

Elwira TOMCZAK, Władysław KAMIŃSKI

*Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,
Politechnika Łódzka*

ZASTOSOWANIE ODWRÓCONEJ OSMOZY DO USUWANIA PESTYCYDÓW Z ROZTWORÓW WODNYCH

APPLICATION OF REVERSE OSMOSIS TO PESTICIDE WATER SOLUTION REMOVAL

The application of membrane techniques (Reverse Osmosis) for separation popular pesticides was proposed in the paper. The criterion of a pesticides choice was their often presence in the environment. The commercial products as Azeotop, Atranex, and Dual Gold containing pure pesticides: simazine (2-chloro-4,6-dwu (etyloamino)-1,3,5-triazyna), atrazine (2-chloro-4-etyloamino-6-izopropilo-amino-1,3,5-triazyna), and S-metolachlorine was analysed.

Experiments were carried out by means of Osmonics module for different initial concentrations and different transmembrane pressure. The fluxes and separation characteristics of commercial RO membrane was described.

It was found that RO process is effective for removal of pesticides from water solutions. High efficiency presented in form of retention degree was obtained for Azeotop (93%), Atranex (92%), and S-metolachlorine (82%).

1. Wprowadzenie

Pestycydy są to grupy związków chemicznych pochodzenia naturalnego lub syntetycznego stosowane do niszczenia szkodników człowieka, zwierząt i roślin. Szerokie ich stosowanie może przynieść szereg korzyści [1]. W przypadku roślin służą również do zwalczania chorób, regulacji ich wzrostu i usuwania chwastów. Głównym założeniem stosowania jest toksyczne działanie dla niepożądanych form biologicznych, natomiast nieszkodliwość dla roślin, zwierząt i człowieka. Jednak to zamierzenie okazuje się nieosiągalne. Badania wykazują szkodliwy wpływ tych substancji na większość organizmów żywych. Daje to tej grupie związków specjalną pozycję, także w klasyfikacji toksykologicznej. Dlatego też konieczne stało się ciągłe monitorowanie i określanie zawartości pestycydów w środowisku [2,3]. Do gleby trafiają w wyniku celowej działalności człowieka, jednak na skutek ich wymywania z obszarów łąk i pól uprawnych dostają się do zbiorników wodnych. Największe ich stężenia stwierdza się w okresie

splywu wód roztopowych. W krajach rozwiniętych, podobnie jak w Polsce, zagrożenie dla wód powierzchniowych i gruntowych stanowią głównie herbicydy, zwłaszcza S-triazyny, a także chlorofenole.

Środki ochrony roślin w wodach naturalnych mogą ulegać rozkładowi chemicznemu np. hydrolizie pochodnych fosforowych, rozkładowi biochemicznemu oraz fotochemicznemu. Biodegradacja pestycydów w środowisku wodnym jest procesem złożonym, który zależy od temperatury, odczynu pH wody oraz rozpuszczalności biocydów. Dobrze rozpuszczalne pestycydy, czyli fosforoorganiczne są łatwiej rozkładane niż chloroorganiczne, które łatwiej rozpuszczają się w tłuszczach, gdzie ulegają kumulacji co stanowi duże zagrożenie dla organizmów żywych. Toksyczne działanie pestycydów na organizmy żywe jest bardzo różne, w głównej mierze zależy od rodzaju organizmu, sposobu dawkowania pestycydu czy warunków środowiskowych. Środki ochrony roślin są zagrożeniem dla zdrowia rolników jako użytkowników i konsumentów, poprzez spożywanie produktów i pestycydów, których pozostałości były w nich zawarte. Zgodnie z badaniami przeprowadzonym przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) przyczyniają się co roku do zatrucia 1-1,5 miliona osób najczęściej rolników, którzy je stosują, robotników, którzy je produkują, albo konsumentów produktów rolnych. Z tych przypadków 20000 co roku prowadzi do śmierci [4,5].

