

MARIUSZ DUDZIAK

Institut Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska w Gliwicach

USUWANIE MIKOESTROGENÓW W PROCESIE KOAGULACJI, SORPCJI I NANOFILTRACJI – PROCESY POJEDYNCZE I UKŁADY ZINTEGROWANE*

Streszczenie. Ocenie poddano efektywność usuwania z wody wybranych związków z grupy mikoestrogenów w koagulacji, sorpcji na węglu aktywnym i nanofiltracji, które realizowano jako procesy pojedyncze i w układach zintegrowanych. Usunięcie mikoestrogenów w procesie koagulacji nie przekracza 34%, a efektywność procesu zależy od rodzaju koagulantu i jego dawki. Nanofiltracja umożliwia eliminację badanych związków w zakresie od 70 do 88%, w zależności od badanego związku. Z kolei w procesie sorpcji z użyciem pylistego węgla aktywnego (dawka 100 mg/dm³) stopień usunięcia mikoestrogenów wynosił ponad 94%. Zwiększenie efektywności usuwania mikoestrogenów dla mniejszych dawek węgla aktywnego, które w mniejszym stopniu eliminowały badane mikrozanieczyszczenia, umożliwia zastosowanie po tym procesie metody nanofiltracji. Dodatkowo w tym układzie oczyszczania wody uzyskuje się kompletne usunięcie substancji organicznych. Podobną zależność obserwowano dla układu zintegrowanego, kojarzącego proces koagulacji z nanofiltracją.

Słowa kluczowe: oczyszczanie wody, mikoestrogeny, koagulacja, sorpcja, nanofiltracja

Wstęp

Mikotoksyny są naturalnymi związkami organicznymi skażającymi rośliny zbożowe, które wraz z opadami deszczu mogą przedostawać się do wód podziemnych i powierzchniowych (GROMADZKA i IN. 2009). Oprócz toksycznych efektów mikotoksyny wykazują również aktywność estrogeną, stąd określenie tej grupy mikrozanieczyszczeń terminem mikoestrogeny (LAGANÀ i IN. 2004).

*Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010–2012 jako projekt badawczy nr N N523 5533 38 pt. „Proces nanofiltracji w pojedynczych i zintegrowanych układach oczyszczania wody zawierającej mikoestrogeny”.

Stężenie mikroestrogenów w wodach powierzchniowych kształtuje się na poziomie od 0 do 44 ng/dm³ (LAGANÀ i IN. 2004, HARTMANN i IN. 2007, HARTMANN i IN. 2008, GROMADZKA i IN. 2009). Według badań GROMADZKIEJ i IN. (2009), poziom stężeń mikroestrogenów w wodach zależy od pory roku, co jest związane z aktywnością grzybów. W rzece Bogdance (okolice Poznania) najwyższy poziom zearalenonu oznaczono w okresie jesiennym (październik 2007 roku), kiedy to intensywne deszcze powodowały wymywanie badanego związku z gleby. Dodatkowo stężenie zearalenonu było większe w próbkach wód pobranych w pobliżu terenów zalesionych bądź rolnych.

Obecność mikroestrogenów w środowisku wodnym z uwagi na ich aktywność biologiczną, stwarza konieczność badań nad ich usuwaniem w procesach oczyszczania wody. W niniejszej pracy badano efektywność usuwania wybranych mikroestrogenów z wody w koagulacji, sorpcji na węglu aktywnym i nanofiltracji, które realizowano jako procesy pojedyncze i w układach zintegrowanych.

Materiały i metody

Przedmiotem badań były wody modelowe sporządzone na bazie wody dejonizowanej z dodatkiem i bez kwasu humusowego (30 mg/dm³) o stężeniu mikroestrogenów 5 µg/dm³. Wzorce zanieczyszczeń pochodziły z firmy Sigma-Aldrich. Do badań wybrano cztery związki z grupy mikroestrogenów: zearalenon (ZON), jego podstawowe metabolity tj. α-zearalenol (α-Zol) i β-zearalenol (β-Zal) oraz zearalanon (ZAN). Większe stężenie mikroestrogenów w wodzie, przekraczające stężenia środowiskowe, zastosowano dlatego, że przyjęty rząd wielkości ułatwia procedurę analityczną, a tym samym zwiększa dokładność pomiarów.

