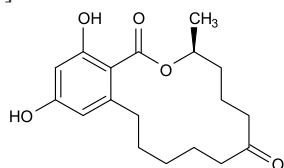


Mariusz Dudziak

Usuwanie mykoestrogenów z roztworów wodnych w zintegrowanym procesie fotokataliza–mikrofiltracja–nanofiltracja

Jakkolwiek większość zakładów wodociągowych skutecznie oczyszcza ujmowaną wodę, to jednak niezbędne są dalsze badania nad polepszeniem jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi w większym stopniu, niż stanowią wymagania formalnoprawne. Potrzeba ta wynika z rozwoju technik analitycznych, które umożliwiają identyfikowanie w wodzie mikrozanieczyszczeń organicznych o aktywności biologicznej [1]. Do tej grupy związków dołączono mykotoksyny, które – oprócz skutków toksycznych – wykazują również aktywność estrogeniczną [2] i dlatego określa się je terminem mykoestrogenów. Ich obecność jest intensywnie badana w próbkach żywności i pasz zwierzęcych [3], jednak informacje na temat występowania mykoestrogenów w środowisku wodnym są ograniczone.

Mykotoksyny są małocząsteczkowymi metabolitami niektórych gatunków grzybów pleśniowych [2]. Spośród mykotoksyn w środowisku wodnym identyfikuje się m.in. zearalenon (rys. 1) wytwarzany przez grzyby z rodzaju *Fusarium* [4]. Oprócz zearalenonu, oznaczane są również metabolity tego związku, tj. α -zearalenol, β -zearalenol i zearalanon. Transport mykotoksyn do wód powierzchniowych odbywa się wraz ze splywami powierzchniowymi z terenów rolnych bądź zalesionych, gdzie występowały zainfekowane grzybami rośliny [4, 5]. Stwierdzono obecność mykoestrogenów w wodach – zależnie od pory roku – w ilości do 0,044 mg/m³, co było związane z aktywnością grzybów [2, 4–7].



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa zearalenonu
Fig. 1. Molecular structure of zearalenone

W nowoczesnych układach oczyszczania wody coraz częściej znajdują zastosowanie reaktory wielofunkcyjne [8], a do usuwania substancji organicznych z wody wykorzystuje się ciśnieniowe procesy membranowe wchodzące w skład tzw. procesów zintegrowanych [9–11]. W badaniach wstępnych określono, że istnieje możliwość skutecznego usuwania zearalenonu z roztworów wodnych w procesie utleniania fotokatalitycznego [12], przy czym skuteczność tej metody zależała od czasu naświetlania, ilości katalizatora i składu fizyczno-chemicznego roztworu.

Celem niniejszej pracy była ocena zintegrowanego procesu oczyszczania wody, łączącego proces fotokatalizy z mikro- i nanofiltracją. Połączenie utleniania fotokatalitycznego z procesami membranowymi miało za zadanie zmniejszenie ograniczeń tych procesów realizowanych oddzielnie. W przypadku fotokatalizy była to konieczność stosowania dużych dawek katalizatora, bądź długiego czasu naświetlania [12, 13], a w przypadku nanofiltracji – mała wydajność membran spowodowana występowaniem zjawiska blokowania membran (fouling) [14]. Skuteczność zintegrowanego procesu fotokataliza–mikrofiltracja–nanofiltracja oceniona została na podstawie stopnia usunięcia wybranych związków z grupy mykoestrogenów z wody. Parametry operacyjne procesów fotokatalizy i nanofiltracji zostały dobrane na podstawie wyników prac [12, 15].

Metodyka badań

W badaniach zastosowano roztwór modelowy sporządzony na bazie wody wodociągowej z dodatkiem kwasów humusowych oraz wodę powierzchniową. Do obu badanych próbek dodano zearalenon (ZON) i α -zearalenol (α -Zol) w ilości 500 mg/m³. Badane roztwory modelowe, których charakterystykę fizyczno-chemiczną przedstawiono w tabeli 1, pierwotnie nie zawierały mykoestrogenów. Wzorce kwasów humusowych, zearalenonu i α -zearalenolu pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Wysokocząsteczkowe substancje organiczne oznaczono w wodzie poprzez pomiar absorbancji w nadfiolecie ($\lambda=254$ nm) z użyciem spektrometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG, a substancje nieorganiczne poprzez pomiar przewodności właściwej wody przy pomocy laboratoryjnego miernika wieloparametrowego inoLab[®] 740 firmy WTW. Z kolei mykoestrogeny oznaczono metodą ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz analizy chromatografii cieczowej (HPLC). Do ekstrakcji wykorzystano kolumnki Supelclean[™] ENVI-18 (objętość 6 cm³, faza stała 1,0 g) firmy Supelco. Złoże kolumnki

