

Mariusz DUDZIAK  
Politechnika Śląska

## USUWANIE MYKOESTROGENÓW W NANOFILTRACJI – EFEKTYWNOŚĆ PROCESU I MECHANIZM SEPARACJI

W artykule przedstawiono badania dotyczące usunięcia wybranych związków z grupy mykoestrogenów w procesie nanofiltracji z użyciem membran różniących się stopniem usuwania soli NaCl oraz wartościami kąta zwilżania i objętościowego strumienia permeatu. Nanofiltracji poddano wody o różnym składzie matrycy z użyciem dwóch systemów filtracji, tj. *dead-end* i *cross-flow*. Usuwane mikrozanieczyszczenia to zearalenon i jego główne metabolity:  $\alpha$ -zearalenol,  $\beta$ -zearalenol i zearalanon. Usunięcie mykoestrogenów w procesie nanofiltracji przekraczało 70% i było uzależnione od rodzaju membrany, systemu filtracji i usuwanego związku. Najwyższą retencję mikrozanieczyszczeń uzyskano w przypadku membrany celulozowej CK, która charakteryzowała się najwyższymi wartościami kąta zwilżania i stopnia usunięcia soli NaCl. Jednocześnie membrana ta wykazała najwyższą zdolność adsorpcji usuwanych związków. Adsorpcję mykoestrogenów na i w strukturach membrany nanofiltracyjnej określono jako kluczowe zjawisko w mechanizmie separacji. Obecność w wodzie substancji organicznej i nieorganicznej powodowała zmianę wartości kąta zwilżania membran, jak i efektywności usuwania badanych mikrozanieczyszczeń na skutek modyfikacji powierzchni membrany. Biorąc pod uwagę efektywność i wydajność procesu, nanofiltrację najkorzystniej prowadzi się w systemie *cross-flow*. W systemie tym zjawiska niekorzystne, które zwykle towarzyszą filtracji membranowej, mają mniej intensywny przebieg.

### 1. Wprowadzenie

Do grupy biologicznie aktywnych mikrozanieczyszczeń organicznych środowiska wodnego dołączono mykotoksyny, które oprócz toksycznych efektów wykazują również aktywność estrogeną [8]. Stąd określenie tej grupy terminem mykoestrogenów. Występowanie mykoestrogenów jest intensywnie badane w próbkach żywności i pasz zwierzęcych [6]. Informacje na temat ich występowania w środowisku wodnym są bardzo ograniczone. Tylko kilka publikacji donosi o ich występowaniu w wodach powierzchniowych [3-5, 8] oraz w dopływach i odpływach z oczyszczalni ścieków [3, 4, 7, 8]. Stężenie tych zwią-

ków w środowisku wodnym może wynosić od 0 do 60 ng/dm<sup>3</sup> [3-5, 7, 8]. Wśród mykoestrogenów najczęściej identyfikowany jest zearalenon (ZON) i jego metabolity, tj.  $\alpha$ -zearalenol ( $\alpha$ -Zol),  $\beta$ -zearalenol ( $\beta$ -Zal) i zearalanon (ZAN) [2].

Ciśnieniowe procesy membranowe, w tym głównie odwrócona osmoza (RO) i nanofiltracja (NF), rozważane są jako potencjalna metoda usuwania z wody mikrozanieczyszczeń organicznych [1]. Chociaż w procesie odwróconej osmozy obserwuje się usunięcie większej ilości małych cząsteczkowych związków organicznych, to zdolność tego procesu do kompletnego odsalania wody skłania do rozważenia w technologii oczyszczania wody do picia przede wszystkim proces nanofiltracji. Proces ten stanowi wyraźną alternatywę dla konwencjonalnych metod uzdatniania wody. Rozważany jest on zarówno jako metoda łącznego usuwania nadmiernej twardości wody, naturalnej substancji organicznej, mikrozanieczyszczeń, wirusów i bakterii, azotanów i arsenu, jak i metoda częściowego odsalania wody [10]. Efektywne zastosowanie procesu nanofiltracji do usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych wymaga znajomości mechanizmów i czynników uzależniających separację.

