

Praćenje i uklanjanje pesticida iz otpadnih voda – pregled

B. Babić Visković,^{a*} S. Morović,^b D. Ašperger^a i K. Košutić^b

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



^a Zavod za analitičku kemiju, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb

^b Zavod za fizikalnu kemiju, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Trg Marka Marulića 19, 10 000 Zagreb

Sažetak

Pesticidi igraju ključnu ulogu u modernoj poljoprivredi za kontrolu štetočina, povećanje prinosa usjeva i osiguranje sigurnosti hrane. Međutim, njihova široka uporaba izaziva zabrinutost za okoliš zbog njihove postojanosti i mogućih štetnih učinaka na ekosustav.

Analitičke metode za detekciju pesticida razvile su se da bi odgovorile na izazove koje postavlja širok raspon tih kemijskih spojeva. Tehnike kao što su plinska kromatografija, tekućinska kromatografija, spektrometrija masa nude osjetljivu i selektivnu detekciju, omogućujući učinkovito praćenje razine pesticida u uzorcima iz okoliša.

Pesticidi mogu onečistiti vodeni okoliš otjecanjem s poljoprivrednih polja, što je prijetnja kvaliteti vode i životu u vodi. Da bi se ublažili ti utjecaji na okoliš, primjenjuju se različite metode za uklanjanje pesticida iz vode. Napredni procesi oksidacije, tehnike adsorpcije pomoću aktivnog ugljena ili nanomaterijala i membranski postupci ubrajaju se u najvažnije strategije koje se primjenjuju za učinkovito uklanjanje pesticida iz voda.

Razumijevanje prisutnosti pesticida u okolišu, primjena robusnih analitičkih metoda za njihovo otkrivanje i razvoj učinkovitih strategija uklanjanja ključni su koraci u ublažavanju potencijalnih rizika za okoliš i zdravlje ljudi povezanih s onečišćenjem pesticidima. Ovaj pregled naglašava važnost interdisciplinarnog istraživanja za rješavanje složenih izazova koje predstavljaju pesticidi u vodenim ekosustavima i naglašava potrebu za održivim poljoprivrednim praksama i regulatornim mjerama za smanjenje njihova utjecaja na okoliš.

Ključne riječi

Pesticidi, okoliš, kromatografija, membranski procesi, napredno oksidacijski procesi, adsorpcija

1. Uvod

Ksenobiotici se definiraju kao kemikalije koje se nalaze u organizmima i okolišu, ali se tamo ne proizvode niti je njihova prisutnost u njima očekivana.¹ Nalaze se u zraku, tlu, vodi, biljkama, životinjama i ljudima, a klasificiraju se kao pesticidi, farmaceutski spojevi, proizvodi za osobnu higijenu, nedopuštene droge, sredstva za čišćenje, konzervansi, bojila, emulgatori, mikroplastika, industrijski proizvodi i nuklearni otpad. Nastaju kao produkt ljudske aktivnosti, no mogu ih proizvesti i neki drugi organizmi kao dio svojeg obrambenog mehanizma (npr. bakterijski toksini, mikotoksini, fitotoksini, zootoksini). Stoga su ksenobiotici sveprisutni i nemoguće ih je izbjeći te se njima svakodnevno svjesno ili nesvjesno izlažemo. Doprinos ksenobiotika razvoju i napretku ljudske civilizacije te poboljšanju kvalitete suvremenog načina života neosporan je. Unazad nekoliko desetljeća znanstvena istraživanja usmjerena su na njihovu prisutnost u prirodi te razotkrivaju nepoželjne, često i katastrofalne posljedice, koje su potvrđene narušenom ekološkom ravnotežom te odumiranjem vrsta.² Stoga je negativan utjecaj ksenobiotika na ekosustav sve veći problem.³ S druge strane, negativni učinci za ljude mogu biti raznoliki, od toksičnosti do karcinogenosti, mutagenosti i teratogenosti.^{2,4,5} U skupinu ksenobiotika čije je djelovanje štetno za ekosustav i zdravlje ljudi ubrajaju se pesticidi.

Zbog porasta stanovništva sve veća potražnja za hranom rezultira intenzivnom upotrebom pesticida u poljoprivredi radi kontrole insekata, korova i gljivica.⁶ Unatoč uspjehu koji primjena pesticida postiže u pogledu sigurnosti hrane, ona rezultira i kontaminacijom vodnih sustava zaostalim pesticidima, ali i njihovim razgradnim i transformacijskim spojevima nastalima pod utjecajem različitih procesa fotolize, hidrolize i oksidacije u okolišu.⁷ Izvori vode važan su dio ekosustava te dostupnost čiste vode igra važnu ulogu u održivosti života na Zemlji. Onečišćenje vode raznim ksenobiotikama može predstavljati opasnost za mnoge vrste organizama, uključujući i ljude.⁴⁻⁹ Postoji velika zabrinutost zbog onečišćenja vode zaostalim pesticidima koje je nemoguće učinkovito ukloniti na jednostavan način.

Stoga je vrlo bitno pratiti kvantitetu prisutnih ksenobiotika i kvalitetu vodenih ekosustava. Kontaminacija okoliša i vodenih sustava pesticidima igra važnu ulogu u povećanju cijene tretiranja vode i smanjuje dostupnost sigurne vode za piće i druge upotrebe, stoga je nužan daljnji razvoj i ispitivanje metoda obrade da bi se spriječilo njihovo dospjeće u okoliš i bioakumulacija.^{2,5}

2. Pesticidi – dvosjekli mač današnjice

Od davnina su ljudske civilizacije nastojale primijeniti postojeća znanja s ciljem uzgoja i očuvanja izvora hrane. Shodno tome, uporaba pesticida datira još iz doba Sume-

* Autor za dopisivanje: Bruna Babić Visković, mag. ing. oecoging.
E-pošta: bbabic@fkit.unizg.hr

rana (prije otprilike 4500 godina), koji su upotrebljavali elementarni sumpor za zaštitu od kukaca i grinja. Oko 1500. godine pojavili su se “para-pesticidi”, odnosno živa i arsen, koji su se tijekom 2. svjetskog rata upotrebljavali za zaštitu zaliha hrane, a kasnije kao dragocjeni alati za kultiviranje procesa hrane koja se svakodnevno konzumira.¹⁰ Te su tvari upotrebljavane sve do početka ere sintetičkih pesticida. U 17. stoljeću iz duhana je ekstrahirano nikotin-sulfat, koji se rabi kao insekticid, dok se u 19. stoljeću pojavljuju prvi prirodni pesticidi: piretrum (dobiven iz krizanteme *Chrysanthemum indicum*) i rotenon (dobiven iz korijena tropske biljke *Lonchocarpus nicou*).^{11,12} Masovna proizvodnja sintetičkih pesticida započela je otkrićem Paula Müllera 1939. godine jakog i svestranog insekticida diklor-difenil-trikloroetana, poznatijeg kao DDT.¹⁰ Time je započelo doba organoklornih pesticida. Unatoč senzaciji, uporaba DDT-a nije potrajala dugo, jer su već 1962. godine dokazani njegovi štetni učinci.¹⁰ Organoklorne pesticidi danas su navedeni kao postojeći organski zagađivači i zabranjeni su u većini zemalja u skladu sa Stockholmskom konvencijom.¹³ Ipak, visoke koncentracije tih pesticida i njihovih transformacijskih i razgradnih produkata, koji su vrlo postojani i imaju dug životni vijek, još uvijek se otkrivaju u poljoprivrednim tlima.^{14–16}

