

Mariusz Dudziak, Michał Bodzek

Możliwości wykorzystania nanofiltracji do usuwania estrogenów z roztworów wodnych

Obecność estrogenów – żeńskich steroidowych hormonów płciowych – w środowisku wodnym jest jednym z istotnych problemów współczesnej inżynierii i ochrony środowiska. Wśród tych związków, powszechnie uznanych za modulatory hormonalne, należy wymienić przede wszystkim:

– naturalne estrogeny wytwarzane w organizmach ludzi i zwierząt, takie jak estradiol, estron i estriol,

– syntetyczne estrogeny, stosowane jako substancje kontrolujące płodność lub leki używane w wielu chorobach na tle hormonalnym oraz w chorobach nowotworowych, takie jak etynyloestradiol, mestranol i dietylostilbestrol.

Naturalne hormony płciowe wydalone są głównie wraz z moczem i zawsze były obecne w środowisku. Jednak dopiero w ostatnich latach badania ekosystemów wodnych wywołały zaniepokojenie związane z częstszym występowaniem takich zjawisk, jak feminizacja osobników lub hermafrodytyzm [1–3]. Zjawiska te powiązano z hormonalną aktywnością biologiczną obecnych w wodzie zanieczyszczeń chemicznych, w szczególności estrogenów naturalnych i ich syntetycznych odpowiedników [4]. Drastycznym przykładem specyfiki działania substancji o aktywności estrogenicznej oraz zakresu toksycznych efektów jest dietylostilbestrol, który – pomimo niesteroidowej budowy – zalicza się do estrogenów syntetycznych. Dietylostilbestrol był używany w latach 40. i 70. ubiegłego wieku jako lek antykoncepcyjny, a obecnie jest używany w weterynarii oraz hodowli zwierząt. Pomimo niskiej zawartości w środowisku wodnym (na poziomie $\mu\text{g}/\text{m}^3$) związki te wpływają na mechanizmy regulacyjne organizmów. Oddziałują one na system hormonalny i immunologiczny ludzi i zwierząt, w sposób szczególnie na płód, a efekty ich działania mogą być widoczne dopiero u dorosłego osobnika. Zaburzenia rozrodczości są obecnie stwierdzane na tym samym poziomie dolegliwości dla ludzi, jak choroby serca czy też choroby nowotworowe [5].

Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie eliminują estrogenów w wystarczającym stopniu, czego dowodem jest obecność tych substancji w ściekach oczyszczonych (tab. 1) [6]. Z tego względu obecnie rozważa się zastosowanie technologii membranowych, jako metody usuwania ze ścieków tej grupy mikrozanieczyszczeń. Niskociśnieniowe procesy membranowe, takie jak mikrofiltracja i ultrafiltracja, są już obecnie stosowane w praktyce doczyszczania ścieków, w przeciwieństwie do nanofiltracji, której zastosowanie w tym zakresie wymaga jeszcze badań [7]. Rezultaty badań wskazują na pewne niebezpieczeństwa stosowania modułów mikro- i ultrafiltracyjnych, wynikające z możliwości akumulacji w nich takich mikrozanieczyszczeń, jak naturalne i syntetyczne hormony na

powierzchni membrany i ich desorpcji podczas płukania lub chemicznego czyszczenia membran [8,9].

Tabela 1. Zawartość hormonów w ściekach oczyszczonych [6]

Kraj	Estron $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Estradiol $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Estriol $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Etynyloestradiol $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Włochy	2,5÷82,1	0,4÷3,3	0,4÷18	<LOD÷1,7
Holandia	<0,4÷47	<0,1÷5,0	–	<LOD÷7,5
Niemcy	<LOD÷70	<LOD÷3	–	<LOD÷15
Kanada	<LOD÷40	<LOD÷64	–	<LOD÷42
Japonia	–	3,2÷55	–	–
Stany Zjednoczone	–	0,5÷3,7	–	<LOD÷0,7

LOD (limit of detection) – granica oznaczenia

W niniejszej pracy podjęto próbę oceny możliwości i problemów związanych z zastosowaniem procesu nanofiltracji do usuwania estrogenów z roztworów wodnych.