Trzy najważniejsze mechanizmy usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie nanofiltracji to:

- mechanizm sitowy,
- adsorpcja i oddziaływanie hydrofobowe pomiędzy małą cząsteczkowym związkiem organicznym a powierzchnią membrany,
- oddziaływanie elektrostatyczne – ujemnie naładowane cząsteczki zanieczyszczeń są usuwane w większym stopniu na zasadzie odpychania elektrostatycznego od ujemnie naładowanej powierzchni membrany.

Wymienione mechanizmy mogą być związane zarówno z właściwościami fizykochemicznymi usuwanych związków, jak i z charakterystyką membrany (tab. 1.). Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń jest też uzależniona od parametrów fizykochemicznych filtrowanej wody i warunków operacyjnych procesu.

Tabela 1. Czynniki wpływające na skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń w procesie nanofiltracji

Właściwości mikrozanieczyszczeń	Właściwości membrany	Jakość wody	Warunki operacyjne procesu
<ul style="list-style-type: none"> <li>• masa molowa związku</li> <li>• geometria cząsteczki</li> <li>• rozpuszczalność w wodzie</li> <li>• polarność/ładunek elektryczny</li> <li>• stała dysocjacji</li> <li>• hydrofilowość/hydrofobowość</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• graniczna rozdzielczość membrany, tzw. <i>cut-off</i></li> <li>• rozmiar porów</li> <li>• hydrofilowość/hydrofobowość</li> <li>• ładunek powierzchniowy membrany</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• pH</li> <li>• siła jonowa</li> <li>• zawartość związków organicznych</li> <li>• zawartość związków nieorganicznych</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• strumień permeatu</li> <li>• prędkość liniowa przepływu wody nad powierzchnią membrany</li> <li>• ciśnienie transmembranowe</li> <li>• temperatura</li> </ul>

## 2. Cel i metodyka badań

Celem pracy była ocena skuteczności usuwania z wody wybranych mykoestrogenów, tj. zearalenonu,  $\alpha$ -zearalenolu,  $\beta$ -zearalenolu i zearalanonu, w procesie nanofiltracji. Badano wpływ obecności w wodzie substancji organicznej i nieorganicznej na retencję mykoestrogenów. Określono stopień adsorpcji związków na i w strukturach membrany. Filtrację membranową prowadzono w układzie filtracji jednokierunkowej (*dead-end*) i w układzie skrośnym (*cross-flow*), w stałych warunkach operacyjnych procesu.

W badaniach wykorzystano płaskie membrany nanofiltracyjne: CK, DK i HL firmy GE Osmonics oraz NF-270 firmy Dow Filmtec, które umieszczano w stalowej celi membranowej (objętość 380 cm<sup>3</sup>, aktywna powierzchnia membrany 38,5 cm<sup>2</sup>), umożliwiającej prowadzenie procesu w układzie filtracji jednokierunkowej (*dead-end*). Filtrację prowadzono do odbioru 50% nadawy. Porównano nanofiltrację w układzie skrośnym (*cross-flow*) z modułem rurowym wyposażonym w membranę AFC-30 firmy PCI Membranes System Inc. (aktywna powierzchnia membrany 240 cm<sup>2</sup>). Czas prowadzenia procesu wyniósł 3 h. Charakterystykę użytych membran przedstawiono w tab. 2.

Tabela 2. Charakterystyka membran

Membrana	Producent	Materiał	Graniczna rozdzielczość membrany <i>cut-off</i> [Da]	Strumień wody dejonizowanej, $J_w^*$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> s]
CK	GE Osmonics	octan celulozy	150-300	11,0
DK		poliamid na polisulfonowym suporcie		21,4
HL				48,3
NF-270	Dow Filmtec	na polisulfonowym suporcie	200	58,2
AFC-30	PCI Membranes Ssystem Inc.			32,6

\* wyznaczony w pracy pod ciśnieniem transmembranowym  $\Delta P = 2,0$  MPa

Prace badawcze prowadzono w dwóch etapach:

- 1) badania wstępne procesu nanofiltracji, które obejmowały filtrację wód modelowych sporządzonych na bazie wody dejonizowanej z dodatkiem i bez substancji nieorganicznych (mieszanina soli: 20 mmol/dm<sup>3</sup> NaCl, 1 mmol/dm<sup>3</sup> NaHCO<sub>3</sub> i 1 mmol/dm<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>) lub organicznych (kwas humusowy HA, 30 mg/dm<sup>3</sup>) oraz wzorców mykoestrogenów o stężeniu poszczególnych związków 1 lub 5 µg/dm<sup>3</sup> prowadzone w układzie *dead-end* pod ciśnieniem transmembranowym 2,0 MPa,
- 2) badania główne, tj. filtracja wody wodociągowej i powierzchniowej zawierającej mykoestrogeny w układzie *cross-flow*.

W tabeli 3. przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną oczyszczanych wód. Do oznaczenia absorbancji (przy długości fali 254 nm) użyto spektrometru UV VIS Cecil 1000 firmy Jena AG, a do pomiaru odczynu i przewodności – laboratoryjny miernik wieloparametrowy inoLab 740, wyprodukowany przez WTW.

Tabela 3. Charakterystyka fizykochemiczna badanych wód

Badane wody	pH	Przewodność [mS/cm]	Absorbancja UV <sub>254</sub> [1/cm]
Woda wodociągowa	7,42	0,744	0,035
Woda powierzchniowa	7,33	0,626	0,277

Ocenę właściwości transportowo-separacyjnych membran, jak również sorpcyjnych w odniesieniu do usuwanych mikrozanieczyszczeń oparto na równaniach przedstawionych w tab. 4. Wyznaczenie efektywności procesu membranowego umożliwiły pomiary wydajności, względnego objętościowego strumienia permeatu ( $\alpha$ ) oraz selektywności ( $R$ ) membran według równań (1)-(3). Natomiast za pomocą równań (4) i (5) określono stopień adsorpcji ( $A$ ) mykoestrogenów na i w strukturach membrany. Z kolei właściwości hydrofobowe powierzchni membrany wyznaczono poprzez pomiar statycznego kąta zwilżania z użyciem goniometru kieszonkowego PG-1 firmy Fibro System AB.

Do wydzielania badanych mykoestrogenów zastosowano ekstrakcję do fazy stałej (SPE) z użyciem kolumniek Supelclean ENVI-18 o objętości 6 cm<sup>3</sup> (masa fazy 1 g) firmy Supelco. Złoże kolumnki przed ekstrakcją kondycjonowano acetonitrylem (5 cm<sup>3</sup>), a następnie przepłukano wodą dejonizowaną (5 cm<sup>3</sup>). Wydzielone związki odmyto acetonitrylem (4 cm<sup>3</sup>), a po odparowaniu rozpuszczalnika do sucha w strumieniu azotu poddano je upochodnieniu. Do upochodnienia mykoestrogenów 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 siliolowych mykoestrogenów oparto na metodzie monitorowania wybranych jonów (SIM), w przypadku zearalenonu o  $m/z = 444, 430, 306$  i 150,  $\alpha$ -zearalenolu i  $\beta$ -zearalenolu o  $m/z = 446, 432, 414$  i 306 oraz zearalanonu o  $m/z = 449, 432, 406$  i 308. Program temperaturowy pieca chromatograficznego ustawiono na 140-280°C (temperatura iniektora wynosiła 300°C). Rozdział chromatograficzny prowadzono z użyciem kolumny VF-5 ms firmy Varian.

Tabela 4. Równania służące do oceny właściwości membran i efektywności procesu membranowego

Parametr	Jednostka	Równanie	Numer równania
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, $\alpha$	–	$\alpha = \frac{J_v}{J_w}$	(2)
Współczynnik retencji, $R$	[%]	$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_n}\right) \cdot 100$	(3)
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

