

УДАЛЕНИЕ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ВЕЩЕСТВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ГОРМОНАЛЬНУЮ СИСТЕМУ ЖИВЫХ ОРГАНИЗМОВ, С ПОМОЩЬЮ ТРАДИЦИОННЫХ ВОДООЧИСТНЫХ МЕТОДОВ

Р. Месарош¹, Ш. Барань^{1,2}

1 – Университет Мишкольца, Институт химии, 3515 Мишколец-Эдьетемварош, Венгрия

2 – Закарпатский Венгерский Институт им. Ференца Ракоци II, Берегово, Закарпатская область, Украина

e-mail: sbarany@uni-miskolc.hu

Статья посвящена обзору литературы по проблеме очистки питьевых и промышленных сточных вод от веществ, влияющих на гормональную систему живых существ (вещества типа «ЭДС»). Приведены состав/структура наиболее типичных соединений, воздействующих на гормональный баланс человека и их классификация, описаны пути попадания указанных веществ в окружающую среду. Дан краткий анализ трудностей аналитического определения ЭДС-веществ. Критически рассмотрены основные методы удаления данных загрязнителей из вод различного происхождения: коагуляция, адсорбция на активном угле, окисление озоном и хлором, биологические и мембранные методы. Список литературы содержит 25 ссылок.

Ключевые слова: вещества, гормональная система, живые организмы, состав и классификация, сточные воды, очистка, коагуляция, адсорбция, активный уголь, деструкция, озон, хлор, биологическая очистка, мембранные методы.

Введение

Уже с 30-х годов прошлого столетия известно, что ряд искусственных и встречающихся в природе химических соединений обладают свойствами веществ, играющих важную роль в гормональном обмене живых существ [1,2]. Связь между веществами, влияющими на гормональный баланс, и возникновением репродуктивных дефектов у живых существ была установлена только в 80-х годах, когда авторы публикации [3] описали живущие на загрязненных ДДТ территориях стаи чаек с измененными половыми органами и резко повышенным числом женских особей. Эти вещества со свойствами, характерными для гормонов, могут значительно влиять на функционирование человеческого организма, например, ухудшить иммунную систему. В настоящее время такие вещества, из-за широкого и все возрастающего применения косметических и лекарственных средств, все в больших количествах встречаются в почвах и поверхностных водах. К таким соединениям относятся естественные гормоны (фитоэстрогены), препараты естественного происхождения со свойствами гормонов (3-омега жирные кислоты), лекарственные препараты для лечения щитовидной железы, для предотвращения беременности, а также многочисленные вещества, применяемые в промышленности и в быту (ПАВы, фталаты, пищевые добавки, диоксин), многие лекарства, средства защиты растений (верапамил, линдан, ДДТ, атразин).

Помимо этих веществ, существует несколько тысяч соединений, которые также могут попасть в этот список. Пути попадания веществ типа ЭДС (Endocrine Disrupting Compounds-EDC, по-русски - ЭДС) в окружающую среду показаны на Рис.1.



Рис.1. Возможные пути попадания веществ типа ЭДС в окружающую среду.

Значение и вредное влияние веществ типа ЭДС гораздо больше, чем традиционных загрязнителей. До сих пор их детектирование/определение и удаление представляют трудность для исследователей [4]. О важности решения проблемы удаления этих веществ из различных вод говорит и резкий рост числа публикаций на эту тему (рис. 2).

