

Małgorzata KOWALSKA<sup>1</sup>, Mariusz DUDZIAK<sup>1</sup> i Jolanta BOHDZIEWICZ<sup>1</sup>

## KWASY HALOGENOOCTOWE - USUWANIE W BIOREAKTORZE Z POLIAMIDOWĄ, ENZYMATYCZNĄ MEMBRANĄ ULTRAFILTRACYJNĄ

### HALOACETIC ACIDS - THE REMOVAL FROM WATER IN BIOREACTOR WITH POLYAMIDE ENZYMATIC ULTRAFILTRATION MEMBRAN

**Abstrakt:** W pracy przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem mieszaniny kwasów halogenooctowych z wody, w procesie ultrafiltracyjnej biodegradacji. Badania prowadzono w reaktorze z płaską poliamidową membraną ultrafiltracyjną, na powierzchni której unieruchomiono enzymy rozkładające HAA. Nadawę w procesie biodegradacji stanowił wodny roztwór mieszaniny pięciu HAA (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA) o stężeniu 1 mg/dm<sup>3</sup> każdego z nich. Unieruchamiane na powierzchni membran enzymy były izolowane metodą Hagemana ze szczepów bakterii wyodrębnionych z mieszanej populacji osadu czynnego, adaptowanego do rozkładu HAA. Dominującymi w populacji rodzajami bakterii były: *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* oraz *Bacillus*. Badania prowadzone były przy użyciu reaktora o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszadło magnetyczne, pozwalającego na pracę z membraną o powierzchni 50 cm<sup>2</sup>. Ich celem było wyznaczenie optymalnych warunków prowadzenia procesu ultrafiltracyjnej biodegradacji kwasów halogenooctowych (ciśnienie transmembranowe, liniowa prędkość przepływu, czas prowadzenia procesu) oraz dopracowanie metodyki oznaczania stężenia usuwanych ksenobiotyków metodą HPLC z wykorzystaniem ekstrakcji HAA w eterze *tert*-butyloetylowym. Optymalnym ciśnieniem okazało się  $p = 0,1$  MPa i liniowa prędkość przepływu - 0,5 m/s. Przy ich zastosowaniu wydajność procesu membranowego i efektywność usuwania HAA były największe. Po 3,5-godzinym prowadzeniu procesu w takich warunkach z wody modelowej usunięto całkowicie kwas dichlorooctowy i monobromooctowy, a po 4,5 godzinie pozostałe kwasy. Monitorowano również wydajność procesu - objętościowy strumień permeatu nie zmienił się w czasie.

**Słowa kluczowe:** kwasy halogenooctowe, immobilizacja, biodegradacja, enzymatyczne membrany ultrafiltracyjne

Kwasy *halogenooctowe* (HAA) powstają przede wszystkim jako produkty uboczne podczas dezynfekcji wody w procesie chlorowania. Ich stężenia są wprost proporcjonalne do dawki używanego chloru oraz zawartości w uzdatnianej wodzie prekursorów organicznych HAA (głównie substancji humusowych) [1-3]. Według przepisów *Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska* (US EPA) z 2008 roku, suma stężeń pięciu kwasów halogenooctowych (kwasu monochlorooctowego, dichlorooctowego, trichlorooctowego, monobromooctowego i dibromooctowego) nie może być większa niż 60 mg/m<sup>3</sup>. Ponieważ HAA uznano za substancje rakotwórcze [4, 5], przewiduje się obniżenie tej wartości do 30 mg/m<sup>3</sup> ze względu na zagrożenie zdrowia ludzi i zwierząt. Według wytycznych WHO dotyczących jakości wody do picia, dopuszczalne stężenie kwasu monochlorooctowego wynosi 20 mg/m<sup>3</sup>, dichlorooctowego 50 mg/m<sup>3</sup>, a kwasu trichlorooctowego 200 mg/m<sup>3</sup> [6]. W polskich wymaganiach stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi i na potrzeby gospodarcze kwasy halogenooctowe obecnie nie są uwzględnione [7], choć jeszcze w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia

<sup>1</sup> Zakład Chemii Sanitarnej i Procesów Membranowych, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 15 64, fax 32 237 10 47, email: malgorzata.kowalska@polsl.pl

29 marca 2007 r. w sprawie warunków, jakim powinna odpowiadać woda do picia, ograniczono stężenie kwasu monochlorooctowego do  $30 \text{ mg/m}^3$ .

