

37. OTDK
KÉMIAI ÉS VEGYIPARI SEKCIÓ



**A NANOSZŰRŐ MEMBRÁN HATÉKONYSÁGA A NÖVÉNYVÉDŐ SZEREK
VÍZBŐL TÖRTÉNŐ ELTÁVOLÍTÁSÁBAN**

TDK dolgozat

Szerző(k): Kiss Noémi¹

¹4. évfolyam Élelmiszeripari biotechnológia, BSc

Témavezető(k): Dr. Sörös Zita¹, Jelena Šurlan²

¹ Egyetemi tanár, Szénhidráttartalmú-élelmiszeripari Mérnöki Tanszék

²Egyetemi kutató, Szénhidráttartalmú-élelmiszeripari Mérnöki Tanszék

Lezárva: 2024.05.23.

Tartalmi összefoglaló

A mezőgazdaságban való túlzott használat következtében a peszticidek jelenléte a környező vizekben egyre gyakoribbá vált (Saleh, et al. 2020). A környezetre és az emberi egészségre gyakorolt negatív hatásuk miatt a vízből való hatékony eltávolításuk szükséges. A tanulmány célja egy poliamid nanoszűrő membrán hatékonyságának kivizsgálása volt három peszticid eltávolítási folyamatában. A nanoszűrési folyamat dead-end szűrőberendezéssel ment végbe, a nyomás értéke pedig 3 bar volt. A poliamid nanoszűrő membrán pórusainak áteresztő mérete - nagysága molekulatömegben (MWCO-Molecular Weight Cut Off) kifejezve 400 Da. A kiválasztott peszticidek a karbofurán, acetamiprid és propikonazol voltak, sorban 221,25 Da, 222,67 Da és 342,22 Da molekulatömeggel. A legnagyobb molekulatömegű peszticid, a propikonazol, a permeátumban nem volt kimutatható, ezért az eltávolítási hatékonysága a legmagasabb volt. Az alacsonyabb molekulatömegű peszticideknél azonban, kisebb szintű eltávolítását figyelhettünk meg a vízből. A nanoszűrő membrán magas MWCO-értéke miatt, a karbofurán és az acetamiprid molekulatömegéhez képest ezeknek a peszticideknek a kiválasztódási aránya 85%, illetve 70% körül volt.

Ez a tanulmány a TwiNSol-CECs, 101059867 számú projekt keretén belül készült, amelyet a Horizon Europe program támogat. (<https://twinsol-cecs.com/>)

Tartalomjegyzék

1.	BEVEZETÉS	1
2.	CÉLKITŰZÉSEK.....	1
3.	SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS	2
3.1.	A mikroszennyeződések	2
3.2.	A szennyvízben található mikroszennyeződések tisztítására használt módszerek	3
3.3.	Membránszűrők	4
3.4.	A nanoszűrők	5
4.	ANYAG ÉS MÓDSZER.....	7
4.1.	Anyag.....	7
4.2.	Módszer	7
5.	AZ EREDMÉNYEK MEGVITATÁSA	9
6.	ZÁRADÉK.....	11
7.	FELHASZNÁLT IRODALOM	11

1. BEVEZETÉS

A tiszta ivóvízhez való jog, 2010 óta, az ENSZ jóvoltából, az alapvető emberi jogok közé tartozik. Az ENSZ célja a világ minden táján biztosítani az embereknek a megfelelő ivóvízhez való hozzáférést, miközben védi a ivóvíz forrásokat és segít a vízellátás fenntartható fejlődésében.

Az elvárosiasodás következtében egyre több a felgyülemelő szennyvíz, míg az ivóvíz mennyisége rohamosan csökken. A tiszta víz sós vízből vagy szennyvízből történő előállítása számos gyakorlati és gazdasági előnnyel járna (Shannon et al., 2008). Egyre több úgynevezett mikroszennyeződés található az embereket körülvevő vizekben, amelyek nagy kockázatot jelentenek a környezetre és az emberi egészségre (Richardson és Kimura, 2016; Richardson és Ternes, 2011; Loos et al., 2009). Ezen anyagok gyakorisága különböző szennyvizekben, amelyek már átestek a tisztítási folyamaton, arra utal, hogy a jelenlegi tisztítási technikák nem hatékonyak a mikroszennyeződések eltávolításában (Bueno et al., 2012; Anumol et al., 2016). Emiatt a szennyvíztisztító telepeket tekintik a folyókban, a talajvízben és az ivóvízben megjelenő mikroszennyeződések fő forrásának. Ezen szennyeződések mennyiségei még nincsenek beleépítve a szabályzatokba, de figyelemre méltó az egyre nagyobb tartalmuk az ivóvizekben.

A felbukkanó mikroszennyeződések közé tartoznak a gyógyszeripari termékek, személyi higiéniai termékek, peszticidek, mesterséges édesítőszer, stb. Eredetük különböző lehet, a háztartásoktól kezdve, a kórházakon át, az ipari hulladékig. Ezek a szennyeződések a környező vizekben ng/l-től mg/l-ig terjedő mennyiségben találhatók meg, a hagyományos szennyvízkezelési eljárások hiányossága miatt. Egyes eljárások, mint az ózonos fertőtlenítés, az eleveniszapos adszorpció, a fejlett oxidációs eljárások és a membránszűrés hatékonyak bizonyultak a mikroszennyeződések eltávolításában, de az iparban még nem lettek felhasználva ilyen célok elérésére.