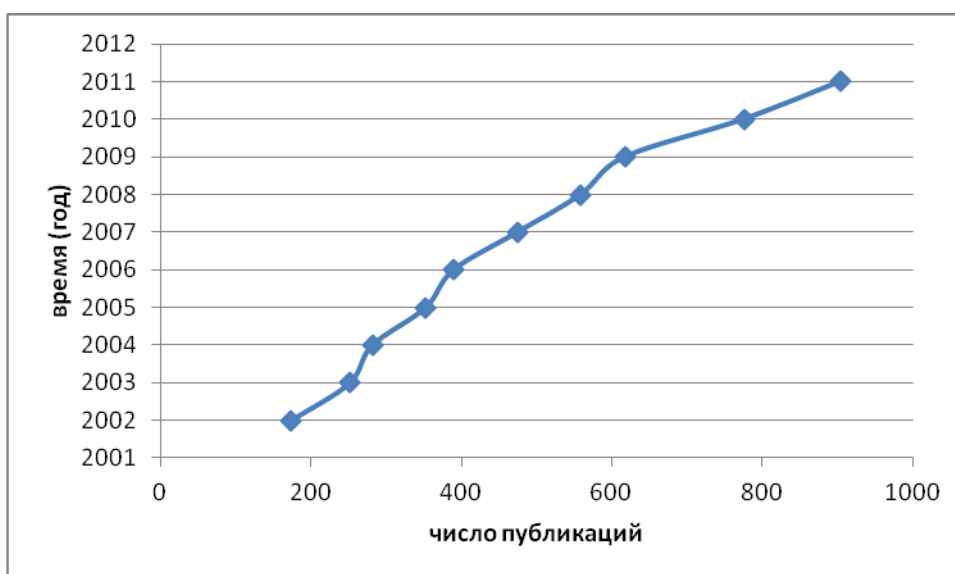


Рис.2. Динамика роста числа публикаций по теме по данным Science Direct.
Поиск по ключевым словам: EDC, water treatment.

Для удаления ЭДС загрязнителей используется большое число различных методов, но применение многих из них наталкивается на трудности технологического или экономического характера. Определение оптимальных методов аналитического определения, механизмов разрушения, технологий удаления и выявления токсикологического действия рассматриваемого класса соединений требует дальнейших разработок. Неизвестно, какую реакцию вызывает в живом организме одновременное присутствие нескольких представителей активных веществ [5]. Поэтому актуальным представляется критический анализ и обзор свойств веществ типа ЭДС и их классификация на основе химических свойств. Важной задачей является далее определение предельно допустимых концентраций, безопасных для живых существ и, в первую очередь, для человека, выяснение тех механизмов, через которые эти вещества воздействуют на окружающую среду.

Классификация веществ типа ЭДС

Обычно рассматриваемые вещества подразделяют на три группы:

- эстрогенного типа, т.е. такие, которые ведут себя аналогично естественному эстрогену, либо блокируют его;

- андрогенного типа, т.е. вещества, ведущие себя подобно тестостерону или блокирующие действие последнего;
- тироидальные – вещества, подобные вырабатываемым щитовидной железой, прямо или косвенно влияющие на функционирование щитовидной железы [4].

Представители первого класса этих веществ встречаются в водах в наибольшем количестве, поэтому в дальнейшем будем рассматривать в основном соединения типа эстрогенов (Рис.3).