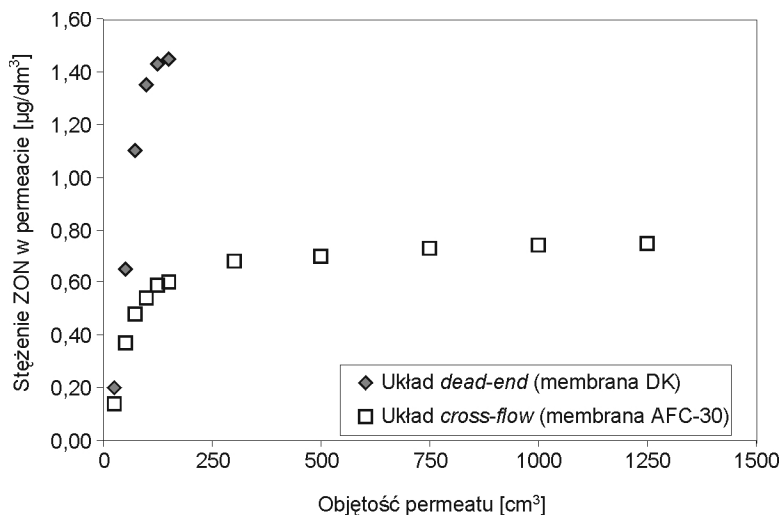
### 3. Dyskusja wyników badań

#### 3.1. Mechanizm separacji

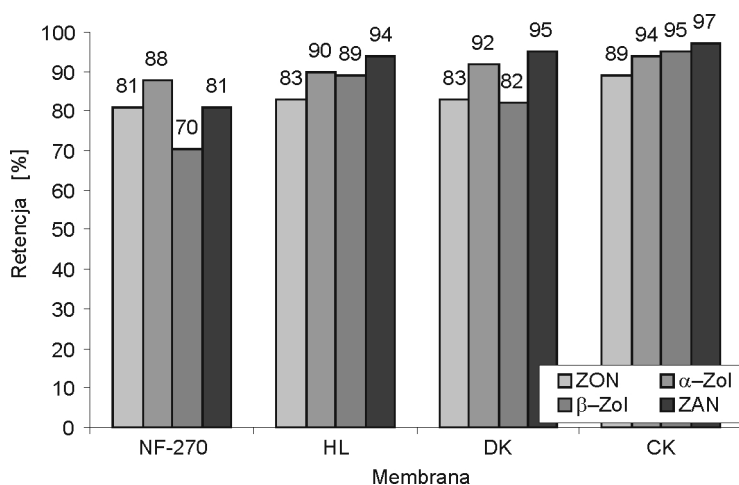
W procesie nanofiltracji zwiększenie stężenia zearalenonu w kolejnych próbkach permeatu było bardziej intensywne w układzie filtracji jednokierunkowej niż w badanym układzie skrośnym (rys. 1.). W warunkach zateżnienia w układzie filtracji jednokierunkowej stężenie usuwanego związku w obrębie membrany wzrastało, a jakość permeatu z czasem filtracji ulegała pogorszeniu. Było to spowodowane intensyfikacją zjawiska adsorpcji hydrofobowych mikro-zanieczyszczeń na powierzchni i w strukturach membrany [9].

Współczynnik retencji badanych mykoestrogenów jest wyraźnie uzależniony od usuwanego związku, jak i od rodzaju membrany nanofiltracyjnej (rys. 2.). Retencja mykoestrogenów mieściła się w zakresie 70-97%. Najwyższą retencję badanych związków obserwowano w przypadku membrany celulozowej CK. Membrana ta w porównaniu z pozostałymi membranami nanofiltracyjnymi charakteryzuje się najwyższą wartością kąta zwilżania ( $54^\circ$ ) oraz wysokim stopniem usunięcia chlorku sodu NaCl (tab. 5.) – są to właściwości zbliżone do membran stosowanych w procesie odwróconej osmozy. Obecność w wodzie dejonizowa-

nej mykoestrogenów nie miała wpływu na właściwości transportowe membran nanofiltracyjnych. Objętościowy strumień permeatu był zbliżony do strumienia wody dejonizowanej wyznaczonego podczas etapu kondycjonowania (tab. 2.).