2. CÉLKITŰZÉSEK

Az innováció iránti igény fő oka a felbukkanó mikroszennyeződések növekvő mennyisége a környezetben, és az eltávolításukra alkalmazott módszerek hiánya. További kutatásokra van szükség ezen a területen, valamint javaslatokra a fejlett szennyvízkezelési eljárások megvalósítására, vagy akár új lehetséges kezelési módok felkutatására (Bui et al., 2016).

Kutatásom célja kivizsgálni az NF270 típusú nanoszűrő membrán hatékonyságát karbofurán, acetamiprid és propikonazol peszticidek szűrése esetében, laboratóriumi körülmények között. A felhasznált eszközt, a METCell berendezést az Európai Unió támogatása révén szereztük be.

3. SZAKIRODALMI ÁTTEKINTÉS

3.1. A mikroszennyeződések

A felbukkanó mikroszennyeződések többféle módon szennyezik a vizet, a levegőt és a talajt, így negatívan hatnak a környezetre és az emberi egészségre (Inyinbor et al., 2018). A környezetben jelen lévő egyre gyakrabban előforduló mikroszennyező anyagok (Contaminants of emerging concern, CECs) az elmúlt évtizedekben nagy figyelmet kaptak az emberi egészségre gyakorolt negatív hatásuk miatt. Ezenlőre még csak az Európai Unió megfigyelő listáján szerepelnek. Közéjük tartoznak a különböző kémiai vegyületek, amelyek jellegzetes szerkezettel rendelkeznek, valamint toxikus hatással vannak az emberi egészségre. Az említett mikroszennyeződések egy része gyógyszerhatóanyag, növényvédő szerek, szintetikus és természetes hormonok, adalékanyagok, lágyítók, lángfojtók, valamint személyi higiéniai termékek (Rizzo et al., 2019). A hagyományos szennyvízkezelések nem tudják teljesen eltávolítani a szennyvízből kikerült mikroszennyeződések, és így azok eljutnak az ivóvízhez valamint az élelmiszeriparban felhasznált vízhez (Yadav et al., 2021). A szóban forgó mikroszennyeződések toxicitása különösen nagy jelentőséggel bír a lebomlással szembeni nagy ellenállásuk miatt, amely összetett szerkezetük és egyéb tényezők következménye (Fatta-Kassinos et al., 2011).

Az egyre gyarabban felbukkanó mikroszennyező anyagok (elsősorban személyi higiéniai termékek és peszticidek) forrásai eredetük alapján négy kategóriába sorolhatók: ipari termelésből, kórházakból, háztartásokból és mezőgazdaságból eredő szennyeződések (Larsson, 2014). A kórházi szennyvíz a gyakran használt gyógyszerkészítmények mellett bizonyos, röntgenképalkotásban használt antibiotikumokat, érzéstelenítőket és kontrasztanyagokat is tartalmaz, amelyek felhasználása a kórházakra korlátozódik, és csak az ilyen eredetű szennyvízben található meg. A peszticidek és a gyógyszerkészítmények közvetlenül szennyezhetik a vízrendszert, azonban vannak bizonyos beépített akadályok, amelyek lehetővé teszik a vízrendszerbe engedett víz minőségének javítását. Az említett védelmi intézkedések és korlátok, amelyeket a legtöbb esetben alkalmaznak, nem hatékonyak a mikroszennyeződések eltávolításában. Emiatt a szennyvíztisztító telepek jelentik a vizekben megjelenő mikroszennyeződések fő forrását (Qiu et al, 2016). Általában a szennyvízben, a felszíni vizekben, a talajvízben és az ivóvízben különböző koncentrációban (ng/L-től µg/L-ig) találhatók meg ezek a mikroszennyeződések (Luo et al., 2014).

Az ipari hulladékok nem megfelelő elhelyezése miatt különféle kémiai vegyületek kerülnek a talajba. Az említett vegyületek egy része nem tekinthető károsnak, míg mások, mint például a gyógyszerek és a színezékek mérgezőek, és csökkentik a terméshozamot, valamint a talaj élőlényeinek hatékonyságát (Zhang et al., 2020).

A kísérletben használt peszticidek közül, a karbofurán emberre gyakorolt toxicitása jelentős, és komoly egészségügyi kockázatot jelenthet, különösen az élelmiszerrel, vízzel vagy levegővel való szennyezett

területeken való expozíció esetén. Magas toxicitása miatt az egyik legmérgezőbb vegyületnek számít, ezért 2008-ban az Európai Unió egész területén betiltották. Meglehetősen konzisztens a talajban és a vízben, semleges vagy savas körülmények között, és rendkívül mérgező az emlősökre (Soloneski et al., 2008). Az Egészségügyi Világszervezet (WHO) szerint neurotoxikus, genotoxikus, citotoxikus, mutagén, reprodukív, endokrin károsító, embriótoxikus és bőr-bőrproblémákat okozhat (WHO, 2009). A propikonazol egy széles spektrumú gombaölő szer, amely hatékonyan védi a növényeket különböző gombákkal szemben, az Egészségügyi Világszervezet (WHO) az emberiségre mért hatása szempontjából a mérsékelten mérgező anyagok közé sorolja. Kísérletek is igazolják (Wolf et al., 2006; Orlandini et al., 2015.) a propikonazol mérgező hatását, amely mint a májkárosodás vagy a reprodukív képességek csökkenéseként nyilvánul meg. Az acetamipridot úgy tervezték, hogy megcélozza a rovarok nikotinos acetilkolin receptorait, de kiterjedt alkalmazása káros hatásokhoz vezetett a nem célzott szervezetekben, beleértve az emlősöket is. Az acetamiprid nyomait különféle élelmiszerekben, vízben és talajban mutatták ki. Ezenkívül az acetamiprid metabolizmusa toxikus metabolitokat hoz létre a rágcsálók agyában, májában, plazmájában és vizeletében. Az acetamipridnek való hosszan tartó környezeti vagy véletlen expozíció megváltoztatja a hematológiai, biokémiai és szerkezeti profilokat, ami neurológiai, hepatorenális, immunológiai, genotoxikus és reprodukív hatásokhoz vezet. (Phoghat et al., 2022.)

