

Mariusz DUDZIAK

Politechnika Śląska, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
tel. 32 237 16 98, e-mail: Mariusz.Dudziak@polsl.pl

Usuwanie mykoestrogenów z wody z użyciem przemysłowego modułu do nanofiltracji

Użyto przemysłowego modułu membranowego do nanofiltracji wód o różnym stężeniu substancji organicznych i nieorganicznych zawierających małych cząsteczkowe mykoestrogeny. Ocenie poddano wpływ stopnia odzysku permeatu w zakresie od 10 do 80% obj. na wydajność i efektywność procesu. Wzrost stopnia odzysku powodował jednocześnie obniżenie wydajności procesu i stopnia usuwania mykoestrogenów. Określona zależność jest jednym z powodów niższej efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń w instalacjach przemysłowych w odniesieniu do wyników badań uzyskanych w skali laboratoryjnej.

Słowa kluczowe: mikrozanieczyszczenia organiczne, nanofiltracja, oczyszczanie wody, retencja, mechanizm separacji

Wstęp

W procesie nanofiltracji efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych uzależniona jest od wielu czynników i zjawisk występujących podczas filtracji membranowej [1, 2]. Wśród najważniejszych mechanizmów separacji mikrozanieczyszczeń w ciśnieniowych procesach membranowych wymienia się:

- mechanizm sitowy (w większym stopniu usuwane są związki organiczne o cząsteczkach większych od porów membrany),
- oddziaływanie hydrofobowo-hydrofobowe powodujące zjawisko adsorpcji związku na membranie,
- oddziaływanie elektrostatyczne (głównie odpychanie elektrostatyczne pomiędzy ujemnie naładowaną cząsteczką związku a powierzchnią membrany).

Trzy wyżej wymienione mechanizmy są związane tak z właściwościami fizykochemicznymi usuwanych związków, jak i z charakterystyką użytej membrany [3]. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń uzależniona jest zarówno od parametrów oczyszczanej wody, jak i warunków operacyjnych procesu [4]. Jednak w przypadku membranowych instalacji przemysłowych obserwuje się zazwyczaj obniżenie stopnia usuwania mikrozanieczyszczeń w porównaniu do wyników badań uzyskanych w skali laboratoryjnej [1].

Do badań w ramach niniejszej pracy wybrano dwa związki z grupy mykoestrogenów, tj. zearalenon (ZON) i jego metabolit α -zearalenol (α -Zol), które są obecnie identyfikowane w wodach powierzchniowych [5-9]. Związki te dołączono do grupy biologicznie aktywnych mikrozanieczyszczeń organicznych środo-

wiska wodnego z uwagi na fakt, że oprócz efektów toksycznych wykazują one również aktywność estrogeniczną [5]. Stężenie badanych mykoestrogenów w wodach jest w zakresie od 0 do 44 ng/dm³, a poziom ich występowania zależy od pory roku, co jest związane z aktywnością grzybów [5-9].

W badaniach wstępnych określono, że istnieje możliwość usuwania zearalenonu i α -zearalenolu z wody w procesie nanofiltracji [10]. Stopień usunięcia mykoestrogenów przekraczał 81%, a efektywność procesu uzależniona była od rodzaju membrany i składu chemicznego oczyszczanych wód. Filtrację membranową prowadzono, zakładając 50% stopień odzysku permeatu. Niniejsza praca stanowi kontynuację badań nad efektywnością usuwania mykoestrogenów w procesie nanofiltracji z użyciem instalacji membranowej wyposażonej w przemysłowy moduł membranowy. Badano wpływ stopnia odzysku permeatu na retencję mykoestrogenów podczas filtracji wody o różnym stężeniu substancji organicznych i nieorganicznych.

1. Materiały i metody badań

Proces nanofiltracji prowadzono z użyciem instalacji membranowej typu cross-flow wyposażonej w przemysłowy spiralny moduł membranowy (NF270-2540) o aktywnej powierzchni membrany 2,6 m² (cut-off 200-400 Da) firmy Filmtec. Ciśnienie transmembranowe procesu wynosiło 2,0 MPa, a temperatura 20°C (liniowa prędkość przepływu cieczy - 3,4 m/s). Dla obranych warunków operacyjnych filtracji średni objętościowy strumień wody zdejonizowanej wynosił $58,3 \cdot 10^{-6}$ m³/m²·s.