Tabela 1. Charakterystyka fizyczno-chemiczna roztworów modelowych
Table 1. Physicochemical characteristics of the model solutions

Wskaźnik, jednostka	Woda wodociągowa + kwasy humus.	Woda powierzchniowa
pH	7,0	7,0
Absorbancja w UV _{254nm} ^{1cm}	0,170	0,117
Przewodność wł., mS/cm	1,112	1,299

przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm^3), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm^3). Wydzielone związki odmyto acetonitrylem (4 cm^3). Analizę jakościowo-ilościową mykoestrogenów w ekstrakcie przeprowadzono przy użyciu HPLC ($\lambda=235\text{ nm}$). Zastosowano kolumnę Microsorb 100 C18 o długości 25 cm , średnicy $4,6\text{ mm}$ oraz uziarnieniu $5\text{ }\mu\text{m}$. Jako fazę ruchomą zastosowano metanol firmy POCH.

Proces fotokatalizy prowadzono w temperaturze $20\text{ }^\circ\text{C}$ w reaktorze firmy Heraeus z średniociśnieniową lampą zanurzeniową o mocy 150 W . Jako katalizator zastosowano komercyjny dwutlenek tytanu firmy Degussa oznaczony symbolem P25. Dawki dwutlenku tytanu oraz czas naświetlania wynosiły odpowiednio $10\text{ gTiO}_2/\text{m}^3$ i 1 min oraz $100\text{ gTiO}_2/\text{m}^3$ i 5 min . Warunki te zostały dobrane na podstawie wyników badań przedstawionych w pracy [12]. Przed nanofiltracją roztwory przesączono przez filtr membranowy $0,45\text{ }\mu\text{m}$ (mikrofiltracja) wykonany z octanu celulozy firmy Millipore, w celu odseparowania cząstek katalizatora.

W badaniach zastosowano komercyjne membrany nanofiltracyjne NF-DK i NF-CK firmy GE Osmonics (USA) o właściwościach podanych w tabeli 2. Membrana o symbolu DK jest kompozytową membraną nanofiltracyjną o poliamidowej warstwie naskórkowej umożliwiającą zatrzymanie soli (MgSO_4) w stopniu przekraczającym 96% . Membrana ta jest często używana do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych [14, 15]. Z kolei membrana CK, o budowie symetrycznej, jest wykonana z octanu celulozy i zwykle stosowana do częściowego odsalania wody [16]. Membrana CK umożliwia usunięcie soli (MgSO_4) w stopniu zbliżonym do uzyskanego w przypadku membrany DK, ale charakteryzuje się wyższym usunięciem soli reprezentującej jony jednowartościowe (NaCl). Wydajność hydrauliczna membrany CK w odniesieniu do membrany DK jest blisko dwukrotnie niższa. Membrany umieszczono w stalowej komorze membranowej (objętość 350 cm^3 , powierzchnia membrany $38,5\text{ cm}^2$) umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej (dead-end). Filtrację przeprowadzono pod ciśnieniem transmembranowym $2,0\text{ MPa}$, a temperatura filtrowanego roztworu wynosiła $20\text{ }^\circ\text{C}$. Powyższe warunki przyjęto na podstawie rezultatów badań opisanych w pracy [15].