Przekroczenie dopuszczalnych zawartości pestycydów w wodach pitnych jest problemem nie tylko lokalnym ale o skali międzynarodowej. Stąd zagadnienia produkcji pestycydów, ich stosowania, a następnie usuwania ich pozostałości ze środowiska stały się ważną tematyką w opracowaniach naukowych. Wiele z nich dotyczy usuwania pestycydów z zastosowaniem technik membranowych [6,7,8,9].

Procesy separacji membranowej umożliwiają rozdział mieszanin począwszy od jonowych, niskocząsteczkowych składników roztworów, przez makromolekuły, wirusy, bakterie aż do zawiesin ciała stałego. Biorąc pod uwagę małe zapotrzebowanie na energię, nietoksyczność oraz brak jakichkolwiek zanieczyszczeń emitowanych do środowiska, należy spodziewać się, że będą one coraz częściej stosowane w procesie uzdatniania wody zarówno do celów bytowych jak i przemysłowych.

2. Charakterystyka badanych pestycydów

Obecnie najczęściej stosowanymi pestycydami w ogólnej liczbie preparatów są herbicydy. Ich udział procentowy w ogólnej liczbie chemicznych środków ochrony roślin jest wysoki i wynosi 41%. Mogą działać kontaktowo i układowo. Wśród tych związków w Polsce stosowane są pochodne triazynowe (atrazyna, symazyna), pochodne mocznika (linuron, chlorotoluron), pochodne kwasów fenoksykarboksylowych (dikamba).

Kryterium wyboru pestycydów oparto na ich stosunkowo wysokim zagrożeniu dla ludzi i częstym występowaniu w wodach gruntowych. Do badań wybrano komercyjne preparaty zawierające pestycydy:

- Dual Gold - (s-metolachlor)
- Azotop - symazyne (2-chloro-4,6-di-(etyloamino)-1,3,5-triazyna)
- Atranex - Atrazyne (2-chloro-4-etyloamino-6-izoproploamino-1,3,5-triazyna).

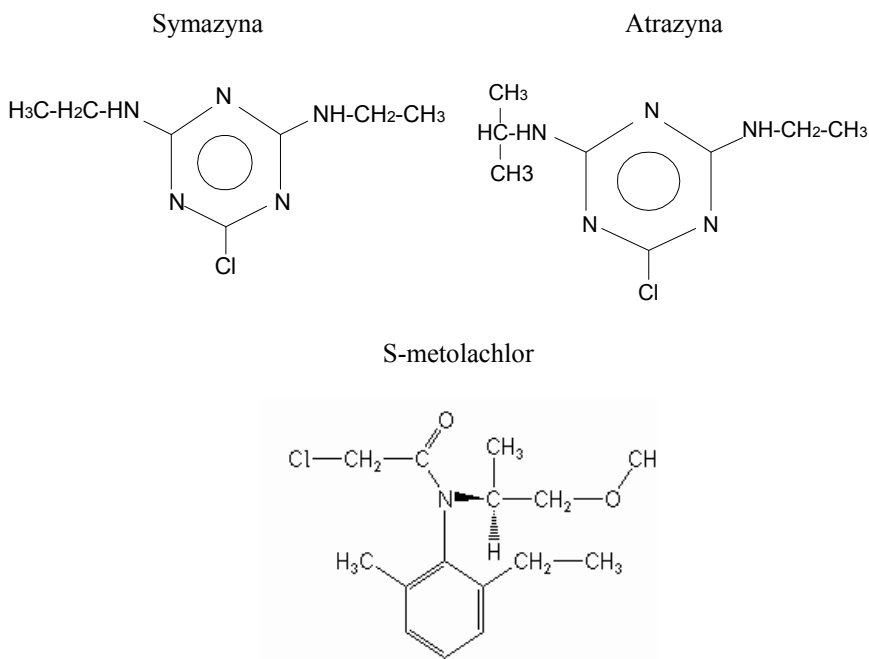
Symazyna (2-chloro-4,6-dwu (etyloamino)-1,3,5-triazyna). Masa molowa 201,7 g/mol. Rozpuszczalna w wodzie. Wykazuje IV klasę toksyczności. Jest selektywnym środkiem chwastobójczym, powodującym zakłócenia w przemianach enzymatycznych