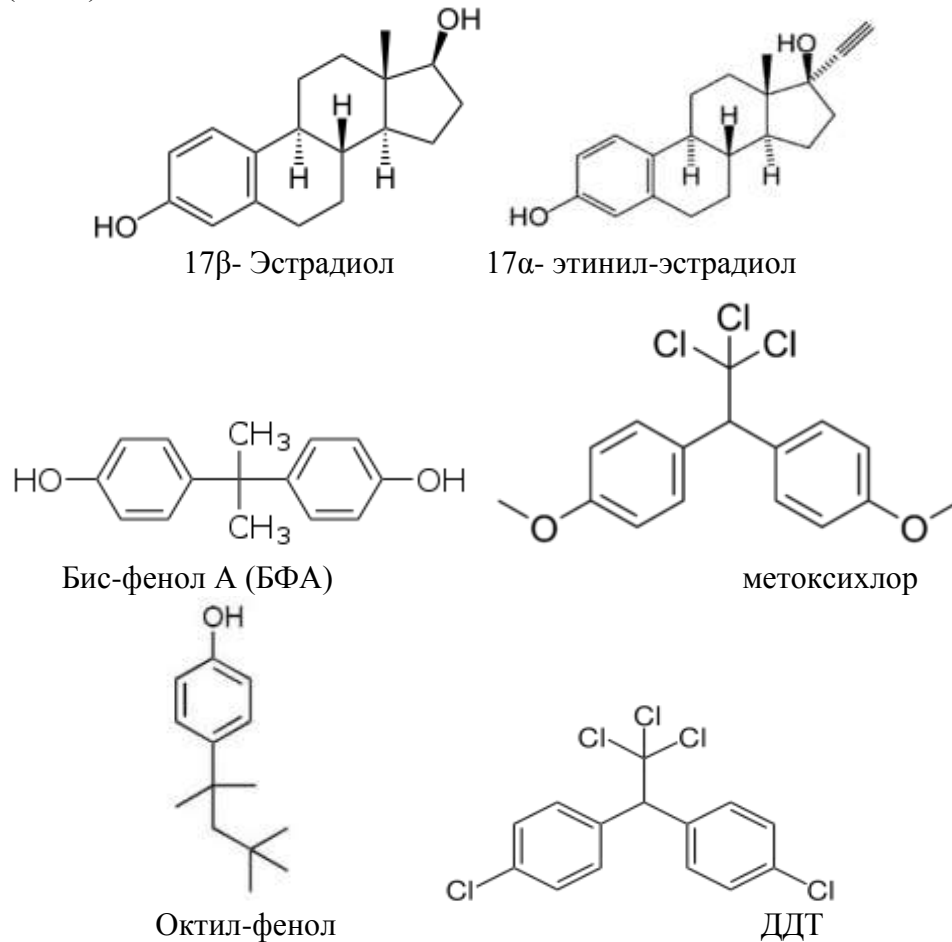


Рис.3. Структура типичных эстрогенов-загрязнителей воды.

На рис. 4 представлено распределение в природных водах веществ типа эстрогена по голландским данным [6].

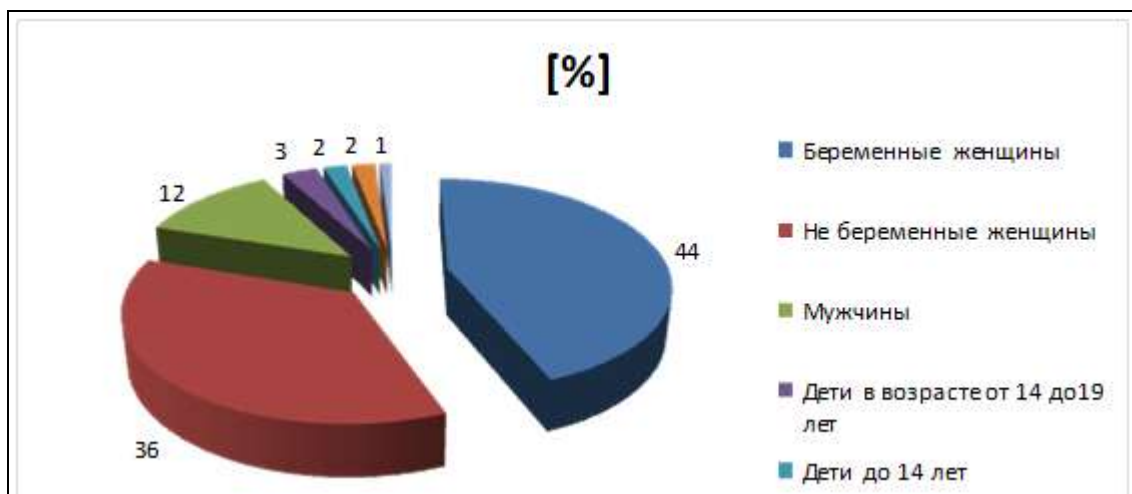


Рис.4. Соотношение появления эстрогенных веществ в природных водах Нидерландов в 2001 году от различных категорий населения [6].

Трудности аналитического определения

По своему строению вещества типа ЭДС весьма разнообразны, поэтому перед определением их концентрации нужно провести по возможности точную идентификацию исследуемого вещества. Последняя проводится с помощью стандартных методов, принятых в водоподготовке и очистке промышленных сточных вод с учетом наличия как «классических» загрязнителей воды, так и наличия ионов металлов, способных влиять на гормональный обмен (таких, например, как мышьяк и кадмий). Аналитические исследования в наши дни направлены на определение загрязнителей, недостаточно охарактеризованных раньше. Некоторые соединения типа ЭДС обладают кислыми или основными группами или содержат полярные функциональные группы, облегчающие их аналитическое определение. Для этой цели служит ряд специальных методов, однако единой стандартизированной методики не существует. Дополнительную трудность представляет то, что определение этих веществ проводится, как правило, при очень низких пределах обнаружения, порядка sub-ppm или sub-ppb. Несмотря на то, что аналитические методы для названных целей известны [7], для решения задачи определения рассматриваемых веществ в качестве первой фазы применяют твердофазную экстракцию с последующим использованием приборного анализа [8]. Выбор метода определяется типом детектируемой молекулы.