Tabela 2. Właściwości membran
Table 2. Membrane properties

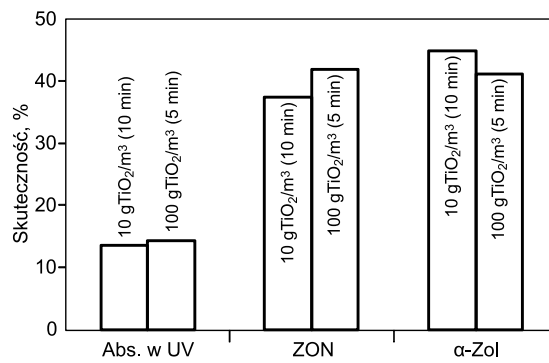
Membrana	Graniczna rozdzielcz. Da	J_w^* $\text{m}^3/\text{m}^2\text{s}$	Usunięcie soli, %	
			NaCl	MgSO_4
DK (kompozyt – poliamidowa warstwa naskórkowa)	150÷300	$20,1 \cdot 10^{-6}$	41	96
CK (octan celulozy)			75	96

*strumień wody zdejonizowanej, wyznaczony podczas wpracowania membrany przy ciśnieniu transmembranowym $2,0\text{ MPa}$ z zależności $J_w(J_v)=V/Ft$ (V – objętość, dm^3 ; F – powierzchnia membrany, m^2 ; t – czas filtracji, s)

Badania określające skuteczność usuwania mykoestrogenów z wody w zintegrowanym procesie fotokataliza–mikrofiltracja–nanofiltracja polegały na oczyszczaniu wody w procesie fotokatalizy, a następnie separacji cząstek katalizatora w procesie mikrofiltracji, po których wodę poddano procesowi nanofiltracji.

Dyskusja wyników

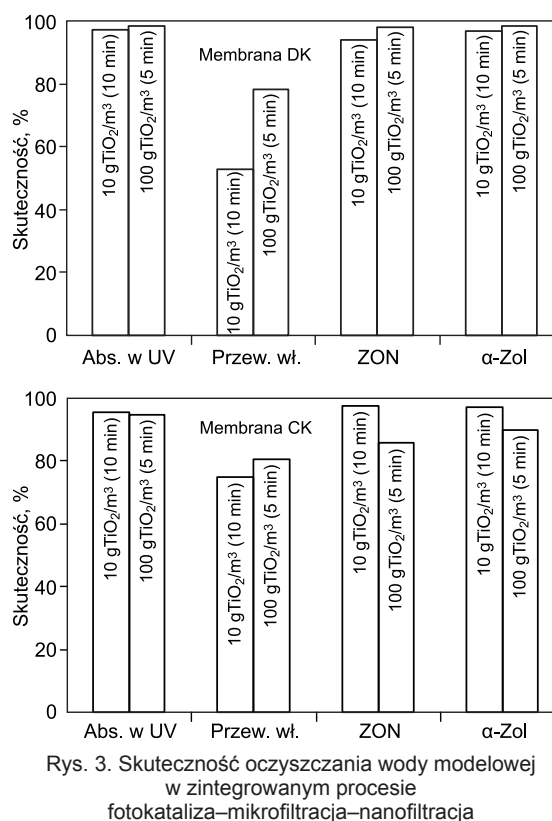
Skuteczność usuwania związków organicznych w procesie fotokatalizy z zastosowaniem wybranych warunków procesowych (dawka katalizatora i czas naświetlania odpowiednio 10 g/m^3 i 10 min oraz 100 g/m^3 i 5 min) podczas oczyszczania wody modelowej (woda wodociągowa + kwasy humusowe) przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Skuteczność oczyszczania wody modelowej w procesie fotokatalizy

Fig. 2. Efficiency of model solution treatment by photocatalysis

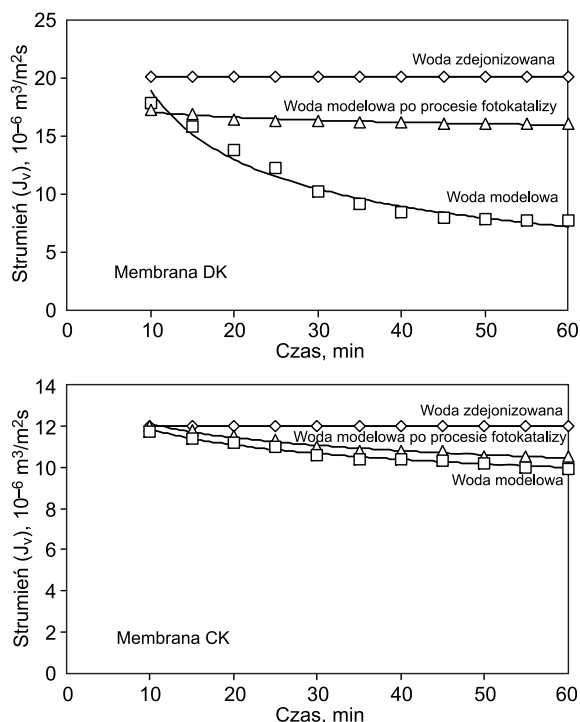
Usunięcie mykoestrogenów w tym procesie nie przekraczało 45% , przy czym warunki prowadzenia fotokatalizy nie miały znaczącego wpływu na skuteczność procesu. Podobną zależność uzyskano w przypadku wysokocząsteczkowych związków organicznych, których zawartość określono poprzez pomiar absorbancji w nadfiolecie. Jednak skuteczność ich usunięcia (ok. 14%) była o wiele mniejsza niż obserwowana w przypadku małowcząsteczkowych mykoestrogenów. Po odseparowaniu cząstek katalizatora w procesie mikrofiltracji, próbki wody poddano dalszemu oczyszczaniu w procesie nanofiltracji (rys. 3).