oraz fotosyntezy. Stosowana do zwalczania traw i chwastów szerokolistnych. Toksyyczna w dawkach: drogą pokarmową $LD_{50} > 5000 \text{ mg/kg}$, przez skórę $LD_{50} > 3100 \text{ mg/kg}$ (dawka letalna LD_{50} , czyli ilość substancji toksycznej na kg masy ciała, która po jednorazowym podaniu powoduje śmierć 50% populacji).

Atrazyna (2-chloro-4-etyloamino-6-izopropiloamino-1,3,5-triazyna). Masa molowa 215,7 g/mol. Rozpuszczalna w wodzie. Wykazuje III klasę toksyczności. Jest selektywnym środkiem chwastobójczym, powodującym zakłócenia w przemianach enzymatycznych oraz fotosyntezy. Stosowana do zwalczania traw i roślin jedno- i dwuliściennych. Toksyyczna w dawkach: drogą pokarmową $LD_{50} > 1780 \text{ mg/kg}$, przez skórę $LD_{50} > 3100 \text{ mg/kg}$.

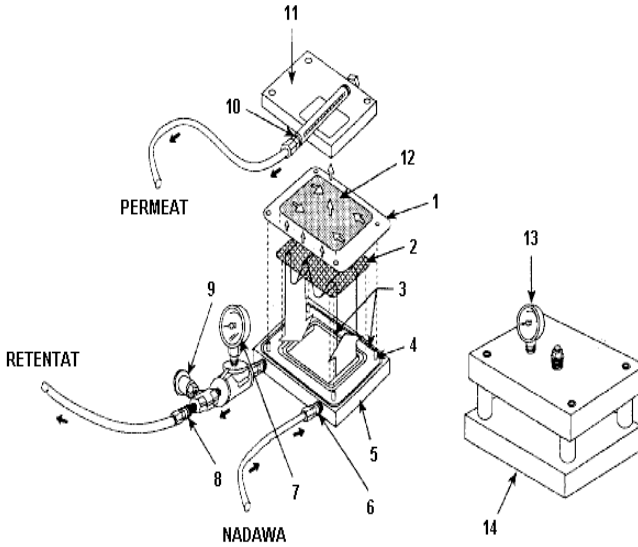
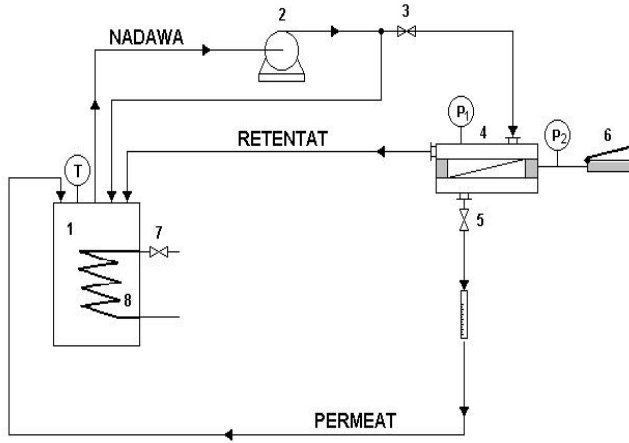
S-metolachlor (2-chloro-N-(2-etylo-6-metylofenylo)-N-[(1S)-2-metoksy-1-metyloetylo-acetanilid). Masa molowa 283,79 g/mol. Rozpuszczalny w wodzie. Wykazuje III klasę toksyczności. Przeznaczony jest do zwalczania chwastów jednoliściennych (głównie prosowatych) w buraku cukrowym, buraku pastewnym, kukurydzy. Toksyczny w dawkach: drogą pokarmową $LD_{50} > 2000-3000 \text{ mg/kg}$, przez skórę $LD_{50} > 2000 \text{ mg/kg}$.