### Cel i metodyka badań

Celem przedstawianych badań było określenie efektywności usuwania mieszaniny kwasów halogenooctowych (HAA) z wody w zintegrowanym procesie ultrafiltracja-biodegradacja. Proces ten, oparty na ultrafiltracyjnych membranach enzymatycznych (membranach z zaimobilizowanymi na ich powierzchni enzymami rozkładającymi HAA), przebiega w temperaturze otoczenia, charakteryzuje się niską energochłonnością i niewielkimi kosztami eksploatacyjnymi. Pozwala na równoczesne obniżenie stężenia substancji toksycznych w miejscu ich powstawania oraz umożliwia doczyszczanie uzdatnianej wody z substancji makromolekularnych w procesie ultrafiltracji [8].

Zakres badań obejmował:

- otrzymywanie ultrafiltracyjnych membran enzymatycznych, poprzez modyfikację chemiczną aldehydem glutarowym obojętnych suportów poliamidowych w celu otrzymania grup funkcyjnych zdolnych do utworzenia trwałego, kowalencyjnego wiązania z enzymem;
- określenie właściwości transportowo-separacyjnych membran enzymatycznych;
- ocenę przydatności wytworzonych membran enzymatycznych w procesie ultrafiltracyjnej biodegradacji roztworu kwasów halogenooctowych.

Badania prowadzono z wykorzystaniem urządzenia LabScale™ TFF System, produkcji firmy Millipore, ze zbiornikiem o pojemności  $500 \text{ cm}^3$ , pozwalającym na pracę z modulem zawierającym membranę płaską o powierzchni  $50 \text{ cm}^2$ .

Enzymy unieruchamiane na powierzchni membran obojętnych były izolowane metodą Hagemana ze szczepów bakterii wyodrębnionych z mieszanego osadu czynnego, adaptowanego do rozkładu mieszaniny pięciu kwasów halogenooctowych o stężeniu  $0,005 \text{ g/dm}^3$  każdego z nich. Dominującymi w populacji rodzajami bakterii były: *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* oraz *Bacillus*. Nadawę w procesie ultrafiltracyjnej biodegradacji stanowił wodny roztwór mieszaniny kwasów: *monochlorooctowego* (MCAA), *dichlorooctowego* (DCAA), *trichlorooctowego* (TCAA), *monobromooctowego* (MBAA) i *dibromooctowego* (DBAA) o stężeniu  $1 \text{ mg/dm}^3$  każdego z nich.

Membrany obojętne, będące nośnikami (suportami) w procesie immobilizacji, powinny pozwalać na trwałe związanie biokatalizatora, dając w efekcie membrany enzymatyczne, charakteryzujące się zarówno korzystnymi właściwościami separacyjnymi, jak i aktywnością katalityczną, maksymalnie zbliżoną do aktywności enzymów w stanie natywnym. Ponadto, proces unieruchamiania nie powinien pogarszać właściwości transportowych i wytrzymałościowych obojętnych suportów.

W celu trwałego związania komórek z powierzchnią membrany obojętne suporty poddano procesowi modyfikacji chemicznej. W związku z tym przez membranę obojętną filtrowano  $250 \text{ cm}^3$  10% roztworu aldehydu glutarowego ( $\text{CHO}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ ), po czym membrany przemywano wodą dejonizowaną (3 x po  $100 \text{ cm}^3$ ).

Immobilizację białek aktywnych na zmodyfikowanych chemicznie membranach obojętnych prowadzono, filtrując przez nie (dwukrotnie) 250 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu białka aktywnego pod ciśnieniem 0,05 MPa oraz liniowej prędkości przepływu - 0,25 m/s.

Właściwości transportowe membran obojętnych i enzymatycznych określano, wyznaczając zależność objętościowego strumienia permeatu od ciśnienia transmembranowego. W tym celu filtrowano przez nie wodę dejonizowaną, stosując ciśnienie transmembranowe zmieniane w zakresie od 0,05 do 0,25 MPa. Objętościowy strumień permeatu ( $J_v$ ) obliczano ze wzoru:

$$J_v = V_v / s \cdot t \quad [\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}] \quad (1)$$

gdzie:  $J_v$  - objętościowy strumień permeatu [ $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ],  $V_v$  - objętość permeatu [ $\text{m}^3$ ],  $s$  - powierzchnia membrany [ $\text{m}^2$ ],  $t$  - czas [s].

