
CONTEMPORARY TECHNOLOGIES FOR PESTICIDE REMOVAL IN WATER RESOURCES

Erhan Mustafa

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje,
erhanmustafa1978@gmail.com

Katerina Atkovska

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje,
kburevska@tmf.ukim.edu.mk

Stefan Kuvendziev

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje,
stefan@tmf.ukim.edu.mk

Kiril Lisichkov

Faculty of Technology and Metallurgy, University “Ss. Cyril and Methodius”, Skopje,
klisickov@yahoo.com

Abstract: Pesticides are chemicals used in food production to control agricultural pests, leading to residual contamination of water systems. Clean water is essential for life, and pesticide pollution poses serious risks to organisms, including humans. Conventional wastewater treatment methods primarily focus on biological and mechanical processes, which are insufficient for completely removing organic micropollutants, including pesticides. Various treatment methods are employed, such as biological processing, physical-chemical processes, and advanced oxidation processes (AOPs). Membrane bioreactor (MBR) technology is increasingly used as an alternative for treating pesticide-contaminated wastewater. The effectiveness of these methods is influenced by factors such as membrane properties, hydrophobicity, and the chemical characteristics of the pollutants. Additionally, adsorption processes and photolytic methods are discussed as viable alternatives for pesticide removal. The paper analyses the importance of understanding the chemical and physical properties of the membrane to select the most effective treatment methods, advocating for a combination of approaches tailored to local conditions to safeguard water resources for future generations.

Keywords: Pesticides, membrane, adsorption, membrane bioreactor (MBR), advance oxygenation processes.

СОВРЕМЕНИ ТЕХНОЛОГИИ ВО ОТСТРАНУВАЊЕ НА ПЕСТИЦИДИ ОД ВОДЕНИ РЕСУРСИ

Ерхан Мустафа

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Катерина Атковска

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Стефан Кувенциев

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Кирил Лисичков

Технолошко – металуршки факултет, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје
klisickov@yahoo.com

Апстракт: Пестицидите се хемикалии кои се користат во производството на храна за контрола на земјоделските штетници, што доведува до контаминација на водните системи. Чистата вода е од суштинско значење за животот, а загадувањето со пестициди претставува сериозна закана за сите организми, вклучувајќи ги и луѓето. Конвенционалните методи за третман на отпадни води главно се фокусираат на биолошки и механички процеси, кои не се доволни за целосно отстранување на органските микрополутанти, вклучувајќи ги и пестицидите. Различни методи на третман се применуваат, како што се биолошко обработување, физичко-хемиски процеси и напредни оксидациони процеси (AOPs). Технологијата на мембрански биореактори (MBR) сè повеќе се користи како алтернатива за третирање на отпадни води контаминирани со пестициди. Ефикасноста на овие методи зависи од повеќе фактори како што се својствата

на мембраната, хидрофобноста и хемиските карактеристики на загадувачите. Дополнително, процесите на атсорпција и фотолитички методи се разгледуваат како изводливи алтернативи за отстранување на пестицидите. Овој трудот ја анализира важноста на разбирањето на хемиските и физичките својства на мембраните за да се изберат најефективните методи за третман, залагајќи се за комбинација на пристапи прилагодени на локалните услови за заштита на водните ресурси за идните генерации.

Клучни зборови: Пестициди, мембрани, мембрански биореаткор, напредни оксидациони процеси.

1. ВОВЕД

Пестицидите се хемикалии кои се употребуваат во производството на храна. Се користат за контролата на земјоделските штетници како што се инсектите, плевелот и габите. Апликацијата на пестициди во земјоделството резултира со резидуална контаминација на водните системи со пестициди. Водните извори се клучен дел од екосистемот, а достапноста на чиста вода е од суштинско значење за одржување на животот на Земјата. Загадувањето на водата со различни пестициди претставува сериозна опасност за повеќе живи организми, меѓу кои и луѓето (Thakur, 2007). Контаминацијата на животната средина и водните системи, предизвикана од пестициди, значително ги зголемува трошоците за третман на вода и ја намалува достапноста на безбедна вода за пиење.