Методы удаления веществ типа ЭДС из вод

Наличие эстрогенных гормональных веществ в сточных водах фармацевтических предприятий и водах водоочистных сооружений ряда стран обнаружили еще в 90-х годах прошлого века [9,10]. На появление этих загрязнителей в поверхностных водах и в питьевой воде обратили внимание только после 2000 года [11, 12].

Было показано, что удаление загрязнителей типа ЭДС возможно с помощью традиционных водоочистных методов, однако методов 100 %-го удаления пока не существует. В таблице 1 приведены соответствующие данные, опубликованные Шнайдером и соавторами [4] об эффективности удаления рассматриваемых веществ различными типичными водоочистными методами.

Промышленные испытания и практика показывают, что эффективность удаления данных загрязнителей на различных стадиях очистки в водоочистных сооружениях различна. Сравнивая концентрации эстрона (E1) и 17-бета-эстрадиола (E2) в поступающих и выходящих водах сооружения, авторы [13] заключили, что степень очистки воды от этих веществ колеблется между 61 % и 87 %. Поэтому Важно традиционные методы водоочистки дополнить новыми стадиями или добавить после вторичной очистки воды дополнительные методы, увеличивая таким образом эффективность/степень очистки.

Таблица 1. Показатели степени очистки воды от веществ класса ЭДС (%) общепринятыми методами очистки [4]

Подгруппа ЭДС	Озонирование	Ультрафиолет	Хлорирование	Коагуляция/флокуляция	Нанофильтрация	Обратный осмос	Разрушение (биodeградация, фотодеградация, активный ил)
Пестициды	20-100	>90	0-100	<20	70-100	>90	>90
Промышленные загрязнители	40-70	>90	<20	0-40	>90	>90	70-100
Стероиды	>90	>90	>90	<20	70-100	>90	20-100
Металлы	<20	<20	<20	40-70	70-100	>90	0-100

Коагуляционные методы

Вещества типа ЭДС, как и другие загрязнители, могут быть удалены из вод с использованием коагулянтов, образующихся при гидролизе солей, в основном по механизму механического захвата примеси хлопьями формирующихся продуктов гидролиза.

Данные вещества могут быть связаны на поверхности продуктов гидролиза или иных дисперсных частиц за счет взаимодействия гидрофильных групп с полярными группами поверхности, например оксидов, глинистых минералов или по механизму ионного обмена, комплексообразования. Разнообразные механизмы связывания остатков лекарственных веществ на поверхности оксидов и различных минералов позволяют эффективно удалять эти соединения из питьевой и сточных вод [14, 15].

Кун с сотрудниками [16] изучали эффективность удаления веществ типа эстрогена с помощью поли-алюминий-хлорида (ПАХ), поли-алюминий-силикат-сульфата (ПАСС), поли-алюминий-хлорид-силиката (ПАХС) и сульфата железа-III (СЖ). Оказалось, что данные реагенты, широко используемые в традиционной водоочистке, малоэффективны для удаления остатков изученных лекарств из вод, степень извлечения составляет лишь 0-7%. Повышение концентрации бис-фенола А (БФА) или нонилфенолов до 10 мг/л и более дало увеличение степени извлечения до 25-40% при продолжительности контакта с продуктами гидролиза ПАХ 15 минут. Однако, при малых концентрациях, в которых обычно встречаются вещества типа ЭДС в воде и оказывают вредное действие на живые организмы, продукты гидролиза ПАХ не способны связывать значительные количества этих лекарств.

Адсорбция на активном угле

Активные угли пригодны для связывания некоторых типов лекарственных веществ. Их эффективность в зависимости от свойств (размер удельной поверхности, распределение пор по размерам, гидрофобность, плотность заряда поверхности) может быть весьма различной. Доминантным механизмом связывания и удаления органических веществ является гидрофобное взаимодействие и, в определенной мере, ионный обмен [17, 18]. Поэтому активные угли эффективны в первую очередь для удаления неполярных органических соединений. Данный метод более эффективен для удаления рассматриваемого класса лекарств, чем коагуляция. Кун и сотрудники [16] изучали эффективность семи образцов активных углей, обладающих различными свойствами, в ходе 15 минутного контакта адсорбента с адсорбатом. Метод оказался достаточно эффективным, однако необходимо учитывать, что в очистных сооружениях продолжительность контакта обычно значительно меньше, чем в лабораторных опытах. Кроме того, регенерация активных углей тоже является дорогостоящей стадией.

