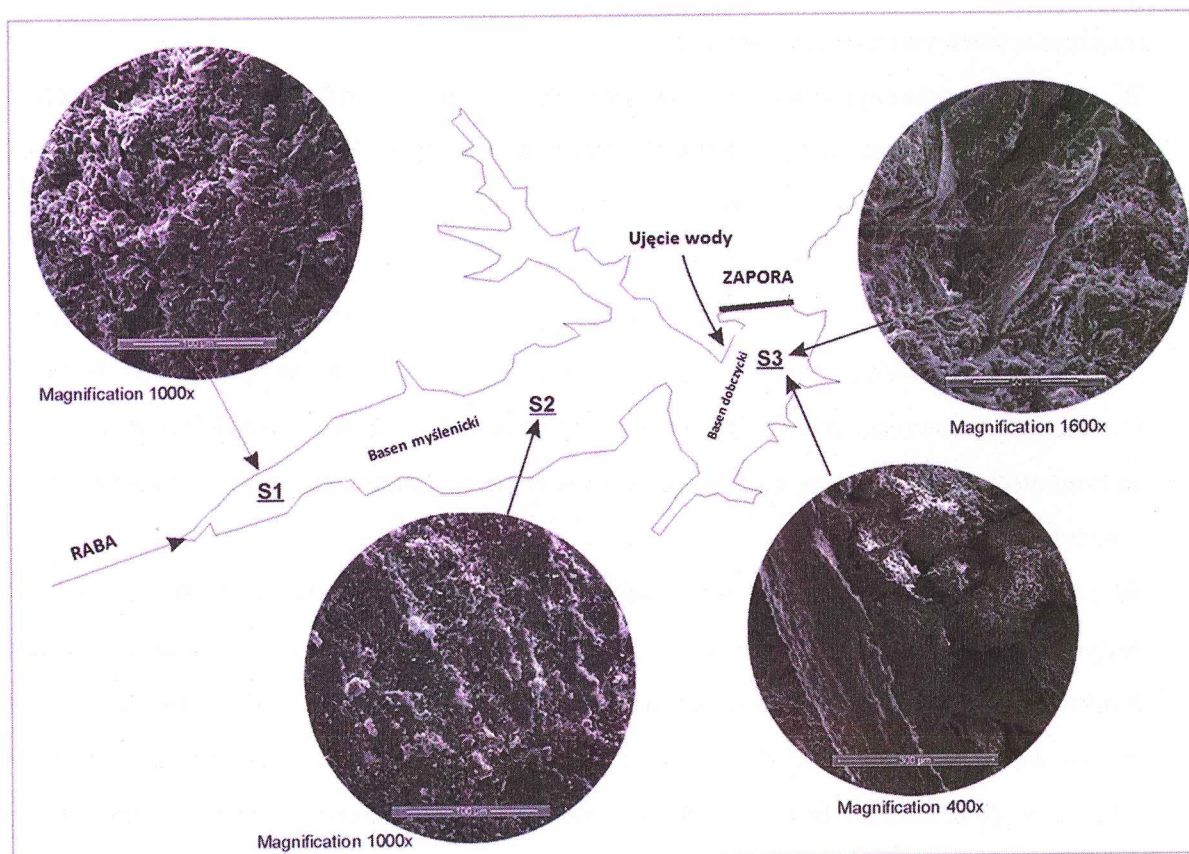
W ostatnich latach trwają intensywne badania losów środowiskowych takich związków jak pozostałości farmaceutyków i innych nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń, które dostały się do środowiska i skutków jakie mogą wywołać. W nawiązaniu do losu środowiskowego opisanych powyżej zanieczyszczeń celem badań było poznanie mechanizmu sorpcji na sedymentach kilku przedstawicieli różnych grup terapeutycznych i kategorii zastosowania w przemyśle, takich jak: ibuprofen, diklofenak, ketoprofen, karbamazepina, bisfenol A i triclosan. W tym celu stosowano procedurę OECD 106 zalecaną do tego typu badań w powszechnie akceptowanych międzynarodowych dyrektywach [18].

W pracach badawczych dotyczących procesów sorpcji wybranych zanieczyszczeń na sedymentach i testowanych sorbentach przedstawionych w kolejnych publikacjach (**H3**, **H4**, **H8**, **H9**) zawartych w opisie osiągnięć naukowych stosowano technikę HPLC-UV/Vis. Do izolacji i wzbogacania badanych związków z fazy wodnej stosowano technikę SPE. W efekcie prowadzonych prac opracowano metodykę analityczną pozwalającą na oznaczenie w sumie dziewięciu związków w próbkach wodnych. Opracowano również metodykę oznaczania kilku wybranych związków w próbkach sedymentów, stosowaną w badaniach procesów sorpcji zanieczyszczeń w układzie woda – sedyment (**H4**).

W pracach **H3** i **H4** przedstawiono badania dotyczące sorpcji wybranych związków na sedymentach pobranych ze zbiornika wody przeznaczonej do spożycia dla miasta Krakowa i okolic, zlokalizowanego na rzece Rabie (Rysunek 4). Zbiornik ten stanowi źródło wody przeznaczonej do spożycia dla około 60% mieszkańców Krakowa i okolic. Obecność pozostałości farmaceutyków i innych zanieczyszczeń oraz ich akumulacja w sedymentach może więc mieć negatywne skutki nie tylko dla organizmów wodnych ale także dla zdrowia ludzi.

Pierwsze prace eksperymentalne przeprowadzono dla ibuprofenu ze względu na jego powszechność stosowania i występowania w środowisku (**H3**). Na wstępie dokonano

wyboru odpowiedniego stosunku sedymentu i roztworu wodnego oraz czasu potrzebnego do ustalenia się równowagi procesu sorpcji ibuprofenu. W niniejszej pracy wyznaczono stopień sorpcji ibuprofenu na podstawie współczynników podziału K_d , stałych Freundlicha K_F oraz współczynników adsorpcji znormalizowanych względem węgla organicznego K_{OC} . Proces sorpcji ibuprofenu badano dla dwóch sedymentów pobranych na wejściu Raby do zbiornika oraz w jego najgłębszej części, przed zaporą. Sedymenty charakteryzowały się zbliżonymi zawartościami węgla organicznego oraz pH natomiast były zróżnicowane pod względem składu granulometrycznego i wielkości powierzchni właściwej (Tabela 1 w pracy H3). Eksperymentalne wartości współczynników charakteryzujących sorpcję ibuprofenu dla badanych sedymentów wyniosły odpowiednio $K_d - 1,14$ i $2,29 \text{ l kg}^{-1}$, $K_F - 0,25 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{ l}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$ i $5,48 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{ l}^{1/n} \text{ kg}^{-1}$. Wyznaczone wartości współczynników determinacji (R^2) izoterm Freundlicha wynosiły 0,89 i 0,90 i wskazywały, że izotermę mogą być wykorzystane do opisu oddziaływań ibuprofenu do badanych sedymentów.



Rysunek 4. Lokalizacja poboru próbek sedymentów w zbiorniku zaporowym w Dobczycach na rzece Rabe. Obok zdjęcia próbek sedymentów z skaningowego mikroskopu elektronowego (H4)

Nachylenie izoterm (n) różniło się dla badanych sedymentów. W przypadku sedymentu pobranego na wejściu Raby do zbiornika, wartość nachylenia (n) była mniejsza od jedności, co potwierdziło, iż sorpcja w tym przypadku ma charakter wysyceniowy – sorbat wiązany jest z centrami o coraz mniejszej entalpii swobodnej adsorpcji. Natomiast w przypadku sedymentu pobranego w najgłębszej części zbiornika wartość (n) była większa od jedności, co może świadczyć że sorbat może powodować modyfikację powierzchni co ułatwia dalszą adsorpcję. Sedymeny w tej części zbiornika charakteryzują się znacznie wyższym udziałem frakcji ilastej i większą powierzchnią właściwą. Wykazano że zawartość frakcji ilastej może mieć istotny wpływ na procesy sorpcji tego związku. Ponadto porównano modelowe wartości współczynnika K_{OC} , obliczonych na podstawie współczynnika podziału oktanol – woda K_{OW} z wartościami eksperymentalnymi K_{OC} (1,22 i 2,53; odpowiednio dla sedymentów S1 i S2) (str. 87 w pracy H3). Wskazano że w przypadku związków polarnych prognozowanie ich zdolności sorpcyjnych w oparciu o wartość K_{OW} , może być błędne, gdyż współczynnik ten dobrze opisuje oddziaływania hydrofobowe. Oddziaływanie polarnych grup funkcyjnych zarówno z sorbatu jak i powierzchni materii organicznej czy minerałów, może wpływać na wielkość sorpcji. Wskazano, że w przypadku ibuprofenu, który występuje głównie w postaci jonowej w badanym pH, charakter jonowy oddziaływań może mieć podstawowe znaczenie w sorpcji tego związku.

W kolejnych pracach eksperymentalnych rozszerzono liczbę badanych związków (H4). Obok diklofenaku, należącego podobnie jak ibuprofen do niesteroidowych leków przeciwbólowych, badano sorpcję ketoprofenu, karbamazepiny, bisfenolu A i triclosanu. Analizę sorpcji przeprowadzono dla trzech sedymentów pobieranych w różnych częściach zbiornika wody pitnej w Dobczycach. Celem badań było sprawdzenie sorpcji na materiałach o zróżnicowanej charakterystyce pod względem składu, wielkości powierzchni właściwej i struktury, wzdłuż zbiornika. Wyznaczono izotermy sorpcji badanych związków do trzech sedymentów na podstawie modelu liniowego i modelu Freundlicha (Rysunek 3 w pracy H4). Wyższe wartości współczynników determinacji R^2 , uzyskane dla modelu liniowego wskazywały że model ten jest odpowiedni do opisu sorpcji diklofenaku, ketoprofenu oraz karbamazepiny. Potwierdziły to również wartości współczynników (n), bliskie jedności, uzyskane w modelu Freundlicha dla tych związków (tabela 4 w pracy H4). W przypadku sorpcji bisfenolu A oraz triclosanu, uzyskane wartości współczynników determinacji oraz współczynników nachylenia

wskazywały, że model Freundlicha lepiej opisuje oddziaływania tych związków z sedymentami (tabela 4 w pracy H4). Najwyższe wartości stałych podziału K_F otrzymano dla triclosanu i bisfenolu A, odpowiednio $187,5 - 1248,5 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ i $11,4 - 51 \mu\text{g}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{kg}^{-1}$. Natomiast dla pozostałych związków otrzymane wartości K_d były znacznie niższe i mieściły się w granicach od 1,3 do $5,5 \text{l kg}^{-1}$. Podobnie jak w przypadku wyników dla sorpcji ibuprofenu, wyższe wartości stałych podziału otrzymano dla sedymentów gromadzonych w najgłębszej części zbiornika, charakteryzujących się wyższą zawartością węgla organicznego oraz minerałów ilastych. Wyznaczone eksperymentalnie wartości współczynników adsorpcji znormalizowanych względem węgla organicznego K_{OC} dla diklofenaku i ketoprofenu różniły się znacznie od wartości K_{OW} (Rysunek 4 w pracy H4), co może potwierdzać, że podobnie jak w przypadku ibuprofenu, oddziaływania elektrostatyczne mogą odgrywać ważną rolę w sorpcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Związki te charakteryzują się obecnością grupy karboksylowej, co odpowiada za ich występowanie w formie jonowej w naturalnym pH sedymentów, wynoszącym około 7,7. Dobrą korelację pomiędzy współczynnikami K_{OC} i K_{OW} uzyskano natomiast dla karbamazepiny, bisfenolu A i triclosanu, co może wskazywać na oddziaływania hydrofobowe sorbat – sedyment i sorpcję tych związków głównie na materii organicznej. Niskie wartości stałych podziału otrzymane dla wszystkich badanych związków oprócz triclosanu oznaczają że należą one do grupy związków o stosunkowo niskim potencjale sorpcyjnym do badanych sedymentów, co oznacza że większość zanieczyszczeń pozostaje w fazie ciekłej i może negatywnie wpływać na organizmy wodne ale także na jakość wody pitnej otrzymywanej ze zbiornika. Podobnie, niewielkich oddziaływań sorpcyjnych można spodziewać się względem zawiesiny, co z jednej strony ogranicza możliwość samooczyszczania się zbiornika poprzez akumulację zanieczyszczeń w zawieszynie i sedymentach, z drugiej strony brak akumulacji można rozpatrywać pozytywnie.

W ujęciu ogólnym wyniki te wskazują że badane związki uwalniane do wód powierzchniowych, mogą pozostawać w większości w fazie wodnej i w niewielkim stopniu ulegać procesom sorpcji na sedymentach, co wskazuje na ich znaczną biodostępność.

Wskazano również na dwa dodatkowe aspekty mające wpływ na procesy wymiany badanych związków w układzie sedyment – woda. Pierwszy związany z ilością wody porowej, której zawartość może wpływać na wielkość sorpcji karbamazepiny,

ketoprofenu i diklofenaku (Rysunek 5 w pracy H4). Większa zawartość minerałów ilastych w głębszej części zbiornika gdzie sedymentują najdrobniejsze ziarna, łączy się z większą zawartością wody porowej, co zmniejsza ilość cząstek zaadsorbowanych na sedymentach i ułatwia wymianę woda porowa – woda nadosadowa. Drugi aspekt związany jest z stratyfikacją termiczną wód zbiornika w jego najgłębszej części (basen Dobczycki), odpowiadający punktowi poboru sedymentów S3 na Rysunku 4. Utrzymuje on się od maja do września. W tym czasie woda wpływająca do tej części zbiornika nie ma kontaktu z warstwą sedymentów, w związku z tym procesy sorpcji zachodzą głównie w zawieszynie. Dwukrotnie w ciągu roku, wiosną i jesienią, zachodzi pełne mieszanie wód zbiornika i można spodziewać się intensyfikacji wymiany zanieczyszczeń w układzie sedyment – woda. W płytszej części zbiornika w tzw. basenie Myślenickim, co odpowiada punktom poboru sedymentów S1 i S2, procesy mieszania wody zachodzą przez cały rok.

