

WPŁYW MATRYCY ŚRODOWISKOWEJ NA EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA WYBRANYCH ESTROGENÓW I KSENOESTROGENÓW W PROCESIE NANOFILTRACJI

Edyta Burdzik-Niemiec¹, Mariusz Dudziak¹

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

STRESZCZENIE

Aktualnie nieograniczony dostęp do czystej i niedrogiej wody jest jednym z podstawowych celów humanitarnych. Jednakże ze względu na m.in. wzrost urbanizacji, zanieczyszczenie zasobów wodnych, niewłaściwe zarządzanie gospodarką wodną, zmiany klimatyczne oraz wzrastającą liczbę ludności cel ten wciąż pozostaje wyzwaniem 21-ego wieku. W związku z powyższym skuteczne uzdatnianie wód powierzchniowych stało się jednym z priorytetowych zadań inżynierii i ochrony środowiska. W tym zakresie poszukiwane są także rozwiązania zmierzające do ograniczenia liczby i stężenia zanieczyszczeń, w tym mikrozanieczyszczeń organicznych trafiających do wód powierzchniowych np. wraz z odpływami z oczyszczalni ścieków komunalnych. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń w konwencjonalnych procesach oczyszczania ścieków jest bardzo często niewystarczająca. W oparciu o powyższe informacje w ramach niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności wysokociśnieniowej filtracji membranowej w aspekcie usuwania 17β -estradiolu, 17α -etynyloestradiolu i bisfenolu A z różnych matryc wodnych, w tym modelowego i rzeczywistego odpływu ścieków. Badane związki różniły się pochodzeniem i właściwościami fizykochemicznymi. W pracy badano zarówno odpływ modelowy jak i rzeczywisty. Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności usunięcia badanych mikrozanieczyszczeń dla roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej. W ramach pracy wykorzystano komercyjną membranę do nanofiltracji HL firmy GE Osmonics (USA). Ciśnienie transmembranowe procesu wynosiło 2,0 MPa. Usuwane związki oznaczano z użyciem ekstrakcji do fazy stałej SPE oraz analizy chromatograficznej HPLC. Wykazano, że współczynnik retencji badanych związków zależał od rodzaju oczyszczanej matrycy wodnej oraz właściwości samego związku takich jak hydrofobowość/hydrofilowość (określana poprzez wartość $\log K_{ow}$) oraz masa molowa. Zaobserwowano wyższą retencję badanych związków w przypadku filtracji odpływu rzeczywistego, niż dla odpływu modelowego czy też wody zdejonizowanej. Wskazuje to na występowanie dodatkowych zjawisk wpływających na separację mikrozanieczyszczeń. Wymienić tu można np. tworzenie kompleksów pomiędzy cząsteczkami badanych związków i innymi wielkocząsteczkowymi substancjami organicznymi obecnymi w filtrowanych roztworach oraz powstawanie tzw. membrany wtórnej o porowatości mniejszej niż pory pierwotnej membrany, co przyczynia się do uzyskania większej retencji mikrozanieczyszczeń.

Słowa kluczowe: substancje aktywne biologicznie, 17β -estradiol, 17α -etynyloestradiol, bisfenol A, proces nanofiltracji, eliminacja mikrozanieczyszczeń

THE INFLUENCE OF WATER MATRIX ON THE SEPARATION OF SELECTED ESTROGENS AND XENOESTROGENS BY NANOFILTRATION

ABSTRACT

Nowadays unlimited access to clean and affordable water is one of the fundamental humanitarian principles. However, due to the urbanization, pollution of water resources, poor water management, climate change and population growth, this goal still remains the challenge of the 21st century. Therefore, the effective treatment of surface waters has become one of the priority task of engineering and environmental protection. The solutions to reduce the number and concentration of pollutants, including organic micropollutants getting into surface waters, for example with outflows from municipal sewage treatment plant, are still sought. The efficiency of micropollutants removal in conventional water treatment processes is often insufficient. Based on the above information, under this study,

the assessment of the efficiency of the high-pressure membrane filtration in terms of the removal of 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol and bisphenol A from different water templates were evaluated. Tested compounds differed primarily in its origin and solubility in water. In the study both, the model and actual outflow were tested. The results were compared in terms of the effectiveness of studied micropollutants removal from a solution made on the basis of deionized water. During the study, the commercial high-pressure filtration HL membrane (GE Osmonics) was tested. The driving force of the processes were transmembrane pressure of 2.0 MPa. Removed compounds were assayed using HPLC chromatography preceded by a solid phase extraction SPE. It has been shown, that the retention degree of tested compounds depended on the type of purified water template and physico-chemical properties of individual compounds such as hydrophobicity/hydrophilicity (determined by the value of the $\log K_{ow}$) and molar mass. Higher retention degrees of tested compounds were observed during the actual outflow filtration of actual outflow in comparison with those found for model one or deionized water. It indicates, that there are additional phenomenon affecting the separation of micropollutants, i.e. the formation of complexes between molecules of tested compounds and other macromolecular organic substances present in the solution and the formation of so-called secondary membrane having a lower porosity than the porosity of primary one, which contributes to a greater retention of micropollutants.