Rys. 1. Zmiany stężenia zearalenonu w permeacie podczas nanofiltracji (stężenie ZON w nadawie  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $\Delta P = 2,0 \text{ MPa}$ )



Rys. 2. Retencja mykoestrogenów wyznaczona dla membran nanofiltracyjnych (stężenie mykoestrogenów  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $\Delta P = 2,0 \text{ MPa}$ )

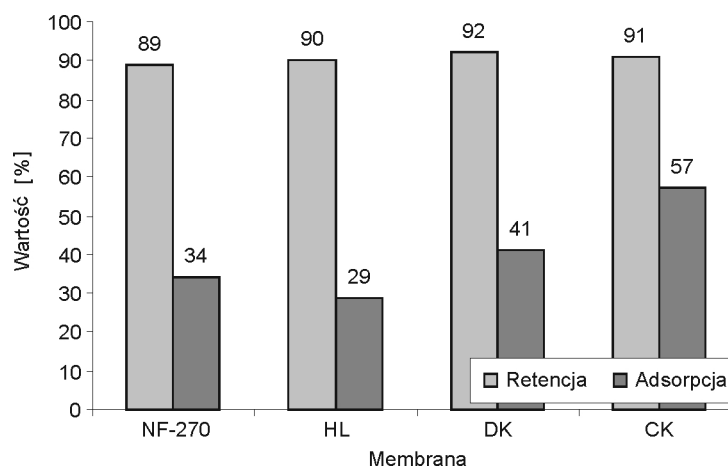
W przypadku  $\alpha$ -zearalenolu badano retencję dla niższego stężenia tego związku w wodzie, tj. dla  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ . Równocześnie wyznaczono stopień adsorp-

cji  $\alpha$ -Zol na i w strukturach membran nanofiltracyjnych. Wyniki badań przedstawiono na rys. 3. Określono, że stężenie badanego związku nie ma zasadniczego wpływu na stopień retencji, wartości tego parametru były bowiem zbliżone do uzyskanych dla wyższego stężenia związku w wodzie ( $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ , rys. 2.). Wyniki badań potwierdziły jednak, że separacji nanofiltracyjnej  $\alpha$ -zearealenolu towarzyszy zjawisko adsorpcji związku na i w strukturach membrany. W przypadku kompozytowych membran nanofiltracyjnych, tj. NF-270, HL i DK stopień adsorpcji  $\alpha$ -Zol mieścił się w zakresie od 29 do 41%. Znacznie wyższą wartość tego parametru odnotowano w przypadku membrany celulozowej CK na poziomie 57%, co prawdopodobnie wynika z wysokiej hydrofobowości tej membrany (kąt zwilżania  $54^\circ$ , tab. 5.).

Tabela 5. Kąt zwilżania, usunięcie soli NaCl i właściwości transportowe badanych membran

Parametr	Membrana			
	NF-270	HL	DK	CK
Kąt zwilżania [ $^\circ$ ]	17	25	37	54
Usunięcie NaCl* [%]	41	46	8,0	75
Objętościowy strumień permeatu, $J_v$ [ $10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^2\text{s}$ ]	56,0	48,8	21,8	11,2

\* wyznaczono podczas filtracji roztworu soli NaCl ( $1000 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ) pod ciśnieniem  $2,0 \text{ MPa}$



Rys. 3. Retencja i adsorpcja  $\alpha$ -zearealenolu wyznaczona dla badanych membran nanofiltracyjnych (stężenie  $\alpha$ -Zol  $1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $\Delta P = 2,0 \text{ MPa}$ )

Retencję mykoestrogenów badano podczas filtracji wody dejonizowanej z dodatkiem mieszaniny soli lub kwasu humusowego. Zarówno substancja nieorganiczna, jak i organiczna powodowały obniżenie wydajności membrany ( $\alpha < 1$ ), czemu towarzyszył wzrost wartości kąta zwilżania membran (tab. 6.).