Charakterystyka nanofiltracji

Nanofiltracja jest techniką membranową, której siłą napędową jest różnica ciśnień po obu stronach membrany, o właściwościach pośrednich pomiędzy odwróconą osmozą i ultrafiltracją. Membrany do nanofiltracji charakteryzują się niskim stopniem zatrzymania jonów jednowartościowych, a wysokim stopniem zatrzymania jonów dwu- i więcej wartościowych oraz związków organicznych o ciężarze cząsteczkowym $>200+300$ g/mol [10]. Membrany nanofiltracyjne o granicznej masie molowej (*cut-off*) około 200 g/mol całkowicie zatrzymują cząsteczki o średnicy 1 nm i większe. O współczynniku retencji substancji o ciężarze cząsteczkowym <200 g/mol decyduje wielkość cząsteczek, ładunek jonowy oraz powinowactwo usuwanych substancji do membrany. Ciśnienia transmembranowe stosowane w tym procesie wynoszą $0,5+2,0$ MPa, a separacja jest efektem mechanizmu sitowego oraz zjawisk rozpuszczania i dyfuzji. Charakterystyczne parametry procesu nanofiltracji podano w tabeli 2.

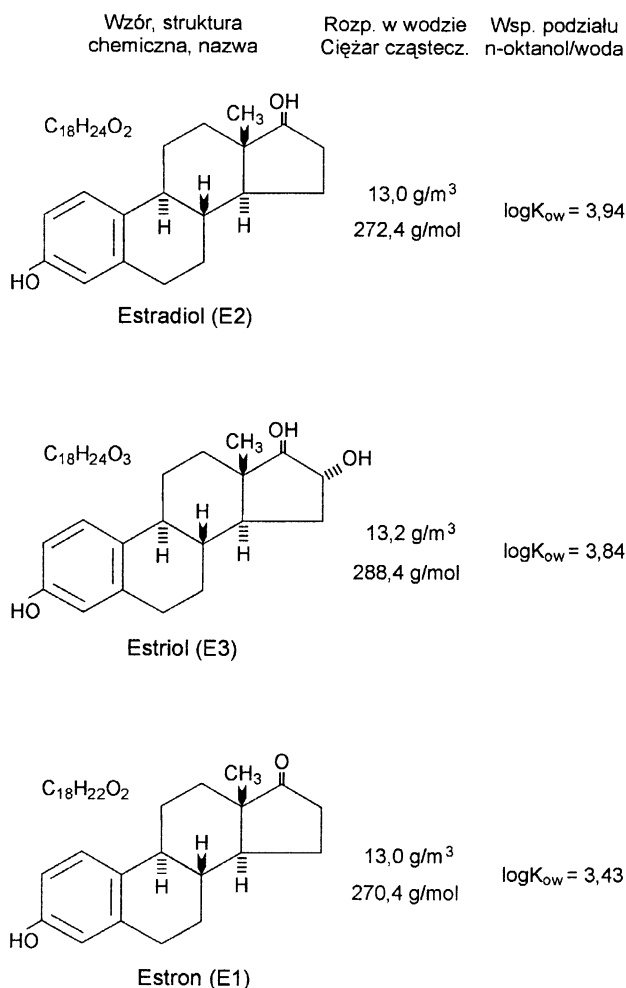
Tabela 2. Charakterystyka procesu nanofiltracji [10]

Przedmiot separacji	Jony dwu- i więcej wartościowe oraz związki organiczne o ciężarze cząsteczkowym $>200+300$ g/mol
Ciśnienie osmotyczne	Niskie; odgrywa rolę w mechanizmie separacji
Ciśnienie transmembranowe	$0,5+2,0$ MPa
Struktura membran	Asymetryczna
Grubość warstwy separującej (naskórkowej)	$0,1+1,0$ μm
Mechanizm separacji	Rozpuszczanie i dyfuzji oraz mechanizm sitowy
Rozmiar porów	$1+20$ nm

Charakterystyka estrogenów

Podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne estrogenów przedstawiono na rysunkach 1 i 2 [11]. Estrogeny naturalne, takie jak estron, estradiol i estriol, mają wyższą rozpuszczalność w wodzie niż ich syntetyczne odpowiedniki. Odstępstwo od reguły obserwowane jest w wypadku niesteroidowego dietylostilbestrolu, który ma wysoką rozpuszczalność w wodzie ($12,5 \text{ g/m}^3$) i najwyższą wartość współczynnika podziału n-oktanol/woda ($\log K_{ow}=5,07$). Wartość ta wskazuje na hydrofobową naturę estrogenów i możliwość wbudowywania tych związków w struktury koloidów organicznych i makrocząstek występujących w środowisku wodnym.