Keywords: biological active substances, 17 β -estradiol, 17 α -ethinylestradiol, bisphenol A, nanofiltration, elimination of micropollutants

WPROWADZENIE

Woda jest jednym z podstawowych surowców podtrzymujących życie na Ziemi. Nieograniczony dostęp do czystej i niedrogiej wody jest uważany za jeden z najbardziej podstawowych celów humanitarnych, który jednak dalej pozostaje wyzwaniem 21-ego wieku. Trzy największe sektory zużywające na całym świecie wodę to rolnictwo (70%), przemysł (19%) oraz gospodarstwa domowe (11%) [Aquastat, 2013]. Niestety poprzez kilka czynników, takich jak m.in. wzrost urbanizacji, zanieczyszczenie zasobów wodnych, niewłaściwe zarządzanie gospodarką wodną, zmiany klimatyczne oraz wciąż wzrastająca liczba ludności doprowadzono do kryzysu wodnego. Według Organizacji Narodów Zjednoczonych [UN-Water 2013], około 1,2 mld ludzi żyje w obszarach fizycznego niedoboru wody. Efekty wspomnianego braku lub niedoboru wody są bardzo poważne. Jak wynika z danych dostarczonych przez Światową Organizację Zdrowia [Prüss-Üstün et al. 2008], co roku ponad 3,4 miliona osób umiera z przyczyn wodno-higienicznych. Dodatkowo niedobór wody znacząco zagraża rolnictwu, co w konsekwencji wpływa na zmniejszenie dostaw żywności [UN-Water 2007]. W związku z powyższym skuteczne uzdatnianie wód powierzchniowych stało się jednym z priorytetowych zadań inżynierii i ochrony środowiska. W tym zakresie poszukiwane są także rozwiązania zmierzające do ograniczenia liczby i stężenia zanieczyszczeń trafiających do wód powierzchniowych np. wraz z odpływami z oczyszczalni ścieków komunalnych.

Większość obecnych oczyszczalni ścieków stosuje konwencjonalne układy oczyszczania oparte o procesy mechaniczno-biologiczne [Sarkar et al. 2007]. Jednakże z powodu działalności człowieka takiej jak m.in. utylizacja odpadów przemysłowych wymienione konwencjonalne systemy oczyszczania są nieefektywne szczególnie w aspekcie eliminacji małocząsteczkowych substancji organicznych wśród których wymienia się różne domieszki przemysłowe, pestycydy i herbicydy, pozostałości farmaceutyczne oraz arsen [Harisha et al. 2010, Saitúa et al. 2012, Gibs et al. 2007, Radjenović et al. 2008]. Obecnie w przypadku potrzeby eliminacji powyżej wymienionych zanieczyszczeń wykorzystuje się metody zaawansowanego utleniania oraz adsorpcję na węglu aktywnym. Jednakże powstawanie toksycznych produktów ubocznych oraz szybkie wysycanie węgla aktywnego zanieczyszczeniami stanowi poważny problem dla tego typu rozwiązań [Plakas and Karabelas 2012, Ormad et al. 2008, Jiang and Adams 2006, Dudziak and Burdzik 2016]. Konkurencyjną alternatywę stanowią ciśnieniowe techniki membranowe.

Ciśnieniowe techniki membranowe należą do grupy procesów, które umożliwiają separację zanieczyszczeń na poziomie cząsteczkowym lub jonowym [Baker 2012, Drioli and Giorno 2009, Ismail 2012, Norman 2008, Kamińska et al. 2015, Hu et al. 2007, Xu et al. 2006]. Najczęściej techniki membranowe stosuje się do odsalania wód słonych i produkcji wody ultraczystej, zmiękczenia wody oraz usuwania substancji organicznych w tym małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń. Zastosowanie procesów membranowych

w systemach oczyszczania różnych strumieni wodnych zapewnia wysoki poziom automatyzacji oraz znacząco ogranicza zużycie substancji chemicznych, co z kolei wpływa na redukcję kosztów. Jednakże głównym wyzwaniem dla tej technologii jest nieodłączny kompromis pomiędzy selektywnością, a przepuszczalnością membrany. Zanieczyszczenia zaadsorbowane na membranach po procesie filtracji przyczyniają się do złożoności procesu projektowania i eksploatacji stacji oczyszczania strumienia wodnego wykorzystującej te ciśnieniowe techniki separacji. Ponadto znacząco zmniejszają czas pracy membrany. Jednakże wydajność samej membrany w dużej mierze zależy od materiału, z którego składa się jej struktura. Aktualnie dostępne na rynku są komercyjne membrany, które poprzez wzbogacenie o różne materiały (polimery, ceramikę, metale itp.) wykazują większą przepuszczalność oraz stabilność termiczną i mechaniczną. Jednakże wciąż istnieje potrzeba oceny właściwości separacyjnych nowoprodukowanych membran pod kątem eliminacji różnych małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń organicznych.

W oparciu o powyższe informacje w ramach niniejszej pracy podjęto badania nad oceną efektywności wysokociśnieniowej filtracji membranowej tj. nanofiltracji w aspekcie usuwania 17 β -estradiolu (E2), 17 α -etynyloestradiolu (EE2) i bisfenolu A (BPA) z różnych matryc wodnych, w tym modelowego i rzeczywistego odpływu ścieków. Badane związki różniły się pochodzeniem i właściwościami fizykochemicznymi.

Uzyskane wyniki badań porównano pod kątem skuteczności usunięcia badanych mikrozanieczyszczeń dla roztworu sporządzonego na bazie wody zdejonizowanej. W ramach pracy badano komercyjną membranę do nanofiltracji o symbolu HL firmy GE Osmonics (USA).