Употребата на пестициди потекнува од времето на Сумерите, пред околу 4500 години, кога се применувал елементарен сулфур за заштита од инсекти. Околу 1500-тата година, се појавуваат таканаречените „парапестициди“, како што се живата и арсенот, кои се користеле и за време на Втората светска војна (Abubakar et al.,2019). Во 17. век, никотин-сулфатот се добива од тутунот и истиот се употребува како инсектицид, додека во 19. век се појавуваат првите природни пестициди, како што се пиретрум (добиеен од *Chrysanthemum indicum*) и ротенон (добиеен од корените на тропското растение *Lonchocarpus nicou*) (Smith et al.,2002). Масовното производство на синтетички пестициди започнува со Пол Милер во 1939 и откривањето на карактеристиките на дихлоро-дифенил-трихлороетан, познат како ДДТ. Денеска, органохлорните пестициди се категоризирани како постојани органски загадувачи и се забранети во многу земји согласно Стокхолмската конвенција. Сепак, високи концентрации на овие пестициди и нивните производи на распаѓање, кои имаат долг животен век, сè уште се присутни во земјоделските почви (Balmer et al.,2019).

2. ТЕХНОЛОГИИ ЗА ПРЕЧИСТУВАЊЕ НА ОТПАДНИ ВОДИ ЗАГАДЕНИ СО ПЕСТИЦИДИ

Конвенционалните методи за пречиститување на отпадните води, со цел да ги отстранат биоразградливите материји, односно за да се постигне редуција на јаглерод, азот и фосфорот, се базираат на биолошки и механички процеси (Greenham et al., 2019). Сепак, овие класични методи не можат целосно да ги елиминираат присутните органски микрозагадувачи во комуналните отпадни води, вклучувајќи ги и пестицидите. Ефикасноста на пречистувањето варира од 3% до 99% за различни поларни соединенија, поради што биолошки активни соединенија или нивните метаболити можат да се ослободат во животната средина (Kwarciak-Kolowaska,2019).

Методите за третман на отпадни води обично се комбинираат во три основни фази: примарна, секундарна и терцијарна обработка. Во денешно време, постојат различни методи за третман на отпадните води, при што најчесто се применуваат процеси на биолошка обработка (аеробни и анаеробни), физичко-хемиски процеси (таложеење, флокулација/коагулација, седиментација, флотација, филтрација, центрифугирање, флуидизација, електролиза, мембрана сепарација, адсорпција, јонска размена, оксидација и редуција, неутрализација) и напредни оксидациони процеси (Bhargava et al.,2016). Физичко-хемиските методи можат да се поделат во две групи. Првата група вклучува процедури без хемиски промени, како што се: филтрирање преку порозна средина, атсорпција на цврсти честички, аерација, дестилација. Втората група вклучува постапки со хемиски промени, како што се: неутрализација (корекција на рН вредности), флокулација (комбинација на дисперзирани честички во поголеми флокули), коагулација, јонска размена и оксидација (користење на хлор, хлор диоксид, озон или водород пероксид) (Derbalah et al.,2024). Изборот и ефикасноста на овие методи зависи од типот на загадување, а економската оправданост обично е критичен и одлучувачки фактор за примената на одреден метод.

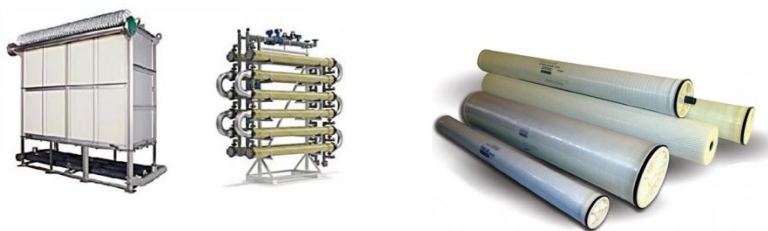
Хемиските процеси кои се применуваат во третманот на отпадни води се дизајнирани така што хемиските реакции предизвикуваат специфични промени. Тие секогаш се користат во комбинација со физички и биолошки процеси. Општо, хемиските процеси имаат недостаток во однос на физичките операции, бидејќи доведуваат до зголемување на растворените компоненти во отпадната вода. Како што беше претходно наведено, традиционалните методи за третман на отпадни води не се доволно ефикасни во отстранувањето на сите пестициди, особено оние со сложени органски структури од синтетичко потекло. За да се постигне ова, се користат процеси како дестилација, атсорпција, мембрански технологии и хемиска оксидација.