Estrogeny, w przeciwieństwie do cholesterolu, z którego pochodzą, mają grupę hydroksylową ($-\text{OH}$) przy pierścieniu aromatycznym A, dzięki czemu pierścień ten ma charakter fenolowy, a estrogeny nabierają właściwości słabych kwasów. Grupy hydroksylowa ($-\text{OH}$) i ketonowa ($=\text{O}$) mogą ułatwiać tworzenie wiązania wodorowego pomiędzy cząsteczką estrogenu i powierzchnią membrany. Teoretycznie, estron może być zarówno dawcą jak i akceptorem protonów, natomiast estradiol może być tylko dawcą protonów. Wyniki badań wskazują, że 15+50% związków o aktywności estrogenicznej występuje w środowisku wodnym w postaci związanej z substancjami organicznymi [12]. Ma to istotny wpływ na usuwanie estrogenów metodami fizyczno-chemicznymi oraz na ich biodostępność w środowisku.



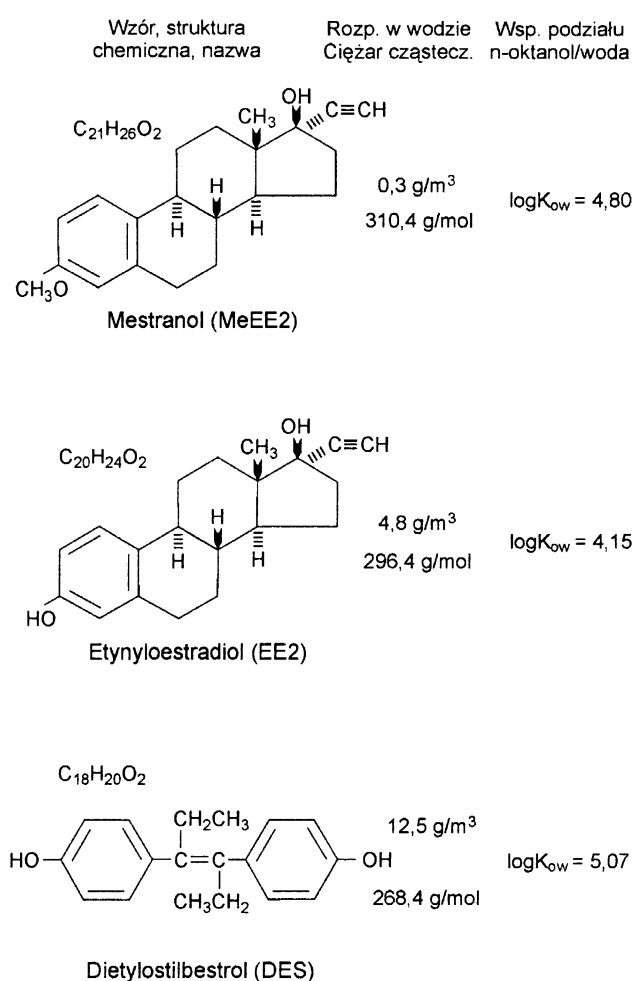
Rys. 1. Struktura i właściwości fizyczno-chemiczne naturalnych estrogenów steroidowych [11]

Usuwanie estrogenów w procesie nanofiltracji

Badania mechanizmu separacji naturalnych i syntetycznych estrogenów w procesie nanofiltracji wykazały, że wartości współczynników retencji estrogenów dla membran nanofiltracyjnych korelowały z morfologią cząsteczek [13]. Im większa była wartość promienia cząsteczki, tym uzyskano większą wartość współczynnika retencji danego estrogenu. Najwyższą wartość tego współczynnika uzyskano dla syntetycznego etynyloestradiolu, charakteryzującego się najwyższą wartością współczynnika podziału n-oktanol/woda (tab. 3).

Wyniki badań wskazują na wzajemne oddziaływanie pomiędzy naturalnymi estrogenami i powierzchnią membrany, regulujące przepływ masy mikrozanieczyszczeń prostopadle do powierzchni membrany [14]. Najmniejszą retencję mikrozanieczyszczeń uzyskano wówczas, gdy membrana była w stanie nasycenia, tzn. wszystkie grupy funkcyjne w strukturze membrany zostały obsadzone przez cząsteczki estrogenów. Z przedstawionego na rysunku 3 schematu tworzenia mostków wodorowych pomiędzy polimerem membrany i estrogenem wynika, że prognozowanie wartości współczynnika retencji tych mikrozanieczyszczeń wyłącznie w oparciu o rozmiar cząsteczki i wartość granicznej masy molowej dla danej membrany (*cut-off*) jest niewystarczające.

