

**Michał BODZEK**

Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice  
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

## Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego

Ultrafiltracja (UF) i mikrofiltracja (MF) mogą wspomóc i polepszyć proces dezynfekcji wody i ścieków metodami tradycyjnymi, ponieważ membrana stanowi barierę dla wirusów, bakterii i pierwotniaków. Do mikrozanieczyszczeń organicznych, występujących w wodach i ściekach, należy zaliczyć uboczne produkty dezynfekcji i utleniania chemicznego. Ich prekursorami są naturalne substancje organiczne (NOM), których usuwanie jest jedną z najważniejszych operacji w technologii uzdatniania i oczyszczania wody. Chlorowanie, stosowane w uzdatnianiu wody, powoduje tworzenie się związków halogenoorganicznych, w tym głównie trihalometanów i kwasów halogenooctowych. Poprzez wprowadzenie ciśnieniowych technik membranowych do uzdatniania wody można usuwać NOM i kontrolować powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji. Stosuje się albo bezpośrednio nanofiltrację/odwróconą osmozę, albo systemy zintegrowane, stanowiące połączenie UF lub MF z koagulacją i adsorpcją na węglu aktywnym. Antropogeniczne mikrozanieczyszczenia organiczne to przede wszystkim substancje endokrynnie aktywne (EDC) oraz pozostałości farmaceutyków. Do EDC zalicza się szeroką gamę mikrozanieczyszczeń, przede wszystkim: halogenowe związki organiczne, w tym dioksyny, furany, polichlorowane bifenyle oraz pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, substancje powierzchniowo czynne, alkilofenole, ftalany, hormony naturalne i syntetyczne oraz syntetyczne farmaceutyki. Ciśnieniowe procesy membranowe stanowią skuteczną metodę usuwania rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych w uzdatnianiu wód naturalnych. Wyższy stopień usunięcia, a w wielu przypadkach całkowite usunięcie farmaceutyków i EDC poniżej poziomu wykrywalności osiąga się w procesach nanofiltracji/odwróconej osmozy. Do ich usuwania można też stosować systemy zintegrowane, łączące UF lub MF z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym czy utlenieniem. W przypadku ścieków ważną rolę mogą odegrać bioreaktory membranowe.

**Słowa kluczowe:** ciśnieniowe techniki membranowe, mikroorganizmy, uboczne produkty dezynfekcji, substancje endokrynnie aktywne, pozostałości po farmaceutykach

### Wprowadzenie

Do wód naturalnych przedostaje się coraz więcej zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych wraz ze ściekami bytowo-gospodarczymi i przemysłowymi, ze sfluwami powierzchniowymi z obszarów użytkowanych rolniczo oraz z wodami opadowymi. Do zanieczyszczeń i domieszek organicznych występujących w wo-

dach naturalnych należą głównie substancje rozproszone i mikroorganizmy oraz związki organiczne, w tym naturalne substancje organiczne (NOM), substancje endokrynnie aktywne (endocrine active compounds - EAC, EDC) oraz pozostałości farmaceutyków [1, 2]. Zanieczyszczenia i domieszki organiczne są mieszaniną substancji rozpuszczonych, których większość ma charakter toksyczny i niekorzystnie wpływa zarówno na organizmy żywe występujące w wodzie, jak i na późniejsze procesy uzdatniania wody do celów wodociągowych oraz jej ostateczną jakość.

Większość zanieczyszczeń organicznych jest w małym stopniu usuwalna w konwencjonalnych procesach oczyszczania wody lub wymaga stosowania rozbudowanych układów technologicznych. W związku z tym coraz większym zainteresowaniem cieszą się ciśnieniowe procesy membranowe. Dlatego celem pracy było rozpoznanie literaturowe dotyczące wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków.

## 1. Substancje rozproszone i mikroorganizmy

**Mętność** wody spowodowana jest obecnością w niej cząstek zawieszonych, które rozpraszają i absorbują promieniowanie świetlne. Mogą one mieć różną wielkość, od cząstek koloidalnych do grubych zawiesin, mogą mieć charakter mineralny, chociaż często w przypadku zanieczyszczenia wód powierzchniowych ściekami lub na skutek porywania osadów dennych głównie dominują substancje organiczne.

Najczęściej stosowanym procesem membranowym do obniżania mętności wody jest mikrofiltracja (MF) i ultrafiltracja (UF) [3], których zastosowanie pozwala na uzyskanie wody o mętności poniżej 1 NTU. Doskonałym przykładem jest UF na membranach „Aquasource” (Francja), pozwalająca na uzyskanie wody do picia o mętności  $0,03 \div 0,04$  NTU z wód o różnej mętności, wynoszącej od 0,1 do  $11,5 \div 24,8$  NTU [4]. Na przykład instalacje pilotowe wyposażone w te moduły kapilarne z membranami o różnej wielkości porów po dwóch latach eksploatacji charakteryzowały się całkowitym usunięciem mętności i mikroorganizmów (mętność permeatu wahała się w granicach  $< 0,3 \div 0,07$  FNU (Formazin Nephelometric Unit), a wody surowej często aż 15 FNU [5]. Do określania mętności stosuje się też ocenę ilości cząstek stałych. Badania wykazały ich eliminację z  $2500/\text{cm}^3 \div 12\ 000/\text{cm}^3$  w wodzie surowej do poniżej  $10/\text{cm}^3$  w permeacie [1, 4].

Wynika z tego, że kapilarne membrany MF i UF są bardzo skuteczne w usuwaniu mętności, przy czym typowa mętność filtratu nie przekracza 0,1 NTU, a taki wynik spełnia wymagania wody do spożycia w prawie polskim, które wynoszą 1 NTU [6]. W publikacji [7] zestawiono wyniki szeregu badań filtracji membranowej przeprowadzonych w USA w latach 1989-2001, z których wynika, że zastosowanie MF i UF pozwala na maksymalne usunięcie mętności niezależnie od mętności wody surowej oraz rodzaju membrany, jej producenta i wstępnej koagulacji. Średnia wartość mętności filtratu wynosiła 0,097 NTU przy odchyleniu standardo-

wym 0,06 dla 72 pomiarów [6]. Czasami, gdy mętność wody spowodowana jest obecnością frakcji o rozdrobnieniu koloidalnym, filtracja membranowa poprzedzona jest etapem koagulacji, pozwalającym na wytworzenie większych kłaczków [3]. W tabeli 1 zestawiono procentowe usunięcie mętności i NOM przez różne techniki membranowe [1].

Tabela 1. Usuwanie mętności i NOM za pomocą technik membranowych

Table 1. Turbidity and NOM removal using membrane techniques

Proces	Ciśnienie, kPa	Usunięcie mętności, %	Usunięcie NOM, %	Straty wody, %
Mikrofiltracja	< 100	> 97	< 2	5÷10
Ultrafiltracja	< 100	> 99	< 10	10÷15
Nanofiltracja	< 500	> 99	> 90	15÷30

Woda do picia, zawierająca **wirusy, bakterie i pierwotniaki**, a także inne mikroorganizmy (grzyby, glony, ślimaki, robaki i skorupiaki), stanowiłaby istotne zagrożenie zdrowotne [1-3, 7]. Dotyczy to zarówno ścieków oczyszczonych, jak i nieoczyszczonych odprowadzanych do odbiorników wodnych. W polskich przepisach prawnych jakości wody do spożycia przez ludzi normowane są *Escherichia coli* i *Enterokoki*, które nie mogą w niej występować [6], a w wymaganiach dodatkowych bakterie grupy coli, ogólna liczba mikroorganizmów oraz *Clostridium perfringens* [6]. Skażenie wody może nastąpić u jej źródła, w miejscu czerpania lub jej uzdatniania, a także bezpośrednio w sieci wodociągowej. Do dezynfekcji wody stosuje się wiele metod, z których każda ma pewne wady i niedogodności. Mimo że filtry piaskowe usuwają 99÷99,9% bakteriofagów, to komercyjne urządzenia uzdatniania wody oparte na UV i ozonowaniu nie gwarantują unieszkodliwiania wszystkich mikroorganizmów chorobotwórczych. Chlorowanie prowadzi do powstawania trihalometanów i jest nieskuteczne w stosunku do mikroorganizmów związanych z zawiesiną, a ponadto niektóre mikroorganizmy, jak np. *Cryptosporidium*, są odporne na jego działanie [7].

UF i MF mogą wspomóc i polepszyć proces dezynfekcji wody metodami tradycyjnymi, ponieważ membrana stanowi barierę dla wirusów, bakterii i pierwotniaków. Wielkość wirusów waha się w granicach 20÷80 nm, podczas gdy membrany UF mają wielkość porów około 10÷100 nm, a więc teoretycznie możliwe jest ich całkowite zatrzymanie. Bakterie (0,5÷10 µm) oraz pierwotniaki (3÷15 µm) są większe i całkowite ich usunięcie jest praktycznie możliwe przy użyciu membran UF oraz MF [1, 3], ponieważ dla membran dostępnych komercyjnie wielkość porów jest z reguły mniejsza od 0,3 µm [1, 3, 7]. Porównanie więc wielkości porów membran UF/MF i wielkości mikroorganizmów wskazuje, że proces UF gwarantuje teoretycznie właściwą dezynfekcję wody.

Tabela 2 pokazuje wyniki badań usuwania wirusów przez membrany UF i MF, przeprowadzonych w USA [7]. W przeważającej ilości przypadków był to bakteriofag MS-2. Ogólnie membrany UF usuwały ten wirus w ilości większej niż 3 log, natomiast MF poniżej 2,5 log. Uwzględniając wielkość wirusa MS-2 (0,024 µm) i wielkości porów membran MF (0,1÷0,2 µm), stosunkowo wysoki stopień usunię-

cia należy tłumaczyć adsorpcją na powierzchni membran płacka filtracyjnego i substancji organicznych naturalnie występujących w wodach.

Tabela 2. Wyniki usuwania wirusa MS-2 w procesach MF i UF (badania prowadzone w USA)  
Table 2. MS-2 virus removal results in the processes of MF and UF (research carried out in the USA)

Woda	Membrana (moduł)	Średnia zawartość w wodzie surowej, jtk/100 cm <sup>3</sup>	Usunięcie, log
Akwedukt San Diego USA	UF	$8 \cdot 10^7 \div 6 \cdot 10^9$	4,0÷5,6
	Hydranautics UF	$4,9 \cdot 10^9 \div 1,7 \cdot 10^{10}$	3,9÷4,7
	Ionics UF	$7,4 \cdot 10^8 \div 6,0 \cdot 10^9$	4,0÷5,7
	UF Zee-Weed 500	$2,4 \cdot 10^{10} \div 5,9 \cdot 10^{10}$	5,5÷5,8
Jezioro Yssel	X-Flow UF	18 000	4,9
	MF	$1,0 \div 1,1 \cdot 10^5$	0,7÷2,3
	UF	$2,2 \div 2,5 \cdot 10^4$	> 5,4
Laboratoryjna - czysta	MF	140÷745	> 1,5
	UF	NR	1,5÷>7,0
	Koch-Lab 5UF	$2,4 \cdot 10^3 \div 1,4 \cdot 10^4$	2,0÷6,3
Zbiornik Bull Run Elsman Jezioro Elsman	MF	$10^5 \div 10^{12}$	0,5÷2,0
	UF		3÷>7
Rzeka Colorado	MF Memcor	$1,3 \cdot 10^9 \div 3,0 \cdot 10^{10}$	1,7÷2,9

NR - nie oznaczano

W tabeli 3 natomiast przedstawiono wyniki usuwania bakterii grupy coli, fekalnych bakterii coli i *Pseudomonas* przez membrany UF i MF [7]. Ilość usunięta wahała się od ponad 0,7 do 9,8 log, przy czym niskie wartości były związane z niewielkim, odpowiadającym limitowi detekcji, ich stężeniem w wodzie surowej.

