

Mariusz DUDZIAK, Michał BODZEK

*Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska
Gliwice*

KSENOESTROGENY W ŚRODOWISKU WODNYM ORAZ PRÓBY ICH USUWANIA Z WYKORZYSTANIEM NANOFILTRACJI

XENOESTROGENS IN THE WATER ENVIRONMENT AND ATTEMPTS OF THEIR REMOVAL USING NANOFILTRATION

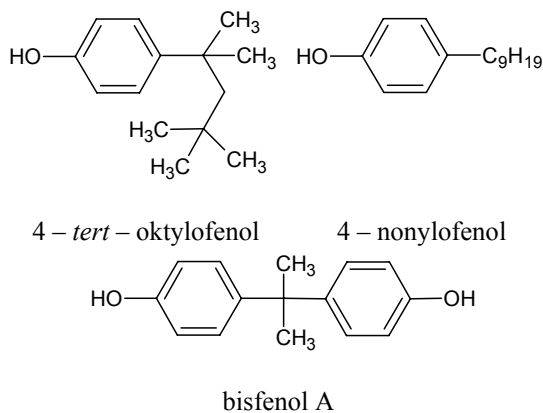
The phenols investigated in the study i.e. octylphenol, nonylphenol and bisphenol A are common organic micropollutants of aqueous environments whose estrogenic biological activity affecting both living organisms of aqueous ecosystems and human beings has been proved. Despite their biodegradation, their concentrations in waters range from $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ to ng/dm^3 , depending on the place they are investigated in (country). Their incomplete removal in traditional water treatment systems necessitates some investigations to develop new effective techniques of their removal. The pressure – driven technique suggested in the study i.e. nanofiltration (NF) enables high removal of those micropollutants, depending on the membrane type, compound and its concentration in water. The retention of the xenoestrogens strongly correlated with NaCl retention which characterized the separation properties of nanofiltration membranes tested. A special attention was devoted to the adsorption of hydrophobic micropollutants on and in the structure of the membrane, which so far has been neglected in the literature on the subject. As far as the removal of examined compounds is concerned, the nanofiltration membranes characterized by high NaCl retention proved to be most favourable, but they also displayed the highest sorption properties towards the pollutants being removed. Therefore, the use of multistage membrane systems based on NF membranes of medium or low NaCl retention is an alternative in membrane water treatment. The paper also presents a non – solvent procedure for assaying xenoestrogens in waters based on the following analytical path: sorptive extraction (using a mobile sorptive element) – chromatographic analysis GC/MS.

1. Charakterystyka ksenoestrogenów

W ostatnich latach określono, że znaczna ilość związków i substancji chemicznych identyfikowanych w środowisku naturalnym może upośledzać prawidłowe funkcjonowanie układu wewnętrzwydzielniczego zwierząt i ludzi [1]. Z racji pochodzenia, są to

zarówno związki typowo przemysłowe (bifenyle, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane dibenzofurany i dibenzo-*p*-dioksyny, fenole i bisfenol A) oraz składniki środków ochrony roślin (pestycydy) tzw. ksenoestrogeny jako związki naturalne – fitoestrogeny. Powyższe związki, z wyjątkiem estrogenicznej aktywności biologicznej, nie posiadają cech wspólnych i określane są szerokim terminem „*endocrine disrupters*”.

Pierwsze badania potwierdzające estrogenne działanie niektórych fenoli opublikowane zostały w 1936 roku [2], lecz ocena zagrożenia wynikająca z ich obecności w środowisku człowieka realizowana jest współcześnie. Przedmiotem szczególnego zainteresowania badaczy, wśród ksenoestrogenów, jest oktylofenol, nonylofenol i bisfenol A, rys. 1.



Rys. 1. Struktura molekularna ksenoestrogenów

Fig. 1. Molecular structures of xenoestrogens

Nonylofenol to metabolit mikrobiologicznej degradacji etoksylowanego nonylofenolu zachodzącej w środowisku wodnym jak i w systemach oczyszczania ścieków [3]. Oktylofenol to wciąż powszechna substancja wykorzystywana w przemyśle, chociaż od 2005 r. zakazano stosowania go do rozpuszczania pestycydów [4]. Oprócz efektu estrogenicznego oktylofenol wykazuje również toksyczne oddziaływanie na organizmy wodne, jak i na człowieka [5]. Z kolei bisfenol A jest jedną z najważniejszych substancji chemicznych stosowanych głównie do produkcji żywic epoksydowych, poliestrów (głównie poliwęglanów), polieterów (polisulfony) i niektórych wysokojakościowych przezroczystych tworzyw sztucznych, środków grzybobójczych oraz antyutleniaczy używanych na całym świecie [5]. Dla przykładu, w Niemczech w 1995 r., wyprodukowano 210 tys. ton bisfenolu A, a ogólnoswiatowa produkcja tego związku w 1993 r. wyniosła 640 tys. ton [6].

Bazując na fizyko-chemicznej charakterystyce omawianych ksenoestrogenów (tab. 1) można stwierdzić, że niskie wartości prężności par i stałej Henry’ego wskazują na zdolność tych związków do gromadzenia się w środowisku wodnym jak i małe ich predyspozycje do parowania zarówno z wody jak i gleby. Wysokie wartości współczyn-

nika podziału pomiędzy fazą n – oktanol a wodą ($\log K_{ow}$) sugerują tendencję ksenoestrogenów do adsorpcji na materii organicznej występującej w wodzie w formie stałej jak i rozpuszczonej. Ważnym kierunkiem ich przemian, w wodzie jest więc akumulacja w osadach dennych i ich remobilizacja, a także możliwość wprowadzania ksenoestrogenów do łańcucha pokarmowego poprzez wodną florę i faunę.