3.2. A szennyvízben található mikroszennyeződések tisztítására használt módszerek

A mai napig számos tanulmány készült, amelyek a vízrendszerből kikerülő mikroszennyeződések jellemzésével és eltávolításával foglalkoznak, mind laboratóriumi, mind ipari szinten. A felbukkanó mikroszennyeződések eltávolításának hatékonyságát befolyásoló fő külső tényezők a pH és a hőmérséklet, míg magát az eltávolítást jelentős mértékben befolyásolja maguknak a kikerülő mikroszennyezőknek a természete (Luo et al., 2014).

Ipari szinten a szennyvíztisztítás legszélesebb körben alkalmazott technikái az ózonosítás és az eleveniszapos kezelés, míg a hidrosztatikus nyomáskülönbségen alapuló nanoszűrést és fordított ozmózist ritkán alkalmazzák membrántechnikaként (Rizzo et al., 2019).

A jelenlegi szennyvíztisztításokkal nem lehet jelentős mennyiségű mikroszennyeződést eltávolítani, ezért van igény olyan új technikák kidolgozására, amelyek lehetővé teszik azok jobb eltávolítását. Az említett technikák közül néhány a membránszűrés, az eleveniszapos kezelés, az ózonosítás és a fejlett oxidációs eljárások (AOP), amelyek jelentős mennyiségű mikroszennyeződés eltávolítására képesek, azonban az energiaigény és a megvalósítási költségek miatt még nem alkalmazták őket az iparban (Rizzo

et al., 2019). Svájcban az új vízvédelmi törvénynek köszönhetően az ózonos fertőtlenítést és az eleveniszap adszorpciót alkalmazzák, hasonló a helyzet Németországban is, ahol e technikák alkalmazása önkéntes alapon történik.

3.3. Membránszűrők

A mai napig számos membrán-eljárással próbálkoztak a mikroszennyeződések vízből történő jobb eltávolítása érdekében. A membránszűrés a szennyvíz újrahasznosításának egyik kulcsfontosságú megoldása. A membránszűrés működési alapelve, hogy a szennyvizet vékony membránon vezetik át a különféle szennyeződések, például szerves anyagok, kórokozók, tápanyagok és oldott anyagok eltávolítására, amelyeket a korábbi kezelések nem távolítottak el teljesen. A szennyvíztechnológiában legszélesebb körben alkalmazott membrántechnika a fordított ozmózis mikroszűrés (Drewes et al, 2003).

A jelenlegi fejlett szennyvízkezelésekben a legszélesebb körben alkalmazott a mikroszűrés és ultraszűrés, amelyeket fizikai gátként alkalmaznak a lebegő részecskék és mikroorganizmusok ellen. A mikroszűrésre leggyakrabban használt membránok 0,1-1 μm , míg ultraszűrésre 0,01-0,04 μm mérettartományba esnek (Crittenden et al., 2021). A membrángyártáshoz használt polimerek közös jellemzői a hidrofilitásuk és a vegyszerállóságuk széles pH-tartományban és oxidáló körülmények között (Rizzo et al., 2019). A membránok ezen jellemzői robusztussá teszik őket, ami lehetővé teszi különféle vegyszerek (például hipoklorit oldatok), levegőtisztítás és hidraulikus öblítés használatát, hogy megőrizték működőképességüket és megakadályozzák a membrán "elszennyeződését".

A szennyvíz szűrésére gyakran használják a mikroszűrést és az ultraszűrést, az így kapott tisztított vizet fertőtlenítés után különféle célokra lehet felhasználni. Az említett szűrések hidrosztatikus nyomáskülönbség elvén vagy vákuum alatt működnek. A membránok jelenléte a szennyvíztisztításban csökkenti a mikroszennyeződések fellelhetőségét. A mikroszűrés és az ultraszűrés a szennyvíztisztítás előkezeléseként is használható, hogy megakadályozzuk a membrán "elszennyeződését" a kevésbé áteresztő szűréseknél. Másrészt nanoszűrős és fordított ozmózis membránokat használnak a már szűrt, nagyon alacsony szuszpendált részecskéket tartalmazó vízhez. Az említett eljárások elsősorban az összes oldott részecskék számának csökkentésére, valamint a szerves molekulák eltávolítására szolgálnak, ami csökkenti a fajlagos vezetőképességet, keménységet, fémek és szerves részecskék tartalmát. Napjainkban a nanoszűrést és a fordított ozmózist sótalanításra vagy részleges sótalanításra alkalmazzák, míg elméletileg az emberrel érintkező víz tisztítására is alkalmazható (Rizzo et al., 2019).