Organoklorne pesticidi zamijenjeni su učinkovitijim i sigurnijim alternativama s bržom biorazgradnjom kao što su organofosforne pesticidi i neonikotinoidi.^{17,18} Ipak, pojedini pesticidi novijih skupina dovoljno su postojani da migriraju na velike udaljenosti, pa brojne studije izvješćuju o njihovoj prisutnosti u uzorcima zraka i površinske vode na Arktiku.^{19,20}

3. Podjela pesticida

Pesticidi su definirani kao tvari ili mješavina tvari koje se upotrebljavaju za sprječavanje, uništavanje ili suzbijanje štetočina uključujući kukce, gljivice, glodavce ili neželjene vrste biljaka koje uzrokuju štetu tijekom proizvodnje i skladištenja usjeva.^{10,21}

Pesticidi uključuju široku paletu kemikalija koje se sve više upotrebljavaju u cijelom svijetu. Baza podataka Europske unije (EU) o pesticidima navodi više od 1378 aktivnih sastojaka, od kojih je 466 odobreno, a 858 nije odobreno za uporabu u EU-u.²²

Pesticidi se široko upotrebljavaju za borbu protiv kukaca, nematoda, gljivica i drugih mikro i makroorganizama koji utječu na ljudsko zdravlje i poljoprivredne usjeve.²² Predstavljaju osobito važnu skupinu onečišćivala među organskim spojevima zbog njihove uobičajene uporabe i postojanosti u okolišu, a zajednička značajka tih supstancija je njihova toksičnost prema biljkama i životinjama.²⁴

Pesticidi se mogu klasificirati na različite načine ovisno o ciljnoj vrsti štetnika (tablica 1) i njihovom podrijetlu (tablica 2).¹⁰

Tablica 1 – Podjela pesticida prema vrstama organizama na koje djeluju¹⁰

Table 1 – Classification of pesticides based on the types of organisms they target¹⁰

Vrsta pesticida	Primjena za ciljanu vrstu štetnika
AKARICIDI	za suzbijanje grinja
ALGICIDI	za suzbijanje rasta algi
AVICIDI	za odbijanje ptica od usjeva
BAKTERICIDI	za sprječavanje rasta bakterija
FUNGICIDI	za sprječavanje rasta gljiva
HERBICIDI	za suzbijanje rasta korova
INSEKTICIDI	za suzbijanje štetnih kukaca
LARVICIDI	za uništavanje kukaca u fazi ličinki
MOLUSCIDI	za suzbijanje puževa
NEMATOCIDI	za suzbijanje nematoda
OVICIDI	za sprječavanje izlijeganje jaja kukaca i grinja
PISCICIDI	za kontrolu riba
REPELENTI	za zaštitu od kukaca
RODENTICIDI	za suzbijanje glodavaca
TERMITICIDI	za suzbijanje termita
VIRUCIDI	za sprječavanje naseljavanja virusa

Najčešća i najkorisnija metoda klasifikacije pesticida temelji se na njihovom kemijskom sastavu i prirodi aktivnih sastojaka.²³ Takva vrsta klasifikacije daje informacije o djelotvornosti te fizičkim i kemijskim svojstvima pojedinih pesticida. Informacije o kemijskim i fizičkim svojstvima pesticida vrlo su korisne za određivanje načina primjene, mjera opreza koje je potrebno poduzeti tijekom primjene i doza primjene. Na temelju kemijske klasifikacije, pesticidi se klasificiraju u četiri glavne skupine, a to su: organoklorne pesticidi, organofosforne pesticidi, karbamati i piretroidi.²³

4. Prednosti i nedostaci primjene pesticida

Pesticidi se upotrebljavaju na poljoprivrednom zemljištu da bi se kontrolirale destruktivne štetočine i povećali prinosi usjeva, a rezultat je namjerno ili slučajno izlaganje manjih i većih životinja otrovima, nekoliko puta godišnje. Takva izlaganja mogu biti minimalna, ali i dovoljno česta za pojavu kliničkih znakova akutnog trovanja, naknadnog trovanja te mogućnosti utjecaja na javnu sigurnost preko onečišćenja hranidbenog lanca.²⁵

Procjenjuje se da se u svijetu upotrebljava više od 1500 različitih aktivnih spojeva u agrokulturološke, ali i druge svrhe. Naime, uporaba pesticida nije ograničena samo na poljoprivredne površine već se upotrebljavaju i u kućanstvima u obliku sprejeva, otrova i prašaka za suzbijanje žohara, komaraca, štakora, krpelja i drugih nametnika. U tom smislu, pesticidi mogu biti vrlo korisni u očuvanju ljudskog zdravlja ubijajući klice, životinje ili biljke koje su

Tablica 2 – Podjela pesticida prema podrijetlu¹⁰
 Table 2 – Classification of pesticides based on their origin¹⁰

Vrsta pesticida	Podrijetlo	Primjer
Organoklorni pesticidi	Sintetski pesticidi – proizvedeni kemijskom sintezom	DDT, lindan, endosulfan, aldrin, dieldrin, heptaklor, toksafen, klordan
Organofosforni pesticidi		malation, temefos, dimetoat, forat, diklorvos, triklorfon, fention, fosfamidon
Karbamati		karbazil, karbaril
Piretrin i piretroidi		–
Terpenoidi	Prirodni pesticidi – biljne fitokemikalije (eterično ulje, biljni ekstrakti i sl.)	monoterpenoidi i seskviterpenoidi – primarne komponente eteričnih ulja; diterpenoidi iz pamuka; fitoekdizoni i limonoidi (azadirachtin) iz stabala nima
Saponini		avenacini (triterpenoidni saponini) sadržani u pšenici, trilaktonski terpeni ekstrahirani iz ginkga
Fenoli		fitoaleksin, furanokumarin
Tanini		lignini
Alkaloidi		kofein, atropin, skvamocin
Naftokinon		BTG 504, BTG 505
Biokemijski pesticidi	Biološki pesticidi	hormoni, enzimi, feromoni
Pesticidi mikrobnog porijekla		virusi, bakterije, gljivice, protozoe i nematode

potencijalno štetne. Ipak, velik broj pesticida može i ugroziti ljudsko i životinjsko zdravlje. Stoga je vrlo bitna njihova pravilna uporaba i odlaganje. Danas su sve popularniji biološki pesticidi jer su sigurniji od tradicionalnih pesticida, a nalazimo ih u obliku feromona i mikrobioloških pesticida. S druge strane, organofosforni i organoklorni insekticidi (sintetički pesticidi) povezuju se s velikim brojem oboljenja od raka pa sve do neuroloških poremećaja i iritacija pluća kod ljudi.²⁶ Pesticidi također imaju štetan učinak na korisne mikroorganizme, enzime prisutne u tlu i druge korisne vodene mikroorganizme i alge.¹⁰ Kontinuirana uporaba pesticida može dovesti do razvoja otpornosti ciljnog organizma i rezistencije. Osim toga, pretjerana ovisnost poljoprivrednika o pesticidima dovodi do zanemarivanja drugih dostupnih alternativa poput organskih poljoprivrednih praksi i biopesticida.²⁷