Tabela 3. Wyniki usuwania bakterii w procesach MF i UF (badania prowadzone w USA)  
Table 3. The results of the bacteria removal in the processes of MF and UF (research carried out in the USA)

Rodzaj bakterii	Woda	Membrana (moduł)	Zawartość w wodzie surowej jtk/100 cm <sup>3</sup>	Ilość usunięta, log
Bakterie grupy coli	Sekwana	UF Aquasource	$1800 \div 1,0 \cdot 10^5$	> 4,3
<i>E.coli</i>	Laboratoryjna - czysta	MF	$6,6 \cdot 10^7$	> 7,8
		UF	$6,6 \cdot 10^7 \div 9,6 \cdot 10^8$	5,6÷>9,0
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	Laboratoryjna - czysta	MF	$1,5 \cdot 10^8 \div 5,3 \cdot 10^8$	> 8,2
		UF		> 8,2÷>8,7
Bakterie grupy coli	Jezioro Elsman Zbiornik Bull Run	Dwie MF	11÷972	> 0,7÷>3,0
		Dwie UF	6÷160	> 0,7÷>2,2
Bakterie grupy coli	Rzeka Guyardotte	MF Memcor	$2,8 \cdot 10^6$	> 0,1
Bakterie grupy coli - <i>E.coli</i>	Rzeka Colorado	MF Memcor	(14÷240)90 $9,8 \cdot 10^7 \div 2,7 \cdot 10^8$	> 1,7 > 6,0÷>6,4

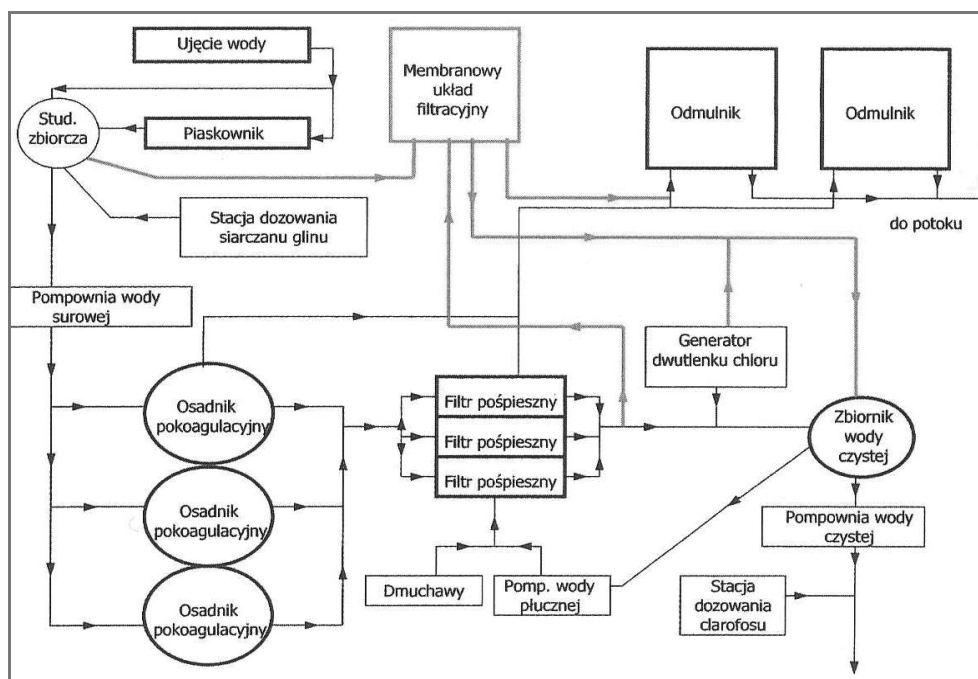
jtk - jednostki tworzące kolonie

Ze względu na obecność w wodzie do picia niektóre pierwotniaki jelitowe (*Giardia* i *Cryptosporidium parvum*) są odpowiedzialne za choroby zakaźne. Efektywność usuwania oocyst *Cryptosporidium* na filtrach piaskowych pospiesznych jest oceniana na poziomie 2÷3 log, co nie gwarantuje ich całkowitego usunięcia [7-9]. Jeżeli zatem surowa woda jest zanieczyszczona oocystami *Cryptosporidium* na poziomie >3 oocyst, proces filtracji konwencjonalnej powinien zostać zastąpiony procesem alternatywnym, który zapewniłby ich wystarczającą redukcję. Membrany MF o wielkości porów 0,2 µm wydają się być odpowiednią barierą dla *Cryptosporidium* i *Giardia* oraz innych pierwotniaków o wielkości w zakresie 3÷14 µm. W większości przypadków usunięcie *Cryptosporidium* i *Giardia* jest większe niż 4,5 log dla membran MF/UF i wystarczające do uzyskania ustalonych w przepisach limitów, co zostało potwierdzone w instalacjach pilotowych i stacjach uzdatniania wody pracujących w skali technicznej [9].

Praktyka wykazała, że membrany do UF są zdolne do eliminowania bakterii i wirusów w stopniu nie zawsze całkowitym. Wynika to przede wszystkim z niedoskonałości membran i modułów membranowych oraz wtórnego rozwoju bakterii w wodzie odpływającej z modułu membranowego. W membranach komercyjnych występują nieciągłości w warstwie naskórkowej, przez które mogą przenikać mikroorganizmy, a konstrukcja modułów wymagających uszczelnienia strumienia nadawy od strumienia permeatu nie zawsze jest właściwa. Ponadto stwierdzono, że komórki mikroorganizmów mogą penetrować przez pory membrany o średnicach znacznie mniejszych niż wymiary samych komórek, dzięki ciśnieniowej deformacji z odfiltrowaniem płynu wewnątrzkomórkowego, natomiast tonus błony komórkowej pozostaje na niezmiennym poziomie [10]. Wykazano ponadto, że kształt może być jednym z kluczowych czynników określających efektywność filtracji membranowej bakterii. Na przykład bakterie lub wirusy o smukłym, wydłużonym kształcie ulegają retencji na membranie w większym stopniu niż bakterie o innych, bardziej zwartych kształtach [8].

Przykładem bezpośredniego wykorzystania MF do usuwania mętności i mikroorganizmów z wody powierzchniowej jest stacja uzdatniania wody do picia Sucha Beskidzka, pobierająca wodę z rzeki Stryszawka. Wykorzystano w niej mikrofiltrację firmy Pall. W trakcie uzdatniania woda z rzeki przechodzi kolejno przez odstożniki i piaskownik do studni zbiorczej, gdzie dozowany jest siarczan glinu. Następnie woda jest pompowana do trzech osadników pokoagulacyjnych, w których następuje wytrącanie osadów pierwotnych oraz koagulacyjnych. Stąd woda spływa do poszczególnych komór filtra piaskowego, a następnie do zbiornika wody czystej o pojemności 300 m<sup>3</sup>. Przed zbiornikiem do wody dozowany jest ditlenek chloru. Schemat uzdatniania wody łącznie z mikrofiltracją typu Pall Aria z typoszeregu AP przedstawia rysunek 1 [11]. Filtracyjny system membranowy Pall Aria<sup>TM</sup> składa się z 40 membranowych modułów filtracyjnych (typu USV-6203) w jednym bloku wraz z innym oprzyrządowaniem. Stopień odzysku filtratu jest wysoki i wynosi do 99%, w zależności od właściwości wody zasilającej, przy wydajności 130 m<sup>3</sup>/h.

Zastosowanie takiego rozwiązania było szczególnie istotne ze względu na występujące w wodzie surowej mikroorganizmy chorobotwórcze, odporne na proces klasycznego chlorowania. Roczna eksploatacja urządzenia potwierdziła założenie produkcji wysokiej jakości wody do spożycia o mętności znacznie poniżej 0,1 NTU oraz pozbawionej jakichkolwiek zanieczyszczeń mikrobiologicznych [11]. W tym okresie temperatura wody surowej i jej mętność zmieniały się znacznie, a przy obfitych i niespodziewanych opadach atmosferycznych mętność wody surowej przekraczała chwilami 800 NTU. Modernizacja technologii uzdatniania wody polegająca na wprowadzeniu mikrofiltracji ograniczyła znacznie zużycie ditlenku chloru do poziomu  $0,1 \div 0,15 \text{ mg/dm}^3$ , czyli w ilości mającej jedynie zabezpieczenie wody przed skażeniem wtórnym w sieci.



Rys. 1. Schemat technologiczny uzdatniania wody do picia w Suchoj Beskidzkiej

Fig. 1. Technological scheme of drinking water treatment in Sucha Beskidzka

W tabeli 4 podano analizę fizykochemiczną i mikrobiologiczną wody uzdatnionej uzyskanej w instalacji w Suchoj Beskidzkiej. Ważnym czynnikiem są także koszty eksploatacyjne instalacji, które przekładają się bezpośrednio na cenę wody. Są one rekompensowane przez znaczne zmniejszenie zużycia ditlenku chloru i koagulantu oraz obniżenie kosztów związanych z pracą filtrów piaskowych.

Podobne rozwiązania zostały również wdrożone w ZUW Jarosław, gdzie przepustowość stacji wynosi  $470 \text{ m}^3/\text{h}$ , oraz SUW Biała Dolina -  $6,5 \text{ m}^3/\text{h}$  [11].

Tabela 4. **Fizykochemiczne i mikrobiologiczne parametry wody do picia uzyskanej w Suchej Beskidzkiej i wartości normatywne wg Rozporządzenia Ministra Zdrowia z 2010 roku**

Table 4. **The physico-chemical and microbiological parameters of drinking water obtained in Sucha Beskidzka and normative values according to the Regulation of the Minister of Health from 2010**

Rodzaj oznaczenia	Wynik	Norma
Mętność, NTU	0,08	1
Barwa, mg Pt/dm <sup>3</sup>	5	akceptowalna
pH	7,5	6,5÷9,5
Przewodność właściwa, µS/cm	250	2500
Amoniak, mg/dm <sup>3</sup>	< 0,02	0,5
Azotany, mg/dm <sup>3</sup>	3,2	50
Twardość ogólna, mg/dm <sup>3</sup>	96	60÷500
Chlorki, mg/dm <sup>3</sup>	6,0	250
Glin, mg/dm <sup>3</sup>	0,041	0,2
Mangan, mg/dm <sup>3</sup>	< 0,007	0,05
Żelazo, mg/dm <sup>3</sup>	< 0,02	0,2
Bakterie grupy coli w 100 cm <sup>3</sup> wody	0	0/100 cm <sup>3</sup>
Bakterie grupy coli typ kałowy/100 cm <sup>3</sup> wody	0	0/100 cm <sup>3</sup>
Paciorkowce kałowe w 100 cm <sup>3</sup> wody	0	0/100 cm <sup>3</sup>
Clostridia redukujące siarczyny w 100 cm <sup>3</sup> wody	0	0/100 cm <sup>3</sup>
Liczba bakterii tworzących kolonie w 37° po 24 h w 1 cm <sup>3</sup>	0	20/1 cm <sup>3</sup>
Liczba bakterii tworzących kolonie w 22° po 72 h w 1 cm <sup>3</sup>	2	100/1 cm <sup>3</sup>

## 2. Usuwanie substancji organicznych

Wysokociśnieniowe procesy membranowe, a zwłaszcza nanofiltracja i odwrócona osmoza, stanowią skuteczną metodę usuwania rozpuszczalnych w wodzie związków organicznych. Naturalne substancje organiczne (NOM), w tym prekursor ubocznych produktów dezynfekcji (UPD), oraz antropogeniczne mikrozanieczyszczenia organiczne są typowymi przykładami tego rodzaju związków. Do tej ostatniej grupy związków, występujących w wodach i ściekach, należy zaliczyć wtórne produkty dezynfekcji i utleniania chemicznego, stosowane w uzdatnianiu wody do picia, związki o potwierdzonej estrogenicznej aktywności biologicznej (EDC - *Endocrine Disrupting Compounds*) oraz mikrozanieczyszczenia organiczne aktywne farmaceutycznie (PhAC) [1]. Do usuwania NOM oraz mikrozanieczyszczeń organicznych można też zastosować niskociśnieniowe techniki membranowe w systemach zintegrowanych z klasycznymi procesami jednostkowymi stosowanymi w uzdatnianiu wody i oczyszczaniu ścieków.

## 2.1. Naturalne substancje organiczne (NOM)

Substancje humusowe, naturalnie występujące w ekosystemach wodnych, są mieszaniną wielu związków o zróżnicowanej budowie chemicznej oraz właściwościach. W skład NOM wchodzi: rozpuszczalne w wodzie kwasy fulwowe ( $MW \leq 2000$  Da), bardziej hydrofobowe kwasy humusowe (huminowe) ( $MW \leq 2000 \div 5000$  Da) oraz huminy o charakterze bitumicznym, które są nierozpuszczalne w wodzie [1, 3]. W wodach substancje humusowe występują głównie jako związki rozpuszczone, koloidy i domieszki nierozpuszczone, przy czym zawartość danej formy zależy od pH. Rozpuszczona frakcja NOM stanowi ok. 80÷90% całkowitej ilości NOM w wodach naturalnych. Substancje humusowe powodują silne zabarwienie wody od brązowego do czarnego, nie stanowią jednak bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia człowieka. Jednakże ze względu na fakt, że są prekursorami UPD oraz dzięki kompleksowaniu metali ciężkich i adsorbowaniu toksycznych substancji organicznych muszą być usuwane w trakcie produkcji wody przeznaczonej do spożycia [1, 3].

Usuwanie NOM jest jedną z najważniejszych operacji w technologii oczyszczania wody. Chlorowanie prowadzone regularnie w uzdatnianiu wody powoduje tworzenie się związków halogenoorganicznych (AOX), w tym trihalometanów (THM), kwasów halogenooctowych (HAA), halogenoaldehydów i halogenoketonów, halogenoacetonitryli, amin i innych UPD. Poprzez wprowadzenie ciśnieniowych technik membranowych do uzdatniania wody można usuwać NOM i kontrolować powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji obejmujących część NOM, co w konsekwencji zmniejsza zapotrzebowanie na chlor do dezynfekcji i redukuje biologiczną aktywność wody w systemie jej dystrybucji [3, 8, 10]. Ze względu na bardzo szeroki zakres wielkości cząsteczek tworzących NOM (od ok. 1 nm do ok. 0,45  $\mu\text{m}$ ) skuteczność ich usuwania zależy znacząco od właściwości użytych membran [3]. Tabela 5 podaje sumarycznie porównawczą ocenę NF, UF i MF w usuwaniu NOM z wód naturalnych [1].