Badania problemu występowania pozostałości leków i innych nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń w środowisku naturalnym obecnie realizowane są w wielu krajach na świecie, w Polsce, wiedza na ten temat jest wciąż ograniczona. Uzyskane wyniki badań potwierdziły ich emisję do środowiska w aglomeracji krakowskiej. Zastosowanie do dalszych analiz opracowanych metodyk analitycznych, pozwoli rozszerzyć wiedzę w zakresie zanieczyszczenia środowiska tego typu związkami i zagrożenia wynikającego z ich obecności w środowisku. Znajomość potencjału sorpcyjnego badanych związków ma istotne znaczenie w poznaniu sposobów przemieszczania się tych związków w środowisku, co może pomóc w określeniu ich wpływu na ekosystem i zdrowie człowieka. Dane te mogą znaleźć zastosowanie w ocenie ryzyka środowiskowego badanych związków nie tylko w Polsce ale także na świecie.

4.4.2 Desorpcja biocydów z materiałów budowlanych jako nowe źródło emisji

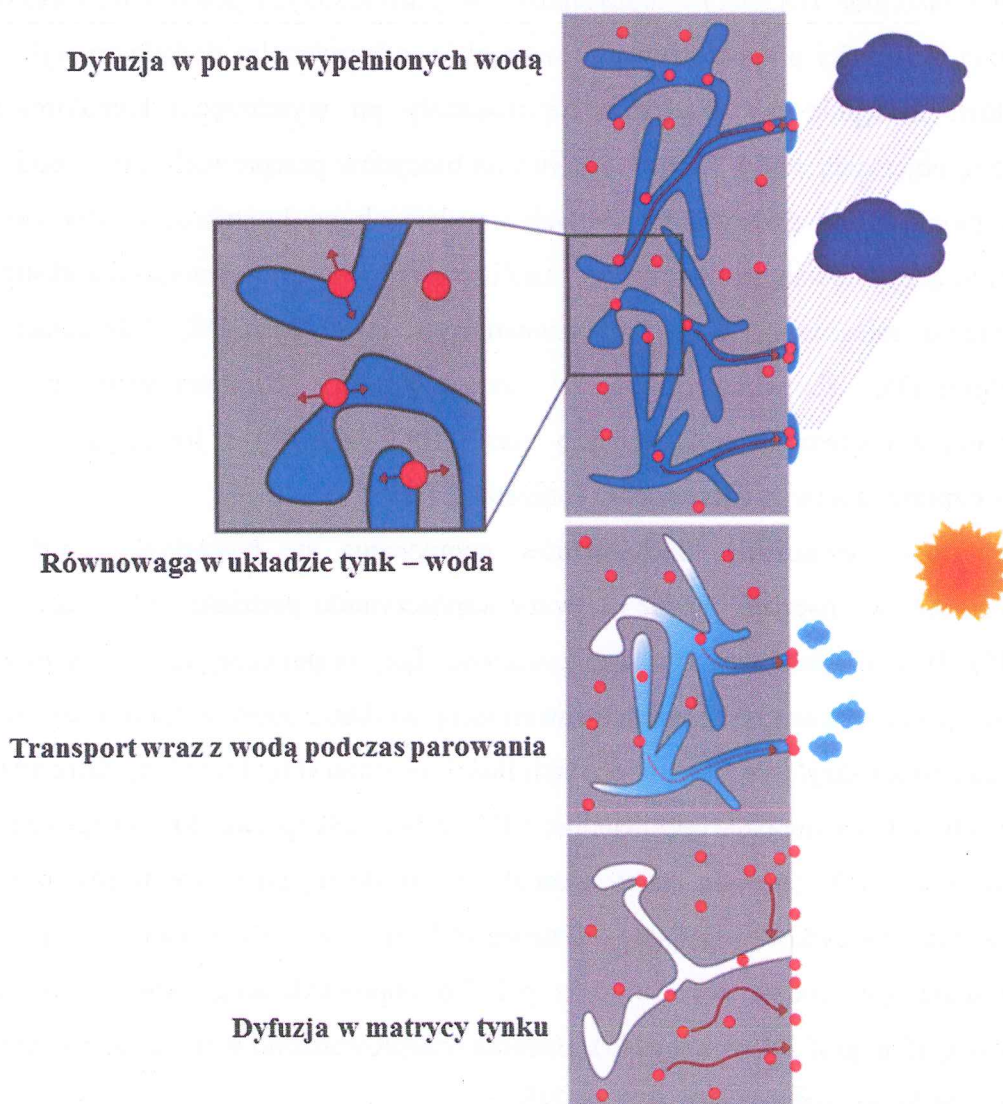
Biocydy znajdują zastosowanie w bardzo wielu obszarach działalności człowieka, poza wykorzystaniem rolniczym, leśniczym czy w ogrodnictwie, ułatwiają utrzymanie terenów przy autostradach, lotniskach, liniach kolejowych, zakładach przemysłowych, parkach, polach golfowych i w szeregu innych miejscach przestrzeni publicznej [19, 20]. Stosuje się je również w materiałach budowlanych i powłokach ochronnych [21]. Ich zastosowanie wzrasta ze stopniem urbanizacji. W efekcie ich aplikacji docierają do gleb a wraz z wodami opadowymi lub irygacyjnymi docierają do wód gruntowych i

powierzchniowych. Biocydy to specyficzna grupa zanieczyszczeń, która podlega ocenie przez wiele instytucji legislacyjnych oraz organizacji badawczych. Szczególna uwaga kierowana jest również na metabolity biocydów, które wykazują aktywność biologiczną, wysoką toksyczność i regularnie wykrywane są w wodach gruntowych [22]. Między innymi z tych powodów dotychczas akceptowane biocydy okazały się nie do końca rozpoznane i zaliczane są do grupy nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń [13]. Cztery związki (diuron, izoproturon, terbutryna i cybutryna) są uwzględnione na liście substancji priorytetowych w dyrektywie wodnej Unii Europejskiej [23]. Dwa z nich cybutryna i terbutryna zostały wprowadzone na listę substancji priorytetowych od niedawna, bo w 2013 roku [24]. Pomimo ograniczenia stosowania wymienionych związków między innymi w rolnictwie znajdują one zastosowanie w materiałach budowlanych, do ochrony przed zarastaniem elementów budowli – fasad i dachów.

Biocydy stosowane w materiałach budowlanych (farby, tynki) zawierających spoiwa organiczne mają zapobiegać rozwojowi alg, bakterii i innych mikroorganizmów. W związku z tym służą przedłużeniu życia takiego materiału oraz zachowania jego estetyki. Uwalnianie tych związków do środowiska w wyniku ich wymywania poprzez opady atmosferyczne stanowi niedawno rozpoznaną drogę emisji. Ze względu na aktywność biologiczną biocydów, poprzez toksyczne działanie na komórki organizmów żywych, po przedostaniu się do gleb i wód wywierają negatywny wpływ również na organizmy z którymi pierwotnie nie miały mieć kontaktu. Badania wskazują, że wymywanie biocydów z materiałów budowlanych może być głównym źródłem ich emisji na terenach zurbanizowanych [25]. Bardzo często wody opadowe docierają bezpośrednio do wód powierzchniowych z pominięciem oczyszczalni ścieków.

Testy laboratoryjne mają na celu ocenę ryzyka wymywania się substancji wprowadzanych na rynek z jednej strony i mogą pomóc przy opracowywaniu nowych materiałów z drugiej strony. Poznanie mechanizmów wymywania pozwoli na minimalizację emisji szkodliwych substancji przy jednoczesnym wydłużeniu życia stosowanych materiałów. Należy pamiętać że testy laboratoryjne nigdy nie oddają rzeczywistych warunków jakim poddane są materiały w trakcie użytkowania w warunkach zewnętrznych. Niemniej jednak konieczne jest ustalenie określonych parametrów takich jak czas kontaktu z wodą, okres suszenia, temperatura, wilgotność, objętość wody na jednostkę powierzchni. Procedury w których testowane materiały były w stałym kontakcie z wodą okazały się nieodpowiednie. Przede wszystkim nie odpowiadały rzeczywistym warunkom, gdzie stosowane materiały mają kontakt z wodą

okresowo podczas opadów lub mgły. W celu uniknięcia stosowania różnych procedur przy ocenie różnych materiałów, obecnie stosowana jest procedura EN 16105, zarówno do powierzchni pokrywanych farbą jak i tynkiem [26]. Uwzględnia ona czasowy kontakt testowanych powierzchni z wodą. Proces wymywania biocydów jest procesem złożonym zależnym od właściwości biocydów i materiałów oraz szybkości transportu biocydu w materiale. W układzie materiał (tynk) – woda na powierzchni, biocyd pozostaje w stanie równowagi. W czasie opadów biocyd jest wymywany z powierzchni materiału co powoduje jego transport z głębszych warstw materiału ku powierzchni w celu wyrównania stężeń. Różne mechanizmy transportu mogą być odpowiedzialne za transport biocydów do powierzchni materiału, co przedstawia Rysunek 5.



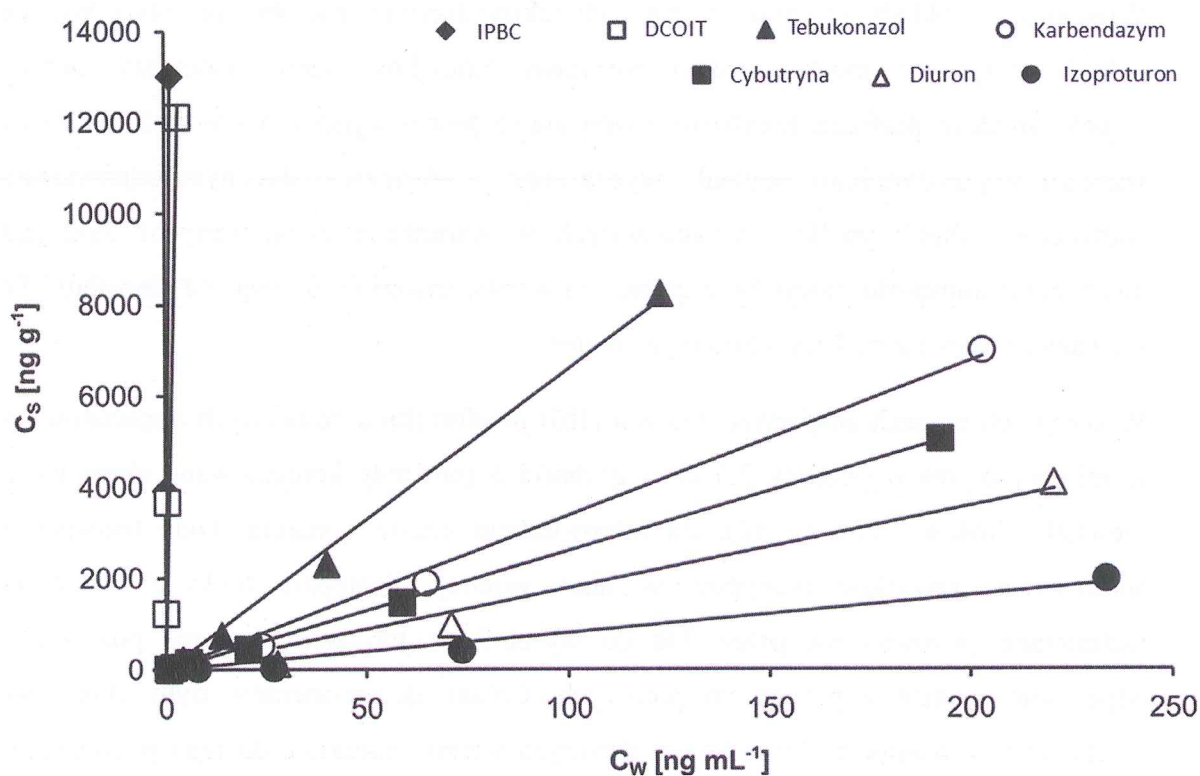
Rysunek 5. Rodzaje mechanizmów transportu biocydów w tynku [27]

Przedstawione poniżej prace badawcze miały na celu określenie współczynników podziału dla wybranych biocydów w układzie tynk – woda (H5) oraz poznanie mechanizmów transportu biocydów do powierzchni tynku w procesie wymywania (H6 i H7). Wartości stałych podziału mogą być jednym z wyznaczników mobilności biocydów. Całkowita zawartość biocydów w tynkach mieści się w granicach od 5 do 10 g kg⁻¹ i zazwyczaj stosowane są mieszaniny kilku biocydów [28]. W badaniach stosowano dwa rodzaje tynków, jeden zawierający akrylan w ilości 10%, drugi zawierający silikon w ilości 15% suchej masy tynku. Do badań wybrano grupę biocydów różniących się pod względem działania oraz budowy chemicznej: karbendazym, 3-jodo-2-propynylobutylokarbaminian (IPBC), isoproturon, diuron, terbutryna, cybutryna, metyloizotiazolinon (MI), benzyloizotiazolinon (BIT), N-oktyloizotiazolinon (OIT), dichloro-N-oktyloizotiazolinon (DCOIT) i tebukonazol. W prowadzonych pracach badawczych w pierwszej kolejności przygotowywano materiały z odpowiednim dodatkiem wybranych biocydów, następnie tak przygotowane materiały po wyschnięciu kontaktowano z określoną objętością wody. Ocenę wymywania biocydów przeprowadzono na podstawie stężeń biocydów w roztworach wodnych uzyskanych po kontakcie z odpowiednim, uprzednio przygotowanym materiałem. Analizy wykonano bezpośrednio dla ekstraktów po dodaniu mieszaniny wzorców wewnętrznych (Cybutryna-D9, Tebukonazol-D6, Izoproturon-D6, Karbendazym-D4) z zastosowaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (HPLC-MS/MS) z jonizacją na drodze elektrorozpraszania (ang. Electrospray Ionization, ESI).