Во последно време мембранските биореактори (MBR) се почесто се применуваат за преработка на отпадни води кои се загадени со пестициди, и истите се алтернатива на класичните системи за пречистување на отпадни води, озонирање на отпадната вода и напредните оксидациски процеси (AOPs). И покрај високата ефикасност на AOP, нивната примена е ограничена поради високиот инвестиционен и оперативен трошок, создавањето на токсични меѓупроизводи кои можат да бидат опасни за животната средина и здравјето на луѓето.

Мембрански технологии за отстранување на пестицидите од отпадната вода

Мембранските процеси, како што се реверсната осмоза (RO) и нанофилтрацијата (NF), се особено ефективни за отстранување на голем број органски и неоргански материи кои се присутни во отпадните води. Ефикасноста на NF/RO во отстранувањето на пестицидите од водата за пиење зависи од изборот на типот и конфигурацијата на мембраната, при што се земаат во предвид физичко-хемиските карактеристики на мембраната. Хемиските карактеристики на мембраните, материјалот од кои се конструирани и граничната молекуларна тежина (MWCO), изразена во Далтони (g mol^{-1}), имаат значајна улога во изборот на мембраната. MWCO, како карактеристика на мембраната, ја дефинира способноста за задржување на полутангите врз основа на нивната молекуларна маса. Пожелно е редуцијата на загадувачите да биде поголема од 90%. Хидрофобноста на мембраната, која се мери преку контактниот агол и зета потенцијал, се додатни фактори кои влијаат на способноста на мембраната да постигне задоволително ниво на задржување на супстанцииите. Од друга страна, физичко-хемиските карактеристики на супстанцииите (пестициди), како што се молекуларната тежина, хидрофобност/хидрофилност, растворливоста, киселинската дисоцијациона константа (pK_a) и коефициентот на разделување октанола/вода ($\log K_{O/W}$), во системската интеракција со мембранските раствори, ја определуваат ефикасноста на процесот на мембранската сепарација (Qun Seah et al., 2024). NF/RO мембрани со MWCO во опсегот од 200 до 400 Да можат да бидат ефикасни во отстранувањето на пестициди. Овие мембрани се прикажани на слика 1. Хемијата на мембраните игра значајна улога во процесот на отфрлање на пестицидите. Композитните полиамидни мембрани покажуваат повисок степен на отфрлање во споредба со мембраните произведени од целулоза ацетат. Оваа разлика потекнува од разликите во поларитетот на мембраните.

Слика 1. Мембрани од MBR/NF/RO поставени во модули и конфигурација на рамни плочи и спирални мембрани



:

Извор: <https://biotecs.com.br/en/combined-reactors-biological-and-mbr>

Биотек фирма за мембрани

Главниот механизам за задржување (отфрлање) на пестициди е механизмот за селекција по големина на молекулата (size exclusion), при што хидрофобните и хидрофилните интеракции на површината на мембраната, како и електричната одбивност на NF мембраните, дополнително придонесуваат за целокупното раздвојување на супстанцииите во водниот раствор. Составот на отпадната водата, вклучувајќи ги и јонските сили, pH на растворот и присуството на органски материи, исто така влијаат на процесот на отстранување на пестицидите со употреба на NF/RO мембрани (Giaoto et al., 2024). Овие фактори се од суштинско значење за оптимизирање на ефикасноста на NF/RO мембранските процеси за отстранување на пестициди од водата.