Tabela 5. Ocena porównawcza usuwania NOM z wód powierzchniowych metodami MF, UF i NF

Table 5. Comparison of NOM removal from surface waters by means of MF, UF and NF methods

Parametry	MF	UF	NF
Usunięcie NOM	< 10%	0±30%	> 80%
Usunięcie zawiesin, kolooidów	20±40%	70±90%	> 95%
Usunięcie UPD	nie	50% THM; 32% HAA	> 80%
Wymagania odnośnie do czyszczenia	Wymagane przemywanie wsteczne	Wymagane cykliczne czyszczenie	Wymagane cykliczne czyszczenie
Problemy eksploatacyjne	Umiarkowany <i>fouling</i>	<i>Fouling</i>	<i>Fouling</i> , zatykanie
Wstępne przygotowanie chemiczne	Stosuje się dodawanie koagulantu <i>in-line</i>	Stosuje się dodawanie koagulantu <i>in-line</i>	Na ogół nie stosuje się koagulacji/adsorpcji



### 2.1.1. Zastosowanie RO i NF

Poprzez wprowadzenie nanofiltracji lub odwróconej osmozy do uzdatniania wody można bezpośrednio kontrolować powstawanie UPD, ponieważ membrany półprzepuszczalne zatrzymują NOM, w tym prekursorzy UPD. Szczególne znaczenie w usuwaniu NOM i prekursorów UPD mają membrany NF, które stanowią skuteczną barierę dla związków organicznych, jeżeli ich masa cząsteczkowa (średnica cząsteczki) przewyższa średnice porów membrany (graniczną rozdzielczość - *cut-off*). Membrany do NF są w stanie zatrzymać 90% prekursorów UPD z wód naturalnych, ponieważ charakteryzują się graniczną rozdzielczością na poziomie 200÷500 Da (np. NF-50 i NF-70 firmy Filmtec), mimo że NOM zawiera związki o szerokiej dystrybucji mas cząsteczkowych [1, 9, 12, 13]. Permeat jest wówczas wysokiej jakości wodą do picia, o niskiej zawartości UPD i niewielkim ryzyku wtórnego rozwoju bakterii, przy chlorowaniu przed dystrybucją do sieci. W tabeli 6 podano wyniki badań usuwania prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji [9]. Wysokie stopnie usunięcia prekursorów UPD uzyskuje się zarówno dla wód podziemnych, jak i powierzchniowych. Jednakże ze względu na większy *fouling* wody powierzchniowe są trudniejsze do oczyszczania metodami membranowymi niż podziemne oraz z uwagi na wysoką zawartość koloidów i zawiesin. W konsekwencji wymagane jest bardziej zaawansowane wstępne oczyszczanie, by utrzymać odpowiednią wydajność membran.

Tabela 6. Usuwanie NOM metodą nanofiltracji (membrany NF-50 i NF-70 firmy Filmtec)

Table 6. NOM removal by nanofiltration (NF-50 and NF-70 membranes from Filmtec)

Rodzaj wody	Wstępne oczyszczanie	Woda surowa	Woda oczyszczona	Usunięcie %
		Zawartość NOM, µg/dm <sup>3</sup>		
Gruntowa	Antyskalant, Filtracja wstępna	961	28÷32	97
		961	31÷39	96÷97
Powierzchniowa	Filtracja wstępna	157÷182	55÷84	49÷70
Gruntowa	Filtracja wstępna	259	39	85
Gruntowa	Filtracja wstępna	120	6	95
Powierzchniowa	Filtracja wstępna	40÷460	NA	30÷90

NA - dane niedostępne

Długoterminowe badania zawartości prekursorów UPD w stacjach uzdatniania Flagler Beach, Floryda (USA) (woda gruntowa) i Punta Gorda, Floryda (USA) (woda powierzchniowa) pozwoliły na porównanie efektywności oczyszczania wód gruntowych i powierzchniowych metodami RO i NF [9]. Mimo że osiągnęto zadowalający poziom usunięcia prekursorów THM, często strumień permeatu był zbyt niski dla wód powierzchniowych i układy wymagały odpowiedniej regeneracji. Badania pilotowe oczyszczania wody z rzeki Floryda za pomocą NF wykazały 95% redukcję zawartości prekursorów THM [14], natomiast wody podziemne, o wysokiej barwie, mogły być oczyszczane za pomocą membran UF. Stwierdzono również, że membrany RO (*cut-off* 100 Da) nie były znacząco bardziej efektywne

w usuwaniu prekursorów THM (98%) niż nanofiltracyjne o granicznej rozdzielczości 400 Da (96%) [14].

Amy i inni [15] przeprowadzili badania procesu NF laboratoryjne, pilotowe oraz na pełną skalę w celu oczyszczania wody z rzeki Colorado (USA). Zaobserwowano 65÷70% redukcję prekursorów THM. Stosunkowo niskie obniżenie było związane z niewielką masą cząsteczkową prekursorów (znaczna ich ilość charakteryzowała się masą cząsteczkową < 500 Da). Z kolei Conlon i inni [16] dla dwóch instalacji NF uzyskali redukcję prekursorów THM wynoszącą odpowiednio 91 i 99% oraz redukcję prekursorów chlorowcopochodnych węglowodorów na poziomie 97 i > 99% przy odzysku wody 75%. Tan i Amy [17] porównali ozonowanie i NF do usuwania barwy i redukcji zawartości prekursorów UPD. Stwierdzili, że membrany są znacznie bardziej efektywne w tym zakresie. Laine i inni [18] oraz Jacangelo i inni [19] zaproponowali zastosowanie UF/MF jako wstępne przygotowanie wody przed NF. Zauważyli także, że membrany MF o wysokiej granicznej rozdzielczości (np. 100 tys. Da) są efektywne jedynie dla drobnych cząstek zawieszin w zakresie 0,05÷2 mm, natomiast membrany UF o niższym *cut-off* (np. 10÷50 tys. Da) mogą powodować usunięcie pewnej grupy prekursorów UPD.

### 2.1.2. Zastosowanie UF i MF

Do oczyszczania wód zawierających znaczne ilości NOM, oprócz procesów NF i RO, stosuje się z powodzeniem niskociśnieniową filtrację membranową [13]. Membrany UF i MF zatrzymują substancje koloidalne oraz jonowe i niejonowe związki organiczne o wielkości odpowiadającej przepuszczalności granicznej membrany UF lub MF. Bezpośrednia UF/MF może więc być wykorzystana do usuwania z wód naturalnych niektórych frakcji NOM i prekursorów UPD o większych masach cząsteczkowych, natomiast związki organiczne średnio- i małowcząsteczkowe - w układach zintegrowanych [13]. Do usuwania substancji humusowych z wody można zatem stosować albo bezpośrednią UF, ale z modułami zawierającymi membrany zwarte (np. ok. 1000 Da), albo systemy hybrydowe stanowiące połączenie UF lub MF z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, a nawet utlenieniem (ozonowanie, fotokataliza) [1, 13]. Najczęściej stosuje się połączenie UF/MF z koagulacją lub adsorpcją na węglu aktywnym.

W przypadku zastosowania sproszkowanego węgla aktywnego (PAC) stopień usunięcia zależy od stężenia RWO, zdolności adsorpcyjnej i dawki adsorbentu, pH, temperatury oraz czasu kontaktu. Dla bezpośredniej UF/MF usuwanie RWO, prekursorów związków halogenoorganicznych (AOX), w tym prekursorów THM i kwasów halogenoocetowych (HAA), nie przekracza 20%. Natomiast w układzie z węglem aktywnym zwiększa się do wartości pomiędzy 7 i 82% dla DOC, 20 i 85% dla prekursorów AOX, w tym 0 i 97% dla prekursorów THM oraz 26 i 81% dla prekursorów HAA [7] (tab. 7). Systemy hybrydowe są efektywne z uwagi na wydłużony czas kontaktu i większe stężenie adsorbentu w systemie membranowym.

Tabela 7. Charakterystyka procesów usuwania NOM z wykorzystaniem UF/MF

Table 7. Characterization of NOM removal processes using UF/MF

Proces	Bezpośrednia UF/MF	Proces UF/MF-PAC
Średnica porów membrany, nm	1÷5	10÷100
Ciśnienie transmembranowe, MPa	0,2÷0,8	0,1÷0,4
Strumień permeatu, l/m <sup>2</sup> h	15÷25	50÷200
Usuwanie NOM	Częściowe (10÷20%)	60÷80%
Usuwanie cząstek, bakterii i wirusów	Tak	Tak

Wyniki efektywności układów hybrydowych wykorzystujących koagulację i MF/UF (koagulanty glinowe i sole żelaza(III)) wskazują, że usunięcie wynosi pomiędzy 12 i 83% dla RWO, 30 i 88% dla prekursorów THM, 39 i 92% dla prekursorów HAA oraz 20 i 85% dla prekursorów AOX [7]. Współczynniki retencji są funkcją dawki i rodzaju koagulantu, pH, temperatury oraz czasu i szybkości mieszania. Zanieczyszczenia organiczne ulegają adsorpcji na kłaczkach pokoagulacyjnych, a te z kolei są zatrzymywane przez membrany MF/UF. W procesie zintegrowanym koagulacja-sedymentacja-UF/MF (membrany ceramiczne i kapilarne) zanotowano około 90% usunięcie związków organicznych (RWO i UV<sub>254</sub>) w pierwszym etapie procesu oczyszczania, natomiast w drugim zwiększyło się ono niemal do 100% [20]. Koagulacja poprzedzająca filtrację membranową zwiększa usunięcie substancji organicznej między innymi dzięki zwiększonemu czasowi retencji kłaczków w systemie reakcyjnym [7]. Zwiększa się również wydajność membran, w porównaniu do bezpośredniej UF, dzięki usunięciu części związków organicznych, a tym samym obniżona zostaje intensywność *foulingu* wywołanego NOM [20-22], przy czym zależy to od sposobu prowadzenia koagulacji w układzie zintegrowanym. Procesy prowadzone z koagulacją i sedymentacją wykazują wartości przepuszczalności względnej zbliżone do jedności, natomiast w przypadku procesów hybrydowych prowadzonych z koagulacją *in-line* współczynniki wynoszą 0,83÷0,89 dla membran ceramicznych oraz 0,74÷0,78 dla membran kapilarnych [20-22]. Dzieje się tak dzięki zmniejszeniu penetracji substancji wywołującej *fouling* do wnętrza porów membrany, a utworzony placek filtracyjny charakteryzuje się znacznie większą porowatością i mniejszymi oporami hydraulicznymi w porównaniu do placka utworzonego w bezpośredniej UF/MF. Taki sposób prowadzenia procesu zwiększa żywotność membran i zmniejsza częstotliwość i długość przemywania wstecznego i czyszczenia chemicznego.

Ostatnio do usuwania NOM proponuje się też zintegrowany proces wymiana jonowa-UF/MF, szczególnie z wykorzystaniem żywicy MIEX<sup>®</sup> [3, 23]. Skuteczność usuwania NOM z wody w procesie wymiany jonowej wynosi 30÷90% [3] i zależy od właściwości wody i sposobu prowadzenia procesu. Zastosowanie żywicy MIEX<sup>®</sup> przed UF/MF pozwala na wydłużenie cyklu filtracji i uzyskanie wody o lepszych parametrach niż w przypadku bezpośredniej filtracji membranowej. Stwierdzono jednak, że drobne cząstki żywicy w wodzie mogą powodować blokiowanie membran. Dlatego bardziej przydatne jest rozwiązanie procesu zintegrowa-

nego, tzn. prowadzenie wymiany jonowej jako wstępnego przygotowania wody przed MF/UF [3]. Ciekawe badania porównawcze przeprowadzili Kabsch-Korbutowicz i inni [3, 24], w których wykazano wyższość systemu: wymiana jonowa-UF nad systemem: koagulacja-UF [24].

Problemem filtracji membranowej wód powierzchniowych i podziemnych jest spadek strumienia permeatu spowodowany *foulingiem* membrany, zwłaszcza membran MF/UF [25]. Wykazano, że NOM jest główną substancją wywołującą *fouling* wód naturalnych, a przede wszystkim ich frakcja hydrofobowa [1, 3]. Objawem tego zjawiska jest tworzenie się brązowego żelu na powierzchni membrany, który może spowodować spadek wydajności nawet o 75% w ciągu 2000 h eksploatacji [1]. W celu określenia roli naturalnych substancji organicznych i ich właściwości pod kątem *foulingu* membran przeprowadzonych zostało wiele badań [26]. Jednakże ich wyniki są często ze sobą sprzeczne. Związane może to być z ilością czynników wpływających na zjawisko *foulingu*. *Fouling* zależny jest bowiem zarówno od właściwości filtrowanej wody, jak również stosowanej membrany. Właściwości adsorpcyjne związane z hydrofobowością membrany, rozmiary porów, graniczna masa molowa, ładunek powierzchniowy, wydajność czy też chropowatość powierzchni mają znaczący wpływ na *fouling*. W przypadku właściwości wody duże znaczenie odgrywa siła jonowa roztworu, w szczególności zawartość kationów wapnia, które wpływają na rozpuszczalność substancji organicznych oraz na rozkład mas cząsteczkowych NOM, rodzaj substancji organicznych oraz odczyn wody.

Ważnym problemem eksploatacji procesów membranowych wód naturalnych jest więc konieczność zapobiegania lub ograniczenia *foulingu*. Określenie zatem składu NOM jako substancji wywołującej *fouling* jest konieczne w celu prawidłowego wyboru technologii membranowej w usuwaniu NOM i zdefiniowaniu właściwych parametrów operacyjnych procesu. Na ogół wykonuje się frakcjonowanie NOM na frakcję zawierającą koloidy ( $> 0,22 \mu\text{m}$ ), rozpuszczoną substancję organiczną ( $< 0,22 \mu\text{m}$ ), a tę ostatnią na frakcje: hydrofobową (HPO), hydrofilową (HPI) oraz transfilową (TPI) [27, 28].

Tabela 8. Współczynniki retencji frakcji NOM dla membrany UF z polieterosulfonu (HPO - frakcja hydrofobowa, HPI - frakcja hydrofilowa, TPI - frakcja pośrednia)

Table 8. Retention coefficients of NOM fraction for UF membranes made of PES (HPO - hydrophobic fraction, HPI - hydrophilic fraction, TPI - intermediate fraction)

Membrana	Nadawa	Współczynnik retencji R, %		
		R <sub>RWO</sub>	R <sub>UVA254</sub>	R <sub>mętność</sub>
z polieterosulfonu	Woda surowa	37,9	39,5	96,5
	HPO	23,3	35,7	100
	HPI	12,8	17,7	100
	Σ HPO + HPI + TPI	25,8	30,4	100

Charakterystykę fizykochemiczną obejmującą współczynniki retencji RWO, absorbancji UV 254 nm oraz mętności wód i poszczególnych frakcji przedstawiono

w tabeli 8 [27, 28]. Zwracają uwagę różnice w poszczególnych parametrach dla frakcji hydrofilowej i hydrofobowej, tzn. frakcja hydrofobowa jest usuwana intensywniej niż hydrofilowa. Frakcja hydrofobowa NOM spowodowała również największy spadek strumienia permeatu w porównaniu do frakcji hydrofilowej [27, 28]. Świadczy to o tym, że frakcja hydrofobowa ma największy wpływ na zjawisko *foulingu* membran.