Kao i kod većine ksenobiotika prekomjerna i nekontrolirana primjena pesticida može imati pogubno djelovanje na ekosustav. Uporaba pesticida može rezultirati onečišćenjem okoliša, uzrokovanim ispiranjem pesticida u vodena tijela te nošenjem pesticida vjetrom i erozijom tla. To može imati dugotrajne ili kratkoročne učinke, uključujući kontaminaciju podzemne ili pitke vode, negativne učinke na ne-ciljane organizme te bioakumulaciju ostataka pesticida.¹⁰ Taj kontinuirani utjecaj dovodi do slabljenja plodnosti tla, destabilizacije hranidbenog lanca i kolapsa bioraznolikosti. Učestalost trovanja medonosnih pčela, koje su posebno važni oprašivači i od velike važnosti za čovječanstvo, jedan je od primjera negativnog učinka na bioraznolikost.²⁸

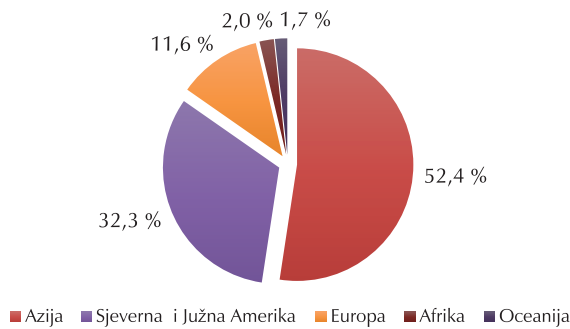
Velika problematika je i postojanost pesticida na urodu koji dopijeva na tržište te tako dolazi do potrošača i nakupljanja u organizmu nakon konzumacije kontaminiranog pro-

izvoda.¹⁰ Zdravstveni izazovi i problemi sigurnosti hrane postali su izraženiji, s akutnim i kroničnim trovanjem, neurobihevioralnim, razvojnim, reproduktivnim, kancerogenim i imunološkim učincima kao posljedicama uporabe pesticida. Rastuća stopa ljudske neplodnosti i urođenih mana također se povezuje s dugotrajnom primjenom pesticida.¹⁰ Iako postoji javna zabrinutost zbog zdravstvenih posljedica uporabe pesticida, globalna proizvodnja pesticida i dalje raste, unatoč naporima da se minimizira njihova proizvodnja. Ti problemi postavljaju izazov za održivost poljoprivrednih praksi i naglašavaju potrebu za alternativnim pristupima u budućnosti.

5. Sudbina pesticida u okolišu

Uporaba pesticida diljem svijeta dramatično je porasla tijekom posljednja dva desetljeća, što se podudara s promjenama u poljoprivrednim praksama i sve intenzivnijom poljoprivredom.²³ Tako široko rasprostranjena uporaba pesticida u poljoprivredne i nepoljoprivredne svrhe rezultirala je prisutnošću njihovih ostataka u različitim ekološkim matricama.

Prema službenim podacima FAOSTAT-a (engl. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) 2018. godine u svijetu je utrošeno 4 122 334,0 t pesticida, dok je na području Hrvatske utrošeno 1676,0 t.²⁹ Na slici 1 prikazana je ukupna potrošnja pesticida u 2018. godini po zemljopisnim područjima. Top pet država potrošača pesticida u 2018. godini su Kina (1 763 000,0 t), SAD (407 779,0 t), Brazil (377 176,0 t), Argentina (172 928,0 t) i Kanada (90 839,0 t).²⁹



Slika 1 – Ukupna potrošnja pesticida u 2018. godini po zemljopisnim područjima²⁹

Fig. 1 – Total pesticide application by geographical regions in 2018²⁹

Industrijalizacija, urbanizacija, intenzivan rast broja stanovništva te potreba za poboljšanjem kvalitete života uzrokuju sve veću potražnju za uporabom pesticida, a sve veća uporaba dovela je i do njihove prisutnosti u okolišu. Prisutnost pesticida potvrđena je u površinskim vodama, morskoj vodi, pitkoj vodi, bunarskim vodama, kišnici, kao i u uzorcima vode i leda iz polarnih područja.³⁰

Većina pesticida primjenjuje se izravno na tlo ili se raspršuje po poljima usjeva, plantažama, šumama, te na taj način izravno dospijeva u okoliš. U prirodne vode dospijevaju izravno, npr. prilikom tretiranja kukaca i biljaka, neizravno prijelazom s tretiranih površina pomoću oborinskih voda, komunalnog otpada, ispuštanjem pesticida iz kemijske industrije, putem poljoprivrednog otpada i ostataka pesticida.^{5,6,30} Količina pesticida koja će dospjeti u okoliš uvelike ovisi o intenzitetu proizvodnje hrane u određenoj regiji, o vrsti usjeva, sezoni, oborinama i protoku vode. Pesticidi se nakon primjene nakupljaju na usjevima, ali se mogu s područja primjene prenositi zrakom, kroz tlo te nošeni vodom na velike udaljenosti, čineći glavni izvor onečišćenja u ekosustavima.^{31,32} Atmosferske oborine važan su put prijenosa pesticida s mjesta primjene do ostalih čak netretiranih područja i vodenih rezervoara. Primjena pesticida, osobito insekticida, iz zraka može kontaminirati okolna područja makrokapljicama i/ili mikrokapljicama, te se na taj način omogućuje taloženje i distribuciju pesticida daleko od mjesta prskanja.⁶ Wang i sur.³³ utvrdili su da brzina vjetera i veličina kapljica igraju ključnu ulogu u potencijalu onečišćenja vodnih resursa. Pesticidi koji imaju visoku hlapljivost mogu se kretati zračnim sustavima i migrirati na znatne udaljenosti te znatno zagađiti vodene sustave.^{5,12} Primjerice, Kim i sur.³⁴ izmjerili su veće koncentracije ukupnog endosulfana u uzorcima zraka nego u uzorcima vode i tla tijekom ljeta. Važan izvor pesticida u zraku je isparavanje s površinske vode. Povišene temperature okoline mogu ubrzati isparavanje pesticida u toplijim godišnjim dobima. Oksidacija i fotokemijske reakcije mogu transformirati ostatke pesticida u zraku u proizvode koji su toksičniji od izvornih.²²

Onečišćenje tla uglavnom se događa kad se pesticidi primjenjuju izravno na tlo radi zaštite usjeva. Među pesticidima koji se prenose s česticama tla su piretroidi, koji imaju velik afinitet prema čvrstim česticama.²² Tlo sadrži minerale gline, organske tvari i koloidne čestice koje mogu aktivno adsorbirati pesticide iz vodene faze u tlu, dok suhi

uvjeti mogu rezultirati erozijom tla i prijenosom čestica tla s jednog mjesta na drugo, što rezultira prijenosom komponenti tla koje adsorbiraju pesticide u vodene sustave.^{35,36}

Ukalska-Jaruga i sur.^{37,38} identificirali su širok raspon organoklornih pesticida ($0,010 - 21,888 \mu\text{g kg}^{-1}$) u uzorcima tla prikupljenim s područja oko prethodnih skladišta pesticida i u obradivim tlima zemalja srednje i istočne Europe. Osim toga, He i sur.³⁹ detektirali su značajne koncentracije diklorodifeniltrikloroetana (DDT) i heksaklorocikloheksana (HCH) u sedimentima sliva rijeke Meijiang.