Rys. 3. Skuteczność oczyszczania wody modelowej w zintegrowanym procesie fotokataliza–mikrofiltracja–nanofiltracja

Fig. 3. Efficiency of model solution treatment in the integrated photocatalysis–microfiltration–nanofiltration process

Proces nanofiltracji umożliwił skuteczne doczyszczenie wody z badanych zanieczyszczeń (rys. 3). Nieznacznie większe usunięcie związków organicznych, w tym mykoestrogenów, obserwowano w przypadku membrany DK. Z kolei skuteczność usuwania związków nieorganicznych (określona na podstawie przewodności wł.) była większa w przypadku membrany CK, co wynikało z jej właściwości separacyjnych (tab. 2). Wstępne oczyszczenie wody w procesie fotokatalizy miało wyraźny wpływ na poprawę wydajności hydraulicznej badanych membran (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ składu wody na wydajność membrany
Fig. 4. Effect of water composition on membrane capacity

Strumień permeatu w przypadku filtracji wody zawierającej mykoestrogeny po procesie fotokatalizy był większy niż obserwowany w przypadku wody bez wstępnego oczyszczania (woda wodociągowa + kwasy humusowe). Uzyskane strumienie odniesiono do filtracji wody zdejonizowanej. Z badanych membran większą podatność na blokowanie wykazała membrana kompozytowa DK, co było związane z materiałem membranotwórczym. Zastosowany w warstwie separacyjnej (naskórkowej) tej membrany poliamid nadaje jej powierzchni właściwości hydrofobowe [17]. Biorąc to pod uwagę, do oczyszczania wody powierzchniowej w końcowym etapie pracy wybrano membranę CK wykonaną z octanu celulozy. Uzyskane wyniki oczyszczania wody powierzchniowej w zintegrowanym procesie fotokataliza–mikrofiltracja–nanofiltracja porównano do skuteczności fotokatalizy i nanofiltracji, które były realizowane jako oddzielne procesy (tab. 3).

Usunięcie mykoestrogenów w procesie zintegrowanym przekraczało 92% i było znacznie większe niż w samym procesie fotokatalizy. Podobną zależność uzyskano w przypadku wysokocząsteczkowych związków organicznych. Z kolei w przypadku samego procesu nanofiltracji skuteczność usuwania mykoestrogenów była zbliżona do uzyskanej w procesie zintegrowanym. Jednakże realizacja nanofiltracji w procesie zintegrowanym była korzystniejsza pod względem wydajności hydraulicznej membrany. Odnotowano natomiast mniejszą skuteczność usuwania

Tabela 3. Skuteczność oczyszczania wody powierzchniowej
Table 3. Efficiency of surface water treatment

Zmniejszenie wartości wskaźnika/parametr	Fotokataliza (100 g/m ³ , 5 min)	Nanofiltracja (CK)	Proces zintegrowany (CK)
ZON, %	40,0	92,6	92,4
α-Zol, %	41,0	90,8	94,7
Przewodność wł., %	–	74,6	80,0
Absorbancja w UV, %	13,5	100	91,0
Względny obj. strumień permeatu ($\alpha = J_v/J_w$)*	–	0,90	1,03