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Materiały i odczynniki

Wzorce badanych związków (17 β -estradiolu, 17 α -etynyloestradiolu i bisfenolu A) pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Polska). Właściwości fizykochemiczne 17 β -estradiolu, 17 α -etynyloestradiolu oraz bisfenolu A zestawiono w tabeli 1. W badaniach wykorzystano ponadto metanol o czystości ponad 99,8% i acetonitryl o czystości ponad 99,5% firmy Avantor (Polska). Do ekstrakcji do fazy stałej (SPE) stosowano kolumnienki Supelclean™ ENVI-18 o objętości 6 cm³ (1,0 g) firmy Supelco (Polska) i komorę ciśnieniową SPE tej samej firmy. Membrana nanofiltracyjna o symbolu HL pochodziły z firmy GE Osmomics Inc. (USA), a jej szczegółową charakterystykę przedstawiono w tabeli 2.

Charakterystyka oczyszczanych roztworów

Oczyszczaniu ciśnieniowymi technikami membranowymi poddano roztwory sporządzone na bazie wody zdejonizowanej, odpływ modelowy

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne badanych EDCs

Table 1. The physical and chemical characteristics of the investigated EDCs

Właściwości fizykochemiczne	17 β -estradiol	17 α -etynyloestradiol	bisfenol A
Masa molowa [g·mol ⁻¹]	272,38	296,40	228,29
Rozpuszczalność w wodzie [mg·dm ⁻³]	3,6 (27°C)	4,8 (20°C)	120 (25°C)
LogK _{ow}	4,01	4,15	3,32
pK _a	10,34	10,34	9,60
Średnica Stokes'a [nm]	0,801	0,800	0,658

Tabela 2. Właściwości wybranej membrany

Table 2. Properties of selected membrane

Symbol	Producent	Materiał	Graniczna masa cząsteczkowa* [Da]	Kąt zwilżania** [°]	Objętościowy strumień wody zdejonizowanej***, J _v ·10 ⁶ [m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹]
HL	GE Osmomics Inc.	membrana kompozytowa (warstwa naskórkowa – poliamid)	150–300	60	42,42

* dane producenta, ** pomiary własne wykonane za pomocą goniometru PG-1 firmy Fibro System AB (Poznań, Polska); *** wyznaczony eksperymentalnie przy $\Delta P=2,0$ MPa

oraz rzeczywisty po biologicznym oczyszczaniu z dodatkiem wzorców badanych mikrozanieczyszczeń w stałym stężeniu $500 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Charakterystyka fizykochemiczna badanych roztworów została przedstawiona w tabeli 3.

Odpływ rzeczywisty pobrano z oczyszczalni ścieków bytowych zlokalizowanej w zachodniej Polsce pracującej w systemie mechaniczno-biologicznym. Odpływ modelowy sporządzono na bazie bulionu suchego odżywczego, peptonu kazeinowego, NH_4Cl , NaCl , $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, K_2HPO_4 oraz KH_2PO_4 według metodyki podanej w [Dudziak and Burdzik 2016].

Filtracja membranowa

Proces filtracji membranowej realizowano w stalowej celi (400 cm^3) zaopatrzonej w mieszadło, w której umieszczano membrany o powierzchni aktywnej $0,00385 \text{ m}^2$ (rys. 1). Siłą napędową procesów było ciśnienie transmembranowe równe $2,0 \text{ MPa}$ wytwarzane w układzie poprzez inertny gaz dostarczany z butli. Temperatura procesu wynosiła 20°C .

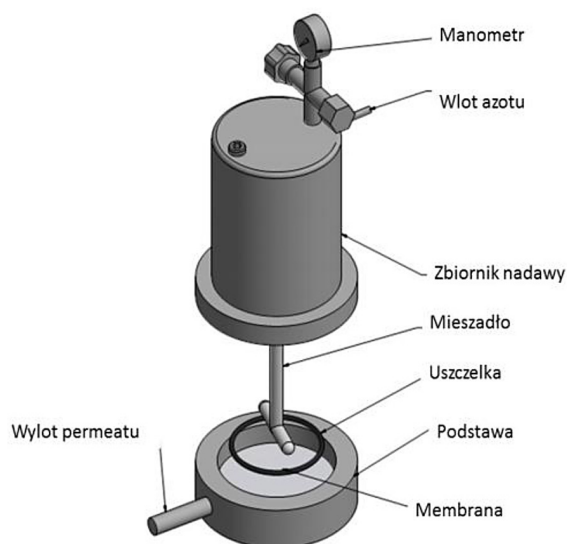
Przed przystąpieniem do właściwych badań membrany kondycjonowano filtrując wodę zdejonizowaną do ustabilizowania wartości objętościowego strumienia permeatu i w celu określenia jej właściwości transportowych (tabela 4). W ramach pracy właściwości transportowe membran określano poprzez średni objętościowy strumień permeatu stanowiący średnią arytmetyczną strumieni permeatu z całego czasu trwania filtrycyklu prowadzonego do odbioru 50% objętości nadawy. Po wpracowaniu membrany przeprowadzono filtrację właściwą badanych roztworów, a następnie podjęto próbę odmycia membrany. Wyznaczono dodatkowo wartości względnego strumienia wody zdejonizowanej (α_w) tzw. odzysk oraz względnego strumienia permeatu (α_v) tzw. indeks foulingu według zależności 2 i 3 (tabela 4). Wła-

ściwości separacyjne membran w odniesieniu do usuwanego mikrozanieczyszczenia określano poprzez wyznaczenie współczynnika retencji (tabela 4).