Wzrost kąta zwilżania był intensywniejszy w przypadku membrany NF-270, która początkowo charakteryzowała się niską wartością tego parametru (17°, tab. 5.). Wyniki obserwacji potwierdzają przebieg zjawiska modyfikacji powierzchni membran pod wpływem substancji nieorganicznej lub organicznej. W tych warunkach filtracji odnotowano również zmianę stopnia usunięcia badanych mykoestrogenów. W większości przypadków retencja związków obniżyła się, chociaż zmiana ta nie przekraczała wartości 7%. Wyjątek stanowi jednak filtracja wody dejonizowanej z dodatkiem kwasu humusowego z użyciem membrany NF-270, w tym bowiem przypadku retencja mikrozanieczyszczeń znacznie wzrosła – od 12 do 15%. Dla tej filtracji odnotowano również najmniejszą wartość względną przepuszczalności membrany ( $\alpha = 0,77$ , tab. 6.). Obecność w wodzie kwasu humusowego intensyfikuje zjawisko *foulingu* membran, jak również tworzenia się kompleksów HA-mykoestrogeny. Powstałe kompleksy, ze względu na większe rozmiary cząsteczki, są w większym stopniu zatrzymywane przez membranę niż pojedynczy związek.

Tabela 6. Zmiany retencji mykoestrogenów pod wpływem obecności w wodzie substancji nieorganicznej i organicznej

Związek*	Membrana			
	NF-270		CK	
	Matryca			
	woda dejonizowana + sole	woda dejonizowana + HA	woda dejonizowana + sole	woda dejonizowana + HA
	Retencja (zmiana retencji**)			
ZON	78(−3)	96(+15)	82(−7)	88(−1)
$\alpha$ -Zol	86(−2)	100(+12)	92(−2)	92(−2)
Parametr				
Względny objętościowy strumień permeatu, $\alpha$	0,99	0,77	0,79	0,82
Kąt zwilżania *** [°]	48	51	57	58

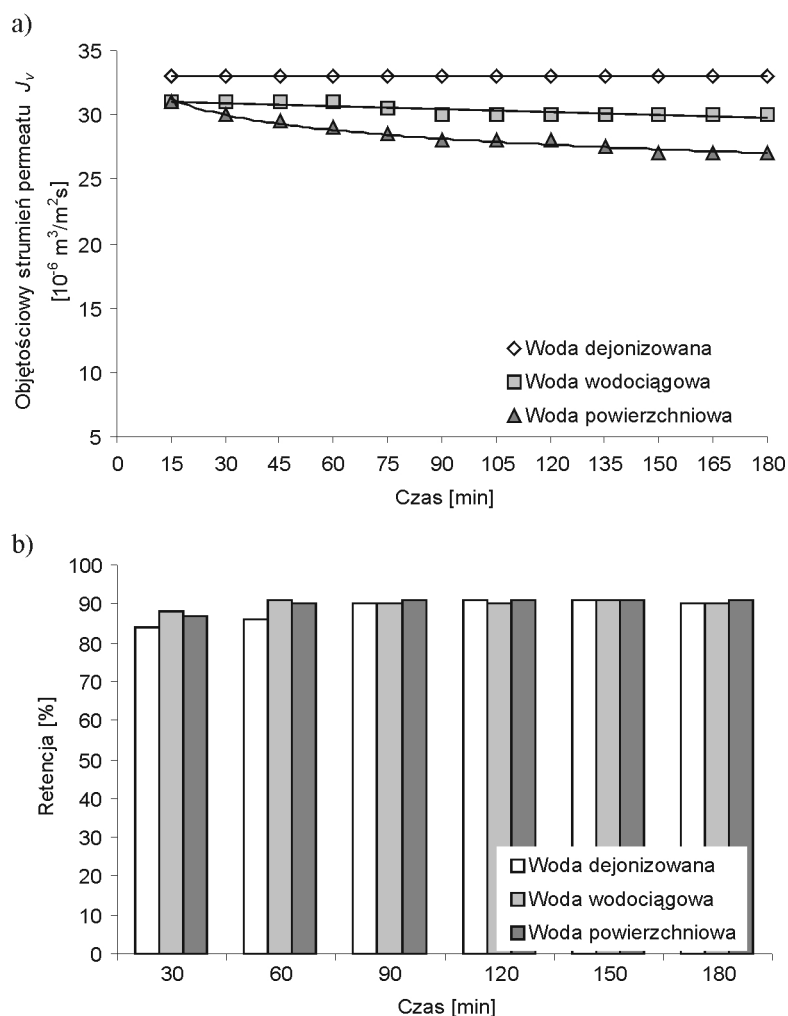
\* stężenie mykoestrogenów 5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , \*\* dodatnia (ujemna) wartość oznacza wzrost (spadek) retencji, \*\*\* po filtracji roztworów zawierających sole lub kwas humusowy