Табела 1. Литература преглед на мембрански технологии за отстранување на пестицидите од отпадните води (Chen et al.,(2004), Ates et al.,(2023), Tepus et al., (2009), Mukherjee et al. (2020), Kosutic et al. (2005)).

Хемикалии	Технологија	Примерок	Резултат
Метиокарб, три-алат, клатиадин, кларотромицин, азитромицин, ацетамиприд, оксадиазон	MBR, MBR-UF R.O., NF	Деминерализиран воден раствор	МБР: Метиокарб (> 99%), три-алат (> 99%), клотиадин (>88%), кларотромицин (>71.9-74.2%), азитромицин (> 30%), ацетамиприд (> 30%), оксадиазон (> 30%), со дополнителна филтрација на добиениот ефлуент со употреба на NF90 и XLE типови на мембрани не се детектирани горенаведените соединенија, додека со NF270 добиена е дополнителна редукција од 75-91 %.
43 пестициди: забранети/ ограничени органохлор пестициди, органофосфор, карбамат, синтетички пиретроид за домашна употреба, инсектициди, фунгициди, хербициди	Мембранска филтрација тенкослојна комполитна полиамидна мембрана (TFC)	Деминерализиран воден раствор	Неоникотиноидите се присутни во опсег од 61 до 98%, синтетичките пиретроиди од 74 до 94%, карбаматите варираат од 81 до 100%. Отстранувањето на фунгицидите е во опсег од 60 до 100%, додека за хербицидите тој опсег изнесува 82 до 100%
Арсен и пестициди: диклорвос, атразин, диазинон	NF (NF 270)	Подземна вода	Отстранувањето на пестицидите се карактеризира со релативно високи вредности кои соодветно го одразуваат редоследот на нивните молекуларни големини. Најниските вредности на редукција се забележуваат кај најмалата молекула (диклорвос), додека за најголемата молекула (диазонон) вредностите се значително повисоки. Редуцијата на молекулата со средна големина (атразин) се наоѓа помеѓу споменатите вредности.
Нитрати и пестициди: атразин, деетилатразин, деизопропилат разин	R.O., NF DG-NF SG-R.O.	Подземна вода	Најзначајно отстранување на DG мембраната забележано е за атразин (61 – 50 %), следено од deetilatrazin (5 – 0 %). Подобри резултати во редукција се постигнуваат со RO мембрана-SG, што е очекувано поради нејзината мембранска структура, која е високо ефикасна во редукција на сите соединенија. Највисоко ниво на редукција е постигнато за нитрати (94,4 – 97,5 %), по што следуваат деетилатразин (95,0 %) и атразин(94,4 %).
Пестициди: форат, паратион- метил, атразин, диклорвос	Мембранска филтрација PTFE Рамни плочи	Моделна подземна вода	Соединенијата со ниска хидрофобност демонстрираат високи стапки на редукција, кои се движат од 70 до 99 %, додека соединенијата со висока хидрофобност покажуваат значително пониски стапки на редукција, во опсегот од 30 до 50%. Вкупниот салинитет и концентрацијата на хумусни киселини имаат минимално влијание на стапката на задржување.

Пестициди: трибутил фосфат, флутриафол, дикофол и иргарол	R.O. BW30-LE, SW30-XLE, GE-AD	Третирана комунална отпадна вода	Сите теститани мембрани покажуваат редуција од над 95% за сите пестициди во третираната отпадна вода. Највисокиот процент на редуција се добива за трибутил фосфат (99,0 %) и иргарол (98,3 %). Истиот е постигнат со користење на мембраната BW30-LE, додека мембраната GE-AD обезбедува редуција од 99,9 % за флутриафол и 99,1 % за дикофол. Утврдено е дека ефикасноста на редуција на RO мембраните зависи од молекуларната тежина и хидрофобноста/хидрофилноста на пестицидите.
11 пестициди: атразин, бенргазон, цијаназин, диурон и др.	NF NF 70	Деминерализра н воден раствор	NF мембраната ги редуира пестициди во опсег од 46% до 100%. Промените во флуксот можат да влијаат на степенот на редуција до 30%. (пиримикарб, мекопроп,метамитрон, метрибузин, симазин и винклозин)

Извор: Табелата е направена од следните трудови: (Chen et al.,(2004), Ates et al.,(2023), Tepus et al., (2009), Mukherjee et al. (2020), Kosutic et al. (2005))-ги има во литературен преглед.