Problem u tlu pogoršan je ne samo nakupljanjem pesticida već i njihovih transformacijskih produkata. Tako je umjesto atrazina u ispitivanim tlima često bio prisutan njegov transformacijski produkt hidroksiatrazin, što se može objasniti prethodnom intenzivnom uporabom matičnog herbicida. Zanimljivo je da hidroksiatrazin može biti prisutan u tlu u značajnim koncentracijama više od 20 godina nakon prestanka uporabe atrazina.²² Opsežna analiza uzoraka tla prikupljenih u zemljama Europske unije na prisutnost kemijskog onečišćenja pokazala je da više od 80 % uzoraka sadrži najmanje jedan pesticid, od kojih su najčešći glifosat, DDT i široko spektralni fungicidi (boskalid, epoksikonazol i tebukonazol).⁴⁰

Onečišćenje površinskih voda pesticidima dobro je znanstveno dokumentirano diljem svijeta i predstavlja velik problem koji izaziva zabrinutost na lokalnoj, regionalnoj, nacionalnoj i globalnoj razini.

Pesticidi prije ili kasnije dospiju u vodeni okoliš i tlo u nepromijenjenom obliku ili u obliku razgradnih i transformacijskih produkata te drastično smanjuju kvalitetu izvora pitke vode za velik dio svjetskog stanovništva. U slučaju površinskih i podzemnih voda prisutnost pesticida predstavlja vrlo ozbiljnu opasnost, a zbog sve većeg onečišćenja izvora pitkih voda čista voda postaje i sve skuplje dobro.

Pesticidi, pa i ostali ksenobiotici, kreću se različitim dijelovima okoliša prolazeći niz transformacija kao što su hidroliza, biorazgradnja, oksidacija, fotoliza, biotransformacije, metaboličke reakcije u živim organizmima itd.^{4,30} Tijekom razgradnje koncentracija početnog spoja se smanjuje, što može rezultirati stvaranjem transformacijskih produkata iste molekulske mase uslijed strukturnih promjena, kao i razgradnim produktima koji nastaju kroz cijepanje veza u izvornoj molekuli pesticida.⁴¹ Na slici 2 prikazana je sudbina pesticida u okolišu nakon njihove primjene.

Ksenobiotici koji se teže razgrađuju i duže ostaju u okolišu jako su skloni bioakumulaciji i biomagnifikaciji u okolišu. Proces biomagnifikacije rezultira akumulacijom kemikalija u organizmu pri većim koncentracijama nego li u hrani. To se javlja kad kemikalija kroz prehrambeni lanac poprima sve veće koncentracije. Da bi se omogućila zaštita ljudskog organizma te ostalih živih bića, flore i faune od izloženosti i štetnog djelovanja ksenobiotika, bitno je razumjeti njihov put u okolišu, bioakumulaciju i biomagnifikaciju.⁴

Stoga su mnoga istraživanja fokusirana na prikupljanje informacija o pojavi pesticida i njegovih metabolita u okolišu, njihovoj sudbini u okolišu te na ispitivanje moguće primjene naprednih procesa uklanjanja i degradacije u otpadnim vodama.⁵ Uklanjanje takve vrste kemikalija iz oko-

Slika 2 – Shematski prikaz sudbine pesticida nakon primjene²²Fig. 2 – Schematic illustration of the fate of pesticides in the environment after application²²

liša vrlo je bitno zbog potencijalne toksičnosti za životinje i ljude.⁴ Ekološka opasnost pesticida za ljude, kao i za floru i faunu, zahtijeva pomno kontroliranje njihove prisutnosti u različitim dijelovima okoliša.

6. Praćenje pesticida i njihovih razgradnih i transformacijskih produkata u okolišu

Proučavanje pesticida i njihovih transformacijskih produkata od suštinske je važnosti za ocjenu rizika za okoliš i ljudsko zdravlje. Također, praćenje pesticida i njihovih transformacijskih produkata u okolišu pruža informacije koje su od posebnog značaja za razvoj strategija za očuvanje okoliša i reguliranje upotrebe pesticida. Kroz precizne metode analize i praćenje njihovih sudbina u različitim područjima okoliša možemo bolje razumjeti kako se pesticidi raspoređuju, akumuliraju i prenose kroz ekosustav te kako njihovi razgradni i transformacijski produkti mogu utjecati na biološku raznolikost i ekološku ravnotežu.

S obzirom na to da se pesticidi i njihovi razgradni i transformacijski produkti s različitim fizikalno-kemijskim svojstvima nalaze u malim koncentracijama u okolišu, njihova kvalitativna i kvantitativna analiza predstavlja izazov. Za uzorke vode analitičke metode obično uključuju korake ekstrakcije i koncentriranja za određivanje ostataka pesticida na vrlo niskoj razini ($\mu\text{g l}^{-1}$).²³ Tipično se korak pripreme uzorka sastoji od ekstrakcije ciljnih analita iz matrice uzorka. Uobičajene metode ekstrakcije su disperzivna metoda mikroekstrakcije tekućina-tekućina (DLLME), ekstrak-

cija čvrstom fazom (SPE) i mikroekstrakcija u čvrstoj fazi (SPME).²³

Identifikacija razgradnih i transformacijskih produkata može se provesti primjenjujući nekoliko principa, ovisno o dostupnoj instrumentaciji i softveru:

1. Ciljana analiza (engl. *target analysis*)
Ključna značajka ciljane analize je upotreba referentnih standarda za identifikaciju već poznatih razgradnih i transformacijskih produkata. Ti standardi se primjenjuju za usporedbu s rezultatima analize uzorka da bi se identificirali i kvantificirali ciljani analiti. Za ciljanu analizu često se primjenjuju visoko selektivne i osjetljive metode, a najčešće se primjenjuje tekućinska kromatografija spregnuta s trostrukim kvadrupolom (engl. *liquid chromatography with triple-quadrupole, LC-QqQ*), instrument koji omogućava MS/MS analize.
2. Analiza sumnjivih spojeva (engl. *suspect analysis*)
Primjenjuje se za otkrivanje i identifikaciju tvari u uzorcima, iako nisu poznate unaprijed. Ovdje se primjenjuje baza podataka mogućih razgradnih i transformacijskih produkata koja se sastavlja na temelju literaturnih podataka ili pomoću raznih računalnih alata. Iako se analiti ne potvrđuju s referentnim standardom, pretpostavlja se njihova molekulska formula i struktura. Instrumenti spektrometrije masa visoke razlučivosti (engl. *high-resolution mass spectrometry, HRMS*) primjenjuju se za tu svrhu, a egzaktna masa uspoređuje se s kontrolnim uzorcima. Pretpostavka je da mnogi razgradni i transformacijski produkti zadržavaju strukturu sličnu roditeljskom spoju i imaju slične fragmentirane ione. Pro-

učavanjem specifičnih fragmenata na temelju spektara mogu se identificirati novi razgradni i transformacijski produkti.