Жанг и соавторы [19] составили следующий ряд адсорбционной емкости сорбентов по отношению к загрязнителям типа Эстрадиол-17 β (E2) и 17 α -этинил-эстрадиол (EE2):

науглероженный адсорбент > гранулированный активный уголь > ионообменные смолы > хитозин > хитозан.

Было показано далее, что присутствующие в естественных условиях в водах поверхностно-активные вещества и гуминовые кислоты, а также дисперсные частицы (коллоиды) в значительной мере влияют на эффективность адсорбционного поглощения. Они, с одной стороны, изменяют адсорбционную емкость сорбента, а с другой - изменяют растворимость загрязнителей. Кроме того, гуминовые кислоты могут образовывать комплексные соединения с загрязнителями.

При удалении веществ типа E2 и EE2 на активных углях степень связывания в реальных сточных водах может быть выше, чем в лабораторных модельных системах. При этом может сокращаться продолжительность необходимого контакта сорбента с поглощаемым веществом. Эти авторы показали далее, что эффективность поглощения на активных углях сильно зависит также от pH среды. Причина этого - изменение плотности поверхностного заряда частиц. Например, увеличение pH более 8 привело к росту адсорбции на активном угле загрязнителя EE2. В то же время для вещества E2 рост pH выше 8 не приводил к улучшению адсорбции. К аналогичным заключениям пришли Курас и сотрудники [20] при изучении адсорбции додина (н-додецил - гуанидин - ацетата) на порошкообразных активных углях.

Окислительные (деструктивные) методы

Авторы [21] показали, что разрушение веществ типа E2 и EE2 с помощью ультрафиолетового облучения более эффективно, чем солнечным светом, поскольку их ультрафиолетовая абсорбция велика. Однако эффективность удаления этих веществ из вод данным методом сильно зависит от их исходной концентрации. Степень удаления бисфенола А (БФА) и нонилфенола составляло 60-89 %. Кун и сотрудники [16] изучали влияние окисления хлором и озоном при контакте в течение 7 минут для удаления рассматриваемых веществ при их исходной концентрации 500 нг/л (Таблица 2).

Таблица 2. Степень удаления из вод БФА и нонилфенола методами озонирования и хлорирования (составленная нами таблица по данным авторов [16])

Вещество	Степень удаления (%) при			
	окисление озоном		окисление хлором	
	Исходная концентрация озона, 1 мг/л	Исходная концентрация озона > 4 мг/л	Исходная концентрация хлора 1 мг/л	Исходная концентрация хлора > 5 мг/л
БФА	60	100	5	100
Нонилфенол	89	100	58	100

Обнаружено, что эффективность обработки озоном и хлором выше при более высоких начальных концентрациях окислителей, чем при низких. Окисление веществ типа ЭДС является селективным методом по отношению к функциональной группе, присутствующей в соединении. Их реакционная способность по отношению к алифатическим и ароматическим соединениям изменяется в ряду: тиолы > амины > гидроксильные группы > карбоксильные группы. Ароматические соединения более реакционноспособны, чем алифатические. Для разрушения веществ типа ЭДС широко распространенной стала УФ-доза 5-30 Мджоль/см². Для удаления других микро-загрязнителей достаточно применения значительно меньших доз. Однако, применение больших доз ультрафиолета для удаления веществ типа ЭДС экономически не обосновано. В то же время, комбинированное применение ультрафиолета и других описанных методов может быть целесообразным для удаления из вод некоторых гормональных и подобных им соединений.