Dla lepszego zrozumienia mechanizmów wymywania się biocydów z materiałów budowlanych, wyznaczono po raz pierwszy współczynniki podziału tynk – faza wodna K_d (H5). W celu określenia wpływu zawartości fazy organicznej na proces desorpcji analitów, przygotowano tynki z różną zawartością akrylanu, poprzez domieszkowanie do bazowego tynku akrylowego odpowiednich ilości akrylanu (Plextol D498). Otrzymano w ten sposób tynki zawierające odpowiednio 15%, 20% i 30% spoiwa akrylowego (Paragraf 2.3.3 w pracy H5). Zbadano także, nieanalizowany do tej pory wpływ pH na proces wymywania biocydów. Badania przeprowadzono w roztworach o pH 9,5 odpowiadającego wodzie porowej oraz pH 5,6 odpowiadającego kwasowości wody deszczowej (Paragraf 2.3 w pracy H5). Badania przeprowadzono w układzie statycznym i współczynniki podziału wyznaczano po 24h.

Kształt izoterm desorpcji wyznaczonych dla badanych związków i wyjściowego tynku akrylowego kontaktowanego z roztworem o pH 9.5 przedstawiono na Rysunku 6.

Wartości stałych różniły się znacznie w zależności od związku, pH roztworu oraz rodzaju materiału i mieściły się w granicach od $1,8 \text{ l kg}^{-1}$ do 9634 l kg^{-1} (Tabela 2 w pracy H5). Dla układu woda porowa – tynk akrylowy wartości współczynników podziału wynosiły od $8,1 \text{ l kg}^{-1}$ dla izoproturonu do 9634 l kg^{-1} dla IPBC. Dla tynku silikonowego od $9,8 \text{ l kg}^{-1}$ dla izoproturonu do 5761 dla DCOIT. Dla roztworów o pH 5,6 i tynku akrylowego wartości współczynników podziału mieściły się w granicach $4,0 - 213 \text{ l kg}^{-1}$, odpowiednio dla karbendazymu i cybutryny. Podobne wartości uzyskano dla tynku silikonowego, od $1,8 \text{ l kg}^{-1}$ dla karbendazymu do 682 l kg^{-1} dla cybutryny.



Rysunek 6. Izotermie desorpcji dla badanych biocydów i tynku akrylowego oraz roztworu wodnego o pH 9.5. C_s – stężenie analitu w fazie stałej, C_w – stężenie analitu w fazie wodnej (H5)

Na wartość współczynników podziału znaczący wpływ ma również zawartość spoiwa organicznego dla IPBC, DCOIT, tebukonazolu, cybutryny oraz karbendazymu i wartości współczynników podziału dla tych związków wzrastają proporcjonalnie do wzrostu udziału spoiwa organicznego w masie materiału. Oznacza to, że w przypadku niektórych biocydów ilość wmywanego składnika można regulować poprzez zwiększenie zawartości spoiwa organicznego. Dla wmywania diuronu i izoproturonu zawartość składnika organicznego nie ma znaczenia.

Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników desorpcji obliczono ilość wody potrzebną do wymycia 50% początkowej zawartości biocydu przy jednorazowym kontakcie tynku z wodą stosując bardzo uproszczony model (Paragraf 3.3 w pracy H5). W ten sposób można wstępnie oszacować czas życia materiału. Otrzymane wyniki, od 49 do ponad 57 tys. litrów wody, odpowiednio dla izoproturonu i IPBC, oznaczają czas życia materiału od 1 do 10 lat w zależności od zastosowanego biocydu. Oczywiście, należy pamiętać że wymywanie zachodzi znacznie skuteczniej poprzez wielokrotny kontakt z niewielką ilością cieczy niż poprzez kontakt jednorazowy z dużą objętością.

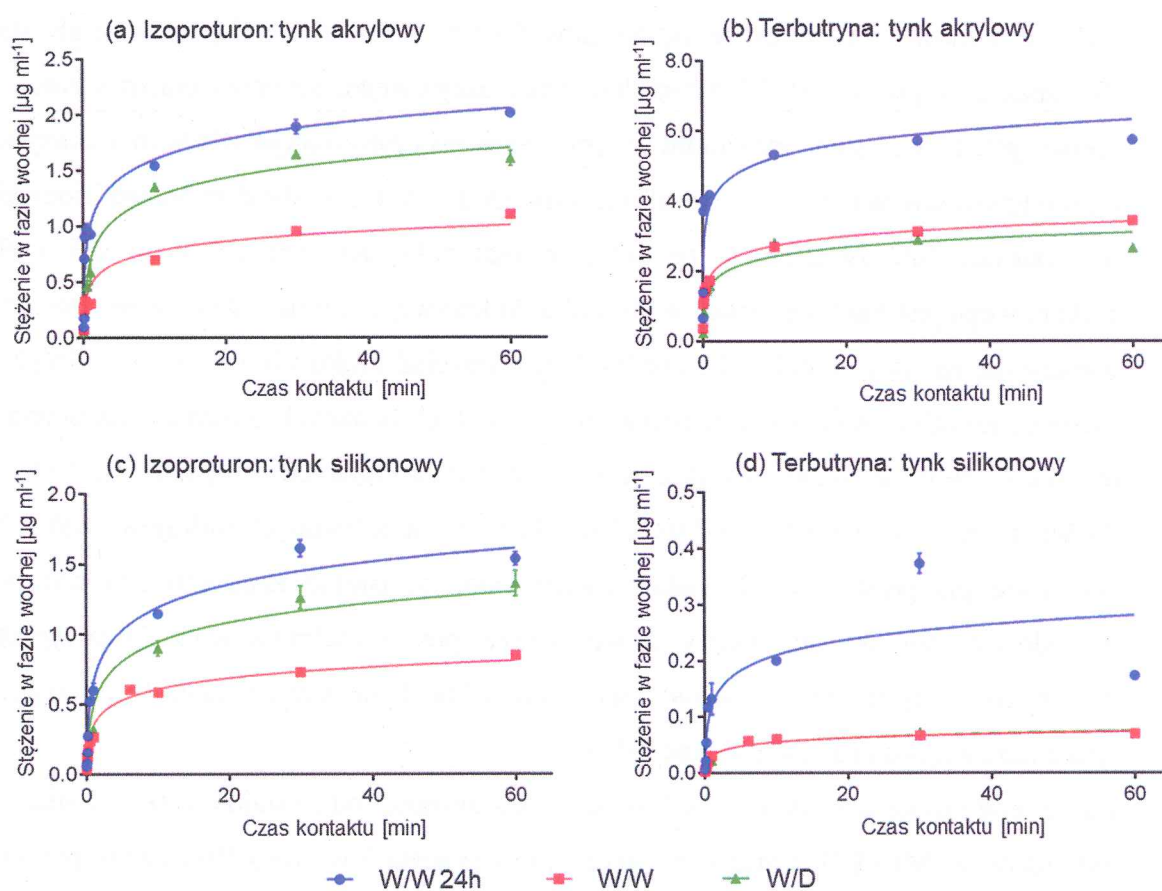
Wiadomo, że układy rzeczywiste mają charakter dynamiczny, stąd powstały kolejne pytania dotyczące mechanizmu wymywania biocydów. Jakie parametry oprócz współczynników podziału dodatkowo wpływają na proces wymywania biocydów? Na ile wartości współczynników podziału wyznaczone w układzie statycznym odpowiadają wartościom współczynników wyznaczonych w warunkach dynamicznych? Jaki jest mechanizm transportu biocydów z głębszych warstw materiału do jego powierzchni? Te rozważania stały się podstawą kolejnych badań.

W kolejnych pracach eksperymentalnych (H6) powierzchnie zestalonych materiałów, w formie wycinków o średnicy 2,5 cm i grubości 5 mm były kontaktowane okresowo z niewielką ilością wody (1 ml). Po odpowiednim czasie kontaktu wodę usuwano i analizowano zawartość biocydów w fazie wodnej. Następnie fiolki z badanymi materiałami pozostawiano przez 24h do wyschnięcia lub zamykano nie pozwalając odparować wodzie z przestrzeni porowych. Celem eksperymentów było określenie mechanizmów transportu biocydów z głębszych warstw materiału do jego powierzchni gdzie następował kontakt z wodą. Testy przeprowadzono dla trzech rodzajów układów:

- a) W celu określenia podziału biocydów między fazę wodną a tynk bez wpływu transportu biocydów w wyniku dyfuzji lub podczas odparowania, kolejne cykle kontaktu z wodą wykonano co 2 minuty. Materiał pozostawał zwilżony ale czas nie był wystarczający dla procesu dyfuzji. Ten rodzaj testu oznaczono (W/W).
- b) W celu określenia transportu biocydów do powierzchni materiału w wyniku procesu dyfuzji poprzez pory wypełnione wodą, kolejne cykle wymywania były przeprowadzane co 24 h i fiolki pozostawały zamknięte, co nie pozwalało na odparowanie wody z porów. Materiał pozostawał zwilżony przez cały okres testu. Ten rodzaj testu oznaczono (W/W24h).

- c) W celu określenia transportu biocydów do powierzchni materiału wraz z odparowaniem wody z porów, kolejne cykle wymywania były przeprowadzane co 24 h i fiolki pozostawały otwarte, co pozwalało na odparowanie wody pozostałej w porach materiału. Ten rodzaj testu oznaczono (W/D).

Stężenia biocydów w uzyskanych ekstraktach wynosiły do kilku mg l^{-1} , ale były mniejsze od wartości rozpuszczalności, co wskazuje że stężenia w fazie wodnej nie są determinowane rozpuszczalnością związków. Duże różnice w stężeniach biocydów odnotowane dla dwóch różnych tynków wskazywały na duży wpływ rodzaju matrycy tynku na proces wymywania analitów (Rysunek 7).



Rysunek 7. Stężenia izoproturonu (a, c) i terbutryny (b, d) w ekstraktach uzyskanych w trzech różnych testach w zależności od czasu kontaktu z wodą (H6)

Wartości stężenia biocydów w fazie wodnej kontaktowanej z tynkiem silikonowym były znacznie mniejsze w porównaniu do wartości stężeń uzyskanych dla tynku akrylowego w kontakcie z wodą. Należy pamiętać że tynk silikonowy charakteryzował się wyższym udziałem spoiwa organicznego.

Przebieg rozkładu stężeń w czasie dla wszystkich biocydów i rodzajów testów był bardzo podobny, co przedstawia Rysunek 7. W pierwszym etapie (3s – 10 min) można zaobserwować intensywny transport biocydów do fazy wodnej, który stabilizuje się w większości przypadków po 10 minutach. Wyznaczone wartości stałych podziału (Tabela 2 w pracy H6) są podobne do wyników z testów desorpcyjnych przeprowadzonych w układzie statycznym, opisanych w pracy H5. Pokazuje to, że przy dłuższym czasie kontaktu wody z tynkiem ustala się stan równowagi. Chociaż wartości stałych różnią się w zależności od testu. Najniższe wartości K_d uzyskano dla układu W/W24h. Wskazuje to wyraźnie, iż uwalnianie biocydów z tynków zachodziło szybciej w przypadku tynków nasiąkniętych wodą. Emisja strumienia biocydów wyrażona w $\text{mg m}^{-2} \text{h}^{-1}$, w przypadku tynku silikonowego rozpoczyna się od największych wartości i maleje powoli ale stale (Rysunek 2 w pracy H6). W przypadku tynku akrylowego, strumień emisji wzrasta w pierwszych 10 s i osiąga maximum w tym czasie, po czym maleje. Może to wskazywać na występowanie warstw w tynku akrylowym związanych z rozkładem stężeń biocydów w materiale lub związanych ze składem materiału. Krzywa uzyskana dla tynku silikonowego jest bardziej płaska w stosunku do krzywej dla tynku akrylowego, co może wskazywać na stały przepływ biocydów do powierzchni tynku silikonowego. Najwyższe stężenia, niezależnie od rodzaju tynku, dla wszystkich badanych biocydów uzyskano w przypadku testu W/W24h. Zwykle wartość stężeń uzyskanych w tym teście była od dwóch do trzech razy większa od stężeń uzyskanych dla pozostałych rodzajów testów. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że istotne znaczenie ma transport biocydów do powierzchni międzyfazowej poprzez pory wypełnione wodą. W przypadku dwóch pozostałych testów wartość stężeń biocydów była różna i zależała od rodzaju tynku lub związku (Tabela 3 w pracy H6).

Biorąc pod uwagę wymywanie się biocydów w zależności od rodzaju związku, najłatwiej były usuwane MI i BIT z grupy izotiazolinonów (Tabela 3 w pracy H6), co nie powinno dziwić. Związki te są stosowane jako środki konserwujące „in-can”, dodawane są do produktów celem niedopuszczenia do ich degradacji w trakcie produkcji, transportu i przechowywania i nie pełnią funkcji stabilizacji uzyskanych powierzchni elewacyjnych. Dla tynku akrylowego karbendazym, izoproturon, diuron i tebukonazol stanowiły znaczną frakcję w całkowitej masie wymywanych biocydów, powyżej 20% początkowej masy każdego związku. W przypadku tynku silikonowego tylko izoproturon i OIT były wymywane w ilości powyżej 20% początkowej masy biocydu. Porównanie całkowitej masy biocydów wymywanych w poszczególnych testach dla badanych tynków wykazało

że ich uwalnianie jest znacznie wyższe dla tynku akrylowego. Wyniki te potwierdziły wcześniejsze wnioski wysunięte w publikacji (H5).