## 2.2. Mikrozanieczyszczenia organiczne

Do mikrozanieczyszczeń organicznych występujących w wodach zalicza się [1]:

- wtórne produkty dezynfekcji wód i utleniania chemicznego substancji zawartych w wodach i ściekach,
- związki endokrynnie aktywne (EAC, EDC),
- mikrozanieczyszczenia organiczne aktywne farmaceutycznie (PhACs).

Należy podkreślić, że część zarówno wtórnych produktów dezynfekcji, jak i pozostałości po farmaceutykach w środowisku wodnym może wykazywać właściwości związków o estrogenicznej aktywności biologicznej.

Wymienione wyżej mikrozanieczyszczenia posiadają silne właściwości rakotwórcze i mutagenne [1]. Obecność w wodzie NOM, a szczególnie substancji humusowych, może zmieniać właściwości chemiczne mikrozanieczyszczeń i przyczyniać się do ich migracji na znaczne odległości. Wykazano, że substancje humusowe mają zdolność wiązania hydrofobowych domieszek wód poprzez wiązania kowalencyjne, wiązania wodorowe lub siły van der Waalsa [30]. Mogą również zwiększać rozpuszczalność w wodzie związków niepolarnych, powodować hydrolizę niektórych pestycydów, powodować fotodegradację substancji organicznych i ograniczać bioprzyswajalność przez organizmy wodne [29]. Właściwości te w istotny sposób zależą od tego, czy mikrozanieczyszczenia organiczne występują w stanie wolnym, czy też są zaadsorbowane na innych substancjach. Usuwanie mikrozanieczyszczeń w procesach uzdatniania wody i oczyszczaniu ścieków odbywa się metodą sorpcji na węglu aktywnym lub z wykorzystaniem metod zaawansowanego utleniania. Ostatnio coraz częściej stosuje się ciśnieniowe techniki membranowe jako procesy samodzielne, jak również w układach hybrydowych z koagulacją, sorpcją na węglu aktywnym lub w bioreaktorach membranowych [1].

### 2.2.1. Uboczne produkty dezynfekcji i utlenienia

Uboczne produkty dezynfekcji (UPD) i utlenienia stanowią grupę niepożądanych substancji, tworzących się na skutek reakcji środków dezynfekcyjnych i innych silnie działających utleniaczy z domieszkami i zanieczyszczeniami wody. W tabeli 9 przedstawiono szereg UPD, przy czym najważniejsze są trihalometany (THM) i kwasy halogenooctowe (HHA) [30].

Tylko dla części ubocznych produktów dezynfekcji istnieją obecnie regulacje prawne, dotyczące ich zawartości w wodzie wodociągowej [6]. Są to:

- 1,2-dichloroetan -  $3,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  i  $\Sigma$  trichloroetenu i tetrachloroetenu -  $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ,
- $\Sigma$  THM -  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  ( $\Sigma$  THM - oznacza sumę stężeń: trichlorometanu, dichlorobromometanu, dibromochlorometanu, tribromometanu),
- trichlorometan (chloroform) -  $0,030 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i tetrachlorometan -  $0,002 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ,
- chloraminy -  $0,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ,
- $\Sigma$  trichlorobenzenów -  $0,020 \text{ mg}/\text{dm}^3$  i 2,4,6-trichlorofenol -  $0,200 \text{ mg}/\text{dm}^3$ .

Tabela 9. **Organiczne uboczne produkty dezynfekcji wody i utlenienia zanieczyszczeń i domieszek obecnych w wodach naturalnych**

Table 9. **Organic water disinfection and oxidation by-products of contaminants and impurities present in natural waters**

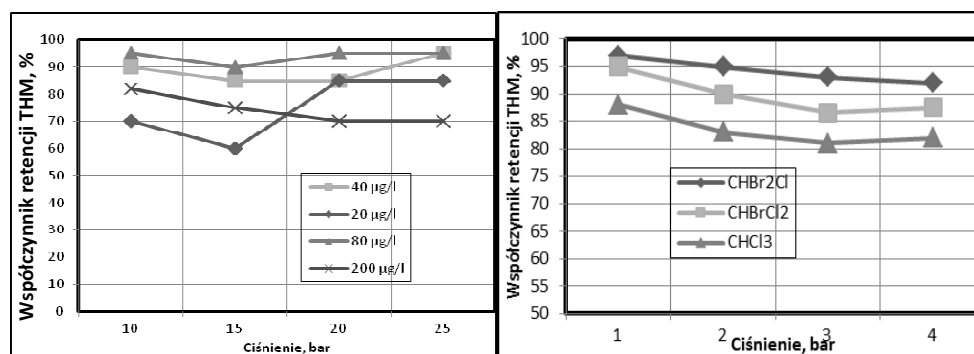
Środek dezynfekcyjny	Organiczne produkty uboczne
Chlor	Trihalometany, kwasy halogenooctowe, halogenoacetonitryle, halogenoaldehydy, halogenopikryny, halogenoketony, nitrozo-dimetyloamina, 3-chloro-4-(dichlorometylo)-5-hydroksy-2(5H)-furanon (MX)
Ditlenek chloru	Aldehydy, kwasy karboksylowe
Ozon	Aldehydy, kwasy karboksylowe, aldo- i ketokwasy

Do usuwania trihalometanów, kwasów halogenooctowych i innych halogenopochodnych węglowodorów z wód najczęściej stosuje się odwróconą osmozę i nanofiltrację. Wyniki usuwania trihalometanów pokazują tabela 10 [1, 22] i rysunek 2 [32].

Tabela 10. **Współczynniki retencji trihalometanów w procesie RO i NF**

Table 10. **Retention coefficients of THMs for the RO and NF processes**

Membrany Osmonics	Stężenie w wodzie surowej $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	$\text{CHCl}_3$	$\text{CHBrCl}_2$	$\text{CHBr}_2\text{Cl}$	$\text{CHBr}_3$
NF MQ16	10÷100	83÷87	88,5÷96,5	90,5	92
RO SS10	10÷100	67÷81	45÷81	57÷65	61÷80



Rys. 2. Wpływ ciśnienia, stężenia i rodzaju THM na współczynniki retencji trihalometanów w procesie NF

Fig. 2. The influence of pressure, concentration and type of THM on retention coefficients of THMs in the NF process

Przeprowadzone badania efektywności usuwania THM metodą nanofiltracji (NF) z zastosowaniem membran NF200 i DS5 [31] wskazują, że ze wzrostem ciśnienia rośnie wydajność membran przy nieznacznym wpływie na retencję THM. Stężenie THM wywołuje niewielką zmianę wydajności, jednak obserwuje się nieznaczny spadek retencji, tzn. im wyższy strumień permeatu, tym niższy współczynnik retencji. Wyższa efektywność usuwania dibromochlorometanu jest związana z większą masą atomową bromu i tym samym większym wymiarem cząsteczki. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej chlorowcopochodnej na ogół zwiększa się współczynnik retencji zgodnie z szeregiem:  $\text{CHCl}_3 < \text{CHBrCl}_2 < \text{CHBr}_2\text{Cl}$  [22, 31].

Badania efektywności usuwania pięciu  **kwasów halogenooctowych (HHA)** (kwas chloro-, dichloro- i trichlorooctowy; kwas bromo- i dibromooctowy) metodą nanofiltracji wykazały wyższą efektywność w usuwaniu wszystkich 5 kwasów dla zwartych, ujemnie naładowanych membran NF w porównaniu do membran otwartych o ujemnym i obojętnym ładunku powierzchni [32]. Przyczyną są większe siły odpychające (wykluczenie Donanna) i efekt sitowy. Bardzo wysoką efektywność usuwania wynoszącą 90÷100% można uzyskać nawet przy niskim ciśnieniu. Ze wzrostem stężenia kwasów uzyskuje się spadek stopnia usunięcia, dzięki większej intensywności polaryzacji stężeniowej, która jest siłą napędową dyfuzji anionów HAA przez membranę. Prowadzone są również badania nad usuwaniem HAA z wody w bioreaktorze z immobilizowanymi enzymatycznymi membranami ultrafiltracyjnymi [32, 33]. W procesie immobilizacji stosowano enzymy izolowane ze szczepów bakterii pochodzących z osadu czynnego. Próby wykazały po ośmiogodzinnej degradacji 37% usunięcie kwasu monochlorooctowego, 35% monobromooctowego i 48,4% kwasu dichlorooctowego [33].

### 2.2.2. Związki endokrynnie aktywne

W ostatnim okresie zwraca się szczególną uwagę na występujące w wodach naturalnych i ściekach (nawet oczyszczonych biologicznie) mikrozanieczyszczenia organiczne endokrynnie aktywne (EAC - Endocrine Active Compound) [34]. Zgodnie z definicją są to związki chemiczne, które mogą oddziaływać bezpośrednio lub pośrednio na system endokrynni i wywoływać efekt w tym systemie, docelowych organach lub tkankach. Zależnie od dawki EAC i fizjologii miejsca docelowego efekt ten może, lecz nie musi mieć charakteru ubocznego. W przypadku spowodowania konsekwencji negatywnych dla zdrowia organizmu, jego potomstwa czy (sub)populacji związek klasyfikuje się - według definicji Międzynarodowego Programu Bezpieczeństwa Chemicznego (IPCS - International Programme on Chemical Safety) - jako zakłócający działanie endokrynnie (EDC - Endocrine Disrupting Compound) [35]. EDCs zachowują się podobnie do naturalnych (17- $\beta$ -estradiol, estriol, estron) i syntetycznych estrogenów (etinyloestradiol, dietylostilbestrol), a w organizmie mogą: naśladować estrogeny endogenne (wytwarzane wewnątrz organizmu), antagonizować działania estrogenów, zaburzać

syntezę receptorów estrogenów i metabolizm hormonów endogennych [36]. Do grupy tych związków należą naturalne mikrozanieczyszczenia, do których można zaliczyć: hormony endogenne oraz związki produkowane przez grzyby, tzw. mykoestrogeny, i rośliny (fitoestrogeny) oraz szeroką gamę antropogenicznych mikrozanieczyszczeń, a mianowicie: środki farmaceutyczne lub terapeutyczne, w tym hormony syntetyczne oraz chemikalia przemysłowe [1, 34, 36, 37]:

- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne,
- detergenty,
- środki ochrony roślin (pestycydy, herbicydy, insektycydy),
- ftalany,
- halogenowe związki organiczne, w tym dioksyny, furany, polichlorowane bifenyle,
- związki fenolowe (alkilofenole, bisfenole).

Powaznym źródłem EDCs dla człowieka jest zarówno żywność, jak i woda do picia, do których zanieczyszczenia te niesione są przez chemikalia wraz z opadami, odciekami ze składowisk odpadów i ściekami przemysłowymi.

Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych w procesach uzdatniania wody odbywa się tradycyjnie metodą sorpcji na węglu aktywnym lub metod zaawansowanego utleniania AOPs. Metoda pierwsza staje się mniej efektywna w przypadku obecności NOM, ponieważ w tych warunkach występuje konkurencja pomiędzy różnymi adsorbowanymi cząsteczkami różniącymi się poziomem stężeń wynoszącym kilka rzędów. W przypadku natomiast AOPs pojawia się niebezpieczeństwo tworzenia produktów ubocznych o niewiadomej aktywności biologicznej. Oprócz wymienionych wyżej metod usuwania EDCs z wód naturalnych i ze ścieków proponowane są metody membranowe.

**Fitoestrogeny** występują w roślinach, a w praktyce stosowane są do celów terapeutycznych i kosmetycznych. Jako najważniejsze wymienia się takie związki, jak: genisteina, daidzeina, formononetyna, biochanina A, glicyteina, pueraryna, kumestrol i ekwol jako metabolit daidzeiny. Ich struktura chemiczna jest zbliżona do 17- $\beta$ -estradiolu i dlatego wykazują one aktywność estrogeną. Związki te dostają się do zbiorników wodnych w wyniku rozkładu roślin i ze ściekami. Prowadzone są badania nad usuwaniem fitoestrogenów w procesach uzdatniania wody, w tym w procesach membranowych. Usunięcie biochaniny A, daidzeiny, genisteiny i kumestrolu w procesie RO wynosiło odpowiednio 97, 69, 92 i 86%, a w procesie NF - 86, 68, 71 i 72% [38]. W czasie filtracji w obecności substancji organicznej (NOM) i nieorganicznej (sole wapnia i sodu oraz wodorowęglany) względna przepuszczalność membran była mniejsza od jedności, co potwierdza występowanie zjawiska *foulingu* lub skalingu.

**Mykoestrogeny** są naturalnymi związkami organicznymi skażającymi rośliny zbożowe, które wraz z opadami mogą przedostawać się do wód podziemnych i powierzchniowych. Charakteryzują się toksycznością oraz wykazują również aktywność estrogeną. Obecność mykoestrogenów w środowisku wodnym stwarza konieczność ich usuwania w procesach oczyszczania wody. W pracy [39] badano efektywność usuwania wybranych mykoestrogenów (zearalenon (ZON),  $\alpha$ -zearalenol i  $\beta$ -zearalenol ( $\beta$ -Zal) oraz zearalanon (ZAN)) z wody w procesach



koagulacji, sorpcji na węglu aktywnym i nanofiltracji. Stwierdzono, że proces koagulacji umożliwia usunięcie mykoestrogenów w 34%, sorpcja z użyciem pylistego węgla aktywnego > 80%, natomiast NF od 70 do 88%, w zależności od rodzaju badanego związku. Zastosowanie NF w układach zintegrowanych po procesie sorpcji lub koagulacji zwiększa efektywność usuwania mykoestrogenów.