Tab. 1. Właściwości fizyko – chemiczne ksenoestrogenów [7]

Tab. 1. Physico – chemical properties of xenoestrogens [7]

Nazwa	Symbol	Masa molowa, g/mol	Rozpuszczalność w wodzie, mg/dm ³ (w 20°C)	LogK _{ow}	Prężność par, mmHg	Stała Henry'ego, (Pa·m ³ /mol)
4 – tert – oktylofenol	4tOP	206,3	12,6	4,12	4,78·10 ⁻⁴	2,88·10 ⁻⁴
4 – nonylofenol	4NP	220,4	5,43	4,48	2,36·10 ⁻⁵	4,51·10 ⁻⁵
bisfenol A	BPA	228,3	120	3,40	3,91·10 ⁻⁷	4,10·10 ⁻¹⁰

2. Ksenoestrogeny w środowisku wodnym – poziomy stężen i przemiany

Ksenoestrogeny występują w wodach powierzchniowych [8 – 13] w szerokich granicach stężeń od ng/dm³ do µg/dm³, tab. 2. Najwyższe stężenie nonylofenolu odnotowano w Anglii w ilości 180 µg/dm³, natomiast w przypadku oktylofenolu i bisfenolu A maksymalne stężenia stwierdzono w Walii i USA odpowiednio na poziomie 13 µg/dm³ i 8 µg/dm³ [12 – 13].

Biorąc pod uwagę okresy półtrwania bisfenolu A w wodach gruntowych i powierzchniowych jak i w osadach rzecznych można stwierdzić, że jest to zanieczyszczenie trudno ulegające biodegradacji [5]. Czasy półtrwania BPA wynoszą: od 2 do 360 dni w przypadku wód gruntowych, 1 – 150 dni dla wód powierzchniowych, a dla osadów rzecznych 1 – 180 dni. W powietrzu, BPA ma okres półtrwania od ok. 1 do 8 dni. Określony poziom bisfenolu A w tkance tłuszczowej organizmów wodnych wyrażony poprzez współczynnik bioakumulacji (*Bioaccumulation Factor* – BCF) w zakresie od 5 do 68 wskazuje jednak na niską jego zdolność do bioakumulacji. Główne metabolity biodegradacji BPA w środowisku wodnym to kwas 4 – hydroksybenzoesowy i 4 – hydroksycetofenon, które następnie ulegają końcowej mineralizacji. Wśród nich, tylko 4 – hydroksycetofenon, wykazuje aktywność estrogeniczną, ale znacznie mniejszą niż macierzysty bisfenol A.

Nonylofenol, w wodach powierzchniowych, łatwo ulega tlenowej biodegradacji, a okres półtrwania wynosi w granicach 7 do 28 dni [14], natomiast w osadach rzecznych 99 dni [15]. Stwierdzono, że okres ten rośnie wraz ze wzrostem temperatury a maleje w obecności ołowiu, kadmu, miedzi i cynku, estrów kwasu ftalowego (ftalanów), chlorków sodu i amonu oraz fosforanów i siarczanów.

Tab. 2. Stężenia ksenoestrogenów w wodach powierzchniowych

Tab. 2. Concentration of xenoestrogens in surface waters

Lokalizacja	Związek			Źródło
	4 – tert – oktylofenol	4 – nonylofenol	bisfenol A	
	Stężenie, $\mu\text{g}/\text{dm}^3$			
Dania	< 0,1	< 0,1 – 0,29	< 0,001 – 0,44	[8]
Niemcy	0,0004 – 0,0036	0,001 – 0,221	0,009 – 0,776	[9]
	< 0,01 – 0,189	< 0,01 – 0,485	< 0,05 – 0,272	[10]
Holandia	0,05 – 6,3	< 0,11 – 4,1	0,0088 – 1	[11]
Anglia i Walia	< 1	< 0,2 – 180	–	[12]
	< 0,01 – 13	< 0,03 – 5,2		
USA	–	< 0,11 – 0,64	< 1 – 8	[13]

Kuch i Ballschmiter [16] stwierdzili, że stężenie trzech omawianych ksenoestrogenów w wodach do picia jest na poziomie ng/dm^3 , tab. 3. Najwyższe stężenie obserwowano w przypadku nonylofenolu – $16 \text{ ng}/\text{dm}^3$, a najniższe dla bisfenolu A – $2,0 \text{ ng}/\text{dm}^3$. Związki te były jednak obecne we wszystkich badanych próbkach wód do picia pobranych na terenie południowych Niemiec.

Tab. 3. Stężenie w wodzie do picia [16]

Tab. 3. Concentrations in drinking water [16]

Związek	Stężenie, ng/dm^3		
	Minimalne	Maksymalne	Średnie
4 – tert – oktylofenol	0,2	4,9	1,8
4 – nonylofenol	2,5	16	8,0
bisfenol A	0,5	2,0	1,1

Stackelberg i inni [17] określili, że efektywność usuwania nonylofenolu i bisfenolu A w klasycznej stacji uzdatniania wody powierzchniowej pracującej w oparciu o proces koagulacji, filtracji (złóże piaskowo – węglowe) i dezynfekcji jest na poziomie wynoszącym odpowiednio 73% i 76%. Stężenie nonylofenolu w wodzie poddawanej dystrybucji wynosiło $92 \text{ ng}/\text{dm}^3$, a bisfenolu A – $26 \text{ ng}/\text{dm}^3$. Opiswane przez autorów powyższej pracy źródło wody do picia charakteryzowało się zmiennym poziomem stężeń zarówno nonylofenolu jak i bisfenolu A wynoszącym maksymalnie odpowiednio $1,4 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ i $0,36 \mu\text{g}/\text{dm}^3$.

Obecność ksenoestrogenów w wodach powierzchniowych, jak i w wodach poddawanych dystrybucji oraz w wodzie do picia (u konsumentów) wskazuje na potrzebę kontynuowania badań w kierunku poszukiwania skutecznych metod ich eliminacji. W niniej-

szej pracy podjęto badania dotyczące określenia możliwości usuwania ksenoestrogenów w procesie nanofiltracji oraz zaprezentowano metodę oznaczania wybranych ksenoestrogenów na szlaku ekstrakcja sorpcyjna i analiza jakościowo – ilościowa z wykorzystaniem metody chromatograficznej GC – MS.