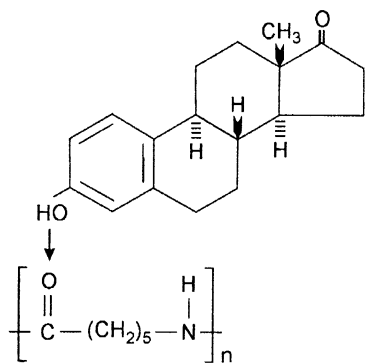
Bardzo istotnym wskaźnikiem w prognozowaniu wartości współczynnika retencji estrogenów w procesie nanofiltracji jest pH separowanego roztworu. Wyniki badań wskazują na



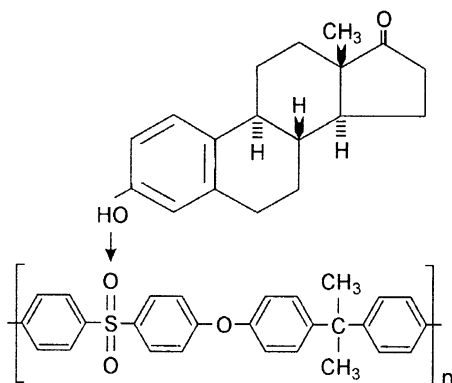
Rys. 2. Struktura i właściwości fizyczno-chemiczne syntetycznych estrogenów steroidowych [11]

Tabela 3. Skuteczność separacji estrogenów w procesie nanofiltracji (ciśnienie 0,3 MPa) [13]

Estrogen	Promień Stokesa nm	Współczynnik podziału n-oktanol/woda (logK _{ow})	Współczynnik retencji, %	
			Membrana UTC60 (aromatyczny poliamid)	Membrana NTR7250 (poli(alkohol winylu)/poliamid)
Estron	0,358	3,43	80,3	57,9
Estradiol	0,359	3,94	72,3	57,8
Estriol	0,369	3,84	91,4	58,2
Etynyloestradiol	0,374	4,15	95,3	68,7



Membrana poliamidowa



Membrana polisulfonowa

Rys. 3. Schemat tworzenia mostków wodorowych pomiędzy cząsteczką estrogenu i polimerem membrany

najwyższą separację estrogenów naturalnych (estron i estradiol) na i w strukturach membrany w zakresie pH od 3,0 do 10,4. Po przekroczeniu pH=10,4 separacja mikrozanieczyszczeń drastycznie malała, co było spowodowane obecnością w roztworze tylko cząsteczek zdysocjowanych ($C_{18}H_{22}O_2 \rightarrow C_{18}H_{21}O_2^-$) i intensyfikacją sił elektrostatycznych, co z kolei umożliwiło swobodny transport separowanych cząsteczek do strumienia permeatu [15]. Ilość estronu zaadsorbowanego na powierzchni membran poliamidowych TFC-SR2 i TFC-S przedstawiono w tabeli 4. Wyniki te mają istotny wpływ na wybór polimeru membrany stosowanego w usuwaniu tej grupy mikrozanieczyszczeń ze środowiska wodnego, a także w ocenie ryzyka wtórnego zanieczyszczenia wody zdesorbowanymi estrogenami.

Tabela 4. Adsorpcja estronu na membranach (100 µg/m³, pH=8) [15]

Membrana poliamidowa	Adsorpcja estronu	
	ng	ng/m ²
TFC-SR2	76,8	33400
TFC-S	51,3	22300

Z uwagi na kierunek przepływu roztworu zasilającego względem powierzchni membrany można zastosować dwa układy procesu membranowego. Pierwszy układ polega na przepływie roztworu zasilającego równoległe do powierzchni membrany (*cross-flow*), natomiast drugi – prostopadle do powierzchni membrany (*dead-end*) [9]. Biorąc pod uwagę uzyskane wartości współczynników retencji estrogenów, bardziej efektywny okazał się układ *cross-flow*. Prowadzenie procesu membranowego w układzie *dead-end* powoduje, że zawartość separowanej substancji przy powierzchni membrany wzrasta, a jakość permeatu z czasem ulega pogorszeniu.