Suma **wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA)**, takich jak: benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(g,h,i)perylen, indeno(1,2,3-cd)piren, nie powinna przekraczać w wodzie do spożycia wartości 0,1 mg/dm<sup>3</sup>, a samego benzo(a)pirenu - 0,01 mg/dm<sup>3</sup> [6]. Przeprowadzono badania usuwania pięciu WWA: fluorantenu (Flu), benzo(b)fluorantenu (B(b)flu), benzo(k)fluorantenu (B(k)flu), benzo(a)pirenu (B(a)p), benzo(g,h,i)perylenu (B(ghi)per) w procesach odwróconej osmozy i nanofiltracji. W tabeli 11 zestawiono współczynniki retencji otrzymane dla różniących się masą cząsteczkową WWA podczas filtracji wody zawierające zbliżone ich stężenia. Membrana nanofiltracyjna NF-MQ16 najsukuteczniej usuwała wymienione węglowodory (od 85,9% do ponad 99%), niezależnie od masy molowej związku [40]. Dla pozostałych membran współczynnik retencji wzrastał wraz z masą cząsteczkową. Użyte w badaniach membrany UF usuwały ksenobiotyki na wysokim poziomie, pomimo że masy cząsteczkowe tych związków są mniejsze niż graniczna rozdzielczość (*cut-off*) i promień porów membran ultrafiltracyjnych [1, 41]. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska jest adsorpcja WWA na powierzchni membran UF [1].

Tabela 11. Porównanie współczynników retencji WWA w procesie RO i NF

Table 11. Comparison of PAH retention coefficients for the RO and NF processes

Związek	Masa cząsteczkowa (m/z)	Stężenie ng/dm <sup>3</sup>	Współczynnik retencji R, %			
			RO-SS10	NF-SF10	NF-MQ16	UF HP-09
Flu	202	50	39,6	45,9	89,9	66÷88,6
B(b)flu	252	60	64,4	97,8	85,9	
B(a)p	252	50	62,8	96,4	99,2	
B(ghi)per	278	70	96,8	91,1	93,3	

Specyficznym składnikiem zanieczyszczeń antropogenicznych wód są **związki powierzchniowo czynne (SPC)**, w szczególności środki piorące, środki kompleksujące, bielące, inhibitory, stabilizatory, wybielacze optyczne. Wpływają one niekorzystnie na sprawność oczyszczalni ścieków, działając toksycznie na biocenozę osadu czynnego, powodując jego flotację, pienienie wody, obniżają zdolność do samooczyszczania, zwiększają rozpuszczalność wielu niebezpiecznych substancji itp. Przydatność metod konwencjonalnych (koagulacja, wypienianie, sorpcja, wymiana jonowa, utlenianie) jest mocno ograniczona z uwagi na różnorodną strukturę chemiczną SPC i zmiany stężenia. Ciśnieniowe techniki membranowe stanowią alternatywną metodę usuwania SPC z wody, przy czym o skuteczności i rodzaju procesu decyduje m.in. stężenie SPC [1]. Dla stężeń mniejszych od krytycznego stężenia tworzenia miceli (cmc) wskazane jest zastosowanie NF ewentualnie RO.

Na przykład membrana NF Desal 5K usuwa SPC przy stężeniu  $<c_{mc}$  w 90÷96%, natomiast przy  $>c_{mc}$  w 92÷99%. Natomiast dla stężeń powyżej  $c_{mc}$  proponuje się proces UF. Wyniki badań potwierdzają przydatność membran UF do tego celu mimo niższych mas cząsteczkowych niż graniczna rozdzielczość membrany [42]. Uzyskiwane współczynniki retencji wahają się w granicach od 30 do  $>90\%$  w zależności od rodzaju materiału membranotwórczego i rozdzielczości granicznej membrany. Istotnym parametrem decydującym o skuteczności metody jest stężenie SPC, przy czym obserwuje się początkowo obniżanie współczynnika retencji ze wzrostem stężenia, a następnie powyżej krytycznego stężenia micelizacji - ponowny jego wzrost [42]. Proponowane są również hybrydowe metody usuwania anionowych SPC z wody integrujące UF i wymianę jonową z wykorzystaniem magnetycznej żywicy jonowymiennej MIEX<sup>®</sup> [43] i innych żywic o charakterze anionowym [43]. Zastosowanie żywicy w ilości 20 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> roztworu dla czasu kontaktu 20 min pozwoliło uzyskać ponad 95% usunięcie dla membran z polieterosulfonu o różnej zawartości [44].

**Środki ochrony roślin** (pestycydy, herbicydy, insektycydy), należące do ksenoestrogenów, dostają się do wód powierzchniowych przede wszystkim wraz z wodami spływów powierzchniowych. Normy jakości wody do picia przewidują 0,1 i 0,5 µg/dm<sup>3</sup> dla poszczególnych związków i ich sumy [6]. Są to związki o małych masach cząsteczkowych i stąd ich skuteczną eliminację z wody (ponad 90%) uzyskuje się w przypadku zastosowania membran NF. Dobry efekt usuwania środków ochrony roślin można zaobserwować także w przypadku zastosowania zintegrowanych procesów membranowych, w których niskociśnieniowe procesy (MF lub UF) poprzedzone są adsorpcją na pylistym lub granulowanym węglu aktywnym [9].

Od początku lat 90. XX w. w wielu krajach Europy, w tym w Polsce, prowadzone są badania nad usuwaniem **pestycydów** z wód naturalnych za pomocą nanofiltracji [1, 8, 22], co doprowadziło do uruchomienia kilku instalacji pracujących na skalę pilotową i przemysłową. W tabeli 12 przedstawiono prezentowane w literaturze wyniki usunięcia wybranych pestycydów z wód metodami RO i NF [1, 9, 22]. Pestycydy o masie cząsteczkowej większej od 190 Da są zanieczyszczeniami, które mogą być usuwane przez membrany NF poniżej poziomu wykrywalności. Ogólny współczynnik retencji (R) wynosi 50÷100% w zależności od masy cząsteczkowej i maleje wraz ze wzrostem stężenia pestycydów w wodzie [1, 22]. Wyższą retencję pestycydów obserwuje się na ogół dla membran wykonanych z poliamidu, w porównaniu do membran celulozowych [98]. Usunięcie pestycydów zależy również od obecności w filtrowanej wodzie zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych. Obecnie uważa się, że tworzenie kompleksów pomiędzy substancjami organicznymi, zwłaszcza kwasami humusowymi, a cząsteczkami pestycydów przyczynia się do zwiększenia retencji tych związków [22]. Z kolei obecność substancji nieorganicznych w wodzie obniża ujemny potencjał zeta membrany i usunięcie omawianych związków [45], natomiast wzrost siły jonowej roztworu wywołuje spadek efektywności ich usuwania [22] na skutek rozbicia kompleksów pestycydów z kwasami humusowymi i tym samym uwolnienie mikrozanieczyszczenia.

Tabela 12. Usuwanie pestycydów w procesach RO i NF (dane opublikowane w latach 1967-2001)

Table 12. Pesticide removal in RO and NF (data published from 1967 until 2001)

Proces membranowy (membrana)	Związek	Retencja, %
RO - Celulozowa	DDT	99,9
RO - Celulozowa	DDT	99,9
RO - TFC (aromatyczny poliamid)	DDT	99,5
NF (NF - 270, PVD1, PZ, SU - 610)	symazyna	66÷94
	atrazyna	79÷99
	diuron	45÷92
	inne	38÷100
NF (CA - 50, BQ - 01, Desal 5 - DK, NTC - 20, NTC - 60, PVD - 1, NTR - 7250)	symazyna	0÷80
	atrazyna i diuron	5÷90
	inne	5÷96
RO i NF (badano 20 typów membran)	symazyna	14÷95
	atrazyna	41÷99
	diuron	15÷83
	inne	0÷99
NF (SF - 10, ST - 10)	atrazyna	25÷67

We Francji w pobliżu Paryża pracuje instalacja pilotowa o wydajności 2800 m<sup>3</sup>/d w oparciu o membrany firmy Filmtec (NF-70 i NF-200B), które charakteryzują się wysokim stopniem usuwania atrazyny i symazyny wynoszącym odpowiednio 90 i 85% (stężenie w wodzie uzdatnionej spada z 1÷2 do 0,1 µg/dm<sup>3</sup>) [3]. W trakcie badań stwierdzono wzrost współczynnika retencji pestycydów ze wzrostem zawartości węgla organicznego w wodzie surowej.

Prowadzone są badania nad zastosowaniem procesu ultrafiltracji do separacji atrazyny z roztworów wodnych [46]. Efektywność procesu zależy od materiału membranotwórczego i zawartości membrany. Najlepsze własności separacyjne wykazują membrany o *cut-off* około 1÷2 kDa (współczynnik retencji ok. 60%) [50]. Podwyższenie efektywności do 85÷95% można uzyskać, prowadząc UF w obecności NOM i/lub kationowych polielektrolitów. Do usuwania pestycydów stosuje się często układy hybrydowe łączące koagulację, adsorpcję na węglu aktywnym i nanofiltrację [47]. Na przykład w usuwaniu izoproturonu (herbicyd) uzyskano w procesie sorpcji jego usunięcie w zakresie 98÷99%, a włączenie w schemat technologiczny procesu nanofiltracji zabezpiecza przed przedostawaniem się pestycydu do wody uzdatnionej nawet w przypadku wyczerpania pojemności sorpcyjnej złoża.

Obecność ftalanów w środowisku związana jest przede wszystkim z masową produkcją tworzyw sztucznych, głównie PCV, gdzie stosuje się je jako plastyfikatory, oraz z powszechnym użytkowaniem tworzyw. Z uwagi na szkodliwe oddziaływanie tych związków na organizmy żywe ich stężenia w różnych elementach środowiska, a w szczególności w wodach do picia, powinny być kontrolowane. W wodzie do spożycia normowany jest ftalan di-n-butyłu na poziomie do 20 µg/dm<sup>3</sup> [6]. Zaskakująco wysoką retencję ftalanów obserwowano zarówno

w procesie RO, NF, jak i UF [48]. Nie zaobserwowano różnic w uzyskanych współczynnikach retencji tych estrogenów dla stężenia  $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  w wodzie dla procesów RO, NF i UF. Osiągnięte współczynniki retencji dla ftalanu dietylu, di-n-butylu i di-2-etyloheksylu były bardzo wysokie i mieściły się w zakresie od 89,7% (UF) do 99,9% (RO i NF). Rezultaty usuwania ftalanów o masie molowej w zakresie  $222\div 391 \text{ g/mol}$  wykazały, iż wielkość cząsteczek tych związków nie miała wpływu na uzyskany efekt usunięcia.

Do usuwania z wód **ksenoestrogenów fenolowych** (oktylofenolu, nonylofenolu, bisfenolu A i bisfenolu F) proponuje się nanofiltrację. Zarówno współczynnik retencji, jak i stopień adsorpcji ksenoestrogenów jest wyraźnie uzależniony od rodzaju usuwanego związku (tab. 13) i rodzaju membrany [38].

Tabela 13. Porównanie współczynników retencji i stopnia adsorpcji ksenoestrogenów fenolowych oraz względnego strumienia permeatu badanych membran NF (Osmonics)

Table 13. Comparison of the retention coefficients and adsorption degrees of phenolic xenooestrogens and relative permeate flux of the investigated NF membranes (Osmonics)

Związek	Membrana nanofiltracyjna			
	SF - 10	DS - 5 - DK	MQ - 16	DS - 51 - HL
	Współczynnik retencji/adsorpcja, %			
4- <i>tert</i> -oktylofenol	71,8 / 52,2	72,7 / 51,4	47,0 / 17,9	48,0 / 19,5
4-nonylofenol	60,5 / 68,0	70,3 / 68,0	50,0 / 52,5	43,5 / 57,3
Bisfenol A	45,8 / 52,5	68,8 / 69,3	75,0 / 75,0	60,7 / 33,4
Bisfenol F	–	75÷78	–	–
Względny strumień permeatu $\alpha$	0,92	0,99	0,99	0,98

W trakcie filtracji membranowej wód zawierających mieszaninę ksenoestrogenów nie obserwowano zmiany objętościowego strumienia permeatu ( $J_v$ ), a względny objętościowy strumień permeatu ( $\alpha$ ) był bliski 1. Wysoka retencja dla oktylofenolu i nonylofenolu, w zakresie  $61\div 73\%$ , obserwowana była w przypadku membran SF - 10 i DS - 5 - DK, a dla bisfenolu A z wykorzystaniem membran DS - 5 - DK (69%) i MQ - 16 (75%) [38]. Wraz ze wzrostem stężenia badanych ksenoestrogenów w filtrowanej wodzie obserwuje się obniżanie stopnia ich usunięcia jako wynik postępującego nasycenia powierzchni membrany tymi związkami. Separacji nanofiltracyjnej towarzyszy bowiem zjawisko adsorpcji, które w znacznym stopniu oddziałuje na ich eliminację i jest bezpośrednio skorelowane z ich retencją. Może to utrudniać separację i powodować uwalnianie zaadsorbowanych mikrozanieczyszczeń organicznych w przebiegu procesu NF. W przypadku membran UF dla stężenia związków w wodzie dejonizowanej  $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  usunięcie bisfenolu F, bisfenolu A, 4-*tert*-oktylofenolu i 4-nonylofenolu dla membrany DS-GM wynosiło odpowiednio 19, 67, 28 i 52%, natomiast dla bardziej zwartej membrany DS-GE odpowiednio 72, 56, 88 i 100% [38]. Wykazano również wyraźny wpływ obecności i stężenia NOM oraz obecności soli nieorganicznych, jak również substancji wywołujących polaryzację stężeniową, na retencję tych estrogenów. W cza-

się filtracji w obecności substancji wielkocząsteczkowych względna przepuszczalność membran ( $\alpha$ ) była znacznie mniejsza od jedności, co potwierdza występowanie zjawiska *foulingu*.