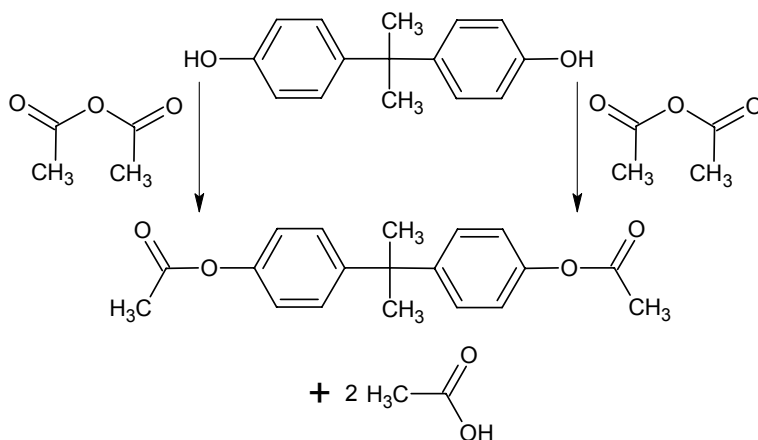
3. Część doświadczalna

3.1. Wydzielanie i oznaczanie ksenoestrogenów w wodach

Metodykę wydzielania i oznaczania ksenoestrogenów w próbkach wody realizowano następująco:

- reakcja acylowania badanych związków w wodzie i ekstrakcja sorpcyjna z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (*Stir Bar Sorptive Extractions – SBSE*),
- desorpcja i analiza ekstraktu za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC–MS).

W celu upochodnienia ksenoestrogenów, do próbki wody (25 cm³) o pH=11 – 12 (korekta poprzez dodanie węgla sodu), wprowadzano 100 µl bezwodnika kwasu octowego i intensywnie mieszano przez ok. 2 min. Następnie wprowadzano materiał sorpcyjny (pręt PDMS o długości 2 cm i średnicy 2 mm), naczynie zamykano i wytrząsano mechanicznie przez 120 min. Po ekstrakcji materiał sorpcyjny umieszczano w chlorku metylenu i desorbowano w płuczce ultradźwiękowej przez 15 min. Na rysunku 2 przedstawiono schemat reakcji acylowania bisfenolu A.



Rys. 2. Schemat reakcji acylowania bisfenolu A

Fig. 2. The diagram of acylation reaction for bisphenol A

Uzyskany ekstrakt analizowano metodą GC–MS. Do oznaczeń wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony z detektorem masowym (GC–MS / pułapka jonowa) firmy Varian, model Saturn 2100 T. Ekstrakt rozdzielano w kolumnie VF–5ms o wymiarach 30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m (grubość filmu) wykorzystując następujący program temperaturowy pieca kolumny: 80°C (2 min.), 10°/min. do 150°C (1 min.), 3°/min. do 240°C (10 min.). Pozostałe parametry temperaturowe były następujące: iniektor – 280°C, pułapka jonowa i źródło jonów – 200°C. Analizę ilościową wykonano metodą wzorca wewnętrznego dodając piren do próbki (*Internal Standard* – IS) oraz rejestrowano wybrane jony (*Selected Ion Monitoring* – SIM) podane w tab. 4.

Tab.. 4. Parametry analizy jakościowej

Tab.. 4. Parameters of qualitative analysis

Związek	Jon molekularny m/z	Jony fragmentacyjne m/z/	Czas retencji, min.
4tOP	243	177+135+107	17,457
4NP*	262/220	205+191+177+163	19,781 – 21,970
Piren, IS	202	150+101	30,361
BPA	312	270+255+228+213	36,700

* techniczna mieszanina ok. 12 izomerów, które były rozdzielane z wykorzystaniem kapilarnej chromatografii gazowej

3.2. Metodyka badań procesu nanofiltracji

Proces nanofiltracji (NF) prowadzono w stalowej celi membranowej o pojemności 350 cm³ i powierzchni membrany 37,5 cm² zaopatrzonej w mieszkadło magnetyczne, rys. 3. Wykorzystany układ umożliwia prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej (*dead – end*).

Ocenę właściwości transportowo – separacyjnych membran jak również sorpcyjnych w odniesieniu do badanych mikrozanieczyszczeń dokonano w oparciu o równania przedstawione w tab. 5. Wyznaczenie efektywności procesu nanofiltracji umożliwiły pomiary wydajności (dla wody dejonizowanej – J_w i dla wody modelowej J_v), względnego objętościowego strumienia permeatu (α) jak i selektywności (R) membran (równania 1 – 3), natomiast równania 4 i 5 służyły do określenia ilości zaadsorbowanych ksenoestrogenów na i w strukturach membrany (A).

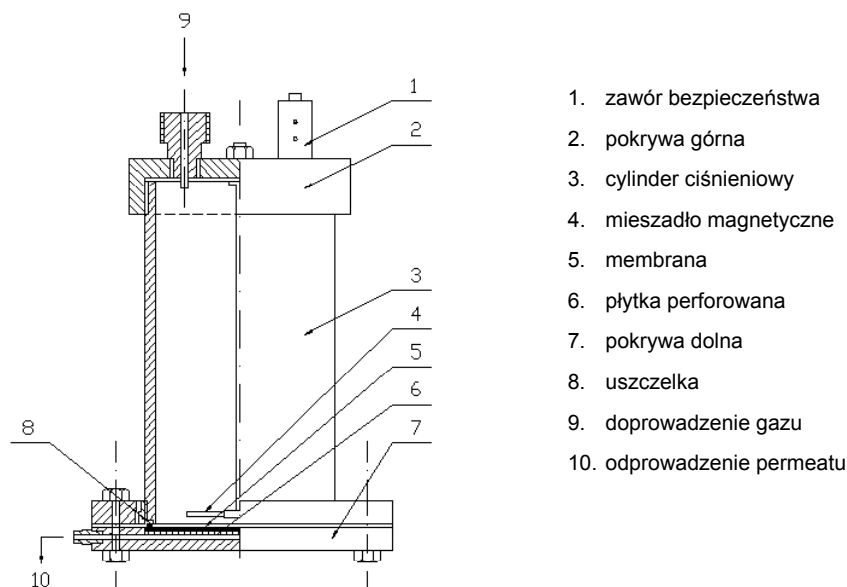
Do badań stosowano płaskie membrany nanofiltracyjne firmy Osmonics Inc. (USA), których charakterystykę podano w tab. 6. Metodyka prowadzenia badań przedstawia się następująco:

- filtracja wstępna – proces wpracowania membrany – prowadzona była przy użyciu wody destylowanej pod ciśnieniem transmembranowym wynoszącym odpowiednio 1,0, 2,0 i 3,0 MPa w celu wyznaczenia objętościowego strumienia wody dejonizowanej J_w oraz uzyskania stałej wartości tego strumienia dla danego ciśnienia transmembranowego,

- filtracja właściwa – filtracja wód o różnych stężeniach badanych ksenoestrogenów w wodzie dejonizowanej prowadzona do momentu odbioru 50% nadawy pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa.

W filtrowanych wodach stężenia poszczególnych ksenoestrogenów (4 – tert – oktylofenol, 4 – nonylofenol i bisfenol A – wzorce firmy Sigma – Aldrich, Polska) kształtowały się w zakresie od $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $400 \mu\text{g}/\text{dm}^3$. Roztwór roboczy o stężeniu poszczególnych wzorców $1 \mu\text{g}/100 \mu\text{l}$ rozpuszczalnika przygotowywano w metanolu i dodawano, w przyjętych ilościach, do wody dejonizowanej.

W celu uzupełnienia charakterystyki separacyjnej badanych membran nanofiltracyjnych oznaczono współczynniki retencji NaCl i MgSO_4 tj. dla soli reprezentujących jony jedno – i dwuwartościowe. Proces filtracji membranowej prowadzono dla roztworu o stężeniu $1 \text{ g}/\text{dm}^3$ danej soli pod ciśnieniem 2,0 MPa. Stężenie chlorków oznaczano metodą miareczkową Mohra, a stężenie magnezu miareczkową metodą kompleksometryczną z EDTA. Membrany usuwały jony dwuwartościowe ze skutecznością ponad 74%, tab. 6. Znaczne różnice w usunięciu zaobserwowano w przypadku jonów jedno – wartościowych. Membrana integralnie asymetryczna wykonana z octanu celulozy SF – 10 (warstwa naskórkowa i matryca wykonane są z tego samego polimeru) usuwała jony jednowartościowe w 73%, a membrana kompozytowa o poliamidowej warstwie naskórkowej DS – 51 – HL jedynie na poziomie 10%, tab. 6. Z kolei membrany MQ – 16 (poliamidowa) i DS – 5 – DK (kompozytowa) z racji usunięcia jonów charakteryzowały się właściwościami pośrednimi pomiędzy procesem odwróconej osmozy i nanofiltracji.



Rys. 3. Schemat aparatu do testowania membran w przepływie jednokierunkowym dead – end

Fig. 3. The diagram of apparatus to testing the membranes in dead – end system

Tab.a 5. Równania służące do oceny właściwości membran i efektywności procesu NF

Tab. 5. The serve equations to evaluate of membrane properties and removal efficiencies in NF

		Parametr	Jednostka	Równanie	Numer
Właściwości	transportowe	Objętościowy strumień permeatu (wody dejonizowanej) $J_v (J_w)$	$m^3/m^2 \cdot s$	$J_v (J_w) = \frac{V}{F \cdot t}$	1
		Względny objętościowy strumień permeatu, α	–	$\alpha = \frac{J_r}{J_w}$	2
	separacyjne	Współczynnik retencji, R	%	$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_n}\right) \cdot 100\%$	3
	sorpcyjne	Procent adsorpcji związku organicznego na membranie, A	%	$odzysk = \left(\frac{C_r \cdot V_r + C_p \cdot V_p}{C_n \cdot V_n}\right) \cdot 100$ $A = 100\% - \text{odzysk}$	4, 5
V – objętość (dm^3), F – powierzchnia membrany (m^2), t – czas filtracji (s), C – stężenie ($\mu g/dm^3$), r – retentat, p – permeat, n – nadawa					

Tab. 6. Charakterystyka stosowanych membran – dane producenta

Tab. 6. The characteristic of used membranes – manufacturer's data

Parametr	Membrana				
	SF – 10	MQ – 16	DS – 5 – DK	DS – 51 – HL	
Materiał membranotwórczy	celulozowy	poliamidowy	kompozytowy / poliamidowa warstwa naskórkowa		
Maksymalne ciśnienie transmembranowe, ΔP [MPa]	6,9	6,9	4,0	4,0	
Współczynnik retencji soli [%]	NaCl	≥ 85 (73,0)	30 – 50 (33,1)	(40,6)	(10,2)
	MgSO ₄	(95,0)	(73,8)	98 (96,3)	95 (80,7)
() – wyznaczone doświadczalnie dla stężenia soli w wodzie dejonizowanej 1 g/dm ³ i pod ciśnieniem transmembranowym procesu 2,0 MPa					