Budowę chemiczną w/w pestycydów przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Budowa chemiczna symazyny, atrazyny i S-metolachloru

Fig. 1. Chemical structure of simazine, atrazine, and S-metolachlorine



Rys.2. Schemat instalacji i modułu membranowego SEPA CF firmy Osmonic
 1 – membrana, 2 – siatka dystansująca, 3 – uszczelki, 4 – dolna część modułu, 6 – wlot nadawy, 7 – manometr, 8 – wypływ retentatu, 9 – zawór, 10 – wypływ permeatu, 11 – górna część modułu, 12 – kierunek przepływu permeatu, 13 – manometr, 14 – obudowa

Fig. 2. Schematic diagram of SEPA CF membrane installation and module (Osmonic)
 1 – membrane, 2 – distance grid, 3 – seals, 4 – bottom of module, 6 – inlet (feed), 7 – manometer, 8 – outlet (retentate), 9 – valve, 10 – outlet (permeate), 11 – top of module, 12 – direction of permeate flux, 13 – manometer, 14 – enclosure

3. Cel i zakres badań

Celem pracy było określenie stopnia separacji wybranych pestycydów występujących w roztworach wodnych przy użyciu firmowej membrany przeznaczonej do odwróconej osmozy SG (Desal) o powierzchni roboczej 140cm². Eksperymenty wykonano na module firmy Osmonisc pozwalającym prowadzić wysokociśnieniowe procesy membranowe. Schemat instalacji i modułu przedstawiono na rys. 2. Stosowano zmienne natężenia nadawy:

- S- metolachloru 100 mg/l, 50 mg/l, 25 mg/l oraz 1 mg/l
- Azotopu 60 mg/l, 30 mg/l, 10 mg/l i 1 mg/l
- Atranexu 70 mg/l, 40 mg/l, 20 mg/l oraz 1 mg/l

oraz wartości ciśnienia transmembranowego: 1000kPa, 1500kPa, 2000kPa, 2500kPa, 3000kPa. Objętość nadawy wynosiła 4 dm³. Do określenia zawartości pestycydów w badanej próbce użyto spektrofotometru UVMINI-1240, który po wykreśleniu krzywych kalibracyjnych pozwalał na określenie stężenia tych związków w próbkach.

Omówienie wyników pomiarów i obliczeń

Na podstawie uzyskanych wyników obliczano wartości strumienia permeatu:

$$J_v = \frac{V}{A \cdot t} \quad (1)$$

Do oceny efektywności procesu ultrafiltracji dla roztworów zawierających substancje humusowe posłużono się stopniem zatrzymania R określonym wzorem:

$$R = \left(\frac{C_R - C_P}{C_R} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

Obliczono także efektywny współczynnik rozdziału S, który informuje nas w jakim stopniu oddzielony zostaje permeat od nadawy:

$$S = \left(\frac{C_N - C_P}{C_N} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

gdzie:

J_v – objętościowe natężenie przepływu [m³/m² h], V – objętość [m³], A – powierzchnia membrany [m²], t – czas [s], C_N – stężenie nadawy [mg/dm³], C_P – [mg/dm³], stężenie permeatu, C_R – stężenie retentatu [mg/dm³].