Do środowiska naturalnego wprowadzana jest również duża ilość toksycznych **chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych**, do których zalicza się: **chlorobenzeny i polichlorowane bifenyle - PCB, chlorofenole i dioksyny** (polichloropochodne dibenzo-p-dioksyny i dibenzofuranu) oraz omówione wcześniej pestycydy. Związki te są nierozpuszczalne w wodzie, charakteryzują się dużą termiczną, chemiczną i biochemiczną stabilnością oraz są szkodliwe dla człowieka, ponieważ odkładają się w tkance tłuszczowej, uszkadzają wątrobę i nerki oraz zakłócają pracę układu enzymatycznego człowieka. PCB, chlorofenole, jak również chlorobenzeny stosowane są w różnych gałęziach przemysłu i przedostają się do środowiska wraz ze ściekami z przemysłu chemicznego, z produkcji tworzyw sztucznych i barwników, z zakładów przeróbki ropy naftowej, zakładów produkujących środki ochrony roślin i z przemysłu. Do skutecznych metod usuwania związków chloroorganicznych ze ścieków przemysłowych należą termokatalityczne utlenianie, desorpcja powietrzem, gazem obojętnym lub parą wodną (stripping), ekstrakcja rozpuszczalnikami oraz adsorpcja na węglu aktywnym lub żywicach syntetycznych [49]. Ze ścieków można je usuwać z zastosowaniem procesu konwencjonalnego osadu czynnego, jednakże obecność zawiesiny w odcieku znacznie ogranicza stopień usunięcia. Dlatego lepszym rozwiązaniem są bioreaktory membranowe, w których w miejsce osadników wtórnych stosuje się moduły do mikro- lub ultrafiltracji [50]. Zapewnia to całkowite usunięcie zawiesiny i przedłużone czasy retencji w bioreaktorze, co przyczynia się do wysokiego usunięcia chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych ze ścieków. I tak dla chloro-dibenzeno-p-dioksyn usunięcie wynosiło 61÷99%, a dla chloro-dibenzeno-p-furanów 91,5÷99,5% w zależności od rodzaju dioksyny i stężenia biomasy w bioreaktorze [50].

W przypadku wód naturalnych, w których stężenie chlorowcopochodnych węglowodorów aromatycznych jest niskie, do usuwania można zastosować adsorpcję na węglu aktywnym lub innych sorbentach oraz fotochemiczne utlenienie za pomocą  $TiO_2$ . W tym ostatnim przypadku do separacji fotokatalizatora często stosuje się filtrację membranową. Ponadto do usuwania tej grupy związków proponuje się NF i RO, dzięki czemu można uzyskać nawet > 99,5% ich usunięcie. Proponuje się również perwaporację hydrofobową (membrany z polidimetylosiloksanu). Stwierdzono wysoki stopień usunięcia, który rośnie ze wzrostem prężności par związku, natomiast nie zależy on od jego masy cząsteczkowej. Badaniem objęto zarówno PCB, jak i polichlorowane dioksyny [51].

W ciągu ostatnich lat wykrywanie oraz eliminacja naturalnych i syntetycznych hormonów płciowych (estrogenów) w poszczególnych elementach środowiska, a w szczególności w ekosystemach wodnych, jest uważane za jedno z ważnych zadań z zakresu inżynierii środowiska. Estrogeny naturalne ( $17\beta$ -estradiol, estron i estriol) są obecne w środowisku w wyniku ich naturalnego wydalania przez zwierzęta i ludzi. Obserwowany ostatnio wzrost stężeń hormonów syntetycznych

( $\alpha$ -etynyloestradiol, mestranol i dietylostilbestrol) powodowany jest odprowadzaniem do środowiska dużych ilości przeterminowanych środków farmaceutycznych, zarówno z gospodarstw domowych, jak i ze ściekami i odpadami szpitalnymi oraz z zakładów farmaceutycznych. Eliminacja tej grupy mikrozanieczyszczeń ze strumieni wodnych możliwa jest przy użyciu procesów membranowych [52]. Ze względu na stosunkowo niskie masy cząsteczkowe tych związków wymagane jest użycie zwartych membran (RO lub NF), a o efekcie separacji decydują m.in. właściwości poszczególnych hormonów (np. ich hydrofobowość i masa cząsteczkowa). Membrana do odwróconej osmozy usuwa całkowicie poszczególne hormony ze strumienia wodnego, natomiast w przypadku nanofiltracji i ultrafiltracji uzyskane wartości retencji są niższe [52]. W przypadku estrogenów naturalnych nie obserwowano wpływu stężenia mikrozanieczyszczenia ( $10\div 1000\text{ ng/dm}^3$ ) na efektywność separacji, natomiast w przypadku estrogenów syntetycznych wraz ze wzrostem stężenia następował wzrost tego parametru. W procesach NF i UF retencja hormonów zależy od hydrofobowości tych związków. Hormony naturalne, tj. estron, estriol i estradiol, usuwane są z mniejszym skutkiem od ich syntetycznych odpowiedników - etynyloestradiolu i mestranolu (tab. 14) [52].

Tabela 14. **Retencja hormonów w ciśnieniowych procesach membranowych**

Table 14. **Retention of hormones in pressure-driven membrane processes**

Proces/ membrana	Estrogeny hormonalne (stężenie $1\ \mu\text{g/dm}^3$ )					
	Naturalne			Syntetyczne		
	estron E1	17 $\beta$ - estradiol E2	estriol E3	mestranol MeEE2	17 $\alpha$ - etynyloestradiol EE2	dietylostilbestrol DES
Współczynnik retencji, %						
UF (DSGM)	36,8	35,3	28,1	68,5	55,3	70,1
NF (DS-5-DK)	63,0	76,7	71,1	100	90,4	86,1
RO (DS-3-SE)	100	100	100	100	100	100

Do usuwania estrogenów ze ścieków proponuje się również bioreaktory membranowe (MBR). Badano efektywność eksploatacji instalacji pilotowych MBR (moduły z membraną z polidifluorowinilidenu - PVDF o wielkości porów 0,1 i 0,2  $\mu\text{m}$ ), porównując otrzymane wyniki do konwencjonalnej instalacji pracującej na pełną skalę [53]. Monitorowano możliwość usuwania wybranych leków z grupy estrogennych steroidów (estradiol, estron i etynyloestradiol). Ponad 90% naturalnych steroidów (estron i estradiol) i około 80% syntetycznych leków (etynyloestradiol) było usuwane w oczyszczalni konwencjonalnej. W przypadku MBR estradiol i estron były usuwane w 99%, a etynyloestradiol w 95%.

### 2.2.3. Związki aktywne farmaceutycznie

Jedną z najważniejszych i dość specyficznych grup substancji antropogenicznych oddziałujących na środowisko stanowią związki, które fachowo nazwano Pharmaceutical and Personal Care Products (w skrócie PPCPs). Do grupy tej nale-

żą zarówno związki charakteryzujące się aktywnością farmaceutyczną, jak i substancje wykorzystywane przez ludzi do zachowania codziennej higieny osobistej [54]. PPCPs przedostają się w dość znacznym stopniu do ścieków i środowiska wodnego (wody powierzchniowe i podziemne, które stanowią źródło wody do spożycia). Wynika to z faktu, że związki te stosowane przez ludzi i u zwierząt nie ulegają w organizmach całkowitemu metabolizmowi i są wydalane z kałem i/lub moczem. W taki sposób substancje aktywne farmaceutycznie dostają się do sieci kanalizacji, skąd kierowane są do oczyszczalni ścieków. Zatem do podstawowych źródeł tych substancji w środowisku ściekowym, a następnie wodnym, zaliczyć możemy toalety w gospodarstwach domowych i szpitalach oraz hodowle zwierząt, w których masowo podawane są antybiotyki i inne związki zaliczane do PPCPs [54, 55]. Występowanie w wodzie związków aktywnych farmaceutycznie i środków higieny osobistej oraz ich aktywnych biologicznie metabolitów może generować powstanie poważnych mutacji genetycznych i sprzyjać tworzeniu się kultur bakterii lekoopornych, jak również doprowadzić do sytuacji, w której organizm ludzki uodporni się na działanie danego leku. Substancje te mogą również kumulować się w tkankach organizmów, przez co stwarzają zagrożenie dla ich zdrowia, a nawet życia. Dlatego coraz więcej państw na całym świecie wprowadza monitoring tych związków w wodzie i bada ich oddziaływanie na ekosystemy i środowisko wodne [55]. W tabeli 15 zestawiono niektóre grupy leków i przykłady farmaceutyków, jakie można znaleźć w wodzie i ściekach [56].

Tabela 15. Przykłady grup leków i poszczególnych farmaceutyków w wodach naturalnych i ściekach

Table 15. Examples of drug groups and individual pharmaceuticals in natural waters and wastewaters

Grupy leków	Przykładowe substancje
Antybiotyki	Sulfametoksazol, penicylina, erytromycyna
Niesteroidowe leki przeciwzapalne	Diklofenak, ibuprofen, naproksen, ketoprofen
Regulatory tłuszczu	Bezafibrat, gemfibrozil, kwas klofibrowy
Estrogeny	Estron, 17 $\beta$ -estradiol, 17 $\alpha$ -etynyloestradiol
Leki przeciwdrgawkowe	Karbamazepina, primidon, metoprolol, fenobarbital
Beta-blokery	Metoprolol, propranolol
Środki cieniujące	Lopromid, lopamidol, diatrizoat
Leki uspokajające	Diazepam
Leki przeciwbólowe	Acetaminofen
Leki przeciwdepresyjne	Fluoksetyna, Risperidon

Przeprowadzone badania porównawcze efektywności usuwania leków w oczyszczalniach ścieków wykazały, że biologiczne metody nie zawsze są wystarczające [55]. Do technik usuwania leków, podczas produkcji wody do spożycia, zalicza się filtrację powolną na filtrach piaskowych, ozonowanie, metody zaawansowanego utleniania, filtrację na granulowanym węglu aktywnym oraz filtrację membranową z zastosowaniem nanofiltracji (NF) lub odwróconej osmozy (RO), a w przypadku ścieków polecane są bioreaktory membranowe [55].

Pierwsze wyniki badań komunalnych oczyszczalni ścieków stosujących **bioreaktory membranowe (MBR)** wyposażone w membrany MF lub UF wskazują, że usunięcie śladowych zanieczyszczeń organicznych jest porównywalne do otrzymywanych w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków [57]. Wyniki te potwierdzają fakt, że membrany MF i UF są zbyt otwarte do usuwania mikrozanieczyszczeń nierozkładalnych biologicznie. Z drugiej strony, zwiększony wiek osadu i wydłużony czas kontaktu, często osiągany w MBR, polepszają degradację biologiczną i usunięcie poszczególnych PhACs i EDCs. Bioreaktory membranowe z modułami zanurzonymi były sprawdzane pod kątem usuwania wybranych farmaceutyków (kwas klofibrowy, diklofenak, ibuprofen, ketoprofen, kwas mefenamowy i naproksen) [58]. W eksperymentach obserwowano wysokie stopnie usunięcia ketoprofenu i naproksenu w przypadku MBR, czego nie stwierdzano w konwencjonalnym systemie oczyszczania. Także stopnie usunięcia fenazonu, propyfenazonu i formylaminoantypiriny były mniejsze w instalacji konwencjonalnej (15%) niż w przypadku MBR (60÷70%) [53]. Ustalono również, że efektywność usunięcia farmaceutyków z wykorzystaniem MBR zależy od struktury cząsteczki PhAC, jak na przykład ilości pierścieni aromatycznych. Zaobserwowano wyższe usunięcie substancji farmaceutycznych o charakterze kwasowym w warunkach niskiego pH ze względu na tendencje do adsorpcji na kłaczkach osadu czynnego [53].

W większości przypadków stwierdzono, że instalacje wykorzystujące MBR w oczyszczalniach ścieków wykazują wyższą efektywność usunięcia mikrozanieczyszczeń organicznych niż ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych oczyszczalni ścieków. Wpływ na to ma nie tylko wydłużenie czasu kontaktu i zwiększenie wieku osadu, ale także zwiększenie stężenia biomasy oraz adsorbowanie się tych mikrozanieczyszczeń na dużo większych kłaczkach osadu czynnego. Dzięki temu zostają one zatrzymywane podczas filtracji przez membrany MF/UF, mimo że mikrozanieczyszczenia te mają często nawet kilkaset razy mniejsze rozmiary od porów tych membran. Radjenović i inni [59] zaobserwowali znaczne polepszenie efektywności usuwania regulatorów lipidów i cholesterolu, statyn narkotyków (gemfibrozil, bezafibrat, kwas klofibrowy i pravastatyna),  $\beta$ -blokerów (atenolol i metoprolol), antybiotyków (ofloksacyna i erytromycyna) oraz niektórych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych w bioreaktorach membranowych. Dane literaturowe podają bardzo wysoki i trwały stopień usunięcia kwasu klofibrowego i diklofenaku w oczyszczalniach wyposażonych w MBR. Efektywność usuwania kwasu klofibrowego przedstawiona jest zwykle na poziomie 50÷70%, a diklofenaku na poziomie 51% [59] podczas konwencjonalnego oczyszczania ścieków. Inne dane literaturowe wskazują na bardzo niskie usunięcie diklofenaku w typowych oczyszczalniach ścieków (10÷30%). Obrazuje to, jak sprzeczne są dane zawarte w literaturze, i potwierdza konieczność prowadzenia dalszych badań nad usuwaniem pozostałości po farmaceutykach ze ścieków [59].