Metody analityczne

Do pomiarów parametrów ogólnych (pH, temperatura) stosowano laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab® 740 wyprodukowany przez WTW Pomiarowy i Analityczny Sprzęt Techniczny (Wrocław, Polska). Absorbancję mierzono przy długości fali 254 nm z użyciem UV VIS Cecil 1000 firmy Analytik Jena AG (Poznań, Polska), a stężenie ogólnego węgla organicznego określono analizatorem HiPerTOC firmy Thermo Elektron (Gliwice, Polska).

W celu umożliwienia oznaczenia chromatograficznego HPLC z detekcją UV badanych EDCs



Rys. 1. Zestaw do prowadzenia filtracji w układzie jednokierunkowym [Kamińska et al. 2015]

Fig. 1. Dead-end nanofiltration unit [Kamińska et al. 2015]

Tabela 3. Charakterystyka fizykochemiczna badanych roztworów zawierających badane mikrozanieczyszczenia

Table 3. The physical and chemical properties of the investigated solutions containing investigated micropollutants

Oczyszczany roztwór	pH*	Przewodność właściwa [mS·cm]	Absorbancja (UV_{254}) [$1\cdot\text{cm}^{-1}$]	Ogólny węgiel organiczny (OWO) [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$]
Woda zdejonizowana	7,0	0,005	0,000	0,00
Odpływ modelowy		0,793	0,055	24,41
Odpływ rzeczywisty		0,985	0,218	33,01

* korygowano roztworem HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ lub roztworem NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Tabela 4. Równania zastosowane do oceny właściwości transportowo-separacyjnych membran**Table 4.** Equations applied to evaluate the transport and separation membrane properties

Właściwości	Parametr, jednostka	Równanie	Nr
Transportowe	Objęściowy strumień permeatu (J_v) [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_n}\right) \cdot 100$	(1)
	Względny strumień wody zdejonizowanej (odzysk) [%]	$\alpha_w = \left(\frac{J_{wp}}{J_w}\right) \cdot 100\%$	(2)
	Względny strumień permeatu (indeks foulingu)	$\alpha_v = \frac{J_{vk}}{J_w}$	(3)
Separacyjne	Współczynnik retencji (R) [%]	$J_v = \frac{V}{F \cdot t}$	(4)

V – objętość (dm^3); F – powierzchnia membrany (m^2); t – czas filtracji (s); c – stężenie ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$); indeksy: p – permeat, n – nadawa; J_{wp} – strumień wody zdejonizowanej dla membrany po procesie filtracji odpływów ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), J_w – strumień wody zdejonizowanej dla nowej membrany ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), J_{vk} – ostatni pomiar strumienia objęściowego w czasie filtracji danego roztworu.

z roztworów o objętości 100 cm^3 ($\text{pH}=7$) wydzielano badane związki z użyciem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Złóże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm^3) i metanolem (5 cm^3), a następnie przepłukano wodą zdejonizowaną (5 cm^3). Wydzielone związki eluowano mieszaniną acetonitrylu z metanolem (40/60, v/v) o objętości 1 cm^3 .

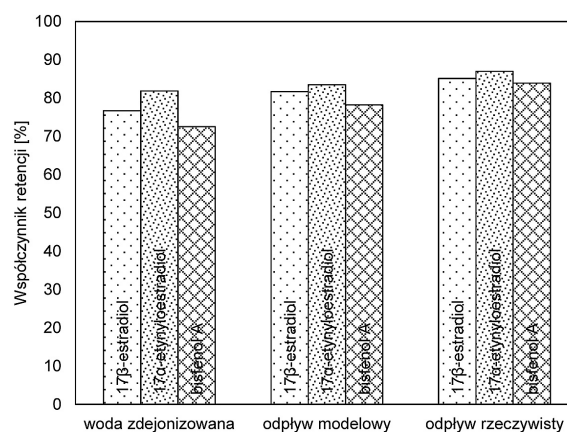
Do analizy jakościowej ekstraktu wykorzystano system analityczny HPLC firmy Varian (detektor UV, długość fali 235 nm). Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Microsorb 100 C18 o długości 25 cm, średnicy 4,6 mm oraz uziarnieniu $5 \mu\text{m}$. Jako fazę ruchomą stosowano acetonitryl firmy POCH. Zastosowana procedura analityczna charakteryzuje się odzyskiem badanych EDCs w zakresie od 66 (bisfenol A) do 78% (17 β -estradiol oraz 17 α -etynyloestradiol), co zostało określone dla wody zdejonizowanej z wprowadzonymi wzorcami związków o stężeniu $500 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ (objętość próbki 100 cm^3).