Wpływ stopnia odzysku permeatu na retencję mykoestrogenów badano w zakresie od 10 do 80% obj. początkowej nadawy (20 dm³). Stopień odzysku określano poprzez pomiar objętości permeatu. Filtracji poddano wody o różnym stężeniu substancji organicznych i nieorganicznych z dodatkiem wzorców mykoestrogenów w stałym stężeniu 5 μ g/dm³. Charakterystykę fizyczno-chemiczną oczyszczanych wód przedstawiono w tabeli 1. W badaniach zastosowano wyższe stężenie mykoestrogenów w wodzie, przekraczające stężenia środowiskowe z uwagi na fakt, że przyjęty rząd wielkości ułatwia procedurę analityczną, a tym samym zwiększa dokładność pomiarów.

Wzorce mykoestrogenów zearalenon (ZON) i α -zearalenol (α -Zol) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Roztwór wzorcowy mikrozanieczyszczeń o stężeniu 100 ng/ μ l przygotowywano w metanolu (POCH). Mykoestrogeny oznaczano w wodzie z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy GC-MS. Jako etap przygotowawczy przed chromatograficznym oznaczaniem przeprowadzono reakcję upochodnienia związków. Szczegóły metody analitycznej przedstawiono w [11]. Efektywność usuwania substancji organicznych określono przez pomiar absorbancji (przy długości fali 254 nm) z użyciem spektrometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG, a substancji nieorganicznych poprzez pomiar przewodności

wody za pomocą laboratoryjnego miernika wieloparametrowego inoLab® 740 wyprodukowanego przez WTW.

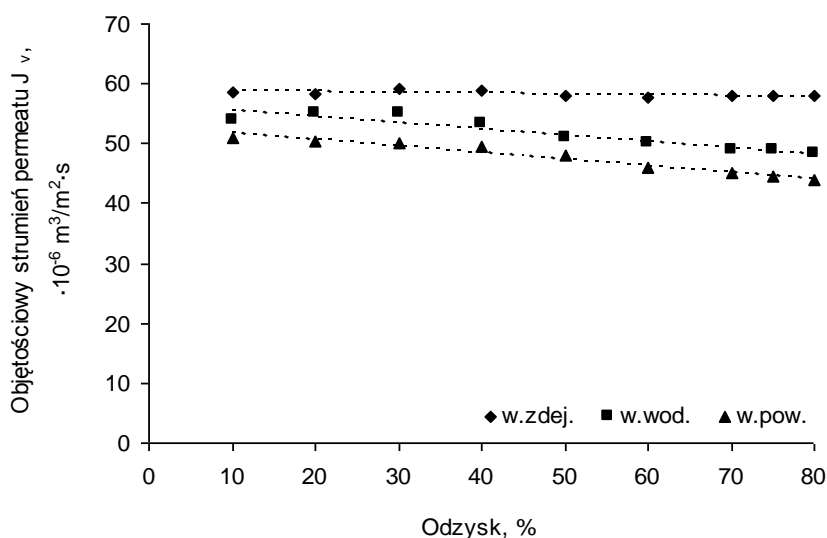
Tabela 1

Charakterystyka fizyczno-chemiczna oczyszczanych wód

Badane wody	pH	Przewodność, $\mu\text{S}/\text{cm}$	Absorbancja UV_{254} , $1/\text{cm}$
Woda zdejonizowana	5,29	5,18	0,000
Woda wodociągowa	7,42	744	0,035
Woda powierzchniowa	7,33	626	0,277

2. Wyniki badań i dyskusja

W przypadku filtracji wody wodociągowej i powierzchniowej badania wykazały, że im większy założony stopień odzysku, tym uzyskuje się niższy objętościowy strumień permeatu (rys. 1). Zjawisko to powodowane jest blokowaniem membrany przez substancje organiczne i nieorganiczne występujące w wodzie wywołujące zjawisko *foulingu* i *scalingu* membrany. Wzrost stopnia odzysku powodował również obniżenie usunięcia substancji nieorganicznych w zakresie 51÷47% w przypadku wody wodociągowej i 66÷59% dla wody powierzchniowej (tab. 2). Z kolei usunięcie substancji organicznych było wysokie i przekraczało 98% bez względu na stopień odzysku i rodzaj oczyszczanej wody.