Атсорпциони процеси за отстранување на пестицидите од отпадната вода

Атсорпцијата е уште еден метод применет за третман на пестицидите во отпадните води. Покрај активниот јаглен, кој може да биде во форма на прав (PAC) или гранули (GAC), како атсорбенти може да се користат и зеолити, глина или различни синтетички полимери (Sahoo et al.,2023). За концентрација на пестициди од 0,20 - 0,50 mg l⁻¹ потребно е 2 – 50 mg l⁻¹ PAC за да се постигне горната граница на детекција (0,1 mg l⁻¹) на пестицидите во водата. Ефикасноста на овој процес зависи од површинскиот афинитет на атсорбентот (активен јаглен) и присуството на нечистотии во водата, рН вредноста, температурата на водата, како и од површината и структурата на порите на атсорбентот, времето на задржување и физичко-хемиските карактеристики на супстанцијата која треба да се отстрани. Предностите на атсорпцијата се нејзината едноставност, флексибилност во спроведувањето и високиот степен на пречистување, како и отпорноста на процесот на токсични материји. Главниот недостаток е високата цена на активниот јаглен, губитокот на јаглерод за време на процесот на регенерација (термичка десорпција или согорување на токсични материји) и потребата за отстранување и одлагање по употребата.

Фотолитички методи за отстранување на пестицидите од отпадната вода

Фотолитичките методи се покажуваат како перспективни алтернативи за отстранување на пестицидите, користејќи светлосно зрачење како извор на енергија. Фотолизата, самостојно или во комбинација со оксиданси како што се H₂O₂/O₃, овозможува распаѓање на пестицидите (Wang et al.,2024). Ефикасноста на фотолизата може да се зголеми во комбинација со хемиски оксиданси, што доведува до подобрување на стапката на деградација на пестицидите. Методот Фентон, кој користи UV/VIS светлина, генерира моќни оксидирачки агенси, како хидроксилни радикали, со редуирање на Fe(III) на Fe(II) и реакција со водород пероксид. Ова го зајакнува процесот на разградување на биолошки и хемиски отпорни соединенија во водата. Фотокатализа, базирана на полупроводници, во која се користат материјали како титаниум (IV) оксид (TiO₂), претставува уште еден ефикасен пристап. Овие процеси нудат различни предности, вклучувајќи економичност, леснотија на употреба и висока ефикасност.

3. ЗАКЛУЧОК

Поради интензитетот на земјоделското производство, видот на културата, сезонските услови и климатските фактори, количината на пестициди што стигнува до животната средина може значително да варира. Отстранувањето на пестицидите од отпадните води претставува предизвик. Традиционалните методи не се доволно ефикасни и поради тоа се повеќе се истражуваат алтернативни решенија, како што се употребата на мембрански технологии (MBR/NF/RO) со NF/RO мембрани, атсорпција, фотолита и други напредни методи на оксидација. Мембранските технологии, како што се реверсна осмоза и нанофилтрација, се покажуваат како особено ефикасни за отстранување на пестицидите од отпадни води. Изборот на соодветна мембрана (NF/RO) е клучен фактор за постигнување на висок степен на отстранување на пестицидите. Воедно, треба

да се земат во предвид физичко-хемиските карактеристики на мембраната и супстанцијата која што треба да се отстрани. Адсорпцијата, иако може да има високи трошоци и бара соодветна обработка на отпадните материјали исто така е ефикасен метод за отстранување на пестициди. Фотолитичките методи, како што се фотолитиза и фотокатализа, се потенцијални алтернативи за отстранување на пестициди од водата, но со употреба на овие методи постои ризик од неконтролирано формирање на токсични производи, кои се добиваат за време на деградацијата или трансформацијата на почетната компонента. Истите бараат специјализирана опрема и експертиза, што ја ограничува нивната практична примена во реалниот сектор. Употребата на комбинација на горенаведените методи може да е клучот за ефикасно елиминирање на пестицидите од отпадната вода и за заштита на водните ресурси.