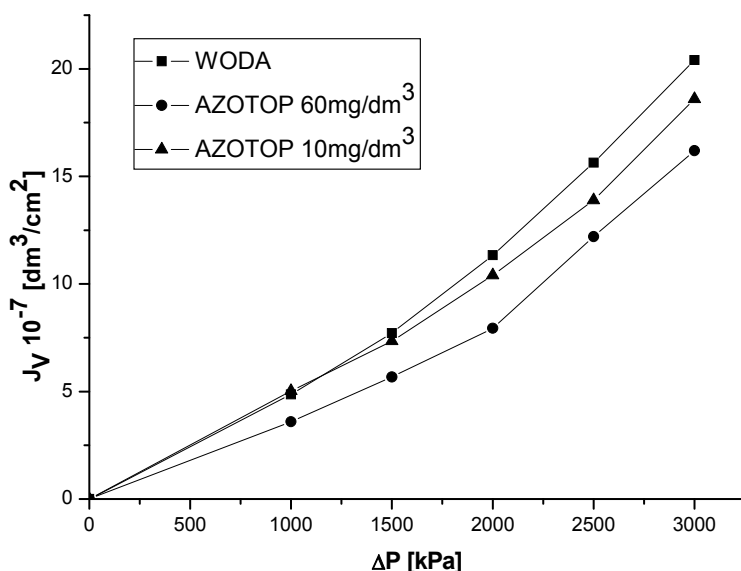
W Tabeli 1 zamieszczono wyniki obliczeń objętościowego strumienia przepływu wody przez stosowaną membranę.

Tab. 1. Hydrodynamika membrany SG (Desal)

Tab. 1. Hydrodynamics of SG (Desal) membrane

Lp.	P	v	t	$J_v \cdot 10^{-7}$
	[kPa]	[cm ³]	[s]	[dm ³ /cm ² s]
1	1000	30	441	4,859
2	1500	30	278	7,708
3	2000	30	189	11,34
4	2500	30	137	15,64
5	3000	30	105	20,41

Na Rysunku 3 przedstawiono zmiany objętościowego strumienia przepływu dla wody i azotopu o różnym stężeniu nadawy



Rys.3. Charakterystyka transportu wody i roztworów wodnych azotopu przez membranę

Fig. 3. Transport characteristic of membrane for water and azotop water solutions

W Tabeli 2 zestawiono wartości objętościowego strumienia przepływu, stopnia zatrzymania i efektywnego współczynnika rozdziału obliczone ze wzorów (1), (2) i (3) w zależności od rodzaju pestycydu i jego stężenia w nadawie.

Na Rysunku 4 przedstawiono czas dochodzenia procesu do stanu równowagi dla wodnego roztworu azotopu. Stan równowagi przy danym stężeniu i ciśnieniu transmem-

branowym został osiągnięty po upływie ok. 10 minut. Podobne rezultaty uzyskano dla innych ciśnień i stężeń badanych pestycydów. Dlatego też po upływie 10-15 minut pobierano próbki permeatu i retentatu do badań.

Tab. 2. Przykładowe wyniki obliczeń dla a) azotopu, b) atranexu i c) S-metolachloru

Tab. 2. Example of calculation results for a) azotop, b) atranex, and c) S-metolachlorine

a) azotop 30mg/dm³

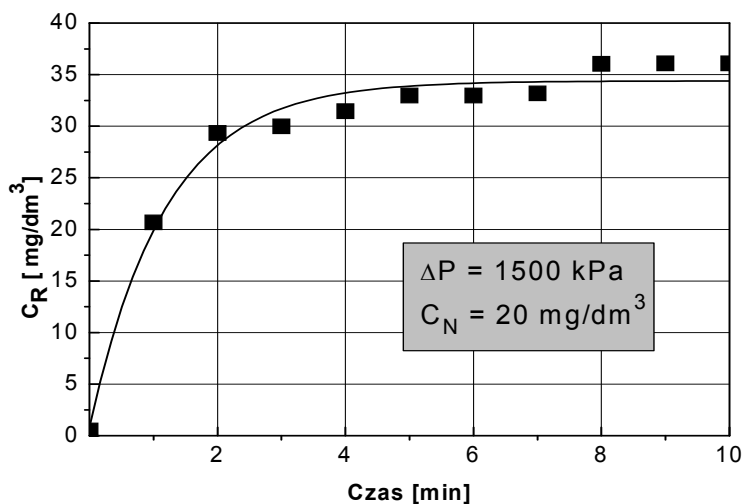
Lp.	ΔP [kPa]	C_P [mg/dm ³]	C_R [mg/dm ³]	$J_v \cdot 10^{-7}$ [dm ³ /cm ² ·s]	R [%]	S[-]
1	1000	4,066	44,867	2,976	91	0,864
2	1500	4,400	50,210	5,278	91	0,868
3	2000	4,067	51,178	3,793	92	0,878
4	2500	6,066	55,787	10,700	89	0,818
5	3000	4,260	57,857	13,300	93	0,872