Rys. 1. Wpływ odzysku na objętościowy strumień permeatu

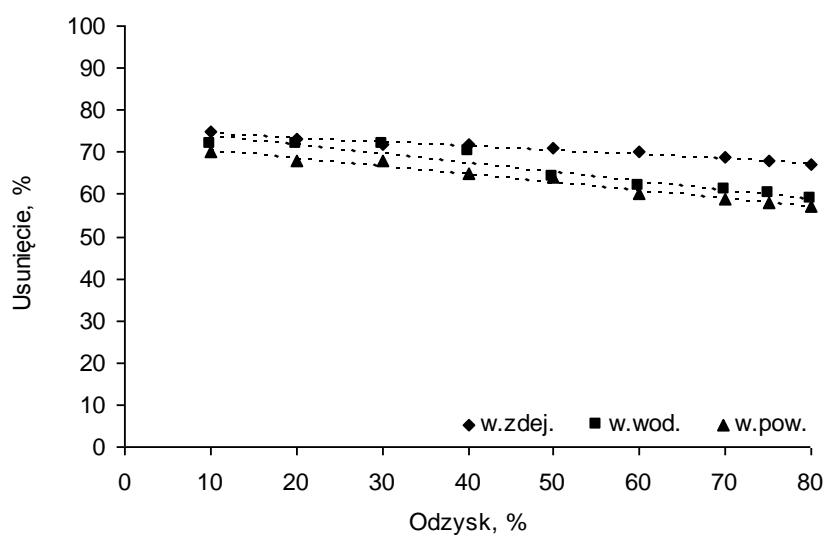
Usunięcie mykoestrogenów w procesie nanofiltracji uzależnione było od usuwanego związku, składu nadawy i stopnia odzysku permeatu (rys. 2 i 3). Usunięcie zearalenonu było w zakresie 57÷75%, a α -zearalenolu 70÷100%.

Mniejsze usunięcie związków obserwowano podczas filtracji wody powierzchniowej, w której stężenie substancji organicznych było największe. Wzrost stopnia odzysku permeatu skutkowało pogorszeniem efektów usuwania mikrozanieczyszczeń w wyniku wzrostu ich stężenia w koncentracie. Otrzymane wyniki usunięcia mykoestrogenów z użyciem modułu przemysłowego były niższe od uzyskanych w badaniach wstępnych z wykorzystaniem płaskich membran nanofiltracyjnych [10].

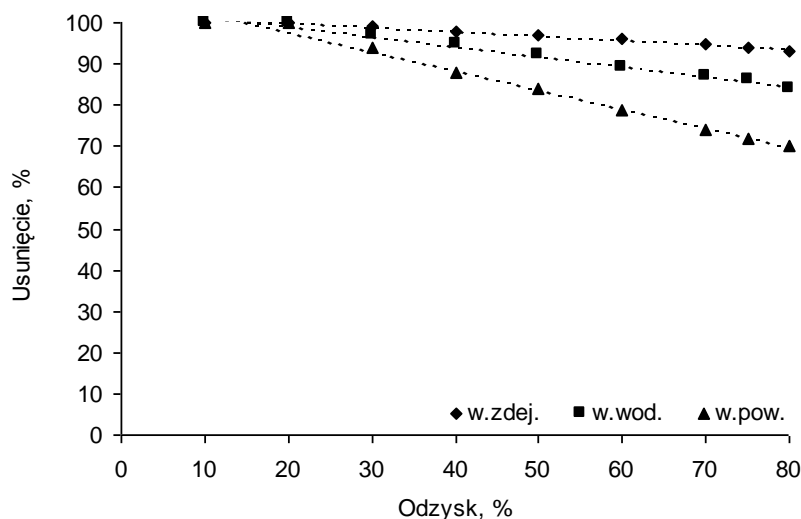
Tabela 2

Stopień odzysku wody a usunięcie substancji organicznych i nieorganicznych

Odzysk %	Oczyszczane wody			
	Woda wodociągowa	Woda powierzchniowa	Woda wodociągowa	Woda powierzchniowa
	Parametr			
	Przewodność, $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Usunięcie, %)		Absorbancja, $1/\text{cm}$ (Usunięcie, %)	
10	365 (51,0)	211 (66,3)	0 (100)	0,004 (98,6)
20	371 (50,2)	213 (65,9)	0 (100)	0,004 (98,6)
30	373 (49,8)	218 (65,2)	0 (100)	0,002 (99,3)
40	377 (49,3)	232 (62,9)	0 (100)	0 (100)
50	381 (48,8)	242 (61,4)	0 (100)	0 (100)
60	383 (48,5)	248 (60,4)	0 (100)	0 (100)
70	386 (48,1)	250 (60,0)	0 (100)	0 (100)
75	390 (47,6)	253 (59,6)	0 (100)	0 (100)
80	392 (47,3)	257 (59,0)	0 (100)	0 (100)



Rys. 2. Usunięcie zearalenonu w zależności od stopnia odzysku permeatu i rodzaju oczyszczanej wody



Rys. 3. Wpływ odzysku permeatu na stopień usunięcia α -zearalenolu podczas filtracji badanych wód

Na podstawie wyników badań stwierdzono, że stopień odzysku permeatu ma wpływ na separację mikrozanieczyszczeń. W instalacjach przemysłowych proces nanofiltracji prowadzi się w warunkach wysokiego stopnia odzysku przekraczającego 75% [12], co można uznać za jedną z przyczyn obniżenia retencji mikrozanieczyszczeń w odniesieniu do wyników badań laboratoryjnych. W większości publikowanych prac laboratoryjnych wpływ stopnia odzysku permeatu na efektywność procesu membranowego nie jest rozważany, a filtrację membranową prowadzi się, przyjmując niskie wartości tego parametru [1, 13].