W kolejnej pracy (H7) w oparciu o wyniki opisane w publikacji (H6) wyznaczono współczynniki dyfuzji dla izoproturonu, diuronu i cybutryny. Współczynniki dyfuzji wyznaczono korzystając z równania Cranka (Paragraf 3 w pracy H7). Jak już opisywano w pracy H6, desorpcja biocydów była prowadzona okresowo. Po określonym czasie ekstrakt był usuwany z naczynia. Po przerwaniu procesu desorpcji następowało samorzutne wyrównanie stężeń biocydu w fazie stałej. W modelu matematycznym procesu porowate ciało stałe jest traktowane jako płyta nieskończona izolowana z jednej strony. Procesowi desorpcji towarzyszy dyfuzja biocydu w porach ciała stałego. Założono, że w trakcie przerwy w kontaktowaniu faz lokalne stężenia biocydu w fazie stałej wyrównywało się, a więc kolejny etap desorpcji rozpoczynał się zawsze przy równomiernym stężeniu w fazie stałej (zmniejszającym się w kolejnych etapach). Szybkość procesu desorpcji jest na ogół zdeterminowana przez szybkość transportu desorbowanego składnika w porach fazy stałej. Zatem w analizie kinetycznej procesu podstawowe znaczenie mają równania dyfuzji. Transport biocydów determinowany dyfuzją zależy od rodzaju stosowanego spoiwa organicznego. Wyznaczone wartości współczynników dyfuzji dla tynku akrylowego były o rząd wielkości większe od wartości współczynników wyznaczonych dla tynku silikonowego (Tabela 2 w pracy H7). Znalezione trudności w wyznaczeniu współczynników dyfuzji biocydów, które charakteryzują się dużymi wartościami stałych podziałów. Zbyt małe zmiany stężeń dla tych składników uzyskane w trakcie prowadzonych testów nie pozwoliły na wyznaczenie współczynników dyfuzji.

Reasumując, uzyskane wyniki w pracach H6 i H7 potwierdziły, że transport biocydów w badanych tynkach jak również stan równowagi w układzie tynk/faza wodna zależą od zawartości wody w danym tynku. Transport biocydów w materiale zachodzi przede wszystkim w porach wypełnionych wodą, w suchym materiale transport ten jest znacząco mniejszy. Transport biocydów związany z odparowaniem wody z materiału nie odgrywa znaczącej roli w porównaniu do wspomnianych wcześniej procesów. Występują wyraźne różnice w wymywaniu biocydów z różnych materiałów, co nie do końca może być wyjaśnione jedynie różną zawartością składnika organicznego.

4.4.3 Zastosowanie tanich sorbentów do usuwania nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń

Badania prowadzone na całym świecie, między innymi te prezentowane w opisanych pracach H1 i H2 pokazały, że tradycyjne technologie oczyszczania ścieków nie są przystosowane do eliminacji farmaceutyków i innych nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń. Stopień eliminacji leków w oczyszczalniach ścieków jest zróżnicowany. I tak przykładowo stopnie usuwania (metodami tradycyjnymi) ibuprofenu, diklofenaku, kwasu klofibrowego, bezafibratu, naproksenu, ketoprofenu, karbamazepiny, hormonów czy sulfametoksazolu wynoszą odpowiednio 65-90 %, 17-75 %, 34-51 %, 83%, 45-66 %, 69 %, 7 %, 0-85 % czy 60 % [29, 30]. Wielokrotnie potwierdzono informacje o wysokiej odporności hormonów oraz karbamazepiny na oczyszczanie [31-34]. Wiele różnych procesów fizycznych, chemicznych i biologicznych znalazło zastosowanie do usuwania i degradacji nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń na przestrzeni kilku dekad [35-38].

Technologie biologicznego oczyszczania ścieków są zdecydowanie najpowszechniej stosowanymi do usuwania nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń. Oparte są one najczęściej na kompilacji aerobowych i anaerobowych procesów biodegradacji, przykładowo, metoda osadu czynnego, procesy membranowe z wykorzystaniem bioreaktorów, oczyszczalnie roślinne, oczyszczanie enzymatyczne czy biosorpcja. Niestety procesy te nie zapewniają dostatecznego usuwania wielu mikrozanieczyszczeń. W związku z tym wprowadzane są dodatkowo metody chemiczne lub fotochemiczne z wykorzystaniem zaawansowanych metod utleniania (ang. Advanced Oxidation Processes, AOP). W ostatnim czasie metody hybrydowe, łączące podstawowe metody biologiczne z procesami fizycznymi lub chemicznymi, znalazły zastosowanie do pełniejszego usuwania w szerokim zakresie nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń [39, 40].

Sorpcja mikrozanieczyszczeń występuje głównie na zasadzie absorpcji w której występują hydrofobowe oddziaływania pomiędzy grupami alifatycznymi i aromatycznymi związków a częścią lipofilową ścian komórkowych mikroorganizmów jak i frakcją tłuszczową osadu czynnego. Adsorpcja obejmuje elektrostatyczne oddziaływania dodatnio naładowanych grup z ujemnie naładowaną powierzchnią mikroorganizmów i osadów (np. grupy aminowe) [41, 42].

Usuwanie większości nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń na etapie oczyszczania ścieków wymaga zastosowania nowoczesnych i kosztownych rozwiązań technicznych. Zatem bardzo ważnym z punktu widzenia ochrony środowiska jest

znalezienie odpowiednich metod usuwania omawianych wyżej związków ze ścieków. Jedną z możliwości jest wykorzystanie metod sorpcyjnych, przy zastosowaniu glinokrzemianów warstwowych i/lub węgla aktywnych. Glinokrzemiany warstwowe takie jak montmorillonit, wermikulit, kaolinit czy nieoczyszczony bentonit są tanimi materiałami odpadowymi z kopalni odkrywkowych. W ich strukturze znajdują się kationy międzypakietowe dające się łatwo zastępować innymi większymi kationami, co skutkuje znacznym zwiększeniem właściwości sorpcyjnych otrzymywanych układów. Dotychczasowe badania wskazują, że modyfikowane glinokrzemiany mają zdolność sorbowania związków organicznych, w tym między innymi pozostałości farmaceutyków [43-47].

Nawiązując do zagrożeń związanych z emisją i występowaniem w środowisku nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń celem dalszych badań było poznanie możliwości zastosowania tanich, powszechnie dostępnych glinokrzemianów warstwowych oraz ich modyfikacji do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych. Znaczenie zjawisk adsorpcyjnych w nowych technologiach przemysłowych budzi duże zainteresowanie materiałami o nietypowej powierzchni i teksturze. Minerale ilaste stanowią grupę substancji naturalnych o specyficznych właściwościach fizykochemicznych. Ich struktura i występowanie w formie drobnodispersyjnej powodują, że tworzą one układy koloidalne, wykazują właściwości sorpcyjne, kwasowe i katalityczne. Modyfikacje ich powierzchni poprzez tworzenie połączeń organiczno-mineralnych wykorzystuje się między innymi w nanotechnologii do otrzymywania nowych materiałów, w procesach usuwania zawiesin minerałów z wody, a także w zabiegach agrotechnicznych w celu poprawienia struktury gleb. Zanieczyszczenie środowiska naturalnego, różnego rodzaju tworzywami sztucznymi na bazie polimerów, może powodować powstawanie omawianych połączeń w sposób niekontrolowany. Jednym ze znanych sposobów usuwania zawiesin minerałów ilastych jest ich zagęszczanie poprzez zastosowanie flokulantów typu poliakryloamidu. Ważne jest poznanie właściwości sorpcyjnych, jonowymiennych i innych połączeń organiczno-mineralnych, szczególnie ze względu na ich zastosowanie praktyczne. Powierzchnia minerałów ilastych, a szczególnie smektytów, wykazuje obecność centrów kwasowych. Ilość centrów kwasowych minerałów ilastych można regulować stosując odpowiednie sposoby aktywacji chemicznej, traktując minerały roztworami kwasów (aktywacja kwasowa).

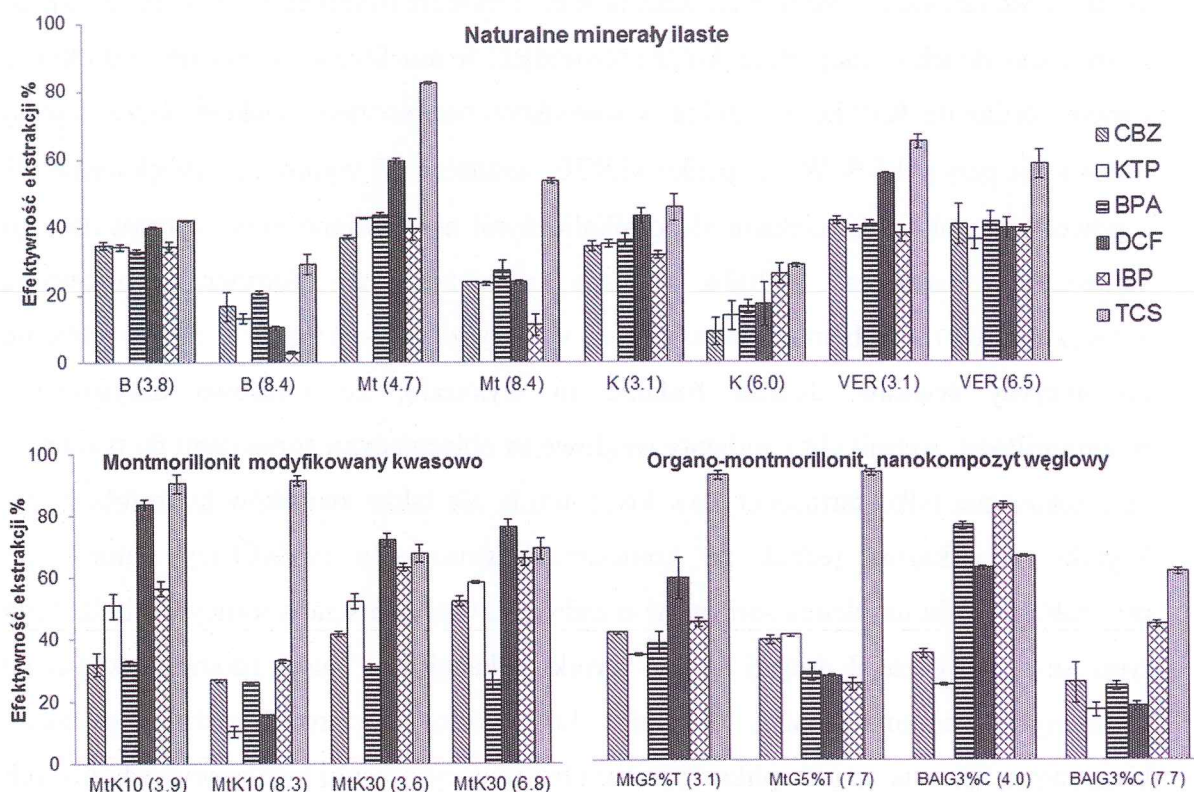
Do badań wybrano naturalny kaolinit (K), bentonit (B), wermikulit (VER) i montmorillonit (Mt). Sprawdzono również możliwości sorpcyjne względem pozostałości farmaceutyków minerałów modyfikowanych kwasowo oraz organominerałów. Zastosowano komercyjnie dostępne, kwasowo aktywowane montmorillonity, MtK10 i MtK30. Zastosowano również montmorillonit modyfikowany metodą adsorpcji z 5% wodnego roztworu poliakryloamidu (MtG5%T). Nanokompozyt węglowy otrzymany na drodze adsorpcji z 3% wodnego roztworu poliakryloamidu i karbonizowania w temperaturze 773 K w atmosferze azotu, interkalowanego oligokationami hydroksyglinu bentonitu (BAIG3%C). Badania sorpcji przeprowadzono zgodnie z procedurą OECD 106, w której stosuje się model statyczny. Opis stosowanych sorbentów zawiera Paragraf 2.2 w pracy H8.

Głównym celem badań (H8) było określenie skuteczności usuwania pozostałości leków przeciwbólowych (ibuprofen, diklofenak, ketoprofen, naproksen) oraz innych leków (karbamazepina) i nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń (bisfenol A) metodą sorpcji na naturalnych i modyfikowanych glinokrzemianach warstwowych. Sprawdzono także wpływ pH na siłę wiązania analitów do sorbentów.

Przed dodaniem analitów, układy sorpcyjne były kondycjonowane przez 24 h w celu ustalenia się warunków i wyrównania pH. Badania przeprowadzono dla roztworów o stężeniu $100 \mu\text{g l}^{-1}$ (Paragraf 2.3 w pracy H8).

Wyznaczone wartości równowagowych współczynników sorpcji (K_d) analitów różniły w zależności od analitu, rodzaju sorbenta oraz odczynu roztworu (Tabela 3 w pracy H8). Dla roztworów o pH 6,0 – 8,4 wartości równowagowych współczynników sorpcji mieściły się w granicach od $1,6 \text{ l kg}^{-1}$ dla ibuprofenu do 609 l kg^{-1} dla triclosanu. Dla roztworów o odczynie kwaśnym od $14,3 \text{ l kg}^{-1}$ (bisfenol A) do 696 l kg^{-1} (triclosan). Dla roztworów o odczynie kwaśnym, niemal dla wszystkich badanych sorbentów, największe wartości współczynników sorpcji uzyskano dla triclosanu i diklofenaku. Wyjątek stanowiły współczynniki sorpcji ibuprofenu i bisfenolu A uzyskane dla nanokompozytu węglowego. Największe wartości współczynników sorpcji karbamazepiny i ketoprofenu wyznaczono dla montmorillonitu aktywowanego kwasowo MtK30 w roztworze o odczynie obojętnym.