3. Neciljana analiza (engl. *non-target analysis*)

Ta metoda primjenjuje se za identifikaciju potpuno novih razgradnih i transformacijskih produkata za koje nema prethodno dostupnog znanja i nisu bile predmet ranijih istraživanja. Ovdje se primjenjuju sofisticirani softveri i analitičke HRMS tehnike da bi se analiziralo uzorke i generiralo spektre masa. Sofisticirani softveri za obradu podataka omogućuju usporedbu dobivenih spektara masa s bazama podataka poznatih tvari te predviđanje mogućih struktura.

Prema tome, ključnu ulogu u praćenju pesticida i njihovih razgradnih i/ili transformacijskih produkata u uzorcima iz okoliša imaju kromatografske tehnike.

6.1. Kromatografija

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC) razvijena je kasnih 60-ih godina prošlog stoljeća. Danas je to najprihvaćenija i jedna od najučinkovitijih metoda separacije zbog svoje visoke efikasnosti i sposobnosti da odijeli i analizira gotovo svaki uzorak.^{42–44} Za odvajanje te identifikaciju novih razgradnih i transformacijskih produkata, koji su općenito polarniji od izvorne komponente, često se preferira primjena tekućinske kromatografije zbog njezine sveobuhvatne primjenjivosti na polarne, nehlapljive i/ili termički nestabilne tvari, pri čemu se posebno ističu tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC) i ultra tekućinska kromatografija ultravisoke djelotvornosti (UHPLC).^{45,46} UHPLC funkcionira na istom principu kao i HPLC, s ključnom razlikom u veličini čestica u koloni. U UHPLC kolonama rabe se čestice koje su manje od 2 µm u promjeru, što omogućava separaciju pod izrazito visokim tlakovima (do 100 MPa). Rezultat toga je bolja rezolucija, veća brzina analize i osjetljivost u usporedbi s HPLC-om.⁴⁷

Ne postoji univerzalni sustav kromatografskih detektora, već on ovisi o prirodi uzorka. Klasični detektori poput UV detektora, fluorescentnog detektora (FLD) i detektora s nizom dioda (DAD) često se primjenjuju tijekom provođenja analize pesticida. Međutim, uparivanjem tekućinskog kromatografa (engl. *liquid chromatograph*, LC) i spektrometra masa postiže se identifikacija i potvrda u jednom koraku te se postiže visoka osjetljivost i selektivnost. Primjena MS detektorskih sustava u tekućinskoj kromatografiji najprihvaćenija je metoda koja je pokazala velik uspjeh u analizi pesticida i njihovih produkata.⁴⁸

Plinska kromatografija (engl. *gas chromatography*, GC) je najčešća kromatografska tehnika kod analize i odvajanja spojeva na temelju njihove hlapljivosti. GC kromatografija primjenjiva je za nepolarne, hlapljive i/ili lako hlapljive spojeve. Različiti detektori mogu se upotrebljavati za određivanje različitih vrsta pesticida (tablica 3). Međutim, MS ima veću osjetljivost, točnost, dobru ponovljivost i manji utjecaj interferencija od ostalih detektora.⁴⁸

Tablica 3 – Detektori primjenjivi tijekom GC analize pesticida⁴⁸
Table 3 – Detectors used in GC analysis of pesticides⁴⁸

Vrsta detektora	Primjena
Detektor s hvatanjem elektrona (engl. <i>electron capture detector</i> , ECD)	za detekciju halogeniranih spojeva i ostataka organoklornih pesticida
Plameno fotometrijski detektor (engl. <i>flame photometric detector</i> , FPD)	za određivanje spojeva pesticida koji sadrže sumpor i fosfor
NDP (engl. <i>nitrogen-phosphorus detector</i>)	selektivan prema molekulama koje sadrže dušik i fosfor
Plameno ionizacijski detektor (engl. <i>flame ionization detector</i> , FID)	za praćenje gotovo svih pesticida

Identifikacija i kvantifikacija pesticida općenito se temelji na kromatografskim metodama kao što su plinska kromatografija sa spektrometrijom masa (engl. *gas chromatography–mass spectrometry*, GC-MS) ili tekućinska kromatografija sa spektrometrijom masa (engl. *liquid chromatography–mass spectrometry*, LC-MS).⁴⁹ U većini objavljenih znanstvenih radova LC-MS metode primjenjuju tandemsku detekciju spektrometrijom masa (MS/MS).⁴⁹

6.1.1. Spektrometrija masa

Spektrometrija masa je najpopularnija analitička tehnika koja se primjenjuje s ciljem potvrđivanja strukturnih informacija za određivanje mase atoma ili molekula te pruža informacije o strukturi nepoznatih analiziranih tvari putem fragmentacije izvornih molekula. Spektrometrija masa dolazi u dvije izvedbe:

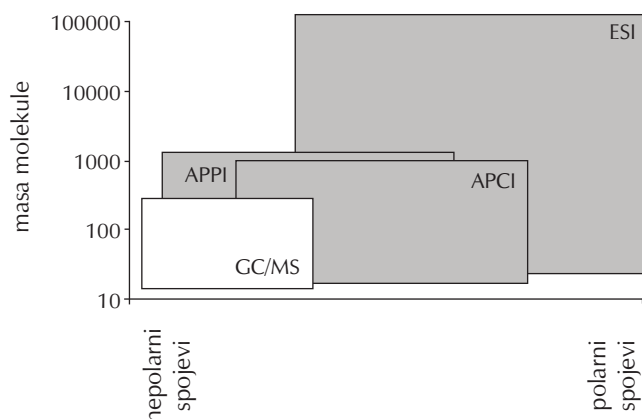
Jednostupanjska spektrometrija (*single-stage*) – mjeri se jedna ionska vrsta za svaki analit. Takva vrsta instrumenata naziva se LC-MS.

Tandemska spektrometrija – izolira se primarna ionska vrsta (roditeljski ion), fragmentira se u dodatne ione (kćeri roditeljske komponente) i nadzire se jednu ili više proizvedenih iona. Postiže se bolje razdvajanje molekulskih iona, a na temelju dodatne fragmentacije iona određuje se struktura ispitivanog spoja na temelju spektara masa. Takvi sustavi nazivaju se LC-MS/MS.⁴⁹ Razvojem tekućinske kromatografije i spektrometrije masa te su se dvije tehnike spojile u tandemski sustav gdje se razdvajanje molekulskih iona analita izvodi pomoću odgovarajućih ionizatora i analizatora, što je proširilo mogućnosti za različite analize.^{50,51}

Spektrometar masa je uređaj sastavljen od ionskog izvora, analizatora mase, detektora i računala koje pretvara podatke iz analizatora i detektora u spektar. Ionski izvor je najbitniji dio za uspješno dobivanje molekulskih iona koji će kasnije omogućiti dobivanje relevantnih spektara masa za detekciju, odnosno identifikaciju ispitivanih analita. Osim toga njegova uloga je isparavanje pokretne faze i stvaranje/

generiranje iona uzorka u plinovitu fazu, maseni analizator ih razdvaja prema njihovom omjeru mase i naboja, dok detektor broji ione za svaki m/z .