Proces koagulacji (koagulanty PAX-18 i PIX-113 firmy Kemipol Sp. z o.o.) i sorpcji na pylistym węglu aktywnym (węgiel CWZ-30 firmy Gryfskand, dawka 5-100 mg/dm³) prowadzono w systemie porcjowym. Dawki optymalne (D_{op}) koagulantów wyznaczone doświadczalnie dla wody modelowej z dodatkiem kwasu humusowego (pH = 7), wynosiły odpowiednio 5,4 mg Al na 1 dm³ dla PAX-18 oraz 12,2 mg Fe na 1 dm³ dla PIX-113. Aby ocenić wpływ dawki koagulantu na efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń, w badaniach zastosowano również dawki wynoszące odpowiednio 50%, 150% i 200% D_{op}.

W procesie nanofiltracji wykorzystano płaską kompozytową membranę nanofiltracyjną firmy Dow Filmtec (USA) o symbolu producenta NF-270 i granicznej masie molowej tzw. *cut-off* 200 Da. Filtrację membranową prowadzono pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa w stalowej celi membranowej (objętość 350 cm³, powierzchnia aktywna membrany 38,5 cm²) umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej *dead-end*.

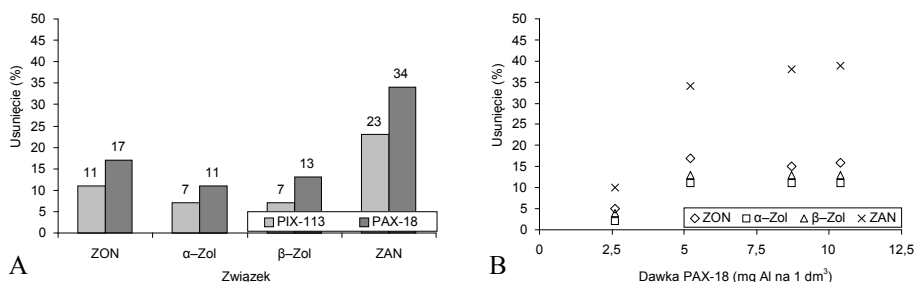
Badania określające efektywność układów zintegrowanych polegały na oczyszczaniu wody w procesie koagulacji (sorpcji), po którym prowadzono proces nanofiltracji.

Efektywność badanych procesów określano, mierząc absorbancję UV₂₅₄ spektrofotometrem Cecil 1000 firmy Analytical oraz stężenia poszczególnych mikroestrogenów. Do wydzielania mikrozanieczyszczeń z matrycy wodnej wykorzystano kolumnienki SPE (Supelclean™ ENVI-18, objętość 6 cm³ i 1,0 g fazy) firmy Supelco, a do oznaczania ich stężeń zastosowano chromatografię gazową z detekcją masową (GC-MS Saturn 2100 T

firmy Varian). Złoże kolumnienki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm^3), a następnie przepłukano wodą dejonizowaną (5 cm^3). Wydzielone związki odmyto acetonitrylem (4 cm^3), a po odparowaniu rozpuszczalnika do sucha w strumieniu azotu poddano upochodnieniu. Do upochodnienia mikoestrogenów zastosowano trójskładnikową mieszaninę reakcyjną BSTFA/TMCS/DTE w proporcjach 1000:10:2 (v/v/w). Czas upochodnienia wynosił 5 min, a temperatura 90°C . Analizę jakościowo-ilościową GC-MS powstałych pochodnych siliowych związków przeprowadzono na podstawie metody monitorowania wybranych jonów (SIM), w zearalenonie o $m/z = 444, 430, 306$ i 150 , α -zearalenolu i β -zearalenolu o m/z równym: $446, 432, 414$ i 306 oraz zearalanonie o m/z równym $449, 432, 406$ i 308 . Program temperaturowy pieca chromatograficznego zaprogramowano na $140\text{-}280^\circ\text{C}$ (temp. iniektora 300°C). Rozdział chromatograficzny prowadzono z użyciem kolumny VF-5ms firmy Varian. W czasie filtracji membranowej wyznaczono względny objętościowy strumień permeatu (α), który pozwala ocenić wydajność procesu membranowego.