A nanoszűréshez és fordított ozmózishoz használt poliamid membránréteg kémiaiilag kevésbé ellenálló, mint a mikroszűréshez és ultraszűréshez használt anyagok. Emiatt a nanofiltrációs és fordított ozmózis membránok nagyon érzékenyek az olyan erős oxidálószerekre, mint a hipoklórsvavagy az ózon, így ebben az esetben korlátozott ezeknek a tisztítószereknek a használata. Nanoszűrés és fordított ozmózis

esetén nem alkalmas a membránok tisztítására fordított irányú hidraulikus öblítés alkalmazása, ennek oka a poliamid réteg sűrű szerkezete, ami potenciálisan a membránok szétválásához vezethet. A nanoszűrés és a fordított ozmózis a mikroszűréssel és az ultraszűréssel ellentétben csak a hidrosztatikus nyomáskülönbség elvén működik. Nanoszűréssel és fordított ozmózissal nagy mennyiségű mikroorganizmus, szerves és szervetlen anyag távolítható el. Ezek a folyamatok a méret szerinti szétválasztáson, az elektrosztatikus taszításon és a hidrofób kölcsönhatásokon (adszorpción) alapulnak (Bellona et al., 2005). A kisebb pórusú membránszűrések, mint például a nanoszűrés és a fordított ozmózis, nagy mennyiségű energiát igényelnek. A mikroorganizmusok eltávolításának köszönhetően a nanoszűrés és a fordított ozmózis egyben fertőtlenítő gátat is biztosít. Ha az említett típusú membránszűrést fertőtlenítési előkezelésként alkalmazzák, akkor növelik magának a fertőtlenítési folyamatnak a hatékonyságát ózonnal vagy klórral (Rizzo et al., 2019).

A membránszűrési folyamatok során felbukkanó mikroszennyeződések kiválasztódása a részecskék jellemzőitől (molekulatömeg, oldhatóság, hidrofóbitás és töltés), a membránok jellemzőitől (áteresztőképesség, felületi potenciál, hidrofóbitás), a víz jellemzőitől (pH, hőmérséklet, iontartalom), valamint a folyamat körülményei (fluxus, transzmembrán nyomás stb.) függ (Madsen et al., 2014.).

3.4. A nanoszűrők

A nanoszűrő membránokat először a múlt század 80-as éveiben használták. A nanoszűrést elsősorban a víz- és szennyvíztisztításban, valamint a sóatlanítási eljárásokban alkalmazzák, emellett a gyógyszer- és élelmiszeriparban is alkalmazható (Mohammad et al., 2015). A nanoszűrés egy nagyon összetett folyamat, amely a mikrohidrodinamikától és a határfelületen végbemenő reakcióktól, valamint maguk a membránok nanopórusaiban végbemenő reakcióktól függ. A nanoszűrő membránok pórusmérete általában 1 nm körül van, ami megakadályozza a 300-500 Da-nál nagyobb komponensek átjutását. A vízzel érintkező nanofiltrációs membránok felülete elektromos töltéssel rendelkezik, ami a funkciós csoportoknak a membrán felületéről való disszociációja vagy a töltött részecskék oldatból való adszorpciója következtében keletkezik (Hagmeyer et al., 1998). A nanoszűrő membránok készítéséhez használt anyagtól függően bázikus vagy savas csoportokat, vagy akár bázikus és savas csoportok kombinációját is tartalmazhatják. A nanoszűrő membránokat a fordított ozmózisos membránoktól a következő jellemzők különböztetik meg:

- az egyértékű ionok nem hatékony kilökődése,
- a kétértékű ionok hatékony kilökődése
- nagyobb fluxus (Mohammad et al., 2015).

A nanoszűrés fejlesztése új membránok kifejlesztésén alapul, amelyek nagyobb szelektivitással, kilökődéssel és amelyekkel membrán eltömődése is elkerülhető. A membrán eltömődéséért felelős komponensek szerves vegyületek, szervetlen vegyületek, kolloidok vagy biológiai szilárd részecskék.

A nanoszűrő membránok teljesítményének javítására alkalmazott innovatív technikák fázisközi polimerizációra és "oltott" (grafting) polimerizációra oszthatók. (Mohammad et al., 2015). A nagynyomású nanoszűrő membránok nagy mennyiségű kiváló minőségű vizet biztosítanak. A nanoszűrő membránok előnyei közé tartozik a szennyeződések hatékony eltávolításának képessége, az alacsonyabb membránárak, a kevesebb energiafelhasználás és a fordított ozmózishoz képest hosszabb membránélettartam (Pontie et al., 2008). A nanoszűrést széles körben alkalmazzák számos olyan kutatásban, amelyek a környezetben történő alkalmazással foglalkoznak, elsősorban a felszín alatti, felszíni és szennyvízben. A kétértékű sók és kisméretű szerves molekulák eltávolítására szolgáló jellemző alkalmazása mellett arzén, szerves szennyező anyagok, gyógyszerészeti hatóanyagok és hormonok eltávolítására is használják.