Właściwości separacyjne membran (obojętnych i enzymatycznych) zostały wyznaczone na podstawie wyników otrzymanych podczas ich testowania roztworem dekstranu oraz wodnym roztworem mieszaniny HAA. Podobnie jak w przypadku testacji wodą dejonizowaną, stosowano zmienne ciśnienie transmembranowe (od 0,05 do 0,25 MPa) i obliczano objętościowy strumień permeatu. Stwierdzono, że membrany obojętne nie zatrzymywały żadnego z kwasów, czyli ich współczynniki retencji wynosiły zero.

Pięcioprocentowy (5%) wodny roztwór dekstranu o nominalnej masie molekularnej 200 000 (produkcji Zakładów Farmaceutycznych „Polfa” w Kutnie) filtrowano przez membrany pod ciśnieniem 0,15 MPa oraz prędkości mieszania 100 obr/min. Odbierano 10% nadawy, w permeacie i retentacie, oznaczając udziały poszczególnych mas molekularnych dekstranu za pomocą chromatografu żelowego. Na podstawie zarejestrowanych chromatogramów obliczano zawartość dekstranu w poszczególnych przedziałach mas cząsteczkowych, na które podzielony został cały strumień nadawy i permeatu. Współczynniki retencji dekstranu obliczano z zależności:

$$R = (1 - C_p/C_n) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:  $C_p$  - stężenie składnika w permeacie,  $C_n$  - stężenie składnika w nadawie.

Obliczone wartości współczynników retencji pozwoliły na wyznaczenie przepuszczalności granicznej (cut-off) badanych membran. Charakteryzuje ona membranę poprzez wskazanie najmniejszej masy molowej wybranej substancji (w opisywanym przypadku dekstranu), ulegającej retencji w 90%. Wyznaczony cut-off dla membrany obojętnej wynosił 167,3 kDa, a dla membrany enzymatycznej - 18,6 kDa.

Na podstawie obliczonych stężeń ksenobiotyków w poszczególnych strumieniach ultrafiltracyjnych określano stopień biodegradacji HAA ( $B_d$ ) [8, 9], zgodnie z zależnością:

$$B_d = 1 - (C_p \cdot V_p + C_r \cdot V_r) / C_n \cdot V_n \cdot 100\% \quad (3)$$

gdzie:  $B_d$  - stopień biodegradacji [%],  $C_p$  - stężenie kwasu w permeacie [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ],  $C_r$  - stężenie kwasu w retentacie [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ],  $C_n$  - stężenie kwasu w nadawie [ $\text{mol}/\text{dm}^3$ ],  $V_p$  - objętość permeatu [ $\text{dm}^3$ ],  $V_r$  - objętość retentatu,  $V_n$  - objętość nadawy.

Stężenie białka aktywnego oznaczano kolorymetryczną metodą Bradforda, polegającą na barwnej reakcji białka z odczynnikiem Bio-Rad-Protein-Assay. Korzystano ze spektrofotometru UV-VIS Carry 50 (Varian). Aktywność membran enzymatycznych określano, filtrując przez nie przy temperaturze 298 K, w czasie 10 minut, roztwór

mieszaniny kwasów o stężeniu  $1 \text{ g/m}^3$ . Ciśnienie transmembranowe wynosiło  $0,1 \text{ MPa}$ , a liniowa prędkość przepływu nadawy -  $0,25 \text{ m/s}$ . Następnie w nadawie, permeacie i retentacie oznaczano stężenie kwasów i na tej podstawie określano ilość rozłożonego w tym czasie każdego z stosowanych kwasów.

W przedstawianych badaniach do oznaczeń kwasów halogenooctowych zastosowano metodę US EPA 552.2 [10], a chromatografię GC-MS w analizie jakościowo-ilościowej ekstraktu. Włączenie analizy GC-MS w szlak oznaczania kwasów halogenooctowych stanowi modyfikację standardowo wykorzystywanych metod.

W celu wydzielenia kwasów halogenooctowych do próbki wody wprowadzano  $1,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $12 \text{ g}$  stałego  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i  $3 \text{ cm}^3$  eteru *tert*-butylometylowego i intensywnie wytrząsano przez  $5 \text{ minut}$  w rozdzielaczu. Po rozdzieleniu frakcji organicznej pobierano  $2,5 \text{ cm}^3$  ekstraktu do szklanej próbówki i dodawano  $1 \text{ cm}^3$   $10\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  w  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Tak przygotowaną próbkę w celu upochodnienia inkubowano przez  $30 \text{ minut}$  w temperaturze  $50^\circ\text{C}$ . Po tym czasie do roztworu dodawano  $4 \text{ cm}^3$   $10\%$  wodnego roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i przenoszono ponownie do rozdzielacza. Po rozdzieleniu warstwę organiczną poddawano analizie GC-MS.