Wyniki

Usunięcie badanych mikoestrogenów w procesie koagulacji z zastosowaniem optymalnych dawek koagulantów nie przekracza 34%, przy czym obserwowano wyraźny wpływ rodzaju koagulantu na efektywność procesu (rys. 1 A). Wyższy stopień usunięcia mikoestrogenów odnotowano w wypadku zastosowania soli glinu (PAX-18). Kontynuacja badań w kierunku optymalizacji procesu koagulacji wykazała, że zwiększenie dawki koagulantu w zakresie 150-200% w stosunku do dawki optymalnej nie poprawia efektywności usuwania mikoestrogenów, z wyjątkiem zearalanonu, dla którego obserwowano nieznaczny wzrost wartości usunięcia (rys. 1 B).

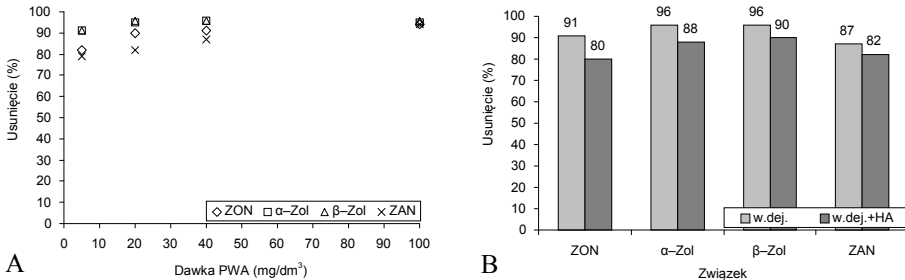


Rys. 1. Usuwanie mikoestrogenów w procesie koagulacji: wpływ rodzaju koagulantu (A) i jego dawki (B)

Fig. 1. The removal of mycoestrogens during coagulation: the influence of the coagulant type (A) and its dose (B)

Wyniki badań przedstawione na rysunku 2 potwierdzają dużą skuteczność procesu sorpcji na pylistym węglu aktywnym w usuwaniu mikoestrogenów. Stopień usunięcia związków, wyznaczony dla roztworu wody dejonizowanej bez dodatku kwasu humusowego, jest uzależniony od dawki węgla aktywnego (rys. 2 A). Dla największej z za-

stosowanych dawek PWA 100 mg/dm³ usunięcie poszczególnych związków przekracza 94%. Obniżenie efektywności procesu sorpcji w eliminacji mikroestrogenów obserwowano w obecności kwasu humusowego w wodzie, który konkurencyjnie blokował centra aktywne węgla (rys. 2 B). W podanych warunkach usunięcie mikrozanieczyszczeń było w zakresie od 80 do 90%. Skuteczność procesu sorpcji w usuwaniu kwasu humusowego, określona poprzez pomiar absorbancji (UV₂₅₄), wynosiła 42%.