b) atranex 20mg/dm³

Lp.	ΔP [kPa]	C_P [mg/dm ³]	C_R [mg/dm ³]	$J_v \cdot 10^{-7}$ [dm ³ /cm ² ·s]	R [%]	S[-]
1	1000	3,895	27,716	4,286	86	0,849
2	1500	3,208	36,099	5,397	91	0,875
3	2000	4,866	38,183	8,242	88	0,811
4	2500	8,986	43,392	11,200	79	0,651
5	3000	6,121	45,215	14,900	86	0,762

c) S-metolachlor 25mg/dm³

Lp.	ΔP [kPa]	C_P [mg/dm ³]	C_R [mg/dm ³]	$J_v \cdot 10^{-7}$ [dm ³ /cm ² ·s]	R [%]	S[-]
1	1000	16,729	36,246	3,133	54	0,432
2	1500	17,210	41,216	4,96	58	0,416
3	2000	17,199	44,179	7,215	61	0,416
4	2500	17,200	46,721	9,482	63	0,416
5	3000	17,215	49,415	18,47	65	0,415

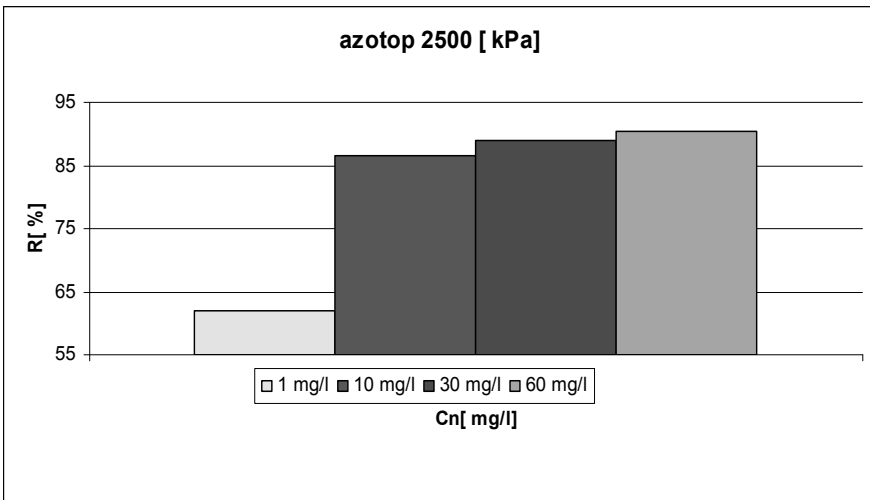


Rys.4. Ustalanie się równowagi stężenia retentatu wodnego roztworu azotopu

Fig.4. Equilibrium concentration of retentat for azotop water solution

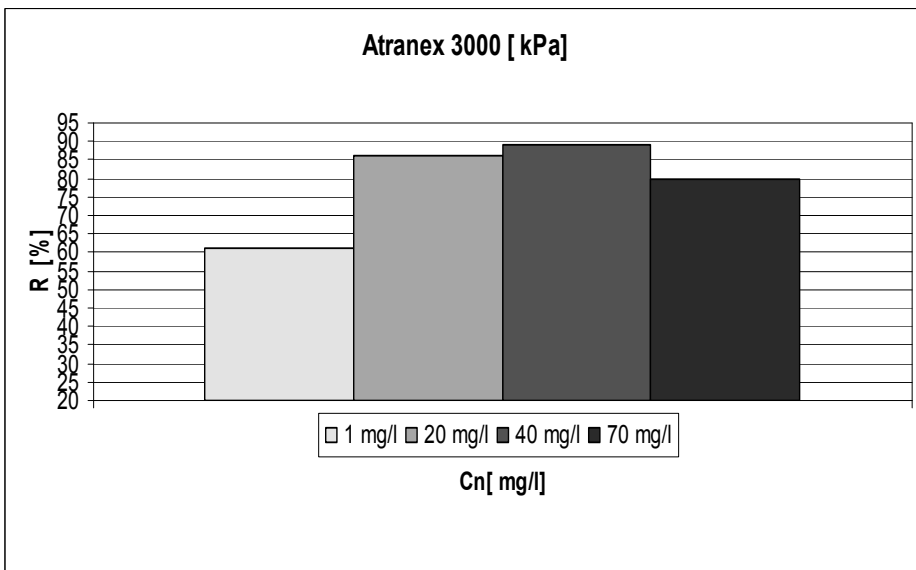
Na Rysunkach 5,6,7 przedstawiono wyniki uzyskane dla trzech badanych preparatów zawierających omawiane pestycydy. Przykładowo przedstawiono stopień zatrzymania dla azotopu uzyskany przy ciśnieniu 2500 kPa, dla atranexu przy $\Delta P = 3000 \text{ kPa}$ i dla S-metolachloru przy $\Delta P = 1500 \text{ kPa}$. Podobne zależności uzyskano dla innych ciśnień transmembranowych. Najwyższy stopień zatrzymania, bo aż 93 % został uzyskany dla azotopu ($C = 30 \text{ mg/dm}^3$ i $\Delta P = 3000 \text{ kPa}$). Dla pozostałych dwóch pestycydów zatrzymanie 92 %-owe uzyskano dla atranexu ($C = 40 \text{ mg/dm}^3$ i $\Delta P = 2000 \text{ kPa}$) oraz 82 -owe dla S-metolachloru ($C = 100 \text{ mg/dm}^3$ i $\Delta P = 2500 \text{ kPa}$).

Zbliżone wyniki dla azotopu i atranexu należy upatrywać w podobnej budowie tych związków co implikuje takimi samymi oddziaływaniami z membraną. Natomiast S-metolachlor pomimo również pierścieniowej budowy charakteryzuje się innymi podstawnikami, które inaczej oddziałują z zastosowaną membraną. Należy jednak stwierdzić, iż uzyskanie ponad 80%-wego zatrzymania jest wysoce zadawalające również w tym przypadku.



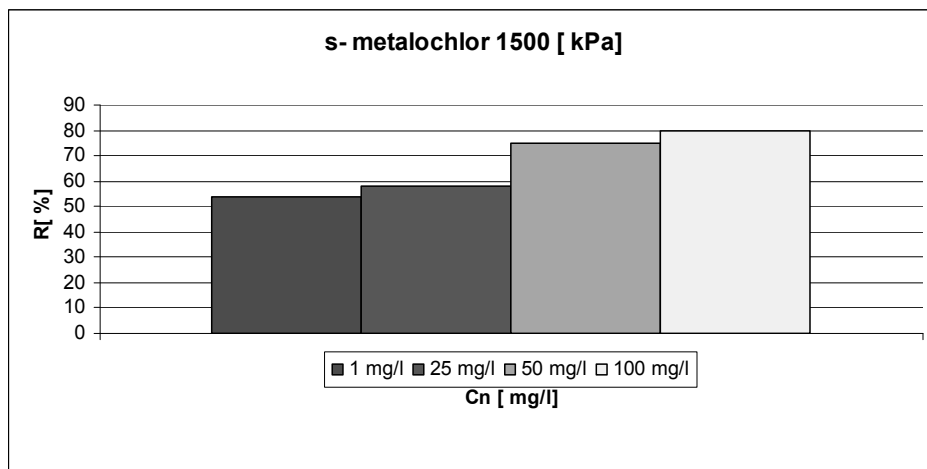
Rys.5. Zależność $R = f(\Delta P)$ dla azotopu przy ciśnieniu 2500 kPa.