Szintén széles körben vizsgálták a nanoszűrő membránok alkalmazását a peszticidek eltávolítására. Elsősorban a kártevők ellen használt peszticidek eltávolításán alapulnak. A felszín alatti vizekben transzformált peszticideket azonosítottak, amelyek különböznek az irodalomban leggyakrabban előforduló peszticidektől. Madsen és Sogaard (2014) a nanoszűrés és a fordított ozmózis alkalmazhatóságát vizsgálták peszticidek és átalakult növényvédő szerek talajvízből történő eltávolítására. Az NF99HF membrán hatékonynak bizonyult a klasszikus peszticidek eltávolításában (90% feletti hatékonyság), míg a transzformált növényvédő szerek eltávolítása a kisebb szemcseméret miatt jóval kevésbé hatékony.

A felbukkanó mikroszennyeződések molekulatömege 100 – 400 Da tartományba esik, azonban egyes antibiotikumok molekulatömege lényegesen nagyobb is lehet. Az említett antibiotikumok nagyobb molekulatömegük mellett 1 nm-nél kisebb átmérőjűek, így a mikro- és ultraszűrő membránokon nem maradnak vissza.

Az oldott szerves komponensek negatív hatással lehetnek a nanoszűrő membránok hatékonyságára, ugyanis képesek kötődni a membránhoz, ezáltal dúsítják azt és növelik a kémiai potenciált, ami növeli a membránon való áthaladást és csökkenti a kiválasztódást. Az említett tulajdonság különösen a hidrofób mikroszennyeződéseknel figyelhető meg, mint például az ösztradiol és hasonló komponensek (Drewes et al., 2003; Nghiem et al., 2005).

Megjegyzendő, hogy a laboratóriumi szinten kapott eredményeket nem lehet teljes mértékben összehasonlítani az ipari szinttel. Ennek oka az, hogy az ipari folyamathoz képest nem lehet laboratóriumi szinten megfelelően elérni a hidraulikai feltételeket, valamint az, hogy a laboratóriumi nanoszűrési eljárásban kisebb mennyiségű visszafolyó víz áll rendelkezésükre. Ráadásul a laboratóriumi körülmények között alkalmazott nanoszűrő membránok nem mindig reprezentálják a nagy felületű ipari membránokat.

4. ANYAG ÉS MÓDSZER

4.1. Anyag

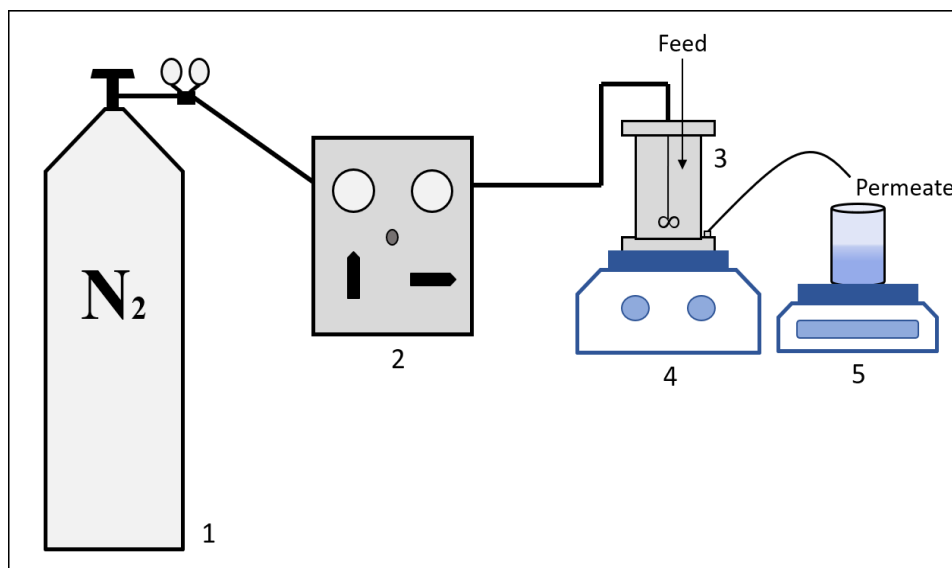
A kísérlet során felhasznált nanoszűrő az NF270, a DowFilmtec gyártótól származik, melynek molekulatömege 400 Da. A felhasznált minta karbofurán, acetamiprid és propikonazol keverékét tartalmazta (1. Táblázat).

	<i>Molekulatömeg (Da)</i>	<i>pKa</i>	<i>logKow</i>
<i>karbofurán</i>	221.252	11.9	2.32
<i>acetamiprid</i>	222.674	0.7	0.8
<i>propikonazol</i>	342.22	1.09	3.7

1. Táblázat – A felhasznált peszticidek tulajdonságai

4.2. Módszer

A membránt ultratiszta vízben 24 órán keresztül előkondicionáltuk, mielőtt a készüléket összeszereltük volna. A készülék melybe a nanoszűrő membrán kerül össze van kötve egy manométerrel, amelyhez egy nitrogén palack van kötve (1. ábra). A manométer segítségével állítható a nyomás 3 bárra.



1. ábra – METCell berendezés manométerre kapcsolva

1 – gázpalack, 2 – nyomásszabályozó, 3 – METCell, 4 – mechanikus keverő, 5 – mérleg

A kísérlethez szükséges minta 200 ml ultra tiszta víz, melyben 0,34 g/ml koncentrációban lett feloldva a peszticidek keveréke. A mennyiség ahhoz lett mérve amekkora koncentrációban találhatók meg ezek a mikroszennyeződések a környezetben.