Do oznaczeń wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym (GC-MS, pułapka jonowa) model Saturn 2100 T, firmy Varian. Parametry oznaczenia chromatograficznego przedstawiono w tabeli 1. Analizę ilościową prowadzono zgodnie z metodą *FS (full scan)* w zakresie mas od  $50$  do  $250 \text{ a.m.u.}$

Opracowana procedura umożliwia rozdział 5-składnikowej mieszaniny kwasów halogenooctowych i ich oznaczenie ilościowe w wodach na poziomie stężeń od  $15$  do  $30 \text{ mg/m}^3$  w zależności od związku.

## Wyniki

Na efektywność procesu biodegradacji mają wpływ zarówno właściwości membrany enzymatycznej (aktywność enzymatyczna oraz charakterystyka transportowo-separacyjna), jak i parametry operacyjne ultrafiltracji. Są to: ciśnienie transmembranowe, liniowa prędkość przepływu filtrowanego medium oraz czas kontaktu ksenobiotyku z powierzchnią aktywną membrany (czas trwania procesu).

Wyniki obrazujące ilość unieruchomionego białka oraz aktywność otrzymanych membran enzymatycznych przedstawiono w tabeli 1. Uzyskane wartości są większe od otrzymanych w badaniach wstępnych [8], w których proces ultrafiltracyjnej biodegradacji prowadzono w systemie filtracji jednokierunkowej.

Ilość unieruchomionego białka oraz aktywność membrany enzymatycznej

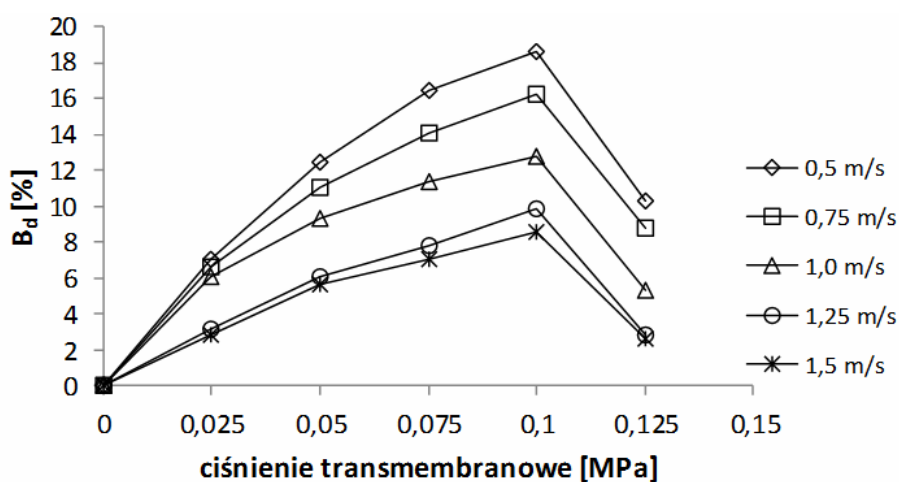
Tabela 1

Enzymatic activity of the immobilized membrane

Table 1

Ilość unieruchomionego białka [mg]	Aktywność membrany [mmol kwasu /10 min/1 cm <sup>2</sup> pow. membrany]				
	MCAA	DCAA	TCAA	MBAA	DBAA
24,5	0,0374	0,0372	0,0370	0,0368	0,0363

W celu wyznaczenia optymalnych wartości ciśnienia transmembranowego oraz prędkości przepływu dla procesu ultrafiltracyjnej biodegradacji przez membrany filtrowano wodny roztwór mieszaniny HAA, zmieniając ciśnienie w zakresie od 0,025 do 0,125 MPa, przyjmując różne prędkości przepływu (od 0,5 do 2 m/s). Czas trwania każdej filtracji wynosił 1 godzinę. Otrzymane zależności uzyskane dla kwasu monochlorooctowego przedstawiono na rysunku 1. W przypadku pozostałych kwasów obserwowano podobne tendencje.