Kod hlapljivih i termički stabilnih spojeva moguća je ionizacija elektronima (engl. *electron ionisation*, EI), kemijska ionizacija (engl. *chemical ionization*, CI) i ionizacija u polju (engl. *field ionisation*, FI). Mnoge tvari ne posjeduju te karakteristike, što znači da se molekule tih spojeva moraju izravno prevesti iz kondenzirane u plinovitu fazu. U tu svrhu primjenjuju se tehnike elektroraspršenja (engl. *electrospray ionisation*, ESI), kemijska ionizacija pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric-pressure chemical ionisation*, APCI) i ionizacija fotonima pri atmosferskom tlaku (engl. *atmospheric-pressure photoionisation*, APPI) za tekuće uzorke, dok se za čvrste uzorke primjenjuje laserska ionizacija potpomognuta matricom (engl. *matrix-assisted laser desorption/ionisation*, MALDI).⁵¹ Ionizacija uzoraka neposredno iz otopine vrlo je važna s obzirom na to da omogućuje povezivanje tekućinske kromatografije i spektrometrije masa. Koja će se tehnika ionizacije primijeniti, ovisi o molekularnoj masi te polarnosti ispitivanih spojeva (slika 3), iako su dvije najpopularnije tehnike ESI i APCI.⁴⁹



Slika 3 – Primjenjivost tehnika ionizacije u spektrometriji masa⁵²
Fig. 3 – Applicability of ionisation techniques in mass spectrometry⁵²

Jedan od trendova u razvoju spektrometrije masa je kombinacija raznih analizatora u jednom kućištu u svrhu povećanja mogućnosti izvođenja eksperimenata. Primjenjuje se radi povezivanja procesa odabira masa, jedan za drugim u svrhu bolje separacije i dodatne fragmentacije s ciljem što boljeg određivanja struktura analiziranih komponenti. Kod većine objavljenih znanstvenih radova LC-MS metode primjenjuju tandemsku detekciju spektrometrijom masa (MS/MS).⁵³ Tandemska spektrometrija moćan je alat za identifikaciju nepoznatih spojeva koji omogućuje analizu bez potpunog kromatografskog odvajanja između analita, pa se time skraćuje vrijeme analize. Također, postižu se izrazito niske granice detekcije u rasponu od ng l^{-1} ili pg l^{-1} .⁵³

U MS/MS instrumentima upotrebljavaju se dva ili više analizatora, ovisno o stupnju MS analize te mogu biti spregnuti prostorno i vremenski. Primjer prostorno spregnutog sustava

analizatora je kvadrupolni spektrometar mase vremena leta (engl. *quadrupole time-of-flight*, QTOF) (dva analizatora fizički odvojena, no povezana radi vakuuma), dok su IT (engl. *ion trap*) i Orbitrap vremenski analizatori gdje se razdvajanje iona (svi MS/MS stupnjevi) odvija u jednom analizatoru, no vremenski odvojeno.

LC-MS/MS ima veliku ulogu u identifikaciji transformacijskih produkata pesticida, a u većini slučajeva analize su provedene primjenom analizatora vremena leta (engl. *time-of-flight*, TOF). Karakteristike vrlo preciznog mjerenja mase i visoke osjetljivosti u načinu punog skeniranja te strukturne informacije koje pružaju hibridni QqTOF (engl. *quadrupole-quadrupole-time-of-flight*) sustavi, kad rade u načinu ionskog skeniranja, omogućuju pouzdanu identifikaciju velikog broja razgradnih i transformacijskih produkata u jednoj kromatografskoj analizi.⁵³

Primjer tandemskog spektrometra masa, među prvima razvijenog, trostruki je kvadrupol (engl. *triple quadrupole*, QqQ) koji se češće primjenjuje u odnosu na jednostruki zbog veće selektivnosti i prethodno je opisan.

Drugi primjer spregnutog analizatora je QqTOF. Q se odnosi na kvadrupol, q označava kolizijsku ćeliju, a TOF spektrometar masa. Može se jednostavno opisati kao trostruki kvadrupol kod kojeg je treći zamijenjen TOF analizatorom. Za MS analize Q1 služi kao filtar masa za propuštanje željenih iona, dok se pomoću TOF analizatora snima spektar visoke razlučivosti i visoke točnosti masa. Prednost u odnosu na trostruki kvadrupol je visoka točnost masa te veća rezolucija koja razlučuje spojeve s istom nominalnom masom, što u konačnici omogućuje bolju selektivnost za nedvosmisleno identifikaciju.⁵⁴ QTOF je instrument koji je znatno bolji za identifikaciju ispitivanih analita zahvaljujući svojoj visokoj rezoluciji, točnosti mjerenja mase i širokog spektra informacija, što omogućava precizno određivanje molekularnih struktura i identifikaciju nepoznatih supstancija. Međutim, kad je u pitanju kvantitativno određivanje, QqQ je ipak neprikosnoven zbog svoje iznimne osjetljivosti i specifičnosti u mjerenju niskih koncentracija ispitivanih analita. U tablici 4 vidljive su analitičke tehnike primjenjivane za različite skupine pesticida i ostvarene granice detekcije.

6.2. Literaturni pregled pesticida u vodama

Da bi se riješio problem prisutnosti pesticida u vodnim tijelima kao što su rijeke, jezera i podzemne vode, provode se brojna istraživanja i praćenja da bi se identificirali izvori onečišćenja i razvili učinkoviti kontrolni i regulativni mehanizmi. Proučavanjem radova u ovom području stvara se cjelovita slika o trenutnom stanju istraživanja, primijenjenoj tehnologiji, njezinoj uspješnosti, identifikaciji i strukturi transformacijskih produkata u analizi pesticida u okolišu. S obzirom na to da tvari prisutne u okolišu pokazuju sklonost različitim biotičkim i abiotičkim procesima razgradnje, nemoguće je očekivati da će svaki transformacijski ili razgradni produkt ili pak metabolit biti identificiran na temelju poznatih unutarnjih standarada, odnosno ciljnom analizom. HRMS instrumenti otvaraju mogućnosti primjene takozvanih analiza sumnjivih spojeva i neciljanih analiza.