WYNIKI BADAŃ

Efektywność usuwania badanych mikrozanieczyszczeń z różnych matryc wodnych

Na rysunku 2 przedstawiono wartości uzyskanych współczynników retencji badanych mikrozanieczyszczeń podczas filtracji wody zdejonizowanej, odpływu modelowego oraz odpływu rzeczywistego. Zaobserwowano, że dla wszystkich trzech związków najwyższe stopnie usunięcia

uzyskano podczas filtracji odpływu rzeczywistego. Ponadto odnotowano, że podczas filtracji odpływu modelowego wszystkie trzy badane związki były usuwane w wyższym stopniu w porównaniu do filtracji wody zdejonizowanej. Badane matryce różniły się zawartością związków organicznych i nieorganicznych. Wskaźnikami opisującymi ogólną zawartość wielko- i małocząsteczkowych związków organicznych są absorbancja w UV_{254} oraz ogólny węgiel organiczny (OWO). Natomiast wskaźnikiem odpowiadającym za zawartość substancji nieorganicznych jest przewodność właściwa (tabela 3). Dla porównania wartość absorbancji w UV_{254} wynosi odpowiednio dla odpływu rzeczywistego $0,218 \text{ m}^{-1}$, a dla odpływu modelowego $0,055 \text{ m}^{-1}$, a wartość OWO odpowiednio dla



Rys. 2. Współczynniki retencji badanych mikrozanieczyszczeń podczas filtracji wody zdejonizowanej, odpływu modelowego oraz odpływu rzeczywistego
Fig. 2. Retention factors studied micropollutants during filtration of deionized water, simulated effluent and real effluent

odpływu rzeczywistego $33,01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, a dla modelowego $24,41 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Natomiast przewodność wynosiła odpowiednio dla odpływu rzeczywistego $0,985 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, a dla modelowego $0,793 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$. W związku z powyższym, można wysunąć wniosek, że w realizowanym procesie nanofiltracji z użyciem membrany HL wraz z wzrostem zawartości substancji organicznych i nieorganicznych w nadawie wzrastała efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń.

W literaturze przedmiotu również odnotowuje się podobne tendencje, które objaśniane są oddziaływaniami pomiędzy składnikami nadawy i zanieczyszczoną powierzchnią membrany [Hu et al. 2007, Xu et al. 2006]. W roztworach rzeczywistych, oprócz wybranych mikrozanieczyszczeń występują również mikroorganizmy i inne substancje chemiczne takie jak np. metale, sole nieorganiczne, związki humusowe, składniki naturalnej materii organicznej (NOM). Pomiedzy wymienionymi powyżej substancjami, a cząsteczkami mikrozanieczyszczeń występują różne fizykochemiczne oddziaływania prowadzące do utworzenia związków kompleksowych. Nowo utworzone cząsteczki związków kompleksowych w porównaniu do cząsteczek mikrozanieczyszczeń posiadają odmienne właściwości i budowę strukturalną. W efekcie czego są lepiej zatrzymywane przez membranę w oparciu o mechanizm działania sita molekularnego czy też adsorpcji. Opisany mechanizm tłumaczy zaobserwowaną tendencję wzrostu retencji badanych związków na membranie wraz z wzrostem zawartości substancji nieorganicznych i organicznych w nadawie.

Należy również wziąć pod uwagę, że obecność dodatkowych zanieczyszczeń może zmieniać właściwości transportowo-separacyjne membrany. Obecność dodatkowych substancji organicznych i nieorganicznych w nadawie sprzyja tworzeniu się na powierzchni membrany tzw. placka filtracyjnego (zjawisko foulingu) o porowatości mniejszej niż pory membrany, który stanowi dodatkową warstwę separacyjną. Należy jednak podkreślić, że opisywany fouling membrany należy do zjawisk negatywnych. Tak więc wyższe stopnie retencji badanych związków, będące jego następstwem są swojego rodzaju paradoksem.

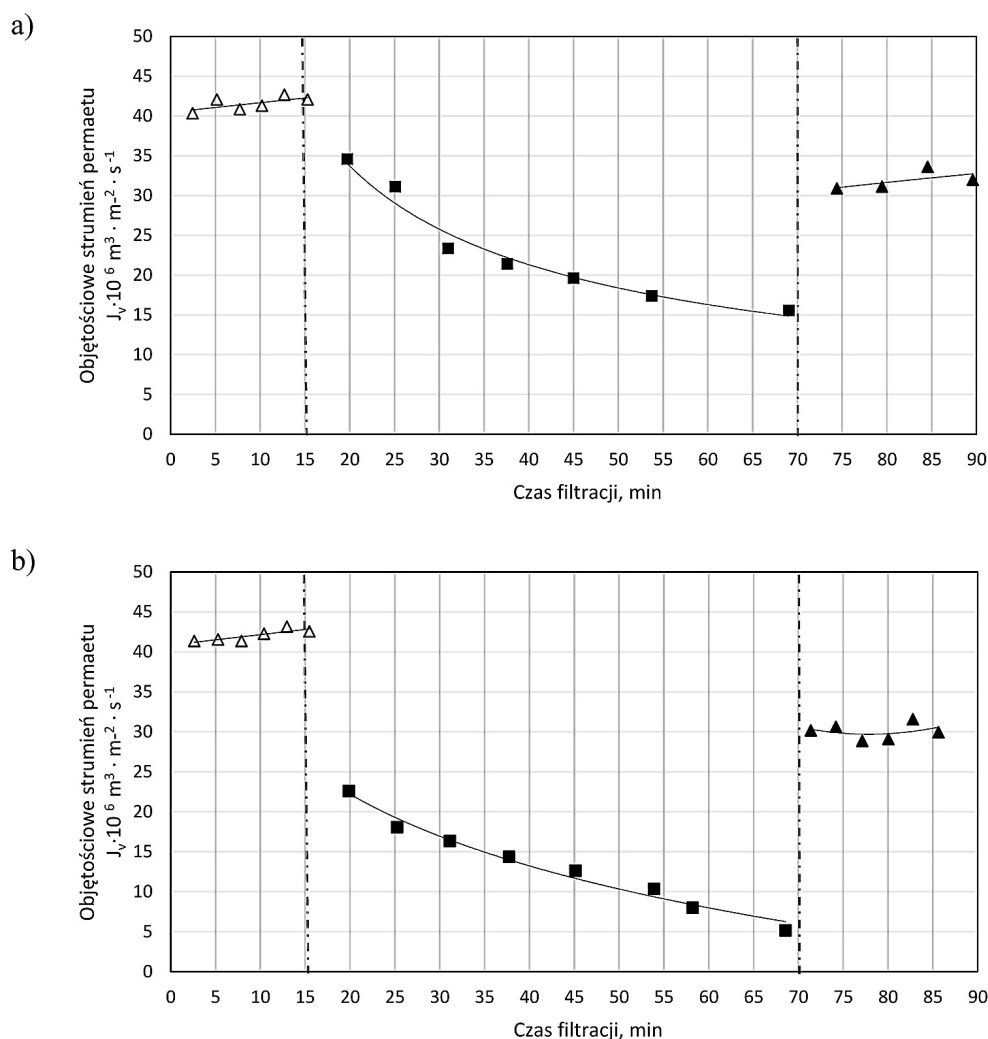
Wykazano również, że niezależnie od oczyszczanego roztworu 17α -etynyloestradiol był usuwany w wyższym stopniu w porównaniu do dwóch pozostałych mikrozanieczyszczeń (17β -estradiolu, bisfenol A). Dla porównania wartości współczynników retencji