*Iloraz strumienia permeatu wyznaczonego podczas filtracji wody powierzchniowej i zdejonizowanej

wysokocząsteczkowych związków organicznych. Obserwowane zjawisko można wytłumaczyć faktem, że podczas samej filtracji wody powierzchniowej w nanofiltracji nastąpiło intensywne blokowanie powierzchni membrany przez związki organiczne ($\alpha < 1$). Zjawisko to spowodowało poprawę właściwości separacyjnych membrany na skutek powstania na jej powierzchni swoistej warstwy filtracyjnej o porowatości mniejszej niż pory membrany [18]. Z kolei w wodzie powierzchniowej, po procesie fotokatalizy, znajdowały się głównie małowcząsteczkowe związki organiczne (produkty reakcji fotokatalitycznego utleniania) [19]. Ten fakt potwierdził ograniczenie intensywności zjawiska blokowania powierzchni membrany ($\alpha \approx 1$) oraz zmniejszenie skuteczności usuwania związków organicznych.

Wnioski

♦ Wykazano dużą skuteczność usuwania zanieczyszczeń, w tym małowcząsteczkowych mykoestrogenów, w zintegrowanym procesie oczyszczania wody fotokataliza–mikrofiltracja–nanofiltracja. Skuteczność usuwania mykoestrogenów w tym procesie była znacznie większa niż w samym procesie fotokatalizy. Porównując skuteczność samej nanofiltracji ze skutecznością procesu zintegrowanego stwierdzono, że usunięcie mykoestrogenów w obu przypadkach było zbliżone, jednakże realizacja nanofiltracji w procesie zintegrowanym była korzystniejsza pod względem wydajności hydraulicznej membrany.

♦ Rozpatrując skuteczność i wydajność nanofiltracji w procesie zintegrowanym fotokataliza–mikrofiltracja–nanofiltracja wykazano większą przydatność membran wykonanych z octanu celulozy niż membran kompozytowych o poliamidowej warstwie naskórkowej, które były w większym stopniu podatne na zjawisko blokowania.

♦ Wprowadzenie do układu oczyszczania wody fotokatalizy przed nanofiltracją w zasadniczy sposób ograniczyło występowanie zjawiska blokowania membran. Należy wziąć jednak pod uwagę niebezpieczeństwo pojawienia się w wodzie związków organicznych o mniejszej masie cząsteczkowej niż występujące w wodzie modelowej, co może zmniejszyć skuteczność procesu oczyszczania.

♦ Zaproponowane w pracy zmienne parametry operacyjne prowadzenia fotokatalizy umożliwiają uzyskanie zbliżonej skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wody. Jednakże – biorąc pod uwagę rozmiar komór reakcyjnych – korzystniejsze będzie prowadzenie procesu fotokatalitycznego utleniania w krótszym czasie. W dalszych pracach z tego zakresu należy uwzględnić wpływ badanych parametrów na powstawanie ubocznych produktów utleniania usuwanych zanieczyszczeń.

Praca naukowa została finansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010–2012, jako projekt badawczy nr NN523 5533 38 pt. „Proces nanofiltracji w pojedynczych i zintegrowanych układach oczyszczania wody zawierającej mykoestrogeny”.