Биотрансформация/биodeградация

Одним из распространенных способов изучения деградации веществ типа ЭДС является исследование активного или водоочистных сооружений. В стандартном сооружении под влиянием нахождения осадка в активном или биофильтрации значение БПК от 300 мг/л может за несколько часов уменьшиться до 10 мг/л. В литературе появляется все больше данных по деградации рассматриваемых веществ этим методом, в то же время, трудно между ними найти соответствие/корреляцию. При изучении работы водоочистного сооружения невозможно достоверно определить точные условия процесса, например, точное время контакта микроорганизмов с загрязнителем, время нитрификации и денитрификации, температуру, несмотря на то, что эти параметры являются важными показателями процесса. Могут отличаться и методы обнаружения и определения концентрации данных веществ. Продолжительность нахождения коммунальных вод крупного города в водоочистных сооружениях Евросоюза меняется от 4-х до 14 часов, а для небольших селений и городов составляет только 0,5 часа.

Основным процессом удаления является разрушение загрязняющих веществ бактериями [22], но определенную роль играет и механическое связывание вещества в иле, уменьшающее переход ЭДС-загрязнителей в водную фазу. Первоначальные исследования по данной проблеме ограничивались рассмотрением процессов биodeградации. Они показали эффективность метода удаления из вод рассматриваемых загрязнителей. Однако природа образующихся продуктов деградации и их влияния на окружающую среду остались вне внимания исследователей. Оказалось, что порою продукты биodeградации могут быть более вредными/опасными, чем «материнское», исходное загрязнение. Джонсон и соавторы [22] показали, что методом деградации в активном иле вещества типа E1 и E2 могут быть удалены из вод в количестве 88% и 74%, соответственно. Баронти и соавторы [13] привели данные эффективности удаления этих веществ на биологических водоочистных станциях Рима (Таблица 3).

Таблица 3. Эффективность очистки веществ типа E1 и E2 активным илом на водоочистных сооружениях Рима (по данным [13])

Водоочистная станция	Степень удаления E1 (%)	Степень удаления E2 (%)
Рим –Юг	76	19
Рим-Восток	92	84
Рим-Север	92	65

Из приведенных данных следует, что биологический метод может быть эффективным и дешевым методом удаления гормональных веществ из сточных вод, однако из-за возможного образования вредных промежуточных или побочных продуктов этот метод целесообразно комбинировать с другими методами, например, озонированием.

Мембранные методы

Ультра- и нанофильтрация являются все более широко применяемыми методами для удаления микропримесей и естественных органических веществ в ходе очистки питьевых и промышленных сточных вод. Кисо и сотрудники [23] изучали удаление сильно гидрофобных загрязнителей, таких как, ароматические пестициды, алкил-фталаты, методом нанофильтрации. Обнаружено, что степень удаления сильно зависит от молекулярной массы, размера и гидрофобного характера примеси.

Молекулярная масса большинства веществ типа ЭДС изменяется в пределах 150-500 дальтон. Поэтому методами микро- и ультрафильтрации могут быть удалены только те загрязнители, которые соединены с какой-то другой частицей за счет флокуляции, коагуляции и т.п. Большинство этих веществ (например, гормональные стероиды) может

быть удалено методами обратного осмоса или нанофильтрации со степенью очистки 90% [24].

Юн и другие [25] изучали эффективность удаления 27 соединений типа ЭДС мембранными методами из модельных вод и из вод трех различных источников. Они установили, что чем выше полярность примеси, чем она менее гидрофобна и менее летуча, тем меньшее время нахождения требуется для удаления примеси нанофильтрационной (для веществ с $M = 600 \pm 200$) или ультрафильтрационной (для соединений с $M = 8000 \pm 1000$) мембраной. Было далее показано, что нанофильтрационные и ультрафильтрационные мембраны связывают, как правило, $0-2,5$ нг/см² веществ типа ЭДС при эффективной (рабочей) площади мембраны $16,9$ см². Продолжительность нахождения примеси в нанофильтрационной мембране оказалась выше, чем в случае ультрафильтрационных мембран, что авторы объясняют отличием в размерах пор. Предполагалось также влияние химических параметров исследуемых вод.

Выводы

Для удаления из вод загрязняющих веществ типа ЭДС, присутствующих в малых концентрациях, наиболее пригодными являются методы деструкции озоном и адсорбция на активном угле.

Для решения этой задачи можно использовать также биологические методы очистки при их дополнении окислением с помощью озона. В этом случае сочетание двух методов позволяет сократить продолжительность очистки при достижении достаточной ее эффективности.

Методы коагуляции/флокуляции пригодны, главным образом, для удаления гидрофобных загрязнителей. Эффективность метода может быть повышена при его дополнении адсорбцией на активном угле или добавлением дисперсных/коллоидных загустителей.