17α -etynyloestradiolu kształtowały się w zakresie od ok. 82% podczas filtracji wody zdejonizowanej do ok. 87% podczas filtracji odpływu rzeczywistego. Natomiast w przypadku 17β -estradiolu retencja wynosiła od 77% podczas filtracji wody zdejonizowanej do 85% podczas filtracji odpływu rzeczywistego. W najniższym stopniu usuwany w nanofiltracji był bisfenol A. Retencja tego związku wynosiła od 72% podczas filtracji wody zdejonizowanej do ok. 84% podczas filtracji odpływu rzeczywistego. Większe powinowactwo EE2 do polimerów membranotwórczych w porównaniu do E2 czy BPA było spowodowane wyższą wartością charakteryzującego go współczynnika podziału pomiędzy fazą n-oktanol a wodą ($\log K_{ow}$). Wzrost tego parametru powoduje wzrost hydrofobowości związku, a tym samym występuje większa tendencja do jego adsorpcji na powierzchni membrany. Wartość omawianego parametru dla EE2 wynosi odpowiednio 4,15, dla E2 4,01, a dla BPA 3,32 (tabela 1). Z danych przedstawionych w tabeli 1 wynika również, że masa molowa EE2 jest większa od masy molowej E2 oraz BPA, co także tłumaczy wyższą retencję tego związku w porównaniu do pozostałych mikrozanieczyszczeń.

Wydajność membrany – zjawisko foulingu

Zjawisku foulingu towarzyszy obniżenie wydajności hydraulicznej membrany, co pokrywa się z zaobserwowanymi zmianami strumienia objętościowego permeatu przedstawionymi na rysunku 3.

Z przedstawionych danych wynika, że membrana HL wykazywała większą przepuszczalność hydrauliczną podczas filtracji odpływu modelowego (rys. 3a) w stosunku do odpływu rzeczywistego (rys. 3b). Ponadto różnica pomiędzy strumieniem wody zdejonizowanej, a strumieniem permeatu w pierwszych 15 min była największa podczas filtracji odpływu rzeczywistego. Wartość tego parametru obniżyła się z ok. $42 \cdot 10^{-6}$ do $5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Natomiast podczas filtracji odpływu modelowego strumień obniżył się do wartości $15 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Analizując uzyskane dane można zauważyć, że zjawisko foulingu przebiegało intensywniej podczas filtracji ścieków rzeczywistych. Zaobserwowaną tendencję potwierdzają również wyznaczone wartości względnego strumienia permeatu (α_v), czyli tzw. indeks foulingu (tabela 5). Parametr ten dla odpływu rzeczywistego wynosił 0,17, a dla dla



Rys. 3. Zmiany objętościowego strumienia permeatu podczas filtracji a) odpływu modelowego i b) rzeczywistego: Δ wody zdejonizowanej – kondycjonowanie membrany, $\blacksquare$ odpływ modelowy lub rzeczywisty i $\blacktriangle$ woda zdejonizowana – odmycie membrany.

Fig. 3. Changes in volume flow of the permeate during filtration of a) model and b) real effluent: Δ deionized water – membrane conditioning, $\blacksquare$ model or real effluent and $\blacktriangle$ deionized water – membrane cleaning)