W trakcie nanofiltracji roztworów zawierających mieszaninę naturalnych i syntetycznych estrogenów w wodzie zdejonizowanej zaobserwowano spadek strumienia permeatu (J_v), przy czym uzyskane wartości strumienia permeatu były mniejsze niż w wypadku strumienia wody zdejonizowanej (J_w) wyznaczonego dla nowej membrany [16]. Fakt ten powiązano z uzyskanym stopniem separacji badanych związków (tab. 5).

Tabela 5. Właściwości separacyjne i transportowe membrany poliamidowej NF-DS5DK w stosunku do estrogenów [16]

Estrogen	Wsp. retencji %	J_v^* m ³ /m ² s	J_v/J_w^{**}
Estron	81,4	4,96	0,90
Estradiol	85,8		
Etynyloestradiol	88,2		
Mestranol	89,9		
Dietylstilbestrol	99,9		

* $J_v \cdot 10^3$ – strumień permeatu przy ciśnieniu 2,0 MPa

** $J_w \cdot 10^6$ – strumień wody zdejonizowanej dla nowej membrany przy ciśnieniu 2,0 MPa

Modelowanie procesu nanofiltracji określiło mechanizm blokowania porów membran jako kompletny. Wykorzystano przy tym model matematyczny oparty na zmianach oporów transportu masy w czasie oraz model filtracji w warunkach stałego ciśnienia (model J. Hermii) [17]. Przyczyną blokowania membran (*fouling*) i obniżenia ich wydajności, a zarazem podstawą całkowitego blokowania porów membrany jest prawdopodobnie zjawisko adsorpcji estrogenów na membranach. Zjawisko to bezpośrednio związane jest z uzyskaniem wysokich efektów usuwania estrogenów przez membrany nanofiltracyjne.

Podsumowanie

Na efektywność usuwania estrogenów w procesie nanofiltracji wpływa wiele czynników i zjawisk towarzyszących filtracji membranowej, takich jak:

– właściwości fizyczno-chemiczne estrogenów (logK_{ow}) oraz ich morfologia (promień Stokesa),

- wzajemne oddziaływanie materiału membrany i cząstek usuwanych estrogenów (hydrofobowość materiału i cząsteczek), wpływające na proces adsorpcji,
- adsorpcja substancji rozpuszczonych na ściankach porów membrany, powodująca zamykanie światła porów membrany,
- adsorpcja estrogenów na powierzchni i w membranie, leżąca u podstaw mechanizmu blokowania porów membrany (*fouling*),
- sposób prowadzenia filtracji membranowej (*cross-flow, dead-end*).

Zjawiska te wskazują na niebezpieczeństwo wtórnego zanieczyszczenia oczyszczonego roztworu, wynikające z możliwości akumulacji hormonów na powierzchni membran i ich desorpcji podczas płukania lub chemicznego czyszczenia membran. Powinny być one uwzględnione przy projektowaniu instalacji membranowych.

Układy oczyszczania ścieków powinny uwzględniać konieczność usuwania substancji biologicznie aktywnych, takich jak hormony. W tym celu należy oczekiwać w przyszłości wdrożenia metod membranowych, które mogą zapewnić właściwą ochronę środowiska wodnego przed tymi substancjami. Jedną z takich metod jest nanofiltracja, ale konieczne jest prowadzenie dalszych badań ukierunkowanych na optymalizację tego procesu, niezbędnych w celu wdrożenia go na skalę techniczną.

Praca została sfinansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych przeznaczonych na badania w latach 2004–2006, jako projekt badawczy nr 3 T09D 040 27 Wybrane biomimetyki hormonalne (Hormone Disrupters) w środowisku wodnym oraz próby usuwania ich z wykorzystaniem technik membranowych.

LITERATURA

1. S. KASHIWADA, H. ISHIKAWA, N. MIYAMOTO, Y. OHNISHI, Y. MAGARA: Fish tests for endocrine-disruption and estimation of water quality of Japanese rivers. *Water Research*, 2002, Vol. 36, pp. 2161–2166.
2. T. TERNES: Drugs and hormones as pollutants of the aquatic environment. Determination and ecotoxicological impact. *The Science of the Total Environment*, 1999, 225, pp. 1–2.
3. K. M. LAI, M. D. SCRIMSHAW, J. N. LESTER: Prediction of the bioaccumulation factors and body burden of natural and synthetic estrogens in aquatic organisms in the river systems. *The Science of the Total Environment*, 2002, 289, pp. 159–168.