Przeprowadzone badania wykazały że wybrane związki w największym stopniu były usuwane na nanokompozycie węglowym BAIG3%C oraz na aktywowanych kwasowo montmorillonitach K10 i K30 (Rysunek 8). Jednakże, usuwanie ketoprofenu, ibuprofenu, diklofenaku i bisfenolu A na MtK10 i BAIG3% C było w dużym stopniu zależne od pH.



Rysunek 8. Sorpcja karbamazepiny (CBZ), ketoprofenu (KTP), bisfenolu A (BPA), diklofenaku (DCF), ibuprofenu (IBP) oraz triklosanu (TCS) na modyfikowanych i nie modyfikowanych glinokrzemianach, w zależności od pH roztworu

W przypadku montmorillonitu K30 stwierdzono, że efektywności sorpcji analitów nie zależą od pH roztworu. Również sorpcja wybranych związków na wermikulicie nie zależała od pH. Efektywność sorpcji analitów będzie zależeć od udziału form jonowych i obojętnych tych związków w każdym testowanym pH. Stwierdzono, że obniżenie pH może sprzyjać zatrzymywaniu analitów w strukturach sorbentów. Sorpcja zarówno związków obojętnych jak i anionowych do minerałów ilastych wzrasta wraz z ich hydrofobowością, co obrazuje wartość stałej podziału oktanol – woda (K_{OW}). Wśród badanych związków największymi wartościami K_{OW} charakteryzują się triclosan i diklofenak (Tabela 1 w pracy H8). Dodatkowo w przypadku związków o charakterze kwasowym, obniżenie pH roztworu, powoduje przejście wspomnianych związków głównie w formę niejonową. W niższych pH redukowany jest również ładunek ujemny na powierzchni sorbentów co zmniejsza odpychające oddziaływania elektrostatyczne grup funkcyjnych analitów i na powierzchni sorbentów. Otrzymane wyniki wskazują, że oddziaływania hydrofobowe można rozważać jako główny mechanizm sorpcji badanych związków. Przeprowadzone badania wskazują, że pH nie wywiera istotnego wpływu na

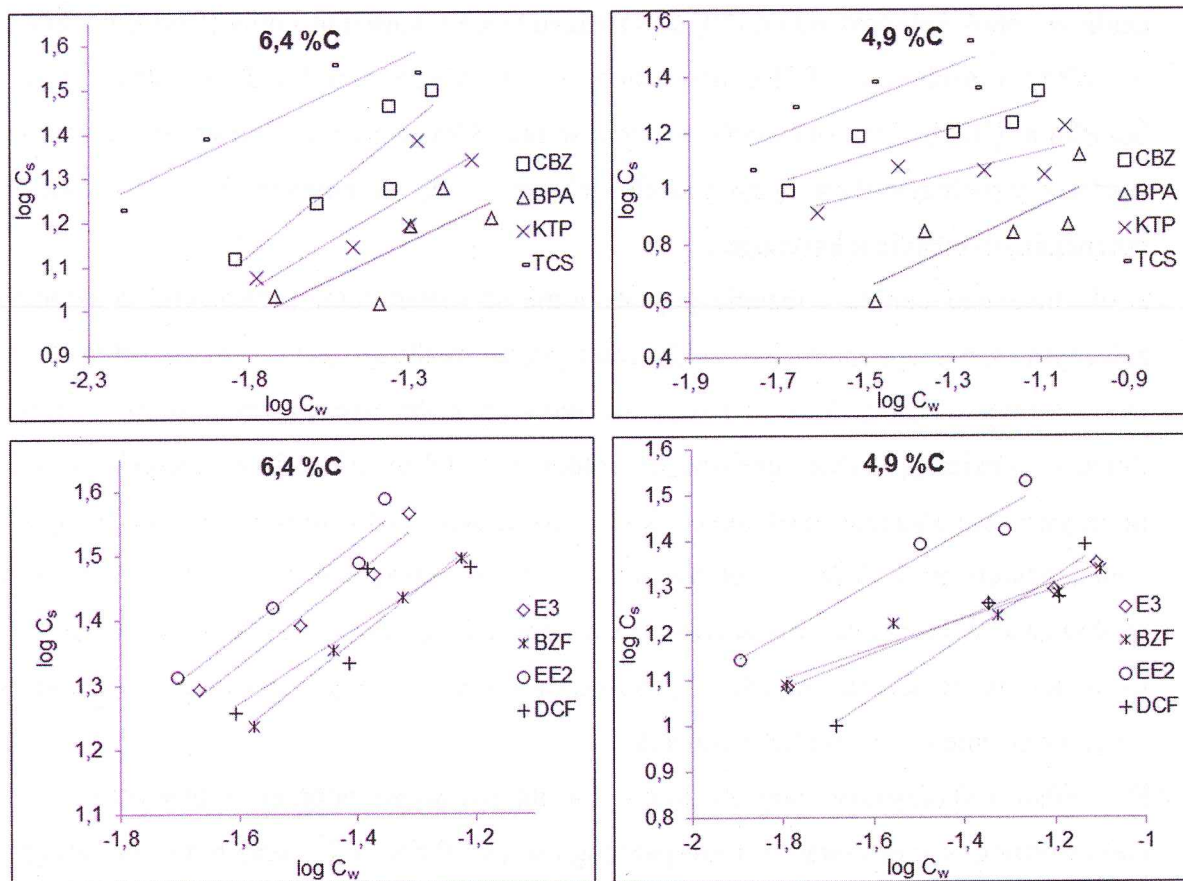
skuteczność usuwania analitów na wermikulicie i montmorillonicie K30 (Rysunek 8), co może stanowić ich wielką zaletę. Można stwierdzić, że możliwości sorpcyjne wermikulitu i montmorillonitu K30 będą stabilne w warunkach oczyszczalni ścieków, które pracują przeważnie przy pH ~ 8. W przypadku MtK30, naturalne pH wynosi 3,6, zwiększenie pH z powodu interakcji ze ściekami słabo alkalicznymi nie powinno mieć wpływu na jego skuteczność usuwania analitów. Należy pamiętać, że efektywność usuwania zanieczyszczeń na sorbentach stosowanych w oczyszczalniach ścieków zależy głównie od matrycy ścieków. Jednak badanie to wykazało, że kwasowo aktywowany montmorillonit, wermikulit i sorbenty węglowe są obiecującymi sorbentami do usuwania ze ścieków nie tylko farmaceutyków kwasowych, ale także związków hydrofobowych. Wyniki te wskazują jednak na konieczność stosowania modyfikacji naturalnych minerałów w celu uzyskania sorbentów o żądanych właściwościach sorpcyjnych dla tego typu zanieczyszczeń. Z drugiej strony, wyniki pokazują, że lepsze zdolności sorpcyjne naturalnych: montmorillonitu, bentonitu lub kaolinitu w roztworach o odczynie kwasowym, sprawia że ich aplikacja jest trudna w oczyszczaniu wód powierzchniowych lub ścieków o neutralnym pH. Należy pamiętać, że modyfikowane i niemodyfikowane minerały ilaste mogą być regenerowane przez wygrzewanie bez straty ze względu na stabilność ich struktury nawet przy temperaturze do 850 ° C.

Ponadto, niskie koszty naturalnych sorbentów, nie stanowią ekonomicznego progu dla ich zastosowania w dużej skali i wdrożenia modyfikowanych i niemodyfikowanych minerałów ilastych może znaleźć zastosowanie w usuwaniu pozostałości farmaceutyków i innych nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń ze ścieków i wód powierzchniowych. Dodatkowym aspektem, związanym z ochroną środowiska, dla nanokompozytów mineralno-węglowych jest możliwość ponownego wykorzystania w innych procesach przemysłowych materiałów odpadowych, po procesach sorpcyjnych lub katalitycznych. Od wielu lat podejmowane są próby różnych zastosowań gospodarczych popiołów lotnych. O skali konieczności utylizacji ubocznych produktów spalania w polskiej energetyce świadczą następujące dane: w 2011 r. powstało około 11.5 mln t popiołu lotnego. Tak duże ilości wymagają utylizacji gdyż zagrażają środowisku [48]. Jedną z możliwości wykorzystania popiołów lotnych jest ich zastosowanie jako sorbentów [49-55]. Dlatego też, w ramach ostatniej prezentowanej w ramach osiągnięcia naukowego pracy, postanowiono zbadać sorpcję wybranych związków z grupy nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń na popiołach lotnych. W badaniach tych do grupy

analitów, obok ketoprofenu (KTP), diklofenaku (DCF), karbamazepiny (CBZ), bisfenolu A (BPA) i triclosanu (TCS), dołączono 17- α -etynyloestradiol (EE2), estriol (E3) i bezafibrat (BZF). Dla obecnych w środowisku diklofenaku i 17- α -etynyloestradiolu wartości współczynników ryzyka środowiskowego HQ są powyżej 1, co świadczy o potencjalnym efekcie toksycznym.

Z chemicznego punktu widzenia popioły lotne są materiałami tlenkowymi o składzie zależnym od rodzaju spalonego węgla. Mają postać miałkiego pyłu o barwie od jasno do ciemnoszarej. Popioły lotne składają się głównie z tlenków krzemu, glinu i żelaza. Ponadto zawierają różne pierwiastki śladowe a także niespalony węgiel. Trwają intensywne badania nad możliwością ich powszechnego zastosowanie jako skutecznych i tanich adsorbentów, które mogłyby znaleźć swoje zastosowanie głównie w ochronie środowiska. Wykorzystanie właściwości sorpcyjnych popiołów lotnych ma wiele zalet, są to materiały tanie, są odpadem przemysłowym zatem wykorzystując je działamy proekologicznie na wielu płaszczyznach.

Do badań wykorzystano popioły lotne z kotła pyłowego pobrane z pierwszej strefy elektrofiltra o różnej zawartości niespalonego węgla: 0,5%, 4,9% oraz 6,4%. Na wstępie dokonano wyboru odpowiedniego stosunku popiołu do roztworu wodnego. Na podstawie wcześniejszych prac, dotyczących sorpcji badanych związków uznano, że 24-godzinny czas kontaktu roztworów z popiołem lotnym będzie optymalny do ustalenia się stanu równowagi. Stężenia równowagowe badanych związków w fazie stałej wyznaczono na podstawie różnic między stężeniami początkowymi i równowagowymi analitów w fazie ciekłej z uwzględnieniem stopnia odzyskania analitów w trakcie całej procedury analitycznej. Testy sorpcyjne przeprowadzono w układzie statycznym zgodnie z procedurą OECD 106. Wyznaczone izotermy sorpcji, analitów do dwóch popiołów o zawartości niespalonego węgla 4,9% i 6,4% przedstawiono na Rysunku 9. Izotermy sorpcji wykazały, że proces adsorpcji testowanych związków ma charakter wysyceniowy. Małe wartości parametru (n), od 0,2 do 0,6, potwierdziły spadek skuteczności sorpcji wraz ze wzrostem stężenia analitów w roztworze wodnym (Tabela 3 w pracy H9). Wyznaczone wartości równowagowych współczynników sorpcji związków różniły się nie tylko między sobą, ale także w zależności od zawartości niespalonego węgla w popiele (Tabela 3 w pracy H9). Mieściły się one w przedziale odpowiednio, od 53,1 do 325,7 $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ i od 31,6 do 153,6 $\mu\text{g}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{kg}^{-1}$ dla popiołów o zawartości 6,4% i 4,9% niespalonego węgla. Zaobserwowano zależność pomiędzy zawartością niespalonego węgla badanych popiołów a efektywnością sorpcji analitów.



Rysunek 9. Izotermy Freundlicha analitów do badanych popiołów o różnej zawartości niespalonego węgla (H9)

Największe wartości stałych Freundlicha dla wszystkich badanych związków otrzymano dla popiołu o największej zawartości niespalonego węgla. Do najlepiej adsorbujących się na badanym popiele związków należały estrogeny, EE2 i E3. Występowanie korelacji pomiędzy współczynnikami oktanol – woda badanych związków a współczynnikami podziału odniesionymi do zawartości węgla, wskazuje że niespalony węgiel odgrywa ważną rolę w sorpcji substancji, a zachodzące oddziaływania mają charakter hydrofobowy (Tabela 4 w pracy H9). Roztwory wodne popiołów mają charakter silnie zasadowy (pH 11,7). Badane związki mają charakter jonowy. Można wnioskować również o występowaniu oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią aktywną adsorbentów a badanymi związkami, szczególnie w przypadku kwasów organicznych, diklofenaku, ketoprofenu i bezafibratu. Nie można również wykluczyć tego typu oddziaływań między grupami hydroksylowymi pozostałych analitów.

Cennym elementem tej pracy było pokazanie, że zawartość niespalonego węgla w popiele ma istotne znaczenie dla skuteczności procesu usuwania wybranych związków z

roztworów wodnych. Otwiera to drogę do badań dla popiołów o dużych zawartościach węgla. Znaczny udział węgla w popiołach ogranicza ich zastosowanie do produkcji materiałów budowlanych.

4.5 Podsumowanie

Przedstawione prace koncentrujące się wokół problemu emisji do środowiska nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń i zmniejszenia zagrożenia związanego z ich obecnością w środowisku, potwierdzają naukowe i użytkowe znaczenie badań prowadzonych w tym zakresie.