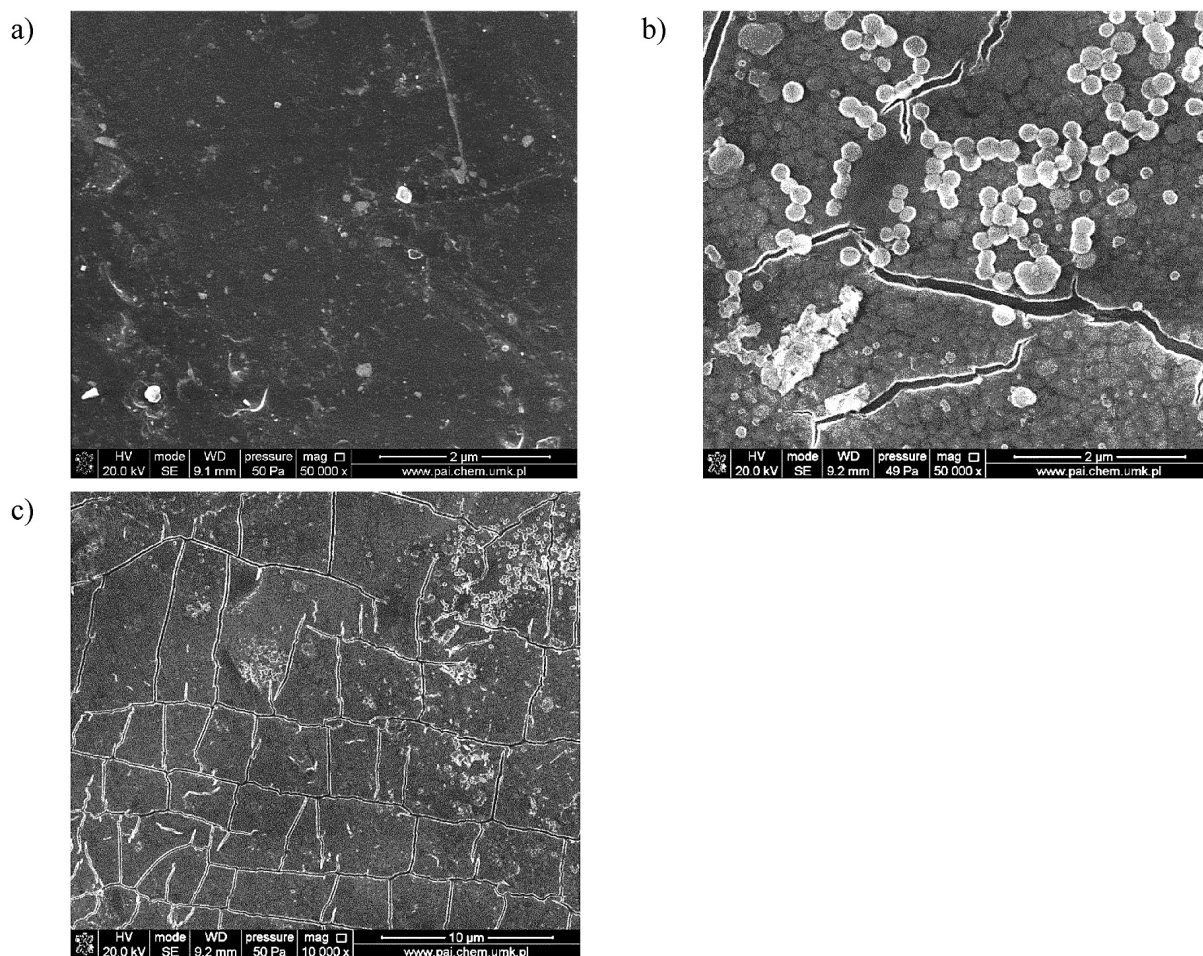
odpływu modelowego 0,49. Należy podkreślić, że im niższa wartość względnego strumienia permeatu tym intensywniej występuje zjawisko pokrywania powierzchni membrany warstwą zanieczyszczeń obecnych w nadawie. Wyniki z tabeli 5 wskazują jednak na wysoki dla obu badanych roztworów odzysk początkowego strumienia wody zdejonizowanej (α_w). Wartości tego parametru wynosiły odpowiednio ok. 76% podczas filtracji odpływu modelowego i ok. 71% podczas filtracji odpływu rzeczywistego. W związku z tym, można przyjąć, że przeważającą frakcję foulingu stanowił fouling odwracalny. Zaobserwowany efekt mógł być również związany z wzrostem zwilżalności membrany pod wpływem odkładania się na jej powierzchni składników o charakterze hydrofilowym.

Tabela 5. Wyznaczone wartości względnego strumienia wody zdejonizowanej i permeatu dla odpływu modelowego i rzeczywistego

Table 5. The determined values of relative deionized water flux and permeate for model and real effluent

Parametr, jednostka	Odpływ modelowy	Odpływ rzeczywisty
α_w [%]	76,7	71,5
α_v [-]	0,49	0,17

Potwierdzeniem powyższej interpretacji są wykonane zdjęcia SEM powierzchni membrany. Na rysunku 4 a przedstawiono obraz SEM powierzchni membrany przed filtracją. Zaobserwowano, że membrana ta posiada niejednorodną grudkowatą powierzchnię, która jest typowa dla membran poliamidowych [Xu et al. 2006]. Na-



Rys. 4. Obrazy SEM powierzchni membrany HL:

a) przed procesem filtracji oraz b) i c) po procesie – różne powiększenia

Fig. 4. SEM images of the membranes HL:

a) before the process and b) and c) after the process – different magnifications

tomiast po procesie (rys. 4b i 4c) powierzchnia membrany była w całości pokryta grubą warstwą zanieczyszczeń, która prawdopodobnie popękała podczas preparacji membrany przed wykonaniem zdjęć. Na zdjęciu SEM i powiększenia 2 μm (rys. 4b) można zauważyć, że gęstą i porowatą warstwę zanieczyszczeń pokrywają dodatkowe kuliste zanieczyszczenia, które są prawdopodobnie kryształami soli.