4. Wyniki badań

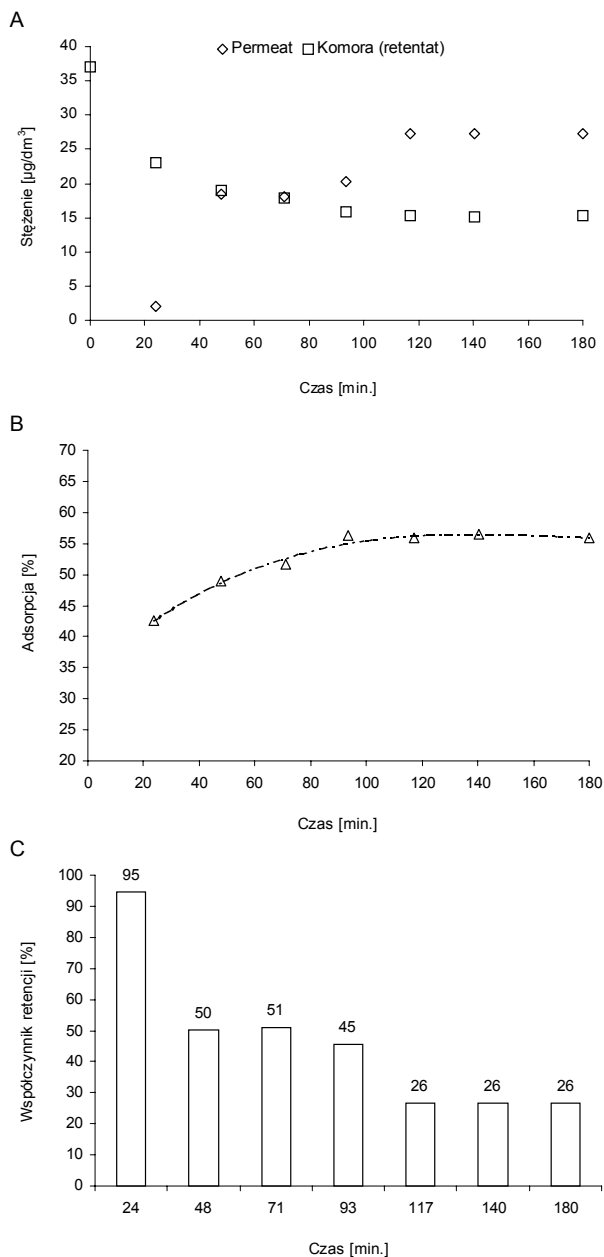
4.1. Badanie adsorpcji i współczynnika retencji ksenoestrogenów w przebiegu procesu nanofiltracji

Na rysunku 4 A przedstawione zostały zmiany stężenia wybranego związku z badanej grupy ksenoestrogenów – bisfenolu A (stężenie początkowe – $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), w komorze filtracyjnej (retencje) i w permeacie w czasie procesu nanofiltracji dla membrany SF – 10. Ze wzrostem czasu filtracji membranowej (ciśnienie transmembranowe filtracji 2,0 MPa) obserwowano wzrost stężenia bisfenolu A w permeacie, któremu towarzyszyło z kolei obniżenie stężenia w komorze. Ubytek stężenia BPA w komorze był niewspółmiernie duży w stosunku do stężenia tego mikrozanieczyszczenia odprowadzanego z układu wraz ze strumieniem permeatu ($C_p \cdot V_p$), co świadczy o adsorpcji związku na powierzchni i w porach membrany. Ilość zaadsorbowanego bisfenolu A na membranie, dla rozpatrywanych punktów pomiarowych, przedstawiono na rys. 4 B. Stwierdzono, że ilość ta rośnie w pewnym przedziale czasu trwania procesu ($0 \rightarrow$ ok. 90 min.), po czym nie obserwowano zmiany badanego parametru, a stężenie separowanego składnika w permeacie utrzymywało się na stałym poziomie. Uzyskana wartość współczynnika retencji (rys. 4 C) dla badanego przedziału czasu ($24 \rightarrow 180$ min.) malała od 95% do 27% (wartość średnia 46%).

Biorąc powyższe pod uwagę można stwierdzić, że obserwowane obniżenie współczynnika retencji bisfenolu A, w czasie nanofiltracji, jest powodowane postępującą adsorpcją tego związku na i w strukturach membrany. Badania własne [18] potwierdziły opisywane zjawisko także w przypadku separacji nanofiltracyjnej mieszaniny hormonów płciowych. Literatura przedmiotowa [19] podaje, że zjawisko adsorpcji zależy od hydrofobowości usuwanych związków i dotyczy mikrozanieczyszczeń organicznych charakteryzujących się wartością współczynnika podziału pomiędzy fazą n – oktanol a wodą ($\log K_{ow}$) większą od 2. Mechanizm separacji jest wówczas dwustopniowy tj. w pierwszym stopniu związek ulega adsorpcji na powierzchni membrany, a w drugim, przechodzi przez nią na drodze dyfuzji i/lub konwekcji determinowanej poprzez jego powinowactwo do polimeru membrany, czy też zdolność do rozpuszczania. Membranę należy więc rozpatrywać nie tylko jako fizyczną barierę separacji, lecz również jako „swoisty” sorbent. W drugim przypadku membrana stanowi pewien rezerwuuar separowanych mikrozanieczyszczeń.

Badanie współczynnika retencji jak i stopnia adsorpcji hydrofobowych związków organicznych na powierzchni i w strukturach membrany to ważny aspekt poznawczy zarówno w określaniu mechanizmu separacji jak i potencjalnych niebezpieczeństw wynikających z możliwości uwalniania zaadsorbowanych związków podczas filtracji.

Proces nanofiltracji, w przedstawionym eksperymencie prowadzono do momentu odbioru 50% objętości nadawy, co z racji opisanych powyżej zależności, można uznać za czas wystarczający do analizy porównawczej eliminacji omawianych ksenoestrogenów z wykorzystaniem różnych komercyjnych typów membran.



Rys. 4. Zmiany stężenia bisfenolu A w komorze filtracyjnej i permeacie (A), dynamiczna adsorpcja (B) i współczynnik retencji (C) w czasie NF (membrana SF – 10)

Fig. 4. Changes in the bisphenol A concentration in filtration cell and permeate (A), dynamic adsorption (B) and retention coefficient (C) during nanofiltration (membrane SF – 10)

4.2. Wpływ rodzaju membrany na adsorpcję i retencję ksenoestrogenów

Badano wpływ rodzaju membrany na retencję i adsorpcję badanych mikrozanieczyszczeń organicznych dla stężenia poszczególnych ksenoestrogenów w wodzie dejonizowanej wynoszącego $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ oraz w wybranych warunkach doświadczalnych (ΔP , 2,0 MPa). Wyniki porównawczych badań przedstawiono w tab. 7.