Wnioski

Przeprowadzone badania dotyczące efektywności usuwania mykoestrogenów w procesie nanofiltracji z użyciem przemysłowego modułu membranowego wykazały, że:

- stopień odzysku permeatu ma wpływ na wydajność procesu oraz usunięcie związków nieorganicznych oraz mikrozanieczyszczeń,
- wraz ze wzrostem odzysku obserwowano obniżenie wydajności oraz efektywności procesu,
- najniższe wartości usunięcia mikrozanieczyszczeń, a także wydajności membrany uzyskano podczas filtracji wody powierzchniowej, w której stężenie substancji organicznych było największe.

Podsumowując, można stwierdzić, że w przypadku instalacji przemysłowych prowadzenie filtracji w warunkach wysokiego stopnia odzysku jest jednym z powodów obniżenia retencji mikrozanieczyszczeń w odniesieniu do wyników

badań laboratoryjnych. Jednak kompletne zrozumienie tego zjawiska wymaga kontynuacji badań w tym zakresie.

Podziękowania

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010-2012 jako projekt badawczy nr N N523 5533 38.

Literatura

- [1] Bellona Ch., Drewes J.E., Xu P., Amy G., Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review, *Water Res.* 2004, 38, 12, 2795-2809.
- [2] Van Der Bruggen B., Vandecasteele C., Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environ. Poll.* 2003, 122, 3, 435-445.
- [3] Dudziak M., Bodzek M., Factors driving rejection of micropollutants (xenoestrogens and phytoestrogens) during reverse osmosis/nanofiltration treatment, *ACEE 2010*, 3, 1, 95-102.
- [4] Dudziak M., Bodzek M., Usuwanie mikrozanieczyszczeń estrogenicznych z roztworów wodnych w wysokociśnieniowych procesach membranowych, *Ochr. Środow.* 2009, 31, 3, 33-36.
- [5] Laganà A., Bacaloni A., De Leva I., Faberi A., Fago G., Marino A., Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters, *Anal. Chim. Acta* 2004, 501, 1, 79-88.
- [6] Hartmann N., Erbs M., Wettstein F.E., Schwarzenbach R.P., Bucheli T.D., Quantification of estrogenic mycotoxins at the ng/L level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards, *J. Chrom. A* 2007, 1138, 1-2, 132-140.
- [7] Hartmann N., Erbs M., Wettstein F.E., Hörger C.C., Vogelgsang S., Forrer H.R., Schwarzenbach R.P., Bucheli T.D., Environmental exposure to estrogenic and other myco- and phyto-toxins, *CHIMIA Intern. J. Chem.* 2008, 62, 5, 364-367.
- [8] Gromadzka K., Waśkiewicz A., Goliński P., Świetlik J., Occurrence of estrogenic mycotoxin-zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content, *Water Res.* 2009, 43, 4, 1051-1059.
- [9] Dudziak M., Analysis of zearalenone in aqueous environment using GC-MS, *Pol. J. Environ. Stud.* 2011, 20, 1, 231-235.
- [10] Dudziak M., Usuwanie mykoestrogenów w nanofiltracji - efektywność procesu i mechanizm separacji, w *Postęp w inżynierii środowiska, Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej, Seria Budownictwo i Inżynieria Środowiska 2011 - w druku.*
- [11] Dudziak M., Development and validation of a GC-MS method for the simultaneous quantitation of zearalenone and its metabolites in water, *Ecol. Chem. Eng. A* 2010, 17, 11, 1397-1404.
- [12] Schäfer A.I., *Natural organics removal using membranes*, Technomic Pub Co, 2001.
- [13] Berg P., Hagemeyer G., Gimbel R., Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration, *Desalination* 1997, 113, 2-3, 205-208.

Removal of Mycoestrogens from Water Using Industrial Nanofiltration Module

The industrial scale membrane module was used for nanofiltration of waters containing low molecular weight mycoestrogens and various concentrations of organic and inor-

ganic substances. The influence of the permeate recovery degree in the range from 10 to 80 vol.% on the capacity and the effectiveness of the process was investigated. The increase of the permeate recovery resulted in the decrease of both, the capacity of the process and the degree of removal of mycoestrogens. The determined dependence is one of the many reasons of the decrease of the removal of microcontaminants in industrial installations in comparison with the results obtained during laboratory scale studies.

Keywords: organic micropollutants, nanofiltration, water treatment, retention, separation mechanism