Благодарность

Данная работа выполнена как часть проекта ТАМОП (ТАМОР)-4.2.1.В-10/2/KONV-2010-0001 в рамках программы развития «Новая Венгрия» при поддержке Европейского Союза и софинансирования со стороны Европейского Социального Фонда.

ВИДАЛЕННЯ ЗІ СТИЧНИХ ВОД РЕЧОВИН, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ГОРМОНАЛЬНУ СИСТЕМУ ЖИВИХ ОРГАНІЗМІВ, ЗА ДОПОМОГОЮ ТРАДИЦІЙНИХ ВОДООЧИСНИХ МЕТОДІВ

Р. Месарош¹, Ш. Барань^{1,2}

1 – Університет Мішкольца, Інститут хімії, 3515 Мішкольц-Едьстемварош, Венгрія,

2 – Закарпатський Угорський Інститут ім. Ференца Ракоци II, Берегово, Закарпатська область, Україна

e-mail: sbarany@uni-miskolc.hu

Стаття присвячена огляду літератури з проблеми очистки питних та промислових стічних вод від речовин, що впливають на гормональну систему живих істот (речовини типу «ЕДС»). Наведені склад/структура найбільш типових сполук, що впливають на гормональний баланс людини та їхня класифікація, описані шляхи попадання зазначених речовин в оточуюче середовище. Дано короткий аналіз труднощів аналітичного визначення ЕДС - речовин. Критично розглянуті основні методи видалення даних забруднювачів з вод різного походження: коагуляція, адсорбція на активованому вугіллі, окислення озоном і хлором, біологічні і мембранні методи. Список літератури містить 25 посилань.

Ключові слова: речовини, гормональна система, живі організми, склад і класифікація, стічні води, очищення, коагуляція, адсорбція, активоване вугілля, деструкція, озон, хлор, біологічне очищення, мембранні методи.

REMOVING OF SUBSTANCES THAT INFLUENCE THE HORMONAL SYSTEM OF LIVING ORGANISMS FROM THE WASTE WATERS USING TRADITIONAL WATER-TREATMENT METHODS

R. Mesarosh¹, S. Barany^{1,2}

1 – University of Miskolc, Institute of Chemistry, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Hungary

2 – Ferenc Rákóczi II Transcarpathian Hungarian Institute, Beregovo, Ukraine

e-mail: sbarany@uni-miskolc.hu

The article obtains a broad literature review on issue of drinking and industrial waste waters treatment. Substances that strongly impact on the hormonal system of living organisms (Endocrine Disrupting Compounds or EDC-type substances) are mostly in a focus. Composition/structure of the most typical substances, affecting hormonal balance of man and their classification are given. The paths of getting the indicated matters into environment are described. The short analysis of difficulties of analytical determination of EDC-substances are given. The basic methods of this kind pollutants removing from different types of water are critically considered: coagulation, adsorption on activated carbon, oxidization, biological and membrane methods, ozone and chlorine. The article contains 25 references.

Keywords: substances, hormonal system, living organisms, composition and classification, sewages, treatment, coagulation, adsorption, activated carbon, destruction, ozone, chlorine, biological treatment, membrane methods.

References:

1. Cook J.W., Dodds E.C., Hewett C.L., Lawson W. Estrogenic activity of some condensed ring compounds in relation to their other biological activities. *Proceed. R. Soc. Lond.*, 1934, pp. 272-286.
2. Walker B.S., Janney J.C. Estrogenic substances. II. Analysis of plant sources. *Endocrinology*, 1930, 14, pp. 389-392.
3. Fry D.M., Toone C.K., Speich S.M., Peard R.J. Sex ratio skew and breeding patterns of gulls: Demographic and toxicological considerations. *Stud. Avian Biol.*, 1987, 10, pp. 26-43.
4. Snyder S.A., Westershoff P., Yoon Y., Sedlak D.L. Pharmaceuticals, Person Care Products, and Endocrine Disruptors in Water: Implications for the Water Industry. *Env. Eng. Sci.*, 2003, 20, pp. 449-469.
5. Jones O.A., Lester J.N., Voulvoulis N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water. *Trends in Biotechnology*, 2005, 23, pp. 163-167. doi: 10.1016/j.tibtech.2005.02.001
6. Wise A., O'Brien K., Woodruff T. Are oral contraceptives a significant contributor to the estrogenicity of drinking water. *Environ Sci Technol.*, 2011, 45(1), pp. 51-60. doi: 10.1021/es1014482
7. Yoon Y., Westershoff P., Snyder S.A., Esparza M. HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Res.*, 2003, 37, pp. 3530-3537. doi: 10.1016/j.seppur.2013.01.012.
8. Sebok A., Vasanits-Zsigrai A., Helenkar A. Multiresidue analysis of pollutants as their trimethylsilyl derivatives, by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromat. A*, 2009, 1216, pp. 2288-2301. doi: 10.1016/j.chroma.2009.01.056.