Tab. 7. Porównanie współczynników retencji i stopnia adsorpcji ksenoestrogenów oraz właściwości transportowych badanych membran nanofiltracyjnych

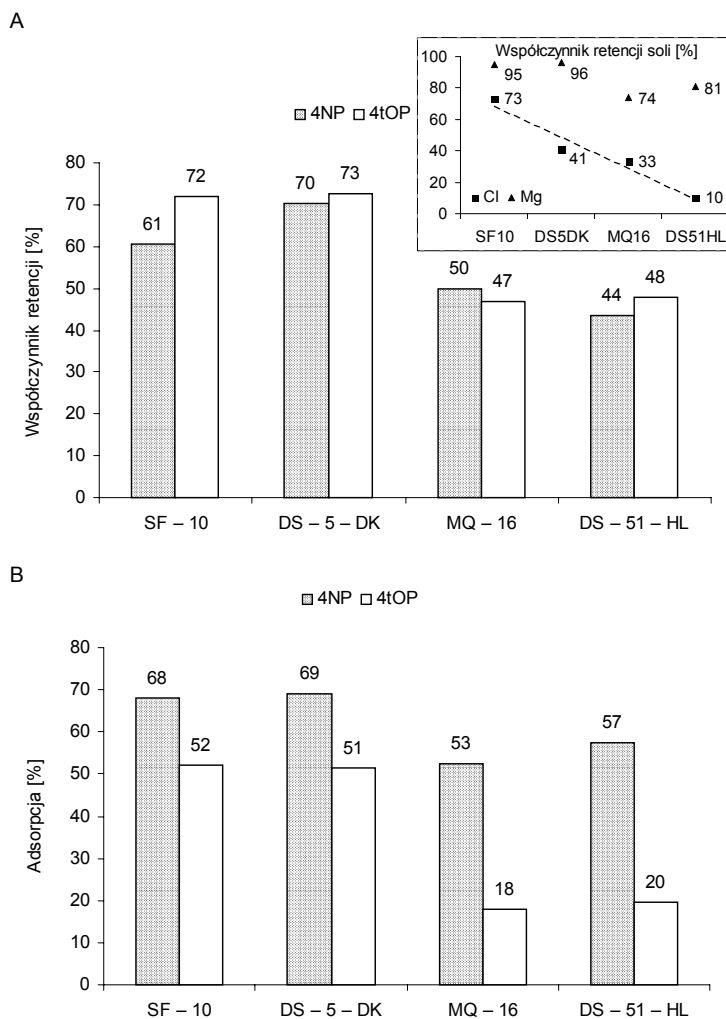
Tab. 7. Comparison of retention coefficient, adsorption degree of xenoestrogens and transport properties of nanofiltration membranes

Związek	Membrana nanofiltracyjna			
	SF – 10	DS – 5 – DK	MQ – 16	DS – 51 – HL
	Współczynnik retencji / adsorpcja, [%]			
4 – tert – oktylofenol (4tOP)	71,8 / 52,2	72,7 / 51,4	47,0 / 17,9	48,0 / 19,5
4 – nonylofenol (4NP)	60,5 / 68,0	70,3 / 68,0	50,0 / 52,5	43,5 / 57,3
bisfenol A (BPA)	45,8 / 52,5	68,8 / 69,3	75,0 / 75,0	60,7 / 33,4
Parametr	Właściwości transportowe			
Objętościowy strumień wody dejonizowanej $J_w \cdot 10^6 \text{ [m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s]}$	5,06	23,1	6,42	41,8
Względny objętościowy strumień permeatu $\alpha \text{ [-]}$	0,92	0,99	0,99	0,98

Współczynnik retencji jak i stopień adsorpcji ksenoestrogenów jest wyraźnie uzależniony od usuwanego związku (tab. 7) jak i rodzaju membrany. Wysoka retencja dla oktylofenolu i nonylofenolu w zakresie 61 – 73% obserwowana była w przypadku membrany SF – 10 i DS – 5 – DK, a dla bisfenolu A z wykorzystaniem membran DS – 5 – DK (69%) i MQ – 16 (75%). W trakcie filtracji membranowej wód zawierających mieszaninę ksenoestrogenów nie obserwowano zmiany objętościowego strumienia permeatu (J_v), a względny objętościowy strumień permeatu (α) był bliski 1.

Graficzne przedstawienie zależności współczynnika retencji ksenoestrogenów od rodzaju membrany, które uszeregowano według retencji NaCl i MgSO_4 , wskazuje na korelację tych dwóch parametrów, rys. 5 A. Wyznacznikiem zdolności separacyjnych membran NF jest głównie retencja NaCl [19], która pozwala na klasyfikowanie membran jako typowo nanofiltracyjnych (niska bądź średnia retencja NaCl) lub o właściwościach zbliżonych do membran osmotycznych (wysoka retencja NaCl). Często nanofiltracja jest określana w krajach anglosaskich jako niskociśnieniowa odwrócona osmoza (*low pressure reverse osmosis membranes*) [19]. Najwyższą retencję oktylofenolu jak i nonylofenolu uzyskano w przypadku membran o wysokim bądź średnim stopniu odsalania tj. membrany SF – 10 i DS – 5 – DK, a najniższą w przypadku membran charakteryzujących się retencją NaCl na poziomie 33%. Stopień odsalania jest również związany z adsorpcją ksenoestrogenów na i w strukturach membrany, rys. 5 B. Dodatkowo, na

adsorpcję wywiera także wpływ hydrofobowość związku określana poprzez $\log K_{ow}$. Nonylofenol charakteryzujący się najwyższą wartością tego parametru ($\log K_{ow} = 4,48$, tab. 1) wykazał najwyższą zdolność sorpcyjną dla wszystkich badanych membran. Powyższe zależności nie są wyraźne w przypadku bisfenolu A, co jest prawdopodobnie spowodowane dwojaką naturą tego związku tj. $\log K_{ow}$ kwalifikuje go do związków hydrofobowych przy równocześnie wysokiej rozpuszczalności w wodzie (10 – krotnie wyższej niż pozostałych ksenoestrogenów, tab. 1).