Ez az oldat kerül a METCell berendezésbe, amelyben megtalálható a nanoszűrő membrán is. A berendezésen belül található egy keverő is, amely felgyorsítja a kiválasztódás folyamatát, ezt a keverőt egy mágnes mozgatja. Egy kis csövön keresztül a permeátum elhagyja a készüléket, a leszűrt anyagok pedig a berendezésben maradnak.

A folyamat addig tart amíg nem kapunk 100 ml permeátumot, és 100 ml retentátumot. A pontosság és egyszerűség miatt a térfogat helyett, a leszűrt víz tömegét követtük, ami megközelítően megfelel 100 mililiternek. Ezen kívül követtük a szűrés gyorsaságát is az idő mérésével, mivel előfordulhat, hogy a membrán megtelítődik vagy elszakad. Ilyenkor az áramlás gyorsasága drasztikusan megnő vagy lecsökken. A szűrés folyamat körülbelül 20 percet vett igénybe.

Ezután a kapott minták szilárd fázisú extrakción (SPE) estek át, manifold rendszeren keresztül (2. ábra), HLB adszorbens alkalmazásával, vákuum alatt.



2. ábra – Manifold

Ezt követi a szárítás vákuum alatt, amely 2 órát vesz igénybe. Szárítást követően a mintákat metanol segítségével leöblítettük az adszorbens felületéről és koncentráltuk nitrogénáramban (evaporáció) (3. ábra).



3. ábra – A minták koncentrációja nitrogénáramban

Ennek köszönhetően minták készen állnak magasnyomású folyékony kromatográfiára (HPLC), tömegspektrométer kombinációjában. HPLC-ről leolvasott értékeket a következő képletbe behelyettesítve kifejezhetők a kiválasztódási arányok:

$$R[\%] = \frac{C_p}{C_p + C_r} * 100\%$$

C_p – a peszticidek mennyisége a permeátumban

C_r – a peszticidek mennyisége a retentátumban

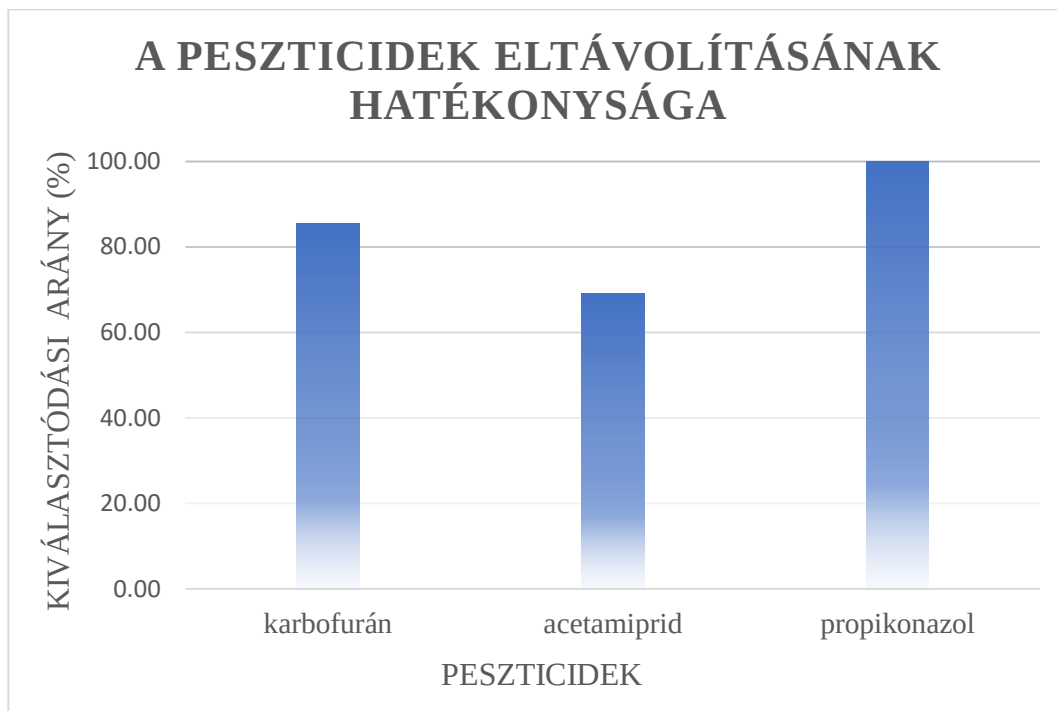
5. AZ EREDMÉNYEK MEGVITATÁSA

A kapott eredmények alapján, kiszámoltuk a peszticidek kiválasztódási arányát, melyet táblázatban (2. Táblázat) valamint grafikusán is ábrázoltunk.

PESZTICIDEK	Permeátum [ng]	Retentátum [ng]	Kiválasztódási arány [%]
karbofurán	3.8900	22.6674	85.35
acetamiprid	15.0422	33.7382	69.16
propikonazol	0	47.2110	100.00