Przeprowadzono monitoring wydajności instalacji MBR w ciągu około dwóch miesięcy w celu zbadania długotrwałej stabilności tego systemu oraz wpływu czasu retencji na efektywność usuwania pozostałości po farmaceutykach z oczyszczanych ścieków [60]. Na ogół środki farmaceutyczne były usuwane w wyższym



stopniu w instalacji MBR niż podczas konwencjonalnego procesu oczyszczania ścieków. W niektórych przypadkach efektywność usuwania była bardzo podobna i równie wysoka dla obu przypadków (np. ibuprofen, naproksen, acetaminofen, paroksetyna, hydrochlorotiazyd). Karbamazepina natomiast nie została usunięta ani przez instalację zaopatrzoną w MBR, ani w procesach zachodzących w klasycznej oczyszczalni ścieków. Natomiast oczyszczone ścieki odpływające z reaktora MBR charakteryzowały się niskimi wartościami ChZT, OWO oraz małą zawartością azotu amonowego i zawiesin. Wyniki przeprowadzonego monitoringu zestawiono w tabeli 16 [60].

Tabela 16. Efektywność usunięcia farmaceutyków w instalacji zaopatrzonej w MBR oraz w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków [60]

Table 16. The efficiency of removal of pharmaceuticals in installation with MBR, as well as in conventional wastewater treatment plant [60]

Farmaceutyk	Efektywność usunięcia w oczyszczalni z MBR, %	Efektywność usunięcia w konwencjonalnej oczyszczalni ścieków, %
Naproksen	99,3	85,1
Ketoprofen	91,9	51,5
Ibuprofen	99,8	82,5
Diklofenak	87,4	50,1
Indometacin	46,6	23,4
Acetaminofen	99,6	98,4
Kwas mefenamowy	74,8	29,4
Propyfenazon	64,6	42,7
Ranitydyna	95,0	42,2
Karbamazepina	Brak eliminacji	Brak eliminacji
Paroksetyna	89,7	90,6
Ofloksacyna	94	23,8
Sulfametoksazol	60,5	55,6
Erytromycyna	67,3	23,8
Atenolol	65,5	Brak eliminacji
Metoprolol	58,7	Brak eliminacji
Hydrochlorotiazyd	66,3	76,3
Glibenklamid	47,3	44,5
Gemfibrozil	89,6	38,8
Bezafibrat	95,8	48,4
Kwas klofibrowy	71,8	27,7
Pravastatyna	90,8	61,8

Wyniki zestawione w tabeli 16 pokazują wyraźną przewagę bioreaktorów membranowych nad procesami zachodzącymi w typowych oczyszczalniach ścieków. Pozwalają one na dużo bardziej skuteczne usunięcie pozostałości po farmaceutykach oraz innych mikrozanieczyszczeń. Dla wielu PPCPs stopień usunięcia

w MBR jest praktycznie 100%. Tak więc stosowanie bioreaktorów pozwala na otrzymywanie oczyszczonych ścieków o bardzo wysokiej jakości, przez co ładunek tych zanieczyszczeń wprowadzany do wód powierzchniowych jest mniejszy niż miałyby to miejsce w przypadku ścieków z oczyszczalni konwencjonalnych.

Wysokociśnieniowe techniki membranowe, tj. nanofiltracja (NF) i odwrócona osmoza (RO), stosowane do oczyszczania ścieków i wód naturalnych, mogą obok innych zanieczyszczeń zostać wykorzystane do usuwania pozostałości po farmaceutykach i produktów higieny osobistej [56, 61]. Stwierdzono, że membrany NF wykazują stosunkowo niską retencję (< 40%) w przypadku PhACs o własnościach polarnych, mniej lotnych i mniejszej hydrofobowości. W przypadku polarnych związków organicznych retencja znacząco zależy od momentu dipolowego oraz pH [62]. Wyniki badań wykazały, że ujemnie naładowane oraz zjonizowane związki, takie jak przeciwbólowy diklofenak, mogą być usuwane w ponad 90%, niezależnie od innych ich własności fizykochemicznych, dzięki elektrostatycznemu odpychaniu. Retencja innych leków zjonizowanych przekracza 95% dla membran NF-90, XLE, i TFC-HR, a dla membrany NF-200 wynosi około 90% [63]. Natomiast retencja związków elektrostatycznie obojętnych zachodzi głównie dzięki efektowi sitowemu i adsorpcji. Na przykład obojętny elektrostatycznie przeciwgorączkowy lek fenacetyna lub lek przeciwzapalny i przeciwreumatyczny ibuprofen wykazują niższą retencję (fenacetyna jedynie >20%), bowiem ulegają znacznej adsorpcji na membranie dzięki stosunkowo wysokiej hydrofobowości [64]. Z drugiej natomiast strony, inny przeciwgorączkowy obojętny lek, piramidon, jest zawsze zatrzymywany w ponad 70%, co sugeruje, że na jego wielkość retencji wpływają też inne zjawiska. Ponadto na retencję farmaceutyków w procesie RO i NF ma wpływ materiał membrany [62]. Stwierdzono na przykład, że membrany z poliamidu charakteryzują się lepszą efektywnością (57÷91%) niż z octanu celulozy. Ustalono, że w przypadku membran poliamidowych masa cząsteczkowa związku może być stosowana jako indyktor tendencji do retencji (separacja oparta o efekt sitowy), natomiast polarność do przewidywania retencji poszczególnych związków w przypadku membran z octanu celulozy. Retencja farmaceutyków zależy też od stężenia [62]. Eksperymenty przeprowadzone przy stężeniu 100 ng/dm<sup>3</sup> dały znacząco niższą retencję (14÷72% dla NF i 50÷78% dla RO) w porównaniu do prób wykonanych przy stężeniu większym wynoszącym 100 µg/dm<sup>3</sup> (retencja pomiędzy 19 i 93% dla NF oraz 71 i 95% dla RO). Można zatem stwierdzić, że retencja farmaceutyków przez zwarte membrany NF jest zdominowana przez wykluczanie sferyczne (wielkość), natomiast odpychanie elektrostatyczne i wykluczanie sferyczne rządzą retencją farmaceutyków zjonizowanych w przypadku otwartych membran NF. W USA oceniano konwencjonalne procesy oczyszczania wody do picia, w tym RO, w typowych warunkach ZUW pod kątem usuwania antybiotyków (karbadoks, sulfachlorpiridazyne, sulfadimetoksazol, sulfamerazyne, sulfametazyna, sulfatiazole i trimetoprim) [65]. Wykazały one bardzo wysoką efektywność RO w usuwaniu wszystkich antybiotyków.

Testowano również procesy filtracji membranowej (MF, UF, NF i RO) w kierunku usuwania EDCs, farmaceutyków i produktów higieny osobistej w instalacji

acjach na skalę pilotową i przemysłową [66]. Badano ścieki komunalne surowe, odcieki po pierwszym, drugim i trzecim stopniu oczyszczania oraz zasolone wody gruntowe, do których wprowadzano określone mikrozanieczyszczenia. Badania wykazały, że jedynie nieliczne związki tego typu były zatrzymywane przez membrany MF i UF, natomiast NF i RO wykazywały znaczną retencję prawie wszystkich badanych związków. Jednakże kilka związków, takich jak np. iopromid i pentoksyfilina, było w dalszym ciągu wykrywane w permeatach w ilościach śladowych.

Tabela 17. **Stężenia farmaceutyków w wodzie z kanału Teltow i w permeacie po jednym stopniu RO**

Table 17. **The concentrations of pharmaceuticals in the water of the Teltow Canal and in permeate after one step of RO**

Związek	Średnie stężenie w wodzie surowej, ng/dm <sup>3</sup>	Średnie stężenie w permeacie, ng/dm <sup>3</sup>	Współczynnik retencji, %
AMDOPH	290	< 1	> 99
Kofeina	429	< 1	> 99
Kwas klofibrowy	155	< 1	> 99
Diklofenak	330	< 1	> 99
Ketoprofen	17	< 1	> 99
Naproksen	38	< 1	> 99
Propyfenazon	177	< 1	> 99

Tabela 18. **Stężenia i współczynniki retencji (R) farmaceutyków w ściekach oczyszczonych i w permeacie po dwóch stopniach oczyszczania RO**

Table 18. **The concentrations and retention coefficients (R) of pharmaceuticals in the purified wastewaters and in permeate after two steps of RO**

Związek	Stężenie w wodzie surowej, ng/dm <sup>3</sup>	R po 1. stopniu RO, %	R po 2. stopniu RO, %	Stężenie w permeacie ng/dm <sup>3</sup>
Benzafibrat	257	96,0	> 99,9	< 5
Karbamazepina	2282	> 99,9	> 99,9	< 1
Kwas klofibrowy	178	> 99,4	> 99,4	< 1
Diklofenak	869	> 99,9	> 99,9	< 1
Kwas fenofibrowy	705	97,0	> 99,9	< 1
Gemfibrozil	16	> 93,3	> 99,3	< 1
Ibuprofen	87	98,5	> 98,9	< 1
Indometacyn	46	92,0	> 97,8	< 1
Ketoprofen	99	> 99,0	> 99,0	< 1
Naproksen	224	98,2	> 99,5	< 1
Oksazepam	153	> 99,3	> 99,3	< 5
Primidon	734	> 99,9	> 99,9	< 1
Propyfenazon	309	99,3	> 99,7	< 1

W latach 2001-2004 w Niemczech przeprowadzono obszerne badania pilotowe usuwania PhACs na ruchomej instalacji, opartej na procesie RO, do oczyszczania wody przeznaczonej do picia oraz ścieków [56]. Tego rodzaju instalacje mobilne mogą być stosowane w przypadku klęsk żywiołowych lub operacji militarnych. Badaniami objęto wodę z kanału Teltow (Berlin) i ścieki oczyszczone z oczyszczalni Ruhleben w Berlinie. Prototypowa trójstopniowa instalacja o wydajności 10 tys. dm<sup>3</sup>/h obejmowała: filtrację na filtrach szczelinowych, ultrafiltrację i odwróconą osmozę, przy czym instalacja RO mogła pracować w układzie jedno- lub dwustopniowym. W tabeli 17 pokazano wyniki oczyszczania wody z kanału Teltow, natomiast w tabeli 18 współczynniki retencji z poszczególnych stopni oczyszczania dla ścieków oczyszczonych. Otrzymana woda do picia nie zawierała PhACs (tab. 17), a w permeacie po RO oczyszczonych ścieków nie stwierdzono farmaceutyków powyżej stężenia 10 ng/dm<sup>3</sup> ani w systemie 1-stopniowym, ani 2-stopniowym (tab. 18).

## Podsumowanie

Produkcja wody bezpiecznej pod względem sanitarnym o stałej i wysokiej jakości przy wykorzystaniu technologii membranowej jest dobrą alternatywą dla konwencjonalnych technik dezynfekcji, ponieważ membrany UF i MF stanowią skuteczną barierę dla cyst pierwotniaków chorobotwórczych, bakterii i częściowo wirusów. Pozwala to na zmniejszenie ilości chloru w dezynfekcji wody i jest polecane do utrzymania mikrobiologicznej jakości wody dla obszarów, w których systemy dystrybucji wody charakteryzują się długimi czasami przebywania. Żaden natomiast system filtracji membranowej nie może być rozważany jako absolutna bariera w stosunku do wszystkich mikroorganizmów, ponieważ wirusy mogą przenikać nie tylko przez membrany MF, ale również pory mniejsze, dzięki odkształceniom mechanicznym tego mikroorganizmu. Istnieje szereg różnych metod, które można zastosować do kontroli integralności membran, wśród których można wymienić: monitoring mętności i/lub liczby cząstek, monitoring biologiczny, oznaczanie OWO i/lub przewodnictwa oraz metody bezpośrednie wykrywające zmiany ciśnienia na kapilarach lub samych modułach, jak również badania membran ultradźwiękami lub obserwację zmian ciśnienia gazu przechodzącego przez membranę.

Do usuwania naturalnych substancji organicznych można z powodzeniem zastosować albo bezpośrednio nanofiltrację, albo systemy zintegrowane stanowiące połączenie UF lub MF z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym lub procesem utleniania (ozonowanie, fotokataliza).

W latach 80. XX w. wzrosło zainteresowanie nanofiltracją i w pewnym zakresie odwróconą osmozą jako metodami stosowanymi do usuwania prekursorów produktów ubocznych dezynfekcji oraz mikrozanieczyszczeń z wody i ścieków. W wielu przypadkach osiąga się całkowite usunięcie PhACs i EDCs, poniżej poziomu wykrywalności. Retencja PhACs metodą RO lub NF zależy od fizykochemicznych własności poszczególnych cząsteczek (wielkość, polarność, moment dipolowy

i ładunek), warunków operacyjnych procesu filtracji membranowej (szczególnie pH wody surowej) i własności samych membran (wielkość porów, hydrofobowość, przepuszczalność i ładunek). Dla membran NF, wykazujących niską retencję jonów, ważne są zarówno efekt sitowy, jak i adsorpcja, natomiast rozdzielanie oparte na wielkości cząstek i porów dominuje w retencji zwartych membran NF lub RO. Wykorzystanie mikrofiltracji i ultrafiltracji w usuwaniu mikrozanieczyszczeń jest możliwe w systemach zintegrowanych z procesem koagulacji lub adsorpcji. Do usuwania zanieczyszczeń organicznych stosuje się też bioreaktory z membranami UF/MF.

Problemem w eksploatacji technik membranowych jest *fouling* membran, powodujący ciągły spadek wydajności membrany oraz pogarszanie się jakości permeatu. Jako metody zapobiegające *foulingowi* poleca się stosowanie systemów hybrydowych łączących filtrację membranową z koagulacją, adsorpcją na węglu aktywnym, filtracją biologiczną, utlenianiem i wymianą jonową.