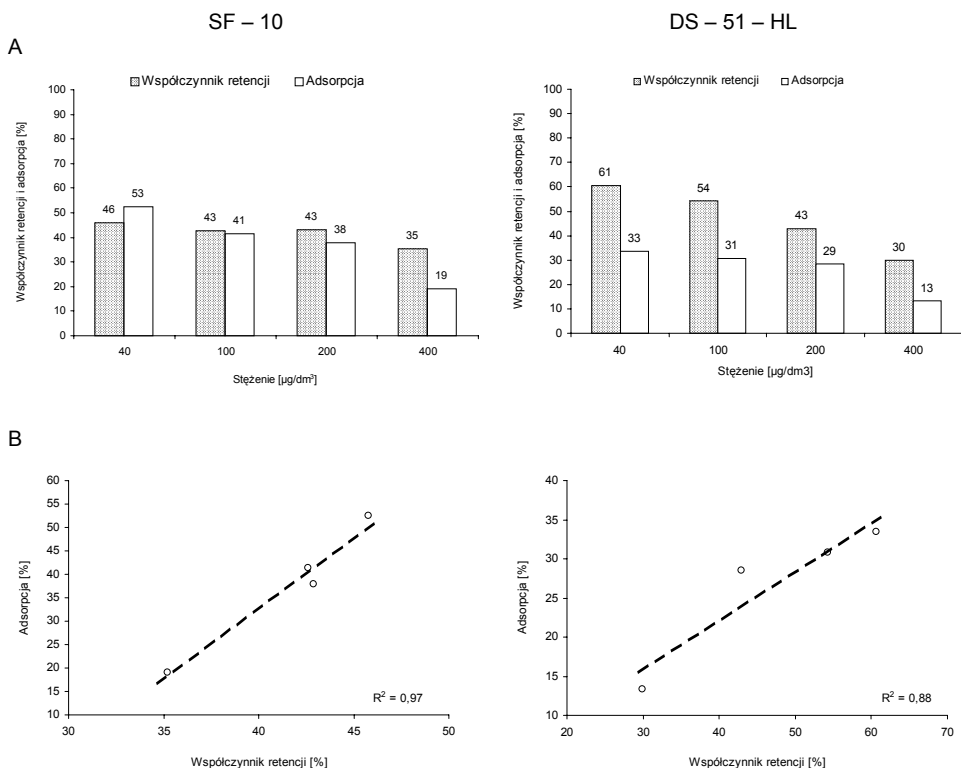


Rys. 5. Współczynnik retencji (A) oraz adsorpcja (B) nonylofenolu i oktylofenolu dla badanych membran NF

Fig. 5. Retention coefficient (A) and adsorption (B) of nonylphenol and octylphenol for NF membranes

4.3. Wpływ stężenia ksenoestrogenów w wodzie na separację nanofiltracyjną

Przeprowadzono również badania separacji membranowej ksenoestrogenów dla wyższego stężenia tych związków w wodzie (100, 200 i 400 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Proces nanofiltracji prowadzono do momentu odbioru 50% objętości nadawy przy stałym ciśnieniu transmembranowym wynoszącym 2,0 MPa. Uzyskane wyniki badań dla bisfenolu A z wykorzystaniem membran SF – 10 i DS – 51 – HL przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Zależność współczynnika retencji i adsorpcji bisfenolu A od stężenia (A) oraz korelacja badanych parametrów (B) dla membrany SF – 10 i DS – 51 – HL

Fig. 6. Dependency of retention coefficient and adsorption of bisphenol A with concentration (A) and correlation of analysed parameters (B) for SF – 10 i DS – 51 – HL membranes

Dla obu badanych membran wraz ze wzrostem stężenia bisfenolu A w wodzie obserwowano pogorszenie efektów usunięcia z równoczesnym obniżeniem adsorpcji tego mikrozanieczyszczenia na i w strukturach membrany, rys. 6 A. Graficzne przedstawienie zależności współczynnika retencji od stopnia adsorpcji dla obranych w pracy stężeń (rys. 6 B) wskazuje na liniową korelację obydwóch parametrów (współczynnik determinacji 97 i 88% odpowiednio dla membrany SF – 10 i DS – 51 – HL) co potwierdza, że retencja bisfenolu A jest głównie zależna od jego adsorpcji na i w strukturach membra-

ny. Fakt ten potwierdza potrzebę, w przypadku doboru membrany, rozważania nie tylko stopnia usunięcia związku organicznego, lecz również towarzyszącego separacji zjawiska adsorpcji.

Jak wynika z danych przedstawionych na rys. 6 A adsorpcja bisfenolu A, w zakresie badanych stężeń, była średnio 1,5 – raza wyższa w przypadku membrany SF – 10 o właściwościach zbliżonych do membran osmotycznych (wysoka retencja $MgSO_4$ – 95% i NaCl – 73%, tab. 6) w porównaniu do membrany DS – 51 – HL (bardzo niska retencja NaCl – 10%, tab. 6). Nasuwa się więc wniosek, że w przypadku usuwania w procesie nanofiltracji związków hydrofobowych, w celu zminimalizowania zagrożeń wynikających ze zjawiska adsorpcji, należy stosować głównie membrany o średnim bądź niskim stopniu zatrzymania jonów jednowartościowych. W przypadku konieczności jednoczesnego odsalania wody należałoby projektować wielostopniowe instalacje membranowe [20].

5. Wnioski

Ksenoestrogeny z grupy fenoli tj. oktylofenol, nonylofenol i bisfenol A są mikrozanieczyszczeniami wprowadzanymi do środowiska wodnego, w wyniku działalności przemysłowej człowieka. Pomimo biologicznej biodegradacji występują one w wodach powierzchniowych w szerokich granicach stężeń na poziomie $\mu g/dm^3$ do ng/dm^3 . Obecność ksenoestrogenów w wodach do picia potwierdza trudności ich eliminacji w klasycznych systemach uzdatniania wody. Zaproponowana, w pracy, membranowa metoda nanofiltracji, zastosowana w produkcji wody do picia, umożliwi usunięcie oktylofenolu, nonylofenolu i bisfenolu A w stopniu zależnym od rodzaju membrany, usuwanego związku i jego stężenia w uzdatnianej wodzie. Badania wykazały, że:

- wyższy stopień usunięcia oktylofenolu i nonylofenolu w zakresie 61% do 73% uzyskuje się w przypadku membran nanofiltracyjnych charakteryzujących się wysokim stopniem usunięcia soli $MgSO_4$ i NaCl (membrany SF – 10 i DS – 5 – DK),
- dla bisfenolu A najwyższą retencję obserwowano w przypadku membran MQ – 16 (69%) i DS – 5 – DK (75%) – o pośrednich właściwościach separacyjnych soli tj. pomiędzy procesem odwróconej osmozy i nanofiltracji,
- wraz ze wzrostem stężenia badanych ksenoestrogenów w filtrowanej wodzie, obserwowano obniżenie stopnia ich usunięcia jako wynik postępującego nasycenia powierzchni membrany separowanymi związkami.