### 3.2. Retencja mykoestrogenów wyznaczona podczas filtracji wody wodociągowej i powierzchniowej

Badania główne obejmowały filtrację wody wodociągowej i powierzchniowej, do których dodano mykoestrogeny o stężeniu 5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  w stałych warunkach procesowych – ciśnienie transmembranowe 2,0 MPa, temperatura wody 20°C. Filtrowane wody pierwotnie nie zawierały mykoestrogenów. Podczas filtracji obserwowano obniżenie wartości objętościowego strumienia permeatu



w czasie (rys. 4a). Względna przepuszczalność membrany  $\alpha$  wynosiła odpowiednio 0,92 dla wody wodociągowej i 0,86 dla wody powierzchniowej. Tylko w pierwszej godzinie filtracji badanych wód odnotowano wzrost współczynnika retencji  $\alpha$ -zearelenonu w odniesieniu do filtracji wody dejonizowanej (rys. 4b). W dalszym etapie cyklu filtracyjnego parametr ten utrzymywał się na stałym poziomie, a wartości retencji  $\alpha$ -Zol dla wody wodociągowej i powierzchniowej były zbliżone. Było to powodowane mniejszą intensywnością zjawisk niekorzystnych towarzyszących filtracji membranowej w przypadku układu *cross-flow*, niż ma to miejsce podczas filtracji z użyciem systemu *dead-end*.



Rys. 4. Wpływ matrycy wody na objętościowy strumień permeatu (a) i retencję  $\alpha$ -Zol (b); membrana AFC-30, system *cross-flow*, stężenie  $\alpha$ -Zol  $5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,  $\Delta P = 2,0 \text{ MPa}$

W przypadku układu *cross-flow* w mniejszym stopniu przebiega zjawisko modyfikacji powierzchni membrany pod wpływem substancji nieorganicznej i/lub organicznej obecnej w oczyszczanej w wodzie. Jak określono w sekcji 2.1, modyfikacja powierzchni membrany ma bardzo duży wpływ na usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych w procesie nanofiltracji.

Membrana AFC-30 umożliwia dodatkowo skuteczne usunięcie z wody substancji nieorganicznej, jak i organicznej, w stopniu zależnym od matrycy wody. Przewodność filtrowanych wód, która jest miarą stopnia zanieczyszczenia przez substancję nieorganiczną, wynosiła odpowiednio 0,744 mS/cm dla wody wodociągowej i 0,626 mS/cm dla wody powierzchniowej (tab. 3.). W permeacie wartość tego wskaźnika obniżyła się o 66% w przypadku wody wodociągowej i 63% dla wody powierzchniowej. Z kolei usunięcie substancji organicznej (ocenione na podstawie pomiaru absorpcji) dla obu badanych wód było wysokie i przekraczało 96%.

#### 4. Wnioski

Badania przeprowadzone w kierunku określenia mechanizmu separacji mykoestrogenów w procesie nanofiltracji pozwoliły na stwierdzenie, że separacji nanofiltracyjnej badanych mykoestrogenów towarzyszy zjawisko adsorpcji związków na i w strukturach membrany. Adsorpcja związków przebiega w najmniejszym stopniu w przypadku membran kompozytowych (o poliamidowej warstwie separacyjnej), w odniesieniu do membrany wykonanej z octanu celulozy.

Stopień usuwania mykoestrogenów w procesie nanofiltracji przekraczał 70%, przy czym był uzależniony od systemu filtracji, rodzaju membrany oraz składu matrycy wody. Pod względem efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń i wydajności procesu filtrację membranową najkorzystniej jest prowadzić w systemie *cross-flow*. W systemie tym zjawiska niekorzystne zachodzące na powierzchni membrany, które powodują zazwyczaj obniżenie retencji związków, są znacznie mniej intensywne niż w układzie *dead-end*. Najwyższą retencję mykoestrogenów obserwowano w przypadku membrany celulozowej charakteryzującej się wysokimi wartościami kąta zwilżania oraz wysokim stopniem usuwania soli NaCl. Jednak membrana ta wykazała największą podatność na adsorpcję usuwanych mykoestrogenów. Obecność w wodzie substancji nieorganicznej i organicznej może powodować modyfikację powierzchni membrany, co jednocześnie powoduje zmianę współczynnika retencji mikrozanieczyszczeń.