ЛИТЕРАТУРА

- Abubakar, Y., Tijjani, H., Egbuna, C., Adetunji, C. O., Kala, S., Kryeziu, T. L., Ifemeje, J. C., Patrick-Iwuanyanwu, K. C. (2019). Pesticides, History, and Classification, u C. Egbuna i B. Sawicka, *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*, 29–42.
- Ates, N., Uzal, N., Yetis, U., Dilek, F. B. (2023) Removal of pesticides from secondary treated urban wastewater by reverse osmosis, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 30 (2023) 8732–8745
- Balmer, J. E., Morris, A. D., Hung, H., Jantunen, L., Vorkamp, K., Rigét, F., Evans, M., Houde, M., Muir, D. C. G., (2019). Levels and trends of current-use pesticides (CUPs) in the arctic: an updated review, 2010–2018, *Emerging Contaminants*, 5, 70–88.
- Chen, S.-S., Taylor, J. S., Mulford, L. A., Norris, C. D. (2004) Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes, *Desalination* 160 (2004) 103–111.
- Derbalah, A., Sakugawa, H. (2024). Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Technology to Remove Pesticides from Water A Review of the Most Recent Technologies. *International Journal of Environmental Resourcess*, 18, 11.
- Gaioto, F.C., Matheus, M.C., de Souza-Chaves, B.M. (2024). Treatment of a pesticide-containing wastewater by biological and physicochemical processes: seeking the best conditions towards reuse. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 41, 1109–1125.
- Greenham, R. T., Miller, K. Y., Tong, A., (2019). Removal efficiencies of top-used pharmaceuticals at sewage treatment plants with various technologies, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7, 5.
- Kwarciak-Kozłowska, A. (2019). Removal of pharmaceuticals and personal care products by ozonation, advance oxidation processes, and membrane separation, u: M. N. V. Prasad, M. Vithanage, A. Kapley (ur.), *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology: Emerging Contaminants and Micro Pollutants*, Vol. 3, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- Kosutic, K., Furac, L., Sipos, L., Kunst, B. (2005). Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 42, 137–144.
- Sahoo, S.S., Kale, R.K. & Chowdhury, P. (2023). Treatment of toxic Imidacloprid pesticide-laden agricultural wastewater using low-grade coal-derived adsorbent. *Chemical Papers*, 77, 5961–5977.
- Seah, M.Q., Chien Ng, Z., Lai, G.S., Lau, W.J., Al-Ghouti, M.A., Alias, N.H., Ismail, A.F. (2024) Removal of multiple pesticides from water by different types of membranes, *Chemosphere*, 356
- Smith, E. H., Kennedy, G. G., (2002) *History of Pesticides*, u D. Pimentel (ur.), *Encyclopedia of Pest Management*, Informa Taylor & Francis Group, London.
- Mukherjee, A., Mehta, R., Saha, S., Bhattacharya, A., Biswas, P. K., Kole, R. K. (2020). Removal of multiple pesticide residues from water by low-pressure thin-film composite membrane, *Applied Water Science*, 10, 244
- Thakur, I. S. (2007) Xenobiotics: Pollutants and their degradation-methane, benzene, pesticides, bioabsorption of metals, u: R. K. Saxena. I. S. Thakur (ur.), *Environmental Microbiology*, 1–26.
- Tepuš, B., Simonič, M., Petrinić, I. (2009) Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes, *Journal of Hazardous Materials* 170, 1210–1217.
- Wang, J.Z., Ha, T.H., Chiemchaisri, C., Lu, M.C., (2024) Application of electro-Fenton technology for the degradation of imidacloprid from pesticide wastewater, *Journal of Water Process Engineering*, 63