PODSUMOWANIE

W pracy wykazano, że efektywność usuwania badanych mikrozanieczyszczeń w procesie nanofiltracji realizowanym z wykorzystaniem membrany komercyjnej o symbolu HL zależy zarówno od rodzaju oczyszczanej matrycy jak i właściwości fizykochemicznych usuwanych związków. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń

podczas filtracji odpływu rzeczywistego i modelowego przekraczała odpowiednio 84% i 77%. W przypadku wody zdejonizowanej wartość tego parametru przekraczała 72%. Obserwowana wyższa retencja badanych związków w przypadku filtracji odpływu rzeczywistego była skutkiem występowania dodatkowych zjawisk zachodzących zarówno w roztworze jak i w obrębie powierzchni membrany, które wpływały na separację mikrozanieczyszczeń. Wymienić tu można np. tworzenie kompleksów pomiędzy cząsteczkami badanych związków i innymi wielkocząsteczkowymi substancjami organicznymi obecnymi w roztworze oraz powstawanie tzw. membrany wtórnej o porowatości mniejszej niż pory pierwotnej membrany, co przyczynia się do uzyskania większej retencji mikrozanieczyszczeń.

Ponadto stwierdzono, że niezależnie od rodzaju membrany w wyższym stopniu był usuwany 17 α -etynyloestradiol, niż pozostałe mikrozanie-

czyszczenia. Prawdopodobnie wynikało to z faktu, że związek ten charakteryzuje się większym powinowactwem do polimeru membranotwórczego (wysoka wartości współczynnika $\log K_{ow}$).

W pracy udokumentowano również występowanie i charakter zjawiska foulingu. Wykazano, że membrana HL była w dużym stopniu podatna na badane zjawisko o czym świadczy mała wartość indeksu foulingu (0,17) określona podczas filtracji odpływu rzeczywistego. Jednak w próbie odmycia membrany określono, że przeważającą frakcją foulingu stanowił tzw. fouling odwracalny. Odzysk początkowego strumienia wody zdejonizowanej przekraczał 70% bez względu na fakt czy filtrowano odpływ modelowy czy też rzeczywisty.

LITERATURA

1. Aquastat, Water Uses, Food Agric. Organ. United Nations, 2013.
2. Baker R.W. 2012. Membrane technology and applications. John Wiley and Sons.
3. Drioli E., Giorno L. 2009. Membrane operations: innovative separations and transformations. John Wiley and Sons.
4. Dudziak M., Burdzik E. 2016. Oxidation of bisphenol A from simulated and real urban wastewater effluents by UV, O₃ and UV/O₃, Desalination and Water Treatment, 57 (3), 1075–1083.
5. Gibbs J., Stackelberg P.E., Furlong E.T., Meyer M., Zaugg S.D., Lippincott R.L. 2007. Persistence of pharmaceuticals and other organic compounds in chlorinated drinking water as a function of time. Science of the Total Environment, 373, 240–249.
6. Harisha R.S., Hosamani K.M., Keri R.S., Nataraj S.K., Aminabhavi T.M. 2010. Arsenic removal from drinking water using thin film composite nanofiltration membrane. Desalination, 252, 75–80.
7. Hu J.Y., Jin X., Ong S.L. 2007. Rejection of estrone by nanofiltration: Influence of solution chemistry. Journal of Membrane Science, 302 (1–2), 188–196.
8. Ismail M. 2012. Sustainable membrane technology for energy, water and environment. John Wiley and Sons.
9. Jiang H., Adams C. 2006. Treatability of chloro-s-triazines by conventional drinking water treatment technologies. Water Research, 40, 1657–1667.
10. Kamińska G., Dudziak M., Bohdziewicz J., Kudlek E. 2015. Ocena skuteczności usuwania wybranych substancji aktywnych biologicznie w procesie nanofiltracji, Proceedings of ECOpole.
11. Norman N.L. 2008. Advanced Membrane Technology and Applications. John Wiley and Sons.
12. Ormad M.P., Miguel N., Claver A., Matesanz J.M., Ovelleiro J.L. 2008. Pesticides removal in the process of drinking water production. Chemosphere, 71, 97–106.
13. Plakas K.V., Karabelas A.J. 2012. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes – a review. Desalination, 287, 255–265.
14. Prüss-Üstün A., Bos R., Gore F., Bartram J. 2008. Safer Water. Better Health: Costs, Benefits and Sustainability of Interventions to Protect and Promote Health.
15. Radjenović J., Petrović M., Ventura F., Barceló D. 2008. Rejection of pharmaceuticals in nanofiltration and reverse osmosis membrane drinking water treatment. Water Research, 42, 3601–3610.
16. Saitúa H., Giannini F., Padilla A.P. 2012. Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters. Journal of Hazardous Materials, 227–228, 204–210.
17. Sarkar B., Venkateshwarlu N., Nageswara Rao R., Bhattacharjee C., Kale R. 2007. Potable water production from pesticide contaminated surface water – a membrane based approach. Desalination, 204, 368–373.
18. UN-Water 2013. International Decade for Action “Water for Life” 2005–2015, United Nations Dep. Econ. Soc. Aff.
19. UN-Water, 2007. World Water Day.
20. Xu P., Drewes J., Kim T., Bellona C., Amy G. 2006. Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications. Journal of Membrane Science, 279 (1–2), 165–175.