Fig.5. Relationship $R = f(\Delta P)$ for azotop under pressure 2500 kPa



Rys.6. Zależność $R = f(\Delta P)$ dla atranexu przy ciśnieniu 3000 kPa

Fig.6. Relationship $R = f(\Delta P)$ for atranex under pressure 3000 kPa



Rys.7. Zależność $R = f(\Delta P)$ dla s-metolachloru przy ciśnieniu 1500 kPa

Fig.7. Relationship $R = f(\Delta P)$ for s-metolachlorine under pressure 1500 kPa

5. Podsumowanie

Z powodu znacznej szkodliwości stosowanych w rolnictwie pestycydów poszukuje się ekologicznych sposobów oczyszczania wód gruntowych. Jednym z nich są szeroko rozumiane techniki membranowe.

Przedstawione wyniki wskazują na możliwość wykorzystania procesu odwróconej osmozy do oczyszczania wody z pestycydów. Dla zastosowanej membrany uzyskano bardzo wysokie stopnie zatrzymania: dla azotopu i atranexu sięgające 81-92%, nieco niższe, ale równie zadawalające w granicach 55-80% dla S-metolachloru.

Stwierdzono obniżenie się wartości objętościowego strumienia permeatu J_v wraz ze wzrostem stężenia substancji w nadawie. Jednak dla wyższych początkowych koncentracji pestycydów stopień zatrzymania R osiągał w większości przypadków wyższą wartość.

Najwyższe efektywne współczynniki rozdziału uzyskano dla azotopu i atranexu, sięgające wartości $S = 0,87$, niższe dla S-metolachloru w granicach od 0,43 do 0,81.

Bibliografia

- [1] Bziuk M., Pesticydy – występowanie, oznaczanie i unieszkodliwianie, WNT, Warszawa 2001
- [2] Zadaka D., Nir S., Radian A., Mishael Y.G., Atrazine removal from water by polycation–clay composites: Effect of dissolved organic matter and comparison to activated carbon, *Water Research*, 43, 3, 2009, 677-683
- [3] Zhou Qingxiang, Xiao Junping, Wang Weidong, Liu Guoguang, Shi Qizeng, Wang Jianhong, Determination of atrazine and simazine in environmental water samples using multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for preconcentration prior to high performance liquid chromatography with diode array detector *Talanta*, 68, 4, 2006, 1309-1315
- [4] Kwokana R.S., Correll R.L., Miller R.B., Pesticide Impact Rating Index – A pesticide risk indicator for water quality, *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 5, 1-2, 2005, 45-65
- [5] Dinham B., Prolonged exposure to some agricultural pesticides may increase the risk of lung cancer in agricultural workers, *Evidence-Based Healthcare and Public Health*, 9,3, 2005, 203-205
- [6] Agbekodo K.M., Legube B. i Dard S., Atrazine and simazine removal mechanisms by nanofiltration: influence of natural organic matter concentration, *Water Research*, 1996, t30, 11, 2535-2542
- [7] Majewska-Nowak K., Kabsch-Korbutowicz I. i Dodź M., Usuwanie atrazyny z roztworów wodnych w procesie hybrydowym, *ZN Polit. Śląskiej*, seria: Inż. Środ., 2002, z47, 77-84
- [8] Ahmad A.L., Tan L.S., Shukor S.R.A. Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 1, 2008, 71-77
- [9] Plakas K.V., Karabelas A.J., Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment, *Journal of Membrane Science*, 320, 1-2, 2008, 325-334