Efektom prac było poznanie sposobów rozprzestrzeniania się w środowisku wybranych nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń oraz możliwości ograniczenia ich emisji. Zbadano mechanizm sorpcji do sedimentów kilku farmaceutyków należących do różnych grup terapeutycznych (diklofenak, ketoprofen, ibuprofen, karbamazepina) oraz bisfenolu A i triclosanu stosowanych powszechnie w produktach codziennego użytku. Stwierdzono, że wszystkie związki z wyjątkiem triclosanu charakteryzują się niskim potencjałem sorpcyjnym, co może wskazywać na ich znaczną biodostępność. Ma to również istotne znaczenie w poznaniu sposobów przemieszczania się tych związków w środowisku, określenie wpływu na organizmy wodne i zdrowie człowieka. Dane te mogą pomóc w ocenie ryzyka środowiskowego badanych związków. W przypadku zbiorników wodnych, które są źródłem wody przeznaczonej do spożycia, niska efektywność wiązania tych związków z sedimentem może mieć wpływ na jakość otrzywanej wody oraz dobór procesów stosowanych w technologii uzdatniania. Problem obecności pozostałości farmaceutyków i wielu innych nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń w środowisku jest dostrzegany w Polsce w ograniczonym zakresie. Wyniki badań przedstawione w autoreferacie dotyczące emisji pozostałości farmaceutyków, triclosanu, bisfenolu A i związków psychoaktywnych do wód aglomeracji krakowskiej są pierwszymi tego typu analizami dla środowiska krakowskiego i uzupełniają wiedzę w zakresie zanieczyszczenia środowiska naszego kraju powyższymi związkami. Zastosowanie opracowanych metodyk analitycznych pozwoli na dalsze analizy zanieczyszczenia środowiska badanymi związkami i procesów przebiegających z ich udziałem, co poszerzy wiedzę w zakresie zagrożeń wynikających z ich emisji do środowiska.

Szczególne uwagi skierowane są obecnie na opracowanie metod usuwania nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń ze ścieków i wód. Jedną z możliwości jest

zastosowanie metod sorpcyjnych, w związku z tym trwają poszukiwania materiałów o odpowiedniej efektywności usuwania wspomnianych związków, jednocześnie spełniających inne warunki między innymi ekonomiczne. Wyniki przeprowadzonych badań dotyczyły określenia skuteczności usuwania pozostałości leków z różnych grup terapeutycznych oraz innych nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń, powszechnie stosowanych w produktach codziennego użytku, metodą sorpcji na naturalnych i modyfikowanych glinokrzemianach warstwowych oraz popiołach lotnych. Stwierdzono, że wśród badanych związków, największym potencjałem sorpcyjnym do badanych minerałów ilastych charakteryzują się triclosan i diklofenak, w przypadku popiołów, obok wcześniej wspomnianych związków również estrogeny. Aplikacja szeregu naturalnych i modyfikowanych minerałów ilastych, między innymi nanokompozytu węglowego może być ograniczona lepszą efektywnością tych sorbentów jedynie w roztworach o odczynie kwasowym. Ustalono, że efektywność usuwania badanych związków na montmorillonicie modyfikowanym kwasowo oraz wermikulicie nie ulega zmianie bez względu na odczyn kwasowy lub obojętny roztworu. Stwierdzono, że popioły lotne, szczególnie z dużą zawartością niespalonego węgla mogą być efektywnym sorbentem badanych związków, mimo pewnych ograniczeń związanych z odczynem zasadowym mieszanek popiołowo-wodnych. Obecność niespalonego węgla w popiele ma istotne znaczenie dla sorpcji badanych związków. Uzyskane wyniki pozwolą na określenie kierunku dalszych badań dotyczących uzyskania sorbentów o optymalnych właściwościach do usuwania tego typu zanieczyszczeń. Znajomość potencjału sorpcyjnego wspomnianych związków do powszechnie występujących w środowisku glinokrzemianów oraz organo-minerałów tworzonych w wyniku emisji zanieczyszczeń polimerowych do środowiska, może mieć istotne znaczenie w poznaniu oddziaływań badanych związków z tego typu sorbentami i ich przemieszczaniu się w środowisku.

Nową, niedawno zidentyfikowaną drogą emisji biocydów do środowiska jest ich wymywanie z materiałów budowlanych stosowanych do wykończenia elewacji budynków oraz pokrycia dachów (farby i tynki). Badania aktualnie są realizowane w kilku kierunkach, opracowania odpowiednich testów laboratoryjnych, odzwierciedlających zachowanie się materiałów w warunkach rzeczywistych, na podstawie których dopuszczane są nowe materiały na rynek, poznanie mechanizmów wymywania biocydów ze wspomnianych materiałów, opracowanie materiałów z których wymywanie biocydów byłoby ograniczone do minimum.

W przedstawionych pracach badawczych wyznaczono po raz pierwszy współczynniki podziału dla wybranych biocydów w układzie tynk – woda. Określono wpływ rodzaju tynku, pH i zawartości spoiwa organicznego na efektywność procesu wymywania wspomnianych związków. Zbadano mechanizm wymywania biocydów w zależności od nawilżenia materiałów w układach zbliżonych do procesów przebiegających w warunków zewnętrznych. Wartości stałych podziału mogą być stosowane jako jeden z wyznaczników mobilności biocydów. Ustalono, że biocydy z grupy izotiazolinonów oraz izoproturon i diuron charakteryzują się niskim potencjałem sorpcyjnym, co wskazuje na uwalnianie w znacznym stopniu tych składników z tynków oraz możliwość łatwego przenikania do gleb, wód gruntowych czy powierzchniowych. Stwierdzono, że efektywność wymywania biocydów jest znacznie większa w przypadku tynku akrylowego. Wielkość emisji większości badanych biocydów można ograniczyć zwiększeniem udziału spoiwa organicznego w tynku. Udowodniono, że transport biocydów do powierzchni materiału mającej kontakt z wodą opadową zachodzi przede wszystkim w porach wypełnionych wodą. Stwierdzono, że uwalnianie biocydów zachodzi w największym stopniu w przypadku tynków nasiąkniętych wodą, co ma miejsce w sprzyjających temu warunkach pogodowych, obfitych opadów. Wyznaczono współczynniki dyfuzji izoproturonu, diuronu i cybutryny dla wspomnianego układu. Określenie potencjału sorpcyjnego biocydów ma istotne znaczenie nie tylko dla poznania mechanizmów uwalniania tych związków do środowiska, ale także w opracowaniu odpowiednich testów laboratoryjnych i nowych materiałów. Dane te mogą być pomocne w ocenie ryzyka środowiskowego biocydów.

Istotny wkład cyklu publikacji stanowiącego osiągnięcie naukowe do rozwoju dyscypliny Inżynieria Środowiska dotyczy:

- **opracowania metod analitycznych i ich zastosowania do określenia poziomu emisji nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń do środowiska,**
- **określenia potencjału sorpcyjnego wybranych zanieczyszczeń do sedimentów oraz wybranych sorbentów co ma istotne znaczenie dla poznania sposobów ich rozprzestrzeniania się w środowisku oraz możliwości ograniczenia ich emisji,**
- **określenia potencjału sorpcyjnego biocydów w układach tynk – woda oraz mechanizmu ich uwalniania do środowiska.**

Literatura

- [1] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environ. Health Perspect.*, 107(Suppl 6) (1999) 907–938.
- [2] C.G. Daughton, “Emerging” Chemicals as Pollutants in the Environment: a 21st Century Perspective, *Renewable Resources Journal*, 23 (2005) 6-23.
- [3] K. Styszko-Grochowiak, K. Sosnowska, J. Gołaś, Problem występowania farmaceutyków w środowisku wodnym, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 9 (2009) 52 - 53.
- [4] C.G. Daughton, Non-regulated water contaminants: emerging research, *Environ. Impact Assess. Rev.*, 24 (2004) 711-732.
- [5] M.I. Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 27 (2008) 991-1007.
- [6] S.U. Gerbersdorf, C. Cimadoribus, H. Class, K.-H. Engesser, S. Helbich, H. Hollert, C. Lange, M. Kranert, J. Metzger, W. Nowak, T.-B. Seiler, K. Steger, H. Steinmetz, S. Wieprecht, Anthropogenic Trace Compounds (ATCs) in aquatic habitats — Research needs on sources, fate, detection and toxicity to ensure timely elimination strategies and risk management, *Environ. Int.*, 79 (2015) 85-105.
- [7] B. Petrie, E.J. McAdam, J.N. Lester, E. Cartmell, Assessing potential modifications to the activated sludge process to improve simultaneous removal of a diverse range of micropollutants, *Water Res.*, 62 (2014) 180-192.
- [8] K. Fent, A.A. Weston, D. Caminada, Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.*, 76 (2006) 122-159.
- [9] V.L. Cunningham, S.P. Binks, M.J. Olson, Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 53 (2009) 39-45.
- [10] M. Cleuvers, Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects, *Toxicol Lett*, 142 (2003) 185-194.
- [11] J. Schwaiger, H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr, R.D. Negele, Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout, *Aquat Toxicol.*, 68 (2004) 141-150.
- [12] B. Petrie, R. Barden, B. Kasprzyk-Hordern, A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.*, 72 (2015) 3-27.
- [13] R. Naidu, V.A. Arias Espana, Y. Liu, J. Jit, Emerging contaminants in the environment: Risk-based analysis for better management, *Chemosphere*, 154 (2016) 350-357.
- [14] S.D. Richardson, T.A. Ternes, Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, *Anal. Chem.*, 86 (2014) 2813-2848.
- [15] R. Moreno-González, J.A. Campillo, V. García, V.M. León, Seasonal input of regulated and emerging organic pollutants through surface watercourses to a Mediterranean coastal lagoon, *Chemosphere*, 92 (2013) 247-257.
- [16] K. Sosnowska, K. Styszko, J. Gołaś, Wstępne oznaczenie wybranych farmaceutyków w ściekach komunalnych z oczyszczalni Kraków Płaszów, *Proceedings of ECOpole*, 5 (2011) 601-607.
- [17] E. Zuccato, S. Castiglioni, Illicit drugs in the environment, *Philosophical Transactions of The Royal Society*, 367 (2009) 3965-3978.
- [18] OECD guideline for testing chemicals. Adsorption-desorption using a batch equilibrium method, 106 (2006) 1-45.
- [19] K. Vorkamp, R. Bossi, K. Bester, U.E. Bollmann, S. Boutrup, New priority substances of the European Water Framework Directive: Biocides, pesticides and brominated flame retardants in the aquatic environment of Denmark, *Sci. Total Environ.*, 470-471 (2014) 459-468.
- [20] M.D. Hernando, A. Rodríguez, J.J. Vaquero, A.R. Fernández-Alba, E. García, Environmental Risk Assessment of Emerging Pollutants in Water: Approaches Under Horizontal and Vertical EU Legislation, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 41 (2011) 699-731.
- [21] U.E. Bollmann, C. Tang, E. Eriksson, K. Jönsson, J. Vollertsen, K. Bester, Biocides in urban wastewater treatment plant influent at dry and wet weather: Concentrations, mass flows and possible sources, *Water Res.*, 60 (2014) 64-74.
- [22] D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward, Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence, *Environ. Pollut.*, 163 (2012) 287-303.

- [23] K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, H. Jankowski, Performance of optoelectronic monitoring system for determination of unburned carbon in fly ash from pulverised coal fired power station boiler, *Physics and Chemistry of Solid State*, 4 (2003) 358-364.
- [24] P. Baran, M. Krzak, K. Zarebska, J. Szczurowski, W.A. Żmuda, Adsorption of sulfur (IV) oxide on activated carbon from pyrolysis of waste tires, *Przem. Chem.*, 96 (2016) 1164-1166.
- [25] M. Burkhardt, T. Kupper, S. Hean, R. Haag, P. Schmid, M. Kohler, M. Boller, Biocides used in building materials and their leaching behavior to sewer systems, *Water Sci. Technol.*, 56 (2007) 63-67.
- [26] L. Bartoňová, Unburned carbon from coal combustion ash: An overview, *Fuel Process. Technol.*, 134 (2015) 136-158.
- [27] U.E. Bollmann, K. Styszko, K. Bester, Leaching of Biocides from Polymer Renders: Determine Transport Processes through the Material during Wet and Dry Cycles, in: *EuCheMs International Conference on Chemistry and the Environment*, Leipzig, Germany, 2015.
- [28] M. Burkhardt, S. Zuleeg, R. Vonbank, P. Schmid, S. Hean, X. Lamani, K. Bester, M. Boller, Leaching of additives from construction materials to urban storm water runoff, *Water Sci. Technol.*, 63 (2011) 1974-1982.
- [29] C. Miege, J.M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusche, M. Coquery, Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results, *Environ. Pollut.*, 157 (2009) 1721-1726.
- [30] M. Gros, M. Petrovic, A. Ginebreda, D. Barcelo, Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes, *Environ. Int.*, 36 (2010) 15-26.
- [31] R. Rosal, A. Rodríguez, J.A. Perdigón-Melón, A. Petre, E. García-Calvo, M.J. Gómez, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation, *Water Res.*, 44 (2010) 578-588.
- [32] Y. Zhang, S.-U. Geißen, C. Gal, Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies, *Chemosphere*, 73 (2008) 1151-1161.
- [33] S.K. Behera, H.W. Kim, J.-E. Oh, H.-S. Park, Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of the largest industrial city of Korea, *Sci. Total Environ.*, 409 (2011) 4351-4360.
- [34] H. Hamid, C. Eskicioglu, Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix, *Water Res.*, 46 (2012) 5813-5833.
- [35] B. Kasprzyk-Hordern, R.M. Dinsdale, A.J. Guwy, The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters, *Water Res.*, 43 (2009) 363-380.
- [36] V. Rakic, V. Rac, M. Krmar, O. Otman, A. Auroux, The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons, *J. Hazard. Mater.*, 282 (2015) 141-149.
- [37] M.F.N. Secondes, V. Naddeo, V. Belgiorno, F. Ballesteros Jr, Removal of emerging contaminants by simultaneous application of membrane ultrafiltration, activated carbon adsorption, and ultrasound irradiation, *J. Hazard. Mater.*, 264 (2014) 342-349.
- [38] E. Kim, C. Jung, J. Han, N. Her, C.M. Park, M. Jang, A. Son, Y. Yoon, Sorptive removal of selected emerging contaminants using biochar in aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 36 (2016) 364-371.
- [39] C. Stoquart, P. Servais, P.R. Bérubé, B. Barbeau, Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review, *J. Membr. Sci.*, 411-412 (2012) 1-12.
- [40] C. Reyes-Contreras, V. Matamoros, I. Ruiz, M. Soto, J.M. Bayona, Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater, *Chemosphere*, 84 (2011) 1200-1207.
- [41] T.A. Ternes, A. Joss, H. Siegrist, Peer Reviewed: Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 392A-399A.
- [42] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, E. Zambello, Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review, *Sci. Total Environ.*, 429 (2012) 123-155.
- [43] J. Jia-Qian, S.M. Ashekuzzaman, Development of novel inorganic adsorbent for water treatment, *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1 (2012) 191-199.
- [44] S.K. Behera, O. Seok-Young, P. Hung-Suck, Sorption of triclosan onto activated carbon, kaolinite and montmorillonite: Effects of pH, ionic strength, and humic acid, *J. Hazard. Mater.*, 179 (2010) 684-691.