Badania procesu nanofiltracji wody wodociągowej i powierzchniowej zawierającej mykoestrogeny w układzie *cross-flow* potwierdzają możliwość łącznego usuwania w tym procesie substancji nieorganicznych i organicznych oraz małocząsteczkowych mikrozanieczyszczeń. Nanofiltracja jest więc „atrakcyjną”

metodą uzdatniania wody, która znajduje zastosowanie w rozwiązywaniu wielu problemów współczesnej inżynierii i ochrony środowiska.

### Literatura

1. Bellona Ch., Drewes J.E., Xu P., Amy G.: Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment – a literature review, *Water Research*, no 38, 2004, s. 2795-2809.
2. Bucheli T.D., Erbs M., Hartmann N., Vogelgsang S., Wettstein F.E., Forrer H.R.: Estrogenic mycotoxins in the environment, *Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchung und Hygiene*, no 96, 2005, s. 386-403.
3. Gromadzka K., Waśkiewicz A., Goliński P., Świetlik J.: Occurrence of estrogenic mycotoxin–zearalenone in aqueous environmental samples with various NOM content, *Water Research*, no 43, 2009, s. 1051-1059.
4. Hartmann N., Erbs M., Wettstein F.E., Schwarzenbach R.P., Bucheli T.D.: Quantification of estrogenic mycotoxins at the ng/L level in aqueous environmental samples using deuterated internal standards, *Journal of Chromatography A*, no 1138, 2007, s. 132-140.
5. Hartmann N. et.al.: Environmental exposure to estrogenic and other myco- and phytotoxins, *Chimia*, no 62, 2008, s. 364-367.
6. Kuiper-Goodman T., Scott P.M., Watanabe H.: Risk assessment of the mycotoxin zearalenone, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, no 7, 1987, s. 253-306.
7. Laganà A., Fago G., Marino A., Santarelli D.: Development of an analytical system for the simultaneous determination of anabolic macrocyclic lactones in aquatic environmental samples, *Rapid Communications Mass Spectrometry*, no 15, 2001, s. 304-310.
8. Laganà A., Bacaloni A., De Leva I., Faberi A., Fago G., Marino A.: Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters, *Analytica Chimica Acta*, no 501, 2004, s. 79-88.
9. Nghiem L.D., Manis A., Soldenhoff K., Schäfer A.I.: Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes, *Journal of Membrane Science*, no 242, 2004, s. 37-45.
10. Van der Bruggen B., Vandecasteele C.: Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry, *Environmental Pollution*, no 122, 2003, s. 435-445.

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

## **REMOVAL OF MYCOESTROGENS IN NANOFILTRATION – PROCESS EFFECTIVENES AND SEPARATION MECHANISM**

### **A b s t r a c t**

The removal of chosen compounds from mycoestrogens group during nanofiltration using membranes of different NaCl retention, contact angles and volumetric permeate streams was investigated. Waters of various matrix composition were introduced to nanofiltration and two systems i.e. dead-end and cross-flow were applied. The removed compounds were zearalenone and its metabolites i.e.  $\alpha$ -zearalenol,  $\beta$ -zearalenol and zearalanone. The removal of mycoestrogens in the process exceeded 70% and depended on membrane type, filtration system and compound. The highest retention of micropollutants was obtained for cellulose CK membrane which characterized with highest value of contact angle and NaCl retention. Additionally, this membrane showed the highest ability to adsorb removed compounds. The adsorption of mycoestrogens on the surface and in membrane structures is the crucial step in separation mechanism. The presence of organic and inorganic substances in water caused changes in contact angle values and effectiveness of micropollutants removal what was the result of membrane surface modification. Considering the efficiency and capacity of the process the optimum solution is to perform nanofiltration in the cross-flow system, in which the lowest intensity of phenomena that have a negative influence on the process performance was observed.

*Złożono w Oficynie Wydawniczej w lipcu 2011 r.*