Tablica 4 – Tehnike detekcije ostataka pesticida: analitičke i napredne tehnike²³

Table 4 – Pesticide residue detection techniques: Analytical and advanced methods²³

Analitička metoda	Skupina pesticida	Granica detekcije
GC-ECD	Organoklorni pesticidi	0,52 – 3,21 ng kg ⁻¹
	Organofosforni pesticidi	1,40 – 23,70 pg ml ⁻¹
	Piretroidi	0,10 – 0,50 ng g ⁻¹
	Piretrin	0,04 – 1,00 µg l ⁻¹
	Triazini	0,003 – 0,040 mg l ⁻¹
GC-FID	Organofosforni pesticidi Piretroidi	0,82 – 2,72 ng ml ⁻¹ 0,02 – 0,16 mg kg ⁻¹
GC-FPD	Organofosforni pesticidi	0,043 – 0,085 µg l ⁻¹ 0,02 – 0,61 mg kg ⁻¹ 1,50 – 5,60 µg l ⁻¹
GC-MS	Organoklorni pesticidi Organofosforni pesticidi	0,059 – 26,280 ng l ⁻¹ 0,40 – 1,70 µg kg ⁻¹
GC-ICD/MS	Organofosforni pesticidi	0,005 – 0,020 µg l ⁻¹
GC-QqQ/MS	Organoklorni pesticidi	0,39 – 0,70 ng l ⁻¹
GC-MS/MS	Višerazredni pesticidi	0,005 – 0,025 mg kg ⁻¹
GC-EI/MS/MS	Organoklorni pesticidi Organofosforni pesticidi	–
LC-MS/MS	Višerazredni pesticidi	0,003 – 0,350 mg l ⁻¹
UHPLC-MS/MS	Karbamati	0,50 – 6,90 ng l ⁻¹
HPLC-DAD	Akaricidi Pirazol Neonikotinoid (tiامتوكسام)	0,16 – 0,57 µg l ⁻¹ 0,30 – 1,50 µg l ⁻¹ 0,02 g kg ⁻¹

U tablici 5 prikazan je manji broj dostupnih istraživanja o uklanjanju ispitivanih pesticida odgovarajućom metodom. Kraći osvrt na znanstvene radove koji su se bavili prisutnošću pesticida i njihovih transformacijskih produkata dostupan je u tablici 6.

7. Metode uklanjanja pesticida

Konvencionalne metode u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda temelje se uglavnom na biološkim i mehaničkim procesima i dizajnirane su za uklanjanje biorazgradivih spojeva ugljika, dušika i fosfora, ali ne omogućuju potpuno uklanjanje organskih mikroonečišćivala prisutnih u komunalnim otpadnim vodama.⁶⁹⁻⁷¹ Pesticidi se zbog svoje kemijske strukture ne uklanjaju u potpunosti. Učinkovitost pročišćavanja kreće se od 3 do 99 % za razne polarne spojeve te kao takvi biološki aktivni spojevi ili kao metaboliti dopiru u okoliš.⁶⁹

Danas su dostupne razne metode obrade otpadnih voda, a najčešće su to biološki procesi obrade (aerobni i anaerobni), fizikalno-kemijski procesi obrade (taloženje, flokulacija/koagulacija, sedimentacija, flotacija, filtracija, centrifugiranje, fluidizacija, elektroliza, membranska separacija, adsorpcija, ionska izmjena, oksidacija i redukcija, neutralizacija), napredni oksidacijski procesi te kombinirani postupci obrade.⁷² U posljednje vrijeme za obradu otpadnih voda onečišćenih pesticidima sve se više primjenjuju metoda razgradnje i separacije u membranskom bioreaktoru (engl. *membrane bioreactor*, MBR), kao alternativna metoda klasičnoj biorazgradnji, ozonizacija i napredni oksida-

Tablica 5 – Istraživanja uklanjanja pesticida te primijenjena instrumentalna metoda

Table 5 – Research on pesticide removal, and the instrumental methods applied

Pesticidi	Proces uklanjanja	Uzorak	Broj identificiranih transformacijskih produkata	Instrumentalna tehnika	Ref.
ACETAMIPRID	Fenton proces	Demineralizirana vodena otopina; agro-prehrambene industrijske otpadne vode	14	LC-QTOF-MS/MS	55
TIAKLOPRID	Hidroliza Fotoliza	Vodena otopina, tlo	6	UHPLC-QTOF/MS	56
ACETAMIPRID, TIABENDAZOL	Solarni foto-Fenton	Otpadne vode agro-prehrambene industrije	14	LC-QqQLIT-MS/MS	57
ACETAMIPRID	UV; UV/H ₂ O ₂ ; UV/PS	Riječna voda, jezerska voda i sekundarni efluent otpadnih voda, Kina	3	HPLC-QQQ-MS	58
KLOTIANIDIN	Ozonacija	Vodena otopina	5	HPLC-TOF-MS	59
IMIDAKLOPRID, TIAMETOKSAM, KLOTIANIDIN	Fotokatalitička razgradnja s imobiliziranim TiO ₂	Vodena otopina	13	LC-ESI-MS/MS	60
KLORPIRIFOS, DIMETOATI	Fotoliza	Vodena otopina	10	GC-MS	61
ACETAMIPRID	Ozonacija	Vodena otopina	4	LC/MSD-TOF	62
TIAKLOPRID, TIAMETOKSAM	Fotoliza	Vodena otopina, otpadna voda		LC-QqQ-MS/MS	63

Tablica 6 – Prisutnosti pesticida u vodama
Table 6 – Presence of pesticides in waters

Pesticidi	Uzorak	Metoda ekstrakcije	Instrumentalna tehnika	Granica detekcije	Ref.
triklorfon, diazinon, metil paration, malation, fention, etion, bifentrin, permetrin, cipermetrin, imazalil, profloraz, azoksistrobin, piraklostrobin, karbofuran, klorfentezin, difenokonazol	uzorci vode prikupljeni u "Platô de Neópolis", Sergipe, Brazil	SPME	GC-MS, SIM	0,02 – 0,30 ng ml ⁻¹	64
insekticidi kao što su (neonikotinoidi, fipronil i klorpirifos) fungicid (karbendazim); herbicidi (atrazin, terbutilazin, simazin, 2,4-diklorfenoksiocetna kiselina, 2-metil-4-klorfenoksiocetna kiselina i bentazon) i neki od njihovih razgradnih produkata	jezerska voda, riječna voda, voda iz slavine i flaširana voda, sjeverni dio Vijetnama	SPE	UPLC-MS/MS, QTRAP	–	65
60 pesticida i farmaceutika i 50 transformacijskih produkata	Uzorci otpadnih voda prikupljeni iz priljeva i efluenata na tri različita postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, Jiangsu, Kina	SPE	LC-ESI-QTOF-MS LC-ESI-MS/MS	–	66
31 pesticid	Uzorci pitke i otpadne vode, Španjolska	–	LC-ESI-MS/MS QqQ	2 – 15 ng l ⁻¹	67
11 pesticida	Površinska i podzemna voda	SPE	LC-MS/MS QqQ QTOF hybrid	2 – 25 ng l ⁻¹	68

cijski procesi (engl. *advanced oxidation processes*, AOPs). Međutim, unatoč visokoj učinkovitosti primjena AOP-a je ograničena zbog visokih investicijskih i operativnih troškova procesa, mogućnosti stvaranja toksičnih međuprodukata opasnijih za okoliš i zdravlje te manje primjenjivosti za razrijeđene otpadne vode.⁷² Pojedinačni postupci pročišćavanja otpadnih voda kombiniraju se u nizu: primarno, sekundarno i tercijarno pročišćavanje otpadnih voda.⁷³