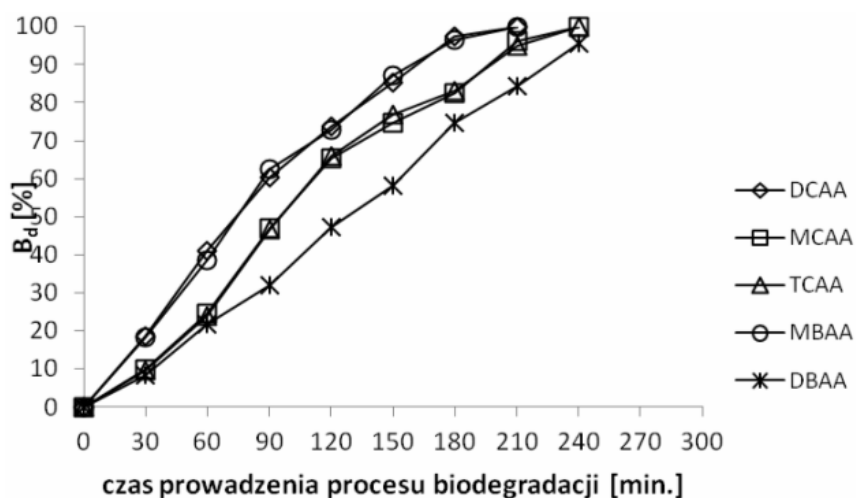
Rys. 1. Zależność stopnia biodegradacji mieszaniny HAA od ciśnienia transmembranowego i liniowej prędkości przepływu nadawy (na przykładzie kwasu monochlorooctowego)

Fig. 1. Dependence of the biodegradation degree of HAA (for example MCAA) on the transmembrane pressure and on the linear feed flow rate

Najwyższy stopień usunięcia kwasu monochlorooctowego obserwowano dla ciśnienia transmembranowego 0,1 MPa. Dla tej wartości ciśnienia i liniowej prędkości filtrowanego medium równej 0,5 m/s stopień biodegradacji kwasu wynosił 17,3%. Podobne zależności uzyskano dla pozostałych kwasów znajdujących się w mieszaninie. Zbliżone wyniki otrzymano dla tego samego ciśnienia i prędkości równej 0,75 m/s - 17,1%. W przypadku pozostałych stosowanych liniowych prędkości przepływu nadawy przez membranę usunięcie ksenobiotyków było dużo mniejsze (12,3, 8,4 i 8,2% dla prędkości 1, 1,25 i 1,5 m/s). Takie niskie wartości  $B_d$  są wynikiem zbyt krótkiego czasu kontaktu kwasów z biokatalizatorem oraz częściowym uszkodzeniem struktury molekuł unieruchomionego białka aktywnego, co skutkuje obniżeniem aktywności enzymatycznej membran. Z rysunku 1 wynika również, że liniowa prędkość przepływu nadawy 0,5 m/s to prędkość, przy zastosowaniu której uzyskane stopnie biodegradacji kwasów były najwyższe dla wszystkich badanych ciśnień transmembranowych.

Na stopień usunięcia kwasów ma przede wszystkim wpływ czas kontaktu ksenobiotyków z enzymem, czyli czas prowadzenia procesu filtracji. Filtrację wodnego roztworu mieszaniny HAA przez płaską membranę enzymatyczną prowadzono w czasie 5 godzin (rys. 2) przy zastosowaniu wyznaczonych wcześniej najkorzystniejszych

parametrów procesowych, oznaczając stopień biodegradacji poszczególnych kwasów w półgodzinnych odstępach czasu. Po 3,5-godzinnym prowadzeniu procesu w obranych warunkach procesowych z nadawy usunięto całkowicie kwas dichlorooctowy i monobromooctowy, a po 4 godzinach - kwas monochlorooctowy i trichlorooctowy. Z kolei kwas dibromooctowy usunięto po 4,5 godzinie filtracji. Wydajność procesu w czasie eksperymentu nie zmieniała się, a średnia wartość objętościowego strumienia permeatu wynosiła  $3,26 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ .



Rys. 2. Zależność stopnia biodegradacji kwasów halogenooctowych od czasu prowadzenia ultrafiltracyjnej biodegradacji

Fig. 2. Dependence of the biodegradation degree of haloacetic acids on duration of ultrafiltration biodegradation

### Podsumowanie

Proces ultrafiltracyjnej biodegradacji mieszaniny kwasów halogenooctowych w bioreaktorze z enzymatyczną, płaską membraną poliamidową jest skuteczną metodą usuwania HAA z wody. Najkorzystniejszymi, wyznaczonymi doświadczalnie parametrami operacyjnymi ultrafiltracyjnej biodegradacji wybranych pięciu HAA są: ciśnienie transmembranowe - 0,01 MPa oraz liniowa prędkość przepływu nadawy przez membrany - 0,5 m/s. Prowadzenie procesu z zastosowaniem optymalnych parametrów operacyjnych pozwoliło w czasie 4,5 godziny na całkowite usunięcie wszystkich badanych kwasów. Zmniejszenie wyznaczonych czasów kontaktu można uzyskać, zwiększając powierzchnię aktywną membrany, co będzie realizowane w dalszych pracach z tego zakresu, poprzez zastosowanie membran kapilarnych.