9. Desbrow C., Routledge E.J., Brighty G.C Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environ Sci Technol*, 1998, 32, pp. 1549-1558. doi: 10.1021/es9707973
10. Ternes T.A., Stumpf M., Mueller J. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Sci Total Environ*, 1999, 225, pp. 81-90. doi: 10.1016/S0048-9697(98)00334-9
11. Liu R., Wilding A., Zhou J. Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1038, pp. 19-26. doi: 10.1016/j.chroma.2004.03.030.
12. Kuch H.M., Ballschmitter K. Determination of Endocrine-Disrupting Phenolic Compounds and Estrogens in Surface and Drinking Water by HRGC–(NCI)–MS in the Picogram per Liter Range. *Environ Sci Technol*, 2001, 35, pp. 3201-3206. doi: 10.1021/es010034m.
13. Baronti C., Curini R., D'ascenzo G. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. *Environ Sci Technol*, 2000, 35, pp. 5059-5066. doi: 10.1021/es001359q
14. Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils. A review. *Environ. Sci. Technol*, 2001, 35, pp. 3397-3406. doi: 10.1021/es0003021
15. Fielding M., Harding L., James C., Mole N. Removal of nonylphenol ethoxylates by water treatment processes. *UK WIR Report*, 1998.
16. Keun J.C., Sang G.K., Chang W.K., Jae P.K Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean J. Chem Eng*, 2006, 23, pp. 399-408. doi: 10.1007/BF02706741.
17. Matsumura Y., Yamabe K., Takahashi H. The effects of hydrophilic structures of active-carbon on the adsorption of benzene and methanol vapors. *Carbon*, 1985, 23, pp. 263-271. doi: 10.1016/0008-6223(85)90111-3
18. Crittenden J.C., Bulloch J.L. Correlation of aqueous-phase adsorption isotherms. *Environ. Sci. Technol*, 1999, 33, pp. 2926-2933. doi: 10.1021/es981082i
19. Zhang Y., Zhou J.L. Removal of estrone and 17beta-estradiol from water by adsorption. *Water Res*, 2005, 39, pp. 3991-4003. doi: 10.1016/j.watres.2005.07.019.
20. Kouras A., Zoubulis A., Samara C., Kouimtzia T. Removal of pesticides from surface waters by combined physicochemical processes. Part I: Dodine. *Chemosphere*, 1995, 30, pp. 2307-2315. doi: 10.1016/0045-6535(95)00103-F.
21. Zhang Y., Zhou J.L. Occurrence and removal of endocrine disrupting chemicals in wastewater. *Chemosphere*, 2008, 73, pp. 848-853. doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.001.
22. Johnson A.C., Belfroid A.C., Di Corcia A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Sci. Total Environ*, 2000, 256, pp. 163-173. doi: 10.1016/S0048-9697(00)00481-2.
23. Kiso Y., Mizuno A., Othman R. Rejection properties of pesticides with a hollow fiber NF membrane (HNF-1). *Desalination*, 2002, 143, pp. 147-157. doi: 10.1016/S0011-9164(02)00236-9.
24. Huang C.H., Sedlak D.L. Analysis of estrogenic hormones in municipal wastewater effluent and surface water using enzyme-linked immunosorbent assay and gas chromatography/tandem mass spectrometry. *Environ. Toxicol. Chem*, 2001, 20, pp. 133-139. doi: 10.1002/etc.5620200114.
25. Yoon Y., Westershoff P., Snyder S.A. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 2006, 202, pp. 16-23. doi: 10.1016/j.desal.2005.12.033.