LITERATURA

1. P. BURKHARDT-HOLM: Endocrine disruptors and water quality: A state-of-the-art review. *International Journal of Water Resources Development* 2010, Vol. 26, pp. 477–493.
2. N. HARTMANN, M. ERBS, F.E. WETTSTEIN, C.C. HÖRGER, S. VOGELGSANG, H.-R. FORRER, R.P. SCHWARZENBACH, T.D. BUCHELI: Environmental exposure to estrogenic and other myco- and phytotoxins. *Chimia* 2008, Vol. 62, pp. 364–367.
3. T. KUIPER-GOODMAN, P.M. SCOTT, H. WATANABE: Risk assessment of the mycotoxin zearalenone. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 1987, Vol. 7, pp. 253–306.
4. K. GROMADZKA, A. WAŚKIEWICZ, P. GOLŃSKI, J. ŚWIETLIK: Occurrence of estrogenic mycotoxin – zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content. *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 1051–1059.
5. M. DUDZIAK: The analysis of zearalenone in aqueous environment by GC-MS. *Polish Journal of Environmental Studies* 2011, Vol. 20, pp. 237–241.
6. N. HARTMANN, M. ERBS, F.E. WETTSTEIN, R.P. SCHWARZENBACH, T.D. BUCHELI: Quantification of estrogenic mycotoxins at the ng/L level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards. *Journal of Chromatography A* 2007, Vol. 1138, pp. 132–140.
7. A. LAGANÁ, G. FAGO, A. MARINO, D. SANTARELLI: Development of an analytical system for the simultaneous determination of anabolic macrocyclic lactones in aquatic environmental samples. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2001, Vol. 15, pp. 304–310.
8. W. ADAMSKI, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 3–8.
9. M. RAJCA, M. BODZEK, J. CICHY: Kinetyka degradacji kwasów fulwowych w zintegrowanym procesie fotoutlenianie–ultrafiltracja. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 3, ss. 63–66.
10. M. KOWALSKA, M. DUDZIAK, J. BOHDZIEWICZ: Usuwanie kwasów halogenooctowych w zintegrowanym procesie biodegradacja–ultrafiltracja z zastosowaniem enzymatycznych membran kapilarnych. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 4, ss. 49–51.
11. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, A. URBANOWSKA: Comparison of polymeric and ceramic ultrafiltration membranes for separation of natural organic matter from water. *Environment Protection Engineering* 2010, Vol. 36, No. 1, pp. 125–135.
12. M. DUDZIAK, M. RAJCA: Fotokatalityczne utlenianie zearalenonu oraz wysokocząsteczkowych substancji organicznych w roztworach wodnych. *Instal* 2011, nr 5, ss. 2–26.
13. F. MÉNDEZ-ARRIAGAD, R.A. TORRES-PALMA, C. PÉTRIÉRIERA, S. ESPLUGASD, J. GIMENEZD, C. PULGARIN: Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 3984–3991.
14. M. DUDZIAK, M. BODZEK: A study of selected phytoestrogens retention by reverse osmosis and nanofiltration membranes – the role of fouling and scaling. *Chemical Papers* 2010, Vol. 64, pp. 139–146.
15. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych w wysokociśnieniowych procesach membranowych. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 3, ss. 33–36.
16. A.W. MOHAMMAD, R. KADIR BASHA, C.P. LEO: Nanofiltration of glucose solution containing salts: Effects of membrane characteristics, organic component and salts on retention. *Journal of Food Engineering* 2010, Vol. 97, pp. 510–518.
17. A.I. SCHÄFER, I. AKANYETI, A.J.C. SEMIÃO: Micropollutant sorption to membrane polymers: A review of mechanisms for estrogens. *Advances in Colloid and Interface Science* 2011, Vol. 164, pp. 100–117.
18. C. BELLONA, M. MARTS, J.E. DREWES: The effect of organic membrane fouling on the properties and rejection characteristics of nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 2010, Vol. 74, p. 44–54.
19. C. BELLONA, M. MARTS, J.E. DREWES: Doping of polyethersulfone nanofiltration membranes: Antifouling effect observed at ultralow concentrations of TiO₂ nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry* 2011, Vol. 21, pp. 10311–10320.

Dudziak, M. Removal of Mycoestrogens from Aqueous Solutions in the Integrated Photocatalysis–Microfiltration–Nanofiltration Process. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 1, pp. 29–32.

Abstract: The efficiency of pollutant removal obtained with the integrated photocatalysis–microfiltration–nanofiltration process exceeded 90%, which includes the removal of low-molecular-weight mycoestrogens (zearalenone and α -zearalenone, at concentrations of 500 mg/m³). The extent of mycoestrogen removal was significantly higher in the integrated process than in photocatalysis alone. Comparisons have shown that nanofiltration alone produced removal of mycoestrogens similar to that obtained in the integrated process, but when nanofiltration was integrated with photo-

catalysis and microfiltration, the hydraulic capacity of the membrane was more advantageous. Analysis of the efficiency and capacity of nanofiltration in the integrated process substantiated the advantage of cellulose acetate membranes over composite membranes with polyamide skin, which display greater proneness to clogging. When in the integrated system photocatalysis preceded nanofiltration, the occurrence of membrane clogging was noticeably reduced. Yet, there is still a real risk that surface water may contain organic compounds with lower molecular weight as compared to those present in model solutions, and this may cause the removal efficiency of the treatment process to decline.

Keywords: Water treatment, mycoestrogens, integrated process, photocatalysis, nanofiltration.