- [45] T. Wen-Tien, L. Chi-Wei, S. Ting-Yi, Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents, *J. Hazard. Mater.*, 134 (2006) 169-175.
- [46] S.M. Rivera-Jimenez, M.M. Lehner, W.A. Cabrera-Lafaurie, A.J. Hernández-Maldonado, Removal of naproxen, salicylic acid, clofibrilic acid, and carbamazepine by water phase adsorption onto inorganic-organic-intercalated bentonites modified with transition metal cations, *Environmental Engineering Science*, 28 (2011) 171-182.
- [47] J. Kyzioł-Komosińska, C. Rosik-Dulewska, M. Pająk, I. Krzyżewska, A. Dzieniszewska, Adsorption of anionic dyes onto natural, thermally and chemically modified smectite clays, in: *Polish Journal of Chemical Technology*, 2014, pp. 33.
- [48] C. Rosik-Dulewska, *Podstawy gospodarki odpadami*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa, 2012.
- [49] S. Wang, Q. Ma, Z.H. Zhu, Characteristics of coal fly ash and adsorption application, *Fuel*, 87 (2008) 3469-3473.
- [50] M. Visa, A.-M. Chelaru, Hydrothermally modified fly ash for heavy metals and dyes removal in advanced wastewater treatment, *Appl. Surf. Sci.*, 303 (2014) 14-22.
- [51] M.K. Swarczewicz, J. Sobczak, W. Pazdziuch, Removal of carbamazepine from aqueous solution by adsorption on fly ash-amended soil, *Water Sci. Technol.*, 67 (2013) 1396-1402.
- [52] W. Franus, J.D. Czerwinski, T. Bajda, B. Szala, P. Turek, Sorption of selected organic compounds on organo-zeolites, *Geology, Geophysics & Environment* 38 (2012) 539-540.
- [53] J. Kyzioł-Komosińska, C. Rosik-Dulewska, M. Franus, P. Antoszczyszyn-Szpicka, J. Czupioł, I. Krzyżewska, Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu(II) Ions, *Pol J Environ Stud*, 24 (2015) 1111-1123.
- [54] B. Szala, P. Turek, T. Bajda, J. Czerwiński, W. Franus, Sorption of selected organic compounds on organo-zeolites, *Geology, Geophysics and Environment*, Vol. 38, no. 4 (2012) 539-540.
- [55] Z. Adamczyk, B. Białecka, Hydrothermal Synthesis of Zeolites from Polish Coal Fly Ash, *Pol J Environ Stud*, 14 (2005) 713-719.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

Pozostałe osiągnięcia naukowo-badawcze można podzielić na następujące grupy tematyczne:

- **Analityka nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń środowiska będących kontynuacją lub rozszerzeniem badań wchodzących w skład osiągnięcia naukowo-badawczego** – praca przeglądowa opisująca metody analizy pozostałości farmaceutyków w ściekach [D1], prace przeglądowe dotyczące problemu emisji i występowania pozostałości farmaceutyków w środowisku [D2, D3], praca przeglądowa opisująca źródła emisji do środowiska nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń oraz zagrożeń z tym związanych, a także zagadnienia dotyczące ich analityki w próbkach środowiskowych [D4], opracowanie metod analizy i oznaczenie pozostałości farmaceutyków w ściekach komunalnych z zastosowaniem chromatografii gazowej i spektrometrii mas [D5-D8], badanie potencjału sorpcyjnego karbamazepiny, diklofenaku i bisfenolu A do sedimentów [D9].
- **Otrzymywanie sorbentów, analiza właściwości i zastosowania w ochronie środowiska** - analiza możliwości zastosowania sorbentów do oczyszczania przepracowanych glikolowych cieczy niskokrzepnących [D10], analiza potencjału sorpcyjnego sorbentów mineralnych do usuwania jonów rtęci [D11], analiza właściwości sorpcyjnych karbonizatów uzyskanych z odpadów organicznych (łupiny orzechów) względem wybranych pozostałości leków należących do różnych grup terapeutycznych, triclosanu i bisfenolu A [D12], opis otrzymywania sorbentu z popiołu lotnego modyfikowanego kwasowo oraz możliwość zastosowania do usuwania nowo zidentyfikowanych zanieczyszczeń [D13].
- **Analiza składu chemicznego aerozoli atmosferycznych i identyfikacja źródeł emisji** – analiza zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich nitrowych pochodnych w pyłach zawieszonych pobranych w Krakowie [D14], analiza zawartości związków węglowych w pyłach zawieszonych w Małopolsce oraz określenie strumienia depozycji [D15, D16], analiza składu chemicznego aerozoli atmosferycznych z regionu Małopolski [D17-D19], analiza zawartości rtęci w aerozolach atmosferycznych w aglomeracji krakowskiej [D20], analiza właściwości utleniających aerozoli atmosferycznych i ich negatywnego wpływu na zdrowie [D21], możliwość zastosowania alternatywnych źródeł energii w Iraku w celu ograniczenia

zanieczyszczenia powietrza [D22], praca przeglądowa opisująca metody identyfikacji źródeł emisji pyłów zawieszonych [D23].

- **Analityczne i środowiskowe aspekty emisji rtęci** – praca przeglądowa opisująca zastosowanie różnych metod analitycznych do oznaczania zawartości rtęci i jej związków w różnych próbkach środowiskowych i problemy analityczne z tym związane [D24], ocena zawartości rtęci w popiołach z kotłów pyłowych i fluidalnych [D25], praca przeglądowa opisująca problematykę emisji rtęci w sektorze energetycznym oraz metod analitycznych stosowanych do oznaczania stężenie rtęci w węglu oraz produktach spalania [D26], praca przeglądowa na temat metod usuwania rtęci z węgla [D27], opracowanie metodyki oznaczania metylortęci w próbkach środowiskowych [D28, D29], analiza zawartości rtęci w sedimentach i tkankach ryb z rzeki Ebro [D30, D31].
- **Badanie stabilności roztworu rodaminę stosowanej w pomiarze temperatury metodą indukowanej fluorescencji laserowej (LIF)** – ocena możliwości zastosowania roztworu rodaminę w metodzie indukowanej fluorescencji laserowej [D32].
- **Pomiary przemysłowe zawartości niespalonego węgla w popiele** – analiza właściwości popiołów lotnych i ich wpływu na pomiar zawartości niespalonego węgla w popiele z zastosowaniem przemysłowego analizatora węgla w popiele [D33, D34*, D35*], problemy analityczne związane z pomiarem zawartości niespalonego węgla w popiołach z kotłów fluidalnych [D36], ocena pracy w warunkach przemysłowych systemu izotopowo-mikrofalowego do pomiaru zawartości niespalonego węgla w popiele [D37].
- **Badania równowag w roztworach wodnych** – wyznaczenie stałych trwałości kompleksów mieszanych $Na_iK_jH_kL$ dla wybranych kwasów dikarboksyłowych w stężonych roztworach elektrolitów [D38*]

D1. K. Styszko, Analiza zawartości pozostałości środków farmaceutycznych w wodach ściekowych — Analysis of pharmaceutical residues in wastewater, *Laboratorium: przegląd ogólnopolski* 2016 nr 7–8, s. 12–21.

D2. K. Styszko-Grochowiak, K. Sosnowska, J. Gołaś, Problem występowania farmaceutyków w środowisku, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2009 R. 82 nr 9, s. 52–53.

D3. K. Sosnowska, K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, Leki w środowisku – źródła, przemiany, zagrożenia, *Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych, Grupa Naukowa Pro Futuro*. ISBN: 978-83-927762-1-5. s. 395–404.

D4. K. Sosnowska, K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, Nowe zanieczyszczenia w środowisku wodnym – źródła, zagrożenia, problemy analityczne, *Analityka: nauka i praktyka*, 2009 nr 4, s. 44–48.

- D5.** K. Nosek, **K. Styszko**, J. Gołaś, Determination of acidic pharmaceuticals in municipal wastewater by using solid-phase extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry, *Geomatics and Environmental Engineering* 2012 vol. 6 no. 3, s. 45–60.
- D6.** K. Sosnowska, **K. Styszko**, Janusz Gołaś, Wstępne oznaczenie wybranych farmaceutyków w ściekach komunalnych z oczyszczalni Kraków Płaszów, *Proceedings of ECOpole* 2011 vol. 5 no. 2, s. 601–607.
- D7.** K. Nosek, **K. Styszko**, Janusz Gołaś, Badanie obecności wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ), triclosanu i bisfenolu A w ściekach komunalnych techniką chromatografii gazowej z detektorem mas (GC/MS), *Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych, Grupa Naukowa Pro Futuro; Fundacja dla AGH*, 2011. ISBN: 978-83-88519-12-3. s. 663–672.
- D8.** K. Sosnowska, **K. Styszko**, J. Gołaś, Wstępne oznaczenie diklofenaku w ściekach oczyszczonych techniką chromatografii gazowej z detektorem mas (GC/MS), *Materiały Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych, Grupa Naukowa Pro Futuro; Fundacja dla AGH*, 2010. (Sympozja i Konferencje KKMU; nr 5). ISBN: 978-83-62079-04-9. s. 353–364.
- D9.** K. Nosek, **K. Styszko**, J. Gołaś, Adsorption of selected pharmaceutical compounds onto sediments from Dobczyce reservoir (Poland), „*Advances in chemical and mechanical engineering*”, Faculty of Mechanical Engineering, Gdańsk University of Technology, 2012. ISBN: 978-83-88579-08-0. s. 83–88.
- D10** **K. Styszko**, N. Dziewit, M. Motak, Wykorzystanie sorbentów mineralnych oraz węgla aktywnego do oczyszczania przepracowanych glikolowych cieczy niskokrzepnących, *Paliwa i energia XXI wieku*, pod red. Grzegorz S. Jodłowski; Wydział Energetyki i Paliw AGH. Kraków: Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, 2014. ISBN: 978-83-911589-6-8. s. 557–569.
- D11.** **K. Styszko**, J. Szurowski, A. Jodłowska, K. Szramowiat, Adsorpcja jonów rtęci z roztworów wodnych na wybranych sorbentach mineralnych, *Paliwa i energia XXI wieku*, pod red. Grzegorz S. Jodłowski; Wydział Energetyki i Paliw AGH. Kraków : Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, 2014. ISBN: 978-83-911589-6-8. s. 353–364.
- D12.** M. Marczak, M. Urbańczyk, J. Szurowski, **K. Styszko**, Porównanie i ocena właściwości sorpcyjnych karbonizatów wykonanych z odpadów pochodzenia organicznego, *Zeszyty Studenckiego Towarzystwa Naukowego* 2014 nr 30, s. 151–156.
- D13.** **K. Styszko**, Zastosowanie popiołów lotnych jako adsorbentów ksenobiotyków z roztworów wodnych – zgłoszenie patentowe nr P-411 838, 2015
- D14.** **K. Styszko**, K. Szramowiat, M. Kistler, A. Kasper Giebl, S. Socha, E. E. Rosenberg, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Nitro-PAHs associated with PM10 from Krakow city in heating season, *E3S Web of Conferences* 2016. (zaakceptowany do druku)
- D15.** K. Szramowiat, **K. Styszko**, M. Kistler, A. Kasper-Giebl, J. Gołaś, Carbonaceous species in atmospheric aerosols from the Krakow area (Lesser Poland District): carbonaceous species dry deposition analysis, *E3S Web of Conferences* 2016. (zaakceptowany do druku)
- D16.** K. Szramowiat, **K. Styszko**, M. Kistler, A. Kasper-Giebl, J. Gołaś, Evaluation of secondary organic aerosols in Krakow agglomeration, Poland, Young scientists towards the challenges of modern technology, 10 International PhD students and young scientists conference, Warsaw University of Technology 2015. e-ISBN 978-83-935118-3-9.
- D17.** **K. Styszko**, K. Szramowiat, M. Kistler, A. Kasper-Giebl, J. Gołaś, Skład chemiczny aerozoli atmosferycznych z rejonu Krakowa w aspekcie analizy strumienia suchej depozycji rtęci i węgla, *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości: praca zbiorowa, T. 2*, pod red. Zbigniewa Hubickiego; Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej. Wydział Chemii, Polskie Towarzystwo Chemiczne, Instytut Nowych Syntez Chemicznych w Puławach. Lublin 2015. ISBN 978-83-939465-5-6. s. 513–516.
- D18.** K. Szramowiat, **K. Styszko**, J. Gołaś, Determination of chemical composition of atmospheric aerosols conducted on the basis of particulate matter samples from Malopolska, South Poland, *EYEC monograph: 3rd European Young Engineers Conference*: ed. Michał Wojasiński. Warsaw: University of Technology. Faculty of Chemical and Process Engineering, cop. 2014. ISBN: 978-83-936575-0-6. s. 82–89.