Rys. 2. Efektywność usuwania mikroestrogenów w procesie sorpcji na pylistym węglu aktywnym: wpływ dawki węgla (A) i składu matrycy wody (B)

Fig. 2. The effectiveness of removal of mycoestrogens during sorption of powdered activated carbon: the influence of the carbon dose (A) and the water matrix composition (B)

Proces nanofiltracji umożliwia eliminację mikroestrogenów w przedziale 70–88%, w zależności od badanego związku (tab. 1). Obecność w wodzie modelowej kwasu humusowego powoduje blokowanie powierzchni membrany, co znacznie obniża wydajność procesu membranowego ($\alpha = 0,77$). Zastosowanie procesu nanofiltracji w układach

Tabela 1. Efektywność i wydajność nanofiltracji realizowanej jako proces pojedynczy i w układach zintegrowanych podczas usuwania mikroestrogenów z wody (%)

Table 1. The effectiveness and the capacity of nanofiltration performed as a unit process or as a part of integrated system used for mycoestrogens removal from water (%)

Związek	Proces		
	NF (membrana NF-270)	K + NF (koagulant PAX-18, dawka 5,2 mg Al na 1 dm ³)	S + NF (PWA, dawka 40 mg/dm ³)
ZON	81	85	92
α-Zol	88	89	96
β-Zol	70	72	91
ZAN	81	82	93
Względny objętościowy strumień permeatu α^*	0,77	0,98	0,90

*Obliczono jako iloraz strumienia permeatu wyznaczonego podczas filtracji wody modelowej i dejonizowanej (J_v/J_w) gdzie $J_v(J_w) = V/F \cdot t$: V – objętość (dm³), F – powierzchnia membrany (m²), t – czas filtracji (s).

zintegrowanych po procesie koagulacji lub sorpcji znacznie poprawia wydajność procesu i umożliwia wzrost efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń. Usunięcie mikroestrogenów w układach kojarzących proces koagulacji lub sorpcji z nanofiltracją przekracza odpowiednio 72 i 91%. Dodatkowo w badanych układach uzyskuje się kompletne usunięcie substancji organicznych.

Dyskusja

Badania efektywności usuwania mikroestrogenów w konwencjonalnych procesach uzdatniania wody potwierdziły dużą skuteczność procesu sorpcji na pylistym węglu aktywnym w usuwaniu mikrozanieczyszczeń. Proces koagulacji mimo dużej efektywności usuwania substancji organicznej w sposób ograniczony umożliwia eliminację małocząsteczkowych związków organicznych. W pracach własnych z tego zakresu (DUDZIAK i BODZEK 2006) określono, że w procesie koagulacji jest możliwa głównie eliminacja mikrozanieczyszczeń występujących w wodach w postaci związanej z cząsteczkami naturalnej substancji organicznej (NOM).

Jako kierunek zmian w tradycyjnej praktyce oczyszczania wody proponowane są techniki membranowe, w tym również do eliminacji mikrozanieczyszczeń. Zastosowanie metody nanofiltracji pozwala uzyskać wysoką efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń nawet w wypadku współwystępowania w wodzie znacznej ilości substancji organicznej (kwas humusowy). W przeciwieństwie do procesu sorpcji na węglu aktywnym, którego efektywność w tych warunkach jest ograniczona z racji konkurencyjności między cząsteczkami NOM i mikrozanieczyszczeń różniącymi się poziomem stężeń wynoszącym kilka rzędów wielkości (DUDZIAK 2010). Dodatkową zaletą stosowania nanofiltracji jest możliwość łącznego usuwania w tym procesie nadmiernej twardości wody, naturalnej substancji organicznej (czyli prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji), mikrozanieczyszczeń naturalnych i antropogenicznych, wirusów i bakterii, azotanów i arsenu (VAN DER BRUGGEN i VANDECASTEELE 2003).

Zastosowanie nanofiltracji w różnych konfiguracjach układów zintegrowanych z procesami konwencjonalnymi pozwala na zwiększenie efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń i NOM w porównaniu do procesów jednostkowych. W tych warunkach eksploatacji wydajność procesu membranowego jest wysoka z uwagi na ograniczenie zjawisk niekorzystnych towarzyszących filtracji membranowej (BODZEK i KONIECZNY 2005).