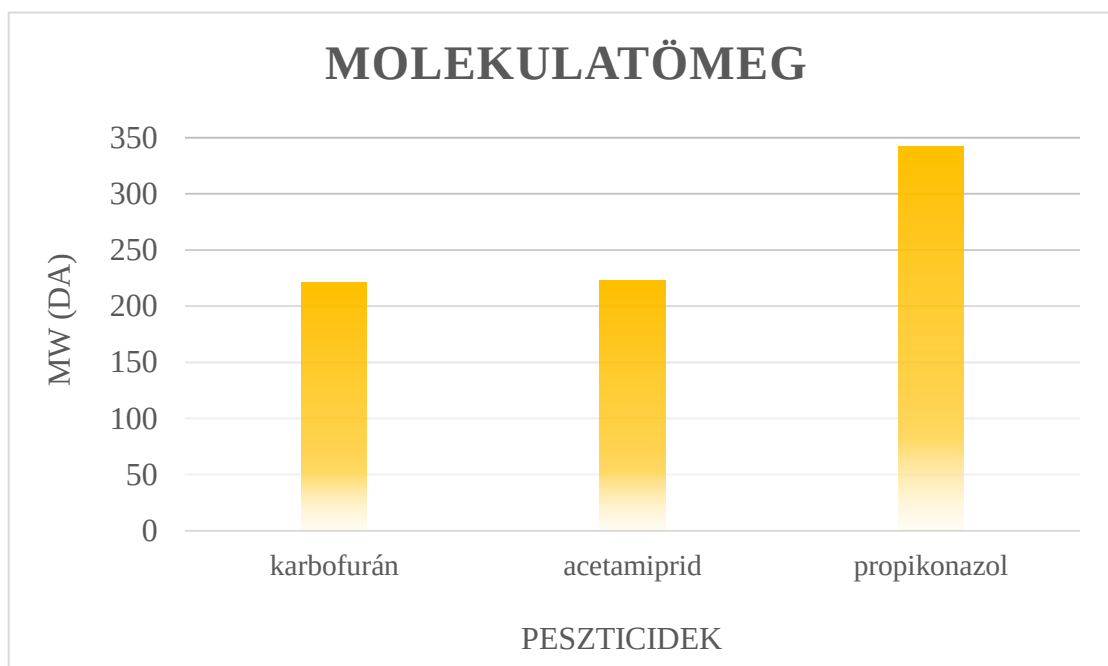
2. Táblázat - A peszticidek kiválasztódási aránya

A kísérlet során felhasznált minták közül a legjobb eredményt, azaz 100% - os kiválasztódást a propikonazol esetében értük el (4. ábra).



4. ábra – A peszticidek eltávolításának hatékonysága

Tekintve a nanoszűrő molekulatömegét (400 Da), a propikonazol molekulatömege a leghasonlóbb. Ebből kifolyólag arra lehet következtetni, hogy a kiválasztódás szoros összefüggésben van a nanoszűrő és az eltávolítandó anyagok molekulatömegével (5. ábra).



5. ábra – A peszticidek molekulatömegei

Az NF (nanofiltráció) és RO (fordított ozmózis) membránok általi növényvédőszer eltávolítása egy bonyolult folyamat, amelyben több membrán- és oldottanyag-paraméter, valamint az adalékvíz összetétele

és a folyamat feltételei játszanak szerepet. Konstantinos et al., 2011. szerint általánosságban elmondható, hogy szűrés a membrán által (gyakorlati körülmények között) a fő mechanizmus, amely meghatározza a növényvédőszer kiválasztódását. Abban az esetben, ha a membrán átlagos pórusmérete nagyobb, mint a visszatartandó anyagok pórusmérete, a kiválasztódás változhat a növényvédőszer membrán iránti affinitásától függően.

Például a hidrofób növényvédőszer (nagy logKow értékkel) nem maradnak jól meg nanofiltrációs membránokon; ezt a membrán felületeken történő fokozott adszorpciónak tulajdonítják, amely megkönnyíti azoknak a permeát oldalra való diffúzióját. (Konstantinos et al., 2011.) Ezt az állítást alátámasztotta a karbofurán és az acetamiprid kiválasztódási arányai, mivel molekulatömegeik nem annyira eltérőek, mégis a kiválasztódás nagyban különbözik. Feltételezéseink szerint ez még köthető a molekulák konformációjához, valamint az eltérő izoelektromos pontokhoz és a különböző vízben való oldhatóságukhoz.

6. ZÁRADÉK

A kísérlet során kivizsgált peszticidek közül a propikonazol választódott ki teljesen, míg a karbofurán és az acetamiprid csak részlegesen. Az NF270 nanoszűrő molekulatömege 400 Da volt, ez miatt az alacsonyabb molekulatömegű anyagok esetében a kiválasztódás csak részleges volt. Tehát ezen molekulák teljes eltávolításához kisebb molekulatömegű nanoszűrőket kell alkalmazni. Észrevételeink szerint a molekulák vízben való oldhatósága valamit az izoelektromos pont is kihathat a kiválasztódásra. Azonban általában a nanofiltráció önmagában nem biztosítja a víztisztítási feladatot (és talán nem is kellene rábízni). Valójában a nanofiltrációt más kiegészítő műveletekkel kell kombinálni, egy hatékony integrált tervezési keretben.

7. FELHASZNÁLT IRODALOM

1. Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J., & Mayes, A. M. (2008). *Science and technology for water purification in the coming decades*. Nature, 452(7185), 301 – 310. oldal
2. Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2016). *Water analysis: emerging contaminants and current issues*. Analytical chemistry, 88(1), 546-582.
3. Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2011). *Water analysis: emerging contaminants and current issues*. Analytical chemistry, 83(12), 4614-4648.

4. Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G. (2009). *EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters*. *Environmental pollution*, 157(2), 561-568.
5. Bueno, M. M., Ulaszewska, M. M., Gomez, M. J., Hernando, M. D., & Fernández-Alba, A. R. (2012). *Simultaneous measurement in mass and mass/mass mode for accurate qualitative and quantitative screening analysis of pharmaceuticals in river water*. *Journal of Chromatography A*, 1256, 80-88.
6. Anumol, T., Dagnino, S., Vandervort, D. R., & Snyder, S. A. (2016). *Transformation of polyfluorinated compounds in natural waters by advanced oxidation processes*. *Chemosphere*, 144, 1780-1787.
7. Bui, X. T., Vo, T. P. T., Ngo, H. H., Guo, W. S., & Nguyen, T. T. (2016). *Multicriteria assessment of advanced treatment technologies for micropollutants removal at large-scale applications*. *Science of the Total Environment*, 563, 1050-1067.
8. Inyinbor, A. A., Bello, O. S., Fadiji, A. E., & Inyinbor, H. E. (2018). *Threats from antibiotics: A serious environmental concern*. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 784-793
9. Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., ... & Fatta-Kassinos, D. (2019). *Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater*. *Science of the Total Environment*, 655, 986-1008.
10. Yadav D., S. Rangabhashiyam, Pramit Verma, Pardeep Singh, Pooja Devi, Pradeep Kumar, Chaudhery Mustansar Hussain, Gajendra Kumar Gaurav, Kuppusamy Sathish Kumar (2021). *Environmental and health impacts of contaminants of emerging concerns: Recent treatment challenges and approaches*, *Chemosphere*, 272, 129492
11. Fatta-Kassinos, D., Meric, S. & Nikolaou (2011), A. *Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research*. *Anal Bioanal Chem* 399, 251–275
12. Larsson E., Said al-Hamimi, Jan Åke Jönsson (2014), *Behaviour of nonsteroidal anti-inflammatory drugs and eight of their metabolites during wastewater treatment studied by hollow fibre liquid phase microextraction and liquid chromatography mass spectrometry*, *Science of The Total Environment*, vol. 485–486, 300 – 308.
13. Q. Qiu, Z. Tan, J. Wang, J. Peng, M. Li, Z. Zhan, *Extraction, enumeration and identification methods for monitoring microplastics in the environment*, *Estuar. Coast Shelf Sci.* 176 (2016) 102e109.
14. Zhang, W., Fu, W., Min, J., Jiang, W., Li, Y., (2020). *Separation, characterization and identification of microplastics and nanoplastics in the environment*. *Science of the Total Environment*, 721, 137561.
15. Sonia Soloneski, Miguel A. Reigosa, Gabriela Molinari, Norma V. González, Marcelo L. Larramendy, *Genotoxic and cytotoxic effects of carbofuran and furadan on Chinese hamster ovary (CHOK1) cells*, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, Vol 656, Issues 1–2, 2008, 68-73, ISSN 1383-5718
16. Wolf DC, Allen JW, George MH, et al. „*Toxicity Profiles in Rats Treated with Tumorigenic and Nontumorigenic Triazole Conazole Fungicides: Propiconazole, Triadimefon, and Myclobutanil*” *Toxicologic Pathology*. 2006; 34(7):895-902. doi:10.1080/01926230601047808
17. Orlandini Costa N., Leivas Vieira M., Sgarioni V., Rangel F. Pereira M., Garcia Montagnini B., Suzana de Fátima Paccola Mesquita, Daniela Cristina Ceccatto Gerardin, „*Evaluation of the reproductive toxicity of fungicide propiconazole in male rats*”, *Toxicology*, Vol 335, 2015, 55-61, ISSN 0300-483X
18. Phogat, A., Singh, J., Kumar, V. et al. „*Toxicity of the acetamiprid insecticide for mammals: a review.*” *Environ Chem Lett* 20, 1453–1478 (2022).

19. Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... & Wang, X. C. (2014). *A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment*. *Science of the total environment*, 473, 619-641.
20. Drewes, J., Kimura, K., Amy, G., E., Heberer, T., Kim, T. U., & Watanabe, Y. (2003). *Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes*. *Journal of membrane science*, 227(1-2), 113-121.
21. Crittenden J. Mao G., Hu H., Xi Liu, , Ning Huang, *A bibliometric analysis of industrial wastewater treatments from 1998 to 2019*, *Environmental Pollution*, vol.275, 2021, 115785
22. Bellona, C., & Drewes, J. E. (2005). *The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes*. *Journal of Membrane Science*, 249(1-2), 227-234.
23. Madsen H.T., Søgaaard E. G., *Applicability and modelling of nanofiltration and reverse osmosis for remediation of groundwater polluted with pesticides and pesticide transformation products*, *Separation and Purification Technology*, 2014., vol. 125,111-119
24. Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., & Elimelech, M. (2005). *Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes*. *Environmental science & technology*, 39(19), 7698-7705.
25. Mohammad A.W., Y.H. Teow, W.L. Ang, Y.T. Chung, D.L. Oatley-Radcliffe, N. Hilal, (2015) *Nanofiltration membranes review: Recent advances and future prospects*, *Desalination*, vol 356, Pages 226-254
26. Hagemeyer G., Gimbel R.,*Modelling the salt rejection of nanofiltration membranes for ternary ion mixtures and for single salts at different pH values*,*Desalination*,vol. 117, Issues 1–3, 1998, 247-256
27. Konstantinos V. Plakas, Anastasios J. Karabelas, *Removal of pesticides from water by NF and RO membranes — A review*, *Desalination*, 2012.,vol. 287, 255-265