- D19.** K. Styszko, L. Samek, M. Kistler, K. Szramowiat, L. Furman, A. Kasper-Giebl, J. Gołaś, Analiza składu chemicznego pyłu PM10 z Krakowa z uwzględnieniem metali ciężkich, Rtęć w środowisku: identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka, pod red. Lucyny Falkowskiej. Gdańsk: Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, 2013. ISBN: 978-83-7865-090-4. s. 19–27.
- D20.** K. Styszko, K. Szramowiat, M. Kistler, A. Kasper-Giebl, L. Samek, L. Furman, J. Pacyna, J. Gołaś, Mercury in atmospheric aerosols: a preliminary case study for the city of Krakow, Poland, *Comptes Rendus Chimie* 2015 vol. 18 no. 10, s. 1183–1191.
- D21.** K. Szramowiat, K. Styszko, A. Kasper-Giebl, Pomiar właściwości utleniających aerozoli atmosferycznych metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego, *Paliwa i energia XXI wieku* pod red. Grzegorz S. Jodłowski; Wydział Energetyki i Paliw AGH. Kraków: Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, 2014. ISBN: 978-83-911589-6-8. s. 225–239.
- D22.** Q. Hassan, M. Jaszczur, K. Styszko, K. Szramowiat, J. Gołaś, Off-grid photovoltaic systems as a solution for the ambient pollution avoidance and Iraq’s rural areas electrification, *E3S Web of Conferences* 2016. (zaakceptowany do druku)
- D23.** K. Szramowiat, K. Styszko, J. Gołaś, Short review on atmospheric aerosols source apportionment methods, *Challenges of modern technology* 2016 vol. 7 no. 2, s. 7-13.
- D24.** M. Macherzyński, J. Górecki, K. Styszko, Chemical analysis of mercury and its compounds, Mercury as a coal combustion pollutant: monograph, eds. Janusz Gołaś, Andrzej Strugała. Warszawa: Oficyna Drukarska – Jacek Chmielewski, 2014. ISBN: 978-83-63016-18-0. s. 43–62.
- D25.** K. Styszko, T. Stankowski, M. Macherzyński, J. Górecki, K. Szramowiat, Pomiar zawartości rtęci w popiołach z kotłów pyłowych i fluidalnych, Rtęć w środowisku: identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka, pod red. Lucyny Falkowskiej. Gdańsk: Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego, 2013. ISBN: 978-83-7865-090-4. s. 247–252.
- D26.** M. Macherzyński, J. Górecki, K. Styszko, T. Dziok, P. Grzywacz, Analytical and environmental aspects of mercury emitted in the energy sector, *Documenta Geonica* 2011/1, ISBN: 978-80-86407-26-5. s. 147–154.
- D27.** T. Dziok, P. Grzywacz, M. Macherzyński, J. Górecki, K. Styszko, Preliminary studies on mercury elimination from coal before combustion, *Documenta Geonica* 2011/1, ISBN: 978-80-86407-26-5. s. 65–66.
- D28.** J. Górecki, A. Iwanicha, M. Macherzyński, K. Styszko, J. Gołaś, Determination of methylmercury by gas chromatography – cold vapour atomic fluorescence spectrometry, *Oceanological and Hydrobiological Studies: International Journal of Oceanography and Hydrobiology* 2010 vol. 39 Suppl. 1, s. 65–78.
- D29.** J. Górecki, A. Iwanicha, M. Macherzyński, K. Styszko, J. Gołaś, Oznaczanie metylortęci techniką chromatografii gazowej z detekcją przy zastosowaniu atomowej spektroskopii fluorescencyjnej (GC-AFS), Rtęć w środowisku: identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka, pod red. Lucyny Falkowskiej. Gdańsk: Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, 2010. ISBN: 978-83-7531-004-7. s. 297–303.
- D30.** J. Górecki, A. Iwanicha, P. Wojtanowicz, K. Styszko-Grochowiak, M. Macherzyński, D. Barcelo, J. Gołaś, Determination of mercury in sediment and fish samples from Ebro River (Spain), *Oceanological and Hydrobiological Studies: International Journal of Oceanography and Hydrobiology* 2007 vol. 36 suppl. 3 s. 107–115.
- D31.** J. Górecki, A. Iwanicha, K. Styszko-Grochowiak, M. Macherzyński, J. Gołaś, P. Wojtanowicz, D. Barcelo, Oznaczanie rtęci w próbkach osadów dennych i ryb z rzeki Ebro (Hiszpania), Rtęć w środowisku: identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka: I ogólnopolska konferencja naukowa, Gdańsk: Fundacja Rozwoju Uniwersytetu Gdańskiego, 2007. ISBN: 978-83-7531-012-2. s. 103–110.
- D32.** M. Jaszczur, K. Styszko, J. Tomaszek, K. Żurawska, An analysis of long term temperature measurement using laser induced fluorescence, *Journal of Physics: Conference Series*, 2016 (zaakceptowany do druku)
- D33.** K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, H. Jankowski, S. Koziański, Characterization of the coal fly ash for the purpose of improvement of industrial on-line measurement of unburned carbon content, *Fuel* 2004 vol. 83 s. 1847–1853.

D34*. K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, H. Jankowski, Performance of Optoelectronic Monitoring System for Determination of Unburned Carbon in Fly Ash from Pulverised Coal Fired Power Station Boiler, *Physics and Chemistry of Solid State*, 2003 vol. 4 no. 2, 358-364.

D35*. K. Styszko-Grochowiak, J. Gołaś, H. Jankowski, Performance of optoelectronic monitoring system of content of unburned coal in fly ash from pulverised coal fired power station boiler, *New Electrical and Electronic Technologies and their industrial implementation*, eds. Paweł Węgierek, Janusz Partyka. Lublin: Lublin University of Technology. Faculty of Electrical Engineering. Department of Electrical Devices and HV Technology, 2003 s. 181–183.

D36. K. Styszko-Grochowiak, U. Witkowska, J. Gołaś, Preliminary studies of content of unburned carbon in fly ash from coal-fired fluidized bed combustion, *Geomatics and Environmental Engineering* 2007 vol. 1 no. 2 s. 89–96.

D37. K. Styszko, C. Worek, H. Jankowski, B. Niewczas, T. Prysak, J. Gołaś, Microwave-isotope monitoring system for determination of unburned carbon in fly ash, *Konferencja naukowa z cyklu "Energetyka i Paliwa"*, 21-23.09 2016, Kraków.

D38*. D. Janecki, K. Styszko-Grochowiak, T. Michałowski, The catenation and isomerisation effects on stability constants of complexes formed by some diprotic acids, *Talanta* 2000 vol. 52 no. 3, s. 555–562.

** prace opublikowane przez uzyskaniem stopnia doktora*

Przed uzyskaniem stopnia doktora ukazały się trzy publikacje (D34, D35 i D38).

6. Sumaryczne zestawienie danych bibliometrycznych

Charakter pracy	Po uzyskaniu stopnia doktora
Publikacje ogółem	42
Publikacje z JCR	12
Publikacje spoza bazy JCR	15
Rozdział w monografii	9
Publikacje w recenzowanych materiałach konferencyjnych	6
Abstrakty w recenzowanych materiałach konferencyjnych, w tym międzynarodowych	54 32
Zgłoszenie patentowe	1
Sumaryczny IF wszystkich prac	21,311
Sumaryczna punktacja MNiSW	434
Sumaryczna liczba cytowań wszystkich prac	
wg Web of Science	52
wg Scopus	74
wg Google Scholar	135
Indeks Hirscha	
wg Web of Science	4
wg Scopus	4
wg Google Scholar	5

7. Udział w krajowych i międzynarodowych projektach badawczych

Od roku 2003 do chwili obecnej uczestniczyłam w realizacji 4 krajowych oraz 5 międzynarodowych projektów badawczych. Obecnie jestem kierownikiem projektu międzynarodowego, dotyczącego problemu zanieczyszczenia powietrza pyłami zawieszonymi, realizowanego w ramach współpracy polsko – austriackiej, który jest kontynuacją kierowanego przeze mnie wcześniejszego projektu zrealizowanego w ramach tej współpracy.

Po uzyskaniu stopnia doktora uczestniczyłam w realizacji, a od 2013 do tej pory również kierowałam zadaniami realizowanymi w ramach prac statutowych. Od 2012 roku do chwili obecnej, kieruję realizacją projektów w ramach Grantów Rektorskich, prowadzonych przez studentów Koła Naukowego, którego jestem opiekunem.

Szczegółowy wykaz krajowych i międzynarodowych projektów badawczych, prac statutowych oraz Grantów Rektorskich zamieszczono w załączniku 6 do Wniosku.

8. Udział w krajowych i międzynarodowych konferencjach naukowych

Jestem współautorem 54 prezentacji konferencyjnych w tym 32 na konferencjach międzynarodowych.

W załączniku nr 6 do Wniosku został przedstawiony spis prac prezentowanych na konferencjach krajowych i międzynarodowych w latach 2002 – 2016.

9. Dorobek dydaktyczny i popularyzatorski oraz informacja o współpracy międzynarodowej

9.1 Działalność dydaktyczna

- Od 2013 Promotor pomocniczy pracy doktorskiej mgr inż. Katarzyny Szramowiat – temat pracy: Chemiczna charakterystyka i identyfikacja źródeł aerozoli atmosferycznych pochodzących z aglomeracji krakowskiej. Wydział Energetyki i Paliw. Promotor pracy – prof. dr hab. Janusz Gołaś.
- 2008-2014 Konsultant naukowy pracy doktorskiej Katarzyny Nosek – temat pracy: „Analityka wybranych farmaceutyków jako nowopojawiających się zanieczyszczeń środowiska wodnego.” Wydział Energetyki i Paliw. Promotor pracy – prof. dr hab. Janusz Gołaś.

- Promotor prac dyplomowych magisterskich i inżynierskich – 30 prac inżynierskich, 32 prac magisterskich w tym 5 w jęz. angielskim. Szczegółowy spis prac przedstawiono w załączniku nr 6 do Wniosku.
- Opiekun Studenckiego Koła Naukowego „RedoX” - od 2011 kieruję pracami naukowymi prowadzonymi w ramach koła naukowego.
- Prowadzenie przedmiotów i zajęć z zakresu analityki chemicznej, chemii środowiska i ochrony środowiska na specjalności Analityka przemysłowa i środowiskowa (II stopień studiów, kierunek Technologia chemiczna) oraz na pierwszym stopniu studiów.
- Seminaria – University of Reading, Department of Soil Sciences (2006), Aalborg University, Section of Environmental Engineering (2009), Krakowski Oddział Polskiego Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych (2010), Aarhus University, Department of Environmental Science (2012, 2013), Vienna University of Technology, Institute of Chemical Technologies and Analytics (2012, 2013, 2016), IV Targowe Forum Menedżerów “Ochrona środowiska w ochronie zdrowia i zarządzanie infrastrukturą – racjonalizacja wydatków, podczas Międzynarodowych Targów Medycznych WIHE Hospital, Warszawa (2016).

Szczegółowy wykaz osiągnięć dydaktycznych, prowadzonych zajęć, prac dyplomowych zamieszczono w załączniku nr 6 do Wniosku.

9.2 Działalność zawodowa w obszarze nauki i dydaktyki

Członkostwo w organizacjach zawodowych i naukowych, dane dotyczące recenzowania publikacji wraz z informacją o działalności popularyzującej naukę przedstawiono w załączniku nr 6 do Wniosku.

9.3 Doświadczenie naukowe zdobyte w Polsce i za granicą

W okresie 2006 – 2016 odbyłam 7 staży naukowo – badawczych w zagranicznych ośrodkach naukowych i akademickich: Vienna University of Technology, Aarhus University (Dania), Aalborg University (Dania), University of Reading (Wielka Brytania). Uczestniczę oraz kieruję zadaniami w pracach realizowanych w ramach współpracy z ośrodkami krajowymi: Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji w Krakowie, Przedsiębiorstwo Gospodarki Komunalnej Partner w Łędzinach (Województwo Śląskie), Zakład Aparatury Pomiarowej „Kwant”.

Pełny opis odbytych staży naukowych i prowadzonej współpracy znajduje się w załączniku nr 6 do Wniosku.

9.4 Wyróżnienia

- 2016 Nagroda Rektora II stopnia za osiągnięcia naukowe.
- 2015 Nagroda Rektora III stopnia za osiągnięcia dydaktyczne.
- 2015 Dyplom dla opiekuna pracy dyplomowej która zajęła II miejsce w konkursie na najlepszą pracę dyplomową „Diamenty AGH”
- 2014 Nagroda Rektora II stopnia za osiągnięcia dydaktyczne.
- 2005 Nagroda Rektora III stopnia za osiągnięcia naukowe.
- 2002 Nagroda za osiągnięcia badawcze w ramach prowadzonej pracy doktorskiej w dziedzinie ochrony i inżynierii środowiska, przyznana przez Fundację Kościuszkowską – The Kościuszko Foundation Inc., An American Center for Polish Culture (N.Y., USA).

K. Stępień