Wnioski

1. Proces koagulacji umożliwia usunięcie mikroestrogenów nie przekraczające 34%.
2. Nanofiltracja umożliwia eliminację badanych związków od 70 do 88%, w zależności od badanego związku.
3. Sorpcja z użyciem pylistego węgla aktywnego eliminuje badane mikrozanieczyszczenia w stopniu przekraczającym 80%, a efektywność procesu uzależniona jest od dawki węgla i składu matrycy wody.

4. Zastosowanie nanofiltracji w układach zintegrowanych po procesie sorpcji lub koagulacji zwiększa efektywność usuwania mikoestrogenów oraz pozwala na kompletne usunięcie substancji organicznych.

Literatura

- BODZEK M., KONIECZNY K., 2005. Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. *Projprzem EKO*, Bydgoszcz.
- DUDZIAK M., 2010. Usuwanie oraz badanie mechanizmów separacji mikrozanieczyszczeń estrogennych w procesie odwróconej osmozy i nanofiltracji. *Technol. Wody* 1: 22-26.
- DUDZIAK M., BODZEK M., 2006. Removal of natural estrogens and synthetic compounds considered to be endocrine disrupting substances (EDs) by coagulation and nanofiltration. *Pol. J. Environ. Stud.* 15, 1: 35-40.
- GROMADZKA K., WAŚKIEWICZ A., GOLIŃSKI P., ŚWIETLIK J., 2009. Occurrence of estrogenic mycotoxin zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content. *Water Res.* 43, 4: 1051-1059.
- HARTMANN N., ERBS M., WETTSTEIN F.E., SCHWARZENBACH R.P., BUCHELI T.D., 2007. Quantification of estrogenic mycotoxins at the ng/l level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards. *J. Chromatogr. A* 1138, 1-2: 132-140.
- HARTMANN N., ERBS M., WETTSTEIN F.E., HÖRGER C.C., VOGELGSANG S., FORRER, H.R., SCHWARZENBACH R.P., BUCHELI, T.D., 2008. Environmental exposure to estrogenic and other myco- and phytotoxins. *Chimia* 62, 5: 364-367.
- LAGANA A., BACALONI A., DE LEVA I., FABERI A., FAGO G., MARINO A., 2004. Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Anal. Chim. Acta* 501, 1: 79-88.
- VAN DER BRUGGEN B., VANDECASTEELE C., 2003. Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry. *Environ. Pollut.* 122, 3: 435-445.

THE REMOVAL OF MYCOESTROGENS BY MEANS OF COAGULATION, SORPTION AND NANOFILTRATION – UNIT PROCESSES AND INTEGRATED SYSTEMS

Summary. The effectiveness of removal of chosen compounds from the mycoestrogens group with the use of coagulation, activated carbon sorption and nanofiltration operated as unit processes or integrated systems was determined during the study. The removal of mycoestrogens by means of coagulation did not exceed 34% and the effectiveness of the process depended on the type of coagulant and its dose. Nanofiltration allowed to remove the considered compounds in the range from 70 to 88% depending on the compound type. On the other hand, during activated carbon sorption, in which powdered carbon of the dose equal 100 mg/dm³ was applied, the degree of removal of mycoestrogens was equal to 94%. The increase of the effectiveness of mycoestrogens removal for lower activated carbon doses, which in lower extent eliminated the investigated compound, allowed to apply post-sorption nanofiltration. Additionally, in such a water treatment

Dudziak M., 2011. Usuwanie mikroestrogenów w procesie koagulacji, sorpcji i nanofiltracji – procesy pojedyncze i układy zintegrowane. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #35.

system the complete removal of organic substances was obtained. The similar dependence was observed for the integrated coagulation-nanofiltration system.

Key words: water treatment, mycoestrogens, coagulation, sorption, nanofiltration

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Mariusz Dudziak, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Politechnika Śląska w Gliwicach, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, Poland, e-mail: mariusz.dudziak@polsl.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

11.05.2011

Do cytowania – For citation:

*Dudziak M., 2011. Usuwanie mikroestrogenów w procesie koagulacji, sorpcji i nanofiltracji – procesy pojedyncze i układy zintegrowane. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #35.*