Separacji nanofiltracyjnej badanych hydrofobowych ksenoestrogenów towarzyszy zjawisko adsorpcji. Stwierdzono, że adsorpcja:

- w znacznym stopniu oddziałuje na eliminację ksenoestrogenów i jest bezpośrednio skorelowana z ich retencją,
- może utrudniać separację i powodować uwalnianie zaadsorbowanych mikrozanieczyszczeń organicznych w przebiegu procesu nanofiltracji,
- przebiega w najmniejszym stopniu w przypadku membrany DS – 51 – HL – charakteryzującej się niską retencją NaCl.

Należy zwrócić szczególną uwagę na sposób zagospodarowania roztworów poregeneracyjnych powstających po czyszczeniu membran, a charakteryzujących się prawdopodobnie ładunkiem biologicznie aktywnych mikrozanieczyszczeń organicznych na wyższym poziomie stężeń niż w wodzie surowej. Stawia to jako priorytet opracowanie

dotkowego ciągu ich oczyszczania bądź unieszkodliwiania. Dodatkowym rozwiązaniem opisywanego problemu jest projektowanie wielostopniowych instalacji membranowych, w oparciu o membrany charakteryzujące się niską bądź średnią retencją jonów jednowartościowych. Zagadnienia przedstawione powyżej zostaną rozważone w kolejnych pracach z tego zakresu.

Podziękowanie

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007 – 2010 jako projekt badawczy pt. „Usuwanie wybranych estrogennych mikrozanieczyszczeń organicznych ze strumienia wodnego w procesach membranowych” nr N N523 3071 33.

Bibliografia

- [1] Commission of the European Communities, The implementation of the Community strategy for endocrine disruptors: A range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife, COM [1999], 706, 2001, 45.
- [2] Dodds, E. C., Lawson, W., Synthetic estrogenic agents without the phenanthrene nucleus, *Nature*, 137, 1936, 996.
- [3] Ying, G. G., Willimas, B., Kookana, R., Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates – a review, *Environment International*, 28, 2002, 215 – 226.
- [4] Parlament Europejski – Komisja Ochrony Środowiska Naturalnego, Zdrowia Publicznego i Bezpieczeństwa Żywności, Wniosek dotyczący dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady dotyczącej norm jakości środowiska w dziedzinie polityki wodnej oraz zmieniającej dyrektywę 2000/60/WE, nr referencyjny PE 378.727v01–00, 20.02.2007.
- [5] Health Council of The Netherlands, Hormone disruptors in ecosystems, no. 1999/13E, 1999.
- [6] Lintelmann, J., Katayama, A., Kurihara, N., Shore, L., Wenzel A., Endocrine disruptors in the environment, *Pure and Applied Chemistry*, 75, 2003, 631 – 681.
- [7] Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, Ch. W., Park, J. K., Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 23, 2006, 399 – 408.
- [8] Christiansen, L. B., Winther – Nielsen, M., Helweg, Ch., Feminisation of fish. The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature, Danish Environmental Protection Agency, Environmental project no. 729, 2002.
- [9] Heemken, O. P., Reincke, H., Stache, B., Theobald, N., The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea, *Chemosphere*, 45, 2001, 245 – 259.

- [10] Bolz, U., Hagenmaier, H., Körner, W., Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, southwest Germany, *Environmental Pollution*, 115, 2001, 291 – 301.
- [11] Vethaak, A. D., Rijs, G. B. J., Schrap, S. M., Ruiter, H., Gerritsen, A., Lahr, J., Estrogens and xeno – estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, potency and biological effects., Riza/RikZreport no. 2002.001.(2002), 2002.
- [12] Blackburn, M. A., Waldock, M. J., Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales, *Water Research*, 29, 1995, 1623 – 1629.
- [13] Staples, C. A., Dorn, P. B., Klecka, G. M., O'Block, S. T., Branson, D. R., Harris, L. R., Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities, *Chemosphere*, 40, 2000, 521 – 525.
- [14] Staples, Ch. A., Naylor, C. G., Williams, J. B., Gledhill, W. E., Ultimate biodegradation of alkylphenol ethoxylate surfactants and their biodegradation intermediates, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20 (11), 2001, 2450 – 2455.
- [15] Yuan, S. Y., Yu, C. H., Chang B. V., Biodegradation of nonylphenol in river sediment, *Environmental Pollution*, 127, 2004, 425 – 430.
- [16] Kuch, H. M., Ballschmiter, K., Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range, *Environmental Science & Technology*, 35, 2001, 3201 – 3206.
- [17] Stackelberg, P. E., Gibs, J., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Lippincott, R. L., Efficiency of conventional drinking – water – treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds, *Science of the Total Environment*, 377, 2007, 255 – 272.
- [18] Dudziak, M., Bodzek, M., Wybrane czynniki uzależniające eliminację hormonów z wody w procesie nanofiltracji, *INSTAL*, 4, 2007, 48 – 52.
- [19] Bellona, Ch., Drewes J. E., Xu, P., Amy, G., Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review, *Water Research*, 38, 2004, 2795 – 2809.
- [20] Bodzek, M., Konieczny, K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, Oficyna Wydawnicza Projprzem – EKO, Bydgoszcz 2005.