## Literatura

- [1] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie technik membranowych w uzdatnianiu wody do picia, cz. II - Usuwanie związków organicznych, *Technologia Wody* 2010, 2(04) 15-31.
- [2] Bodzek M., Konieczny K., Zastosowanie technik membranowych w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego - stan wiedzy, [w:] *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*, red. Z. Dymaczewski, J. Jeż Walkowiak, Poznań 2012, 2, 217-254.
- [3] Kabsch-Korbutowicz M., Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2012, 92.
- [4] *Water Treatment Membrane Processes*, eds. J. Mallavialle, P.E. Odendaal, M.R. Wiesner, McGraw-Hill, New York-San Francisco-Washington 1996.
- [5] Hagen K., Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment, *Desalination* 1998, 119, 85-91.
- [6] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. (DzU Nr 61, poz. 417) w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, wraz ze zmianami wprowadzonymi rozporządzeniem z dnia 20 kwietnia 2010 r. (DzU Nr 72, poz. 466).
- [7] *Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water*. American Water Works Association, AWWA (USA), Denver 2005.
- [8] Bodzek M., Membrany i procesy membranowe w usuwaniu mikroorganizmów ze środowiska wodnego, [w:] *Microorganisms in the environment and environmental engineering from ecology to technology*, eds. K. Olańczuk-Neyman, H. Mazur-Marzec, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2010, 64, 17-34.
- [9] Taylor J.S., Wiesner, M., *Membranes*, [w:] *Membrane Processes in Water Quality and Treatment*, ed. R.D. Letterman, McGraw-Hill, New York 2000.
- [10] Sosnowski T., Suchecka T., Piątkiewicz W., Penetracja komórki przez membranę mikrofiltracyjną, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2004, 22, 359-367.
- [11] Konieczny K., Technologie membranowe w ochronie środowiska wodnego, *Materiały Konferencji Woda-człowiek-środowisko. Tradycja i współczesne metody zarządzania systemami gospodarki wodno-ściekowej*, Września-Licheń 2011, 101-122.
- [12] Van der Bruggen B., Vandecasteele C., Removal of pollutants from surface water and ground water by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water, *Environmental Pollution* 2003, 122, 435-445.

- [13] Thorsen T., Membrane filtration of humic substances – State of art, *Water Sci. Technol.* 1999, 40(9), 105-112.
- [14] Siddiqui M., Amy G., Ryan J., Odem W., Membranes for the control of natural organic matter from surface water, *Water Research* 2000, 34, 3355-3370.
- [15] Amy G., Alleman C.B., Cluff C.B., Removal of dissolved organic matter by nanofiltration, *Journal of Environmental Engineering* 1990, 116, 200-205.
- [16] Conlon W., McClellan S.A., Membrane softening comes of age, *Journal AWWA* 1999, 181, 1-47.
- [17] Tan L., Amy G., Comparing ozonation and membrane separation for color removal and disinfection by-product control, *Journal AWWA* 1991, 183, 5-74.
- [18] Laine J. et al., Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP, and flux, *Journal AWWA* 1990, 82, 12-82.
- [19] Jacangelo J. et al., Assessing hollow-fiber ultrafiltration for particulate removal, *Journal AWWA* 1989, 81, 11-68.
- [20] Rajca M., Bodzek M., Konieczny K., Oczyszczanie wody w procesie hybrydowym koagulacja - filtracja membranowa, *Materiały VIII Międzynarodowej Konferencji Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód, Poznań-Gniezno 2008, tom I*, 625-639.
- [21] Bodzek M., Konieczny K., Rajca M., Hybrid membrane processes in removal of pollutants from natural water, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2005, 32, 143-153.
- [22] Bodzek M., Konieczny K., Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody, *Oficyna Wydawnicza Projprzem-Eko, Bydgoszcz* 2005.
- [23] Rajca M., Wpływ wybranych czynników na usuwanie anionowych zanieczyszczeń z wód w procesie wymiany jonowej MIEX<sup>®</sup>DOC, *Archives of Environmental Protection* 2012, 38, 115-121.
- [24] Kabsch-Korbutowicz M., Biłyk A., Molczan M., The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance, *Polish J. Environ. Studies* 2006, 15, 719-725.
- [25] Laine J.-M., Campos C., Baudin, I., Janex M.-L., Understanding membrane fouling: A review of over a decade of research, *Proceedings of Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002, Mulheim an der Ruhr, Germany, 2002, B.37a*, 351-36.
- [26] Platkowska-Siwiec A., Badanie foulingu membran podczas ultrafiltracji wód naturalnych, *Praca doktorska, Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Gliwice* 2012.
- [27] Bodzek M., Rajca M., Konieczny K., Gembołyś B., Wpływ wielkości cząsteczek NOM na fouling membran ultrafiltracyjnych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2008, 49, 207-214.
- [28] Rajca M., Bodzek M., Gembołyś B., Konieczny K., Wpływ własności hydrofilowo/hydrofobowych NOM na fouling membran w procesie oczyszczania wody metodą ultrafiltracji, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2008, 49, 215-222.
- [29] Dojlido J.R., *Chemia wód powierzchniowych*, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
- [30] Nawrocki J., Uboczne produkty utlenienia i dezynfekcji wody, *Ochrona Środowiska* 2005, 27, 4, 3-12.
- [31] Vedat Uya et al., Removal of trihalomethanes from drinking water by nanofiltration membranes, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 152, 789-794.
- [32] Chalutip R., Chawalit R., Nopawan R., Removal of haloacetic acids by nanofiltration, *J. Environ. Sci.* 2009, 21, 96-100.
- [33] Kowalska M., Dudziak M., Bohdziewicz J., Biodegradacja kwasów halogenooctowych w bioreaktorze z poliamidową, enzymatyczną membraną ultrafiltracyjną, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2011, 14, 257-266.
- [34] Biłyk A., Nowak-Piechota G., Zanieczyszczenie środowiska substancjami powodującymi zakłócenie funkcji endokrynologicznych organizmu, *Ochrona Środowiska* 2004, 26,3, 29-35.

- [35] <http://www.gis.gov.pl/ckfinder/userfiles/files/Zwi%C4%85zki%20endokrynnie%20czynne.pdf> (marzec 2013).
- [36] Wolniak M., Murias M., Ksenoestrogeny: substancje zakłócające funkcjonowanie układu hormonalnego, *Ginekol. Pol.* 2008, 79, 785-790.
- [37] Williams M., Woods M., Kumar A., Guo Ying G., Shareef A., Karkkainen M., Kookana R., Endocrine disrupting chemicals in the Australian riverine environment: A pilot study on estrogenic compounds, *Land & Water Australia*, 2007.
- [38] Bodzek M., Dudziak M., Usuwanie wybranych estrogennych mikro-zanieczyszczeń organicznych ze strumienia wodnego w procesach membranowych, Raport z projektu badawczego realizowanego w latach 2007-2010, nr NN 523 3071 33, Politechnika Śląska, Gliwice 2010.
- [39] Dudziak M., Usuwanie mikoestrogenów w procesie koagulacji, sorpcji i nanofiltracji – procesy pojedyncze i układy zintegrowane, *Nauka Przyr. Technol.* 2011, 5, 4, #35.
- [40] Dudziak M., Luks-Betlej K., Bodzek M., Usuwanie WWA z wód z wykorzystaniem procesów membranowych, *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2003, 6, 299-311.
- [41] Dudziak M., Bodzek M., Luks-Betlej K., Ultrafiltracja w usuwaniu toksycznych mikrozanieczyszczeń organicznych z wód naturalnych, *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 2003, 10, S1, 253-259.
- [42] Kowalska I., Separacja membranowa jako metoda usuwania surfaktantów z roztworów wodnych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2008, 49, 239-242.
- [43] Kowalska I., Oczyszczanie ścieków zawierających detergenty w zintegrowanym procesie ultrafiltracja-MIEX<sup>®</sup>, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2008, 49, 243-246.
- [44] Kowalska I., Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo-czynnych z roztworów wodnych w hybrydowym układzie oczyszczania: wymiana jonowa - ultrafiltracja, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2010, 65, 271-277.
- [45] 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* 2004, 38, 2795-809.
- [46] Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz M., Winnicki T., Zatężanie wodnych roztworów atrazyny z wykorzystaniem modułów ultrafiltracyjnych, *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, 2004, 22, 477-483.
- [47] Sarkar B., Venkateswralu N., Nageswara R., Bhattacharjee Ch., Kale V., Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation - adsorption - nanofiltration approach, *Desalination* 2007, 212, 129-140.
- [48] Bodzek M., Dudziak M., Luks-Betlej K., Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates, *Desalination* 2004, 162, 121-128.
- [49] Żarczyński A., Stopczyk A., Zaborowski M., Gorzka Z., Kaźmierczak M., Usuwanie związków chloro-organicznych ze ścieków przemysłowych ze szczególnym uwzględnieniem metody termokatalicznego utleniania, *Ochrona Środowiska* 2010, 32, 49-54.
- [50] Bolzonella D., Fatone F., Pavan P., Cecchi F., Poly-chlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and dioxin-like poly-chlorinated biphenyls occurrence and removal in conventional and membrane activated sludge processes, *Bioresource Technology* 2010, 101, 9445-9454.
- [51] Yoon B., Koyanagi S., Asano T., Hara M., Higuchi A., Removal of endocrine disruptors from aqueous solutions by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 2002, 198, 311-320.
- [52] Bodzek M., Dudziak M., Wybrane biomimetyki hormonalne (Hormone Disrupters) w środowisku wodnym oraz próby ich usuwania z wykorzystaniem technik membranowych, Raport z projektu badawczego nr 3 T09D 04027, realizowanego w latach 2004-2006, Politechnika Śląska, Gliwice 2006.
- [53] Zuehlke S., Duennbier U., Lesjean B., Gnirss R., Buisson H., Long-term comparison of trace organics removal performances between conventional and membrane activated sludge processes, *Water Environ. Res.* 2006, 78, 2480-2486.

- [54] Barbusiński K., Jopert A., Występowanie farmaceutyków i środków higieny osobistej w ściekach oraz wodach powierzchniowych, *Forum Eksploatatora* 2011, 3, 54, 52-55.
- [55] Marciocha D., Usuwanie związków refrakcyjnych z grupy farmaceutyków z roztworów wodnych i uryny z zastosowaniem soli żelaza(II) i innych katalizatorów, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2009.
- [56] Heberer T., Feldmann D., Removal of pharmaceutical residues from contaminated raw water sources by membrane filtration, [w:] *Pharmaceutical in the Environment*, Springer, Berlin-Heidelberg 2008, 427-453.
- [57] Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants, *Water Research* 2005, 39, 4797-4807.
- [58] Kimura K., Hara H., Watanabe Y., Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs), *Desalination* 2005, 178, 35-140.
- [59] Radjenovic J., Petrovic M., Barcelo D., Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment, *Water Research* 2009, 43, 831-841.
- [60] Barceló D., Petrovic M., Radjenovic J., Treating emerging contaminants (pharmaceuticals) in wastewater and drinking water treatment plants, *Technological Perspectives for Rational Use of Water Resources in the Mediterranean Region*, *Options Méditerranéennes A* 2009, 88, 133-140.
- [61] Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E., Yoon J., Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes, *Desalination* 2007, 202, 16-23.
- [62] Kimura K., Toshima S., Amy G., Watanabe Y., Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, *J. Mem. Sci.* 2004, 245, 71-78.
- [63] Xu P., Drewes J.E., Bellona C., Amy G., Kim T.U., Adam M., Heberer T., Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration-reverse osmosis membrane applications. *Water Environ. Res.* 2005, 77, 40-48.
- [64] Nghiem L.D., Schäfer A.I., Elimelech M., Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 7698-7705.
- [65] Adams Y., Wang L.K., Meyer M., Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes, *J. Environ. Eng.* 2002, 128, 253-260.
- [66] Snyder S., Adham S., Redding A., Cannon F., DeCarolis J., Oppenheimer J., Wert E., Yoon, Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination* 2007, 202, 156-181.

## **An Overview of the Possibility of Membrane Techniques Application in the Removal of Microorganisms and Organic Pollutants from the Aquatic Environment**

**Drinking water containing biologically active substances, i.e. viruses, bacteria and protozoa, as well as other microorganisms, is a significant health threat. This also applies to the treated and the raw wastewaters discharged into the receiver. Ultrafiltration and microfiltration can help and improve the process of water disinfecting using traditional methods, because membrane is a barrier for microorganisms. Viruses can be retained by ultrafiltration membranes, whereas bacteria and protozoa using ultrafiltration and microfiltration membranes. For the removal of natural organic matter it is possible to use successfully either direct nanofiltration or integrated systems combining ultrafiltration or microfiltration with coagulation, adsorption on activated carbon, and even with oxidation. Natural organic matter and some other anthropogenic organic pollutants can be precursors of disinfection by-products, and that is why NOM removal from water is very important.**



Nanofiltration and to some extent reverse osmosis are the methods for the removal of the micro-pollutants from water and wastewaters, among them the most important are disinfection by-products, pharmaceutical active compounds and endocrine disrupting compounds which have high biological activity. In the first case, volatile trihalomethanes, and non-volatile compounds, mainly halogenacetic acids, are formed. To this last group of compounds, special attention in natural waters is paid onto polycyclic aromatic hydrocarbons and surface-active substances, chlorinated pesticides, phthalates, alkylphenols, polychlorinated biphenyls, hormones, synthetic pharmaceuticals and other chemicals and substances produced by man and put into the environment.

Application of microfiltration and ultrafiltration in micro-pollutants removal is possible in integrated systems: with coagulation and adsorption processes, through polymer complexation and surfactant bounding. Also membrane bioreactors are useful in the removal of organic pollutants. The problems in operation of low-pressure-driven membrane processes is membrane fouling, responsible for continuous decrease of membrane flux and permeate quality in time.

**Keywords:** pressure-driven membrane processes, microorganisms, disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, pharmaceutical active compounds