### Podziękowania

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2009-2011 jako projekt badawczy nr NN523 4523 36 pt. „Biodegradacja kwasów halogenooctowych w reaktorze z enzymatycznymi membranami ultrafiltracyjnymi”.



## Literatura

- [1] Dojlido JR, Zbieć E. Kwasy halogenoocetowe w wodzie do picia. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*. 1998;5:221-225.
- [2] Batterman S, Zhang L, Wang S. Quenching of chlorination disinfection by products formation in drinking water by hydrogen peroxide. *Water Res*. 2009;34(5):1652-1658.
- [3] Zbieć E, Dojlido JR. Uboczne produkty dezynfekcji wody. *Ochr Środow*. 1999;3(74):37-44.
- [4] Kucharski M, Koprowicz D. Chloroacetic acids in drinking water as ozonation and disinfection chlorine by-products. *Polish J Environ Stud*. 2007;16(2A):150-157.
- [5] Symons JM. Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water. *J AWWA*. 1975;47(67):634-642.
- [6] Peters RIB, Erkelen S, Leer EWB, Glan L. The analysis of halogenated acetic acids in dutch drinking water. *Water Res*. 2008;25(4):473-477.
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. *DzU*, Nr 72, 466.
- [8] Kowalska M, Bohdziewicz J. Usuwanie kwasu monobromoocetowego z zastosowaniem ultrafiltracyjnych membran enzymatycznych. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*; 2008; 126-135.
- [9] Kowalska M, Bohdziewicz J. Usuwanie kwasu dichloroocetowego z wody enzymatyczną membraną ultrafiltracyjną. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2010; 132-147.
- [10] USEPA, Determination of haloacetic acids and dalapon in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and gas chromatography with electron capture detection, Method 552.2, Rev. 1.0, 1995.

## HALOACETIC ACIDS - THE REMOVAL FROM WATER IN BIOREACTOR WITH POLYAMIDE ENZYMATIC ULTRAFILTRATION MEMBRAN

Division of Sanitary Chemistry and Membrane Processes, Institute of Water and Wastewater Engineering  
Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Gliwice

**Abstract:** The results of the study focused on the removal of *halogenated acetic acids* (HAA) from water by means of the hybrid process ultrafiltration-biodegradation are presented in the article. The study was carried out in the reactor equipped with the ultrafiltration membrane, on the surface of which enzymes responsible for degradation of HAA were immobilized. The feed solution introduced to the process comprised of the mixture of five HAA (MCAA, DCAA, TCAA, MBAA, DBAA) of concentration 1 mg/dm<sup>3</sup> each. Enzymes immobilized on the support were isolated according to Hageman method from bacteria separated from activated sludge adapted for HAA degradation. *Acinetobacter*, *Arthobacter*, *Pseudomonas* and *Bacillus* were dominant types of microorganisms. The study was carried out in reactor of volume 500 cm<sup>3</sup> equipped with magnetic stirrer and the flat membrane of area 50 cm<sup>2</sup>. The aim of the experiment was to determine the optimal conditions for the hybrid process ultrafiltration-biodegradation of HAA (transmembrane pressure, linear feed flow rate, length of the process). Additionally, the method of analysis of degraded xenobiotics concentration using HPLC and HAA extraction with ETBE was developed. Obtained results allowed to assign the optimal operating conditions of the hybrid ultrafiltration-biodegradation system ie transmembrane pressure 0.1 MPa and linear feed flow rate - 0.5 m/s. The highest membrane process capacity and HAA removal effectiveness were obtained under those conditions. The total removal of dichloroacetic acid and monobromoacetic acid lasted 3.5 h and 4.5 h for the rest of the investigated acids applying optimal operation parameters. The capacity of the process determined by the measurement of volumetric permeate flux did not change in time.

**Keywords:** halogenacetic acids, immobilization, biodegradation, ultrafiltration enzymatic membranes