Dudziak, M., Bodzek, M. Removal of Estrogens by Nanofiltration. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 2, pp. 9–12.

Abstract: In recent years new environmental threats arising from the presence of some endocrine disrupting compounds (EDCs) in the aquatic environment have been reported. Female sex hormones (estrone, estradiol and estriol) are frequently regarded as the main species belonging to the EDCs group. Their presence in the water environment has been ignored until recently. These days also various equivalent compounds to natural estrogens that are widely used in medicine and veterinary medicine (ethinylestradiol, mestranol and diethylstilbestrol) are being detected there. An inadequate treatment of wastewaters carrying micropollutants of that type may produce contamination

4. M. DUDZIAK, K. LUKS-BETLEJ: Ocena obecności estrogenów – steroidowych hormonów płciowych – w wybranych wodach rzecznych w Polsce. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 1, ss. 21–24.
5. M. SIEMIŃSKI: Środowiskowe zagrożenia zdrowia. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
6. G. G. YING, R. S. KOOKANA, R. YING-JUN: Occurrence and fate of hormone steroids in the environment. *Environmental International*, 2002, Vol. 28, pp. 545–551.
7. S. CHANG, D. WAITE, A. I. SCHÄFER, A. G. FANE: Adsorption of trace steroid estrogens to hydrophobic hollow fiber membranes. *Desalination*, 2002, 146, pp. 381–386.
8. M. GALLENKEMPER, T. WINTGENS, T. MELIN: Nanofiltration of endocrine disrupting compounds. Conf. proc. "Membranes in drinking water and industrial water production", Mülheim an der Ruhr, Germany 2002, 343.
9. L. D. NGHIEM, A. MANIS, K. SOLDENHOFF, A. I. SCHÄFER: Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science*, 2004, 242, pp. 37–45.
10. M. BODZEK, J. BOHDZIEWICZ, K. KONIECZNY K: Techniki membranowe w ochronie środowiska. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1997.
11. H. J. GAYER *et al.*: Bioaccumulation and Occurrence of Endocrine-Disrupting Chemicals (EDCs), Persistent Organic Pollutants (POPs), and Other Organic Compounds in Fish and Other Organisms Including Humans. *The Handbook of Environmental Chemistry, Part 2 of J. Bioaccumulation* [Ed. B. BEEK], 2000.
12. H. YAMAMOTO, H. M. LILJESTRAND: The fate of estrogenic compounds in the aquatic environment: sorption onto organic colloids. *Water Science and Technology*, 2003, Vol. 47, No. 9, pp. 77–84.
13. K. O. O. AGENSON, J. I. KIKUTA, T. URASE: Rejection mechanisms of plastic additives and natural hormones in drinking water treatment by nanofiltration. Conf. proc. "Membranes in drinking water and industrial water production", Mülheim an der Ruhr, Germany 2002, 323.
14. L. D. NGHIEM, A. I. SCHÄFER, T. D. WAITE: Adsorptive interaction between membranes and trace contaminants. *Desalination*, 2002, 147, pp. 269–274.
15. L. D. NGHIEM, A. I. SCHÄFER, T. D. WAITE: Removal of Natural Hormones using Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes. *Recent Advances in Water Recycling Technologies*, Brisbane 2001, pp. 65–80.
16. M. DUDZIAK, M. BODZEK, K. LUKS-BETLEJ: Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody w procesie nanofiltracji. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna*, 2003, 10, nr S2, ss. 253–259.
17. M. BODZEK, A. WANIEK, K. KONIECZNY: Pressure driven membrane techniques in the treatment of water containing THMs. *Desalination*, 2002, 147, pp. 101–107.

of the aquatic environment, as well as some irreversible changes. Membrane techniques are regarded as an alternative to conventional water and wastewater treatment. In the study reported on in this paper consideration was given to the nanofiltration process, its parameters and potentiality for the removal of natural and synthetic estrogens from aqueous solutions. The results obtained, along with those reported by other investigators, substantiate the need of further research in this field in order to gain a better understanding of the nanofiltration process and speed up its application on a technical scale.

Keywords: Water environment, hormones, estrogens, water treatment, wastewater treatment, membrane techniques, nanofiltration.