Fizikalno-kemijske metode mogu se podijeliti u dvije kategorije. Prva kategorija su postupci bez kemijskih promjena sastojaka, u koje se ubrajaju postupci poput: filtriranje kroz poroznu sredinu u kojoj se zadržavaju krute čestice i mikroorganizmi, dok voda prolazi, adsorpcija na čvrsti adsorbens, aeracija, destilacija, desalinacija. Druga kategorija su postupci s kemijskim promjenama sastojaka, a tu se ubrajaju postupci kao što su: neutralizacija (korekcija pH-vrijednosti dodavanjem bilo kiselina ili lužina), flokulacija (spajanje raspršenih čestica u veće pahuljice koje su taložive), koagulacija, kemijska precipitacija, ionska izmjena i oksidacija (klor, klorov dioksid, ozon, vodikov peroksid).⁷⁴ Njihov izbor i učinkovitost ovisi o vrsti onečišćenja, ali je ekonomska opravdanost najčešće kritičan i odlučujući faktor u primjeni pojedine metode. Kemijski procesi koji se primjenjuju u obradi otpadnih voda osmišljeni su tako da kemijskim reakcijama dovedu do određenog oblika promjene. Uvijek se primjenjuju zajedno s fizičkim i biološkim

procesima. Općenito, kemijski procesi imaju nedostatak u usporedbi s fizičkim operacijama jer su to aditivni procesi, odnosno dolazi do povećanja otopljenih sastojaka otpadne vode.⁷³

Kao što je već prethodno spomenuto, konvencionalne metode obrade nisu učinkovite za uklanjanje svih pesticida naročito složenih organskih molekula sintetskog podrijetla. Sa svrhom njihova uklanjanja primjenjuju se procesi poput destilacije, adsorpcije, membranski procesi te kemijska oksidacija.⁷²

Membranski procesi reverzne osmoze (RO) i nanofiltracije (NF) posebno su pogodni za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari prisutnih u otpadnim vodama te se praktički nameću i za uklanjanje pesticida (tablica 7). Učinkovito uklanjanje pesticida iz pitke vode tlačnim NF/RO procesima ovisi o pažljivom odabiru vrste membrane, uzimajući u obzir ključne fizikalno-kemijske čimbenike membrana. Među tim čimbenicima ključnu ulogu ima kemijska membrana, granična molekulska masa (MWCO), koja se izražava u Daltonima (Da = g mol⁻¹). MWCO kao karakteristična veličina membrane definira sposobnost membrane da odbije onečišćivala na temelju njihove molekulske mase više od 90 %. Hidrofobnost membrane izražena kontaktnim kutem te zeta potencijal dodatne su karakteristike koje membrane čine više ili manje pogodnim za po-

Tablica 7 – Literaturni pregled primjene membranske tehnologije za uklanjanje pesticida
 Table 7 – Literature review on the application of membrane technology for pesticide removal

Komponenta	Metoda obrade	Uzorak	Uvjeti	Rezultati	Instrumentalna tehnika	Ref.
Metiokarb, tri-alat, klotianidin, klaritromicin, azitromicin, acetamiprid, oksadiazon	MBR, RO, NF	Demineralizirana vodena otopina	MBR-UF MEMBRANA XLE, NF90, NF270	MBR: metiokarb (> 99,9 %), tri-alat (> 99,9 %), klotianidin (88,0 %) i klaritromicin (71,9 – 74,2 %), dok je uklanjanje azitromicina, acetamiprida i oksadiazona bilo oko 30 %. Dodatna obrada MBR efluenta s NF90 i XLE membranama rezultirala je potpunim odbacivanjem, dok je NF270 membrana postigla rezultate uklanjanja između 75 i 91 %		76
43 pesticida: zabranjeni/ograničeni organoklorni pesticidi, organofosforni, karbamat, sintetski piretroid za kućnu upotrebu, insekticidi, fungicidi, herbicidi	Membranska separacija	Demineralizirana vodena otopina	Tankoslojna kompozitna poliamidna membrana (TFC)	Postignuto uklanjanje: neonicotinoidi 61 – 98 %, sintetski piretroidi 74 – 94 % i karbamati 81–100 %. Uklanjanje fungicida u rasponu od 60 – 100 % i 82 – 100 % za herbicide.	GC-MS/MS LC-MS/MS	77
Arsen i pesticidi: diklorvos, atrazin, triadimefon, diazinon	NF	Podzemna voda s područja Slavonije i modalna voda	Nanofiltracijske membrane NF270 i NF	Uklanjanje pesticida je relativno visoko i prilično dobro prati redoslijed njihovih veličina molekula. Najniže su vrijednosti odbijanja za najmanju molekulu (diklorvos), a za najveću (diazinon) vrlo visoke; odbijanja molekule srednje veličine (atrazina) nalaze se između navedenih.	Perkin Elmer UV/VIS, Lambda 20 spektrofotometar, GC	75
Nitrati i pesticidi (atrazin, deetilatrazin i deizopropilatrazin)	RO, NF	Podzemna voda s područja Slovenije	DG-nanofiltracijska membrana; SG-reverzno osmotska membrana	Najveće uklanjanje DG membranom postignuto je za atrazin (61 – 50 %), zatim za deetilatrazin (5 – 0 %). Bolje vrijednosti uklanjanja postignute su upotrebom RO membrane-SG, što je i očekivano zbog gušće strukture membrane, gdje se svi spojevi jako odbijaju. Najveće uklanjanje postignuto je za nitrat (94,4 – 97,5 %), zatim za deetilatrazin (95,0 %) i atrazin (94,4 %).	GC/MS	78
Pesticidi: forat, paration-metil, atrazin, diklorvos	Membranska separacija	Modalna podzemna voda	Komercijalno dostupan politetrafluoretilen (PTFE) ravna membrana	Spojevi s niskim hidrofobnim karakteristikama pokazali su visoku stopu odbacivanja (70 – 99 %), dok su spojevi s visokom hidrofobnošću pokazali smanjeno odbacivanje (30 – 50 %). Ukupni salinitet i huminske kiseline imaju zanemariv učinak na stopu odbijanja.	HPLC-MS/MS	79

Tablica 7 – (nastavak)

Table 7 – (continued)

Komponenta	Metoda obrade	Uzorak	Uvjeti	Rezultati	Instrumentalna tehnika	Ref.
Pesticidi: tributil fosfat, flutriafol, dikofol i irgarol	RO	Sekundarno pročišćene gradske otpadne vode	Membrane: BW30-LE, SW30- XLE, GE-AD	Sve testirane membrane pokazale su učinak odbacivanja od preko 95 % za sve pesticide. Najviše odbijanja za tributil fosfat (99,0 %) i irgarol (98,3 %) dobiveno je s membranom BW30-LE, dok za flutriafol (99,9 %) i dikofol (99,1 %) s membranom GE-AD. Utvrđeno je da performanse odbijanja RO membrana ovise o molekularnoj težini i hidrofobnosti/hidrofilnosti pesticida.	GC/MS HPLC-UV	80
11 pesticida: atrazin, bentazon, cijanazin, diuron, DNOC, pirimikarb, mekoprop metamitron, metribuzin, simazin i vinklozolin	NF	Demineralizirana vodena otopina pesticida	NF 70	NF membrana može ukloniti pesticide od 46 % do 100 %. Mijenjanje fluksa može utjecati na stupanj odbijanja do 30 %.	HPLC-PAD	81

stizanje odgovarajućeg stupnja zadržavanja tvari. S druge strane fizikalno-kemijske karakteristike tvari (npr. pesticida), kao što su molekulska masa, hidrofobnost/hidrofilnost, topljivost, konstante disocijacije kiseline (pK_a), koeficijent razdjeljivanja oktanol/voda, $\log K_{OW}$ u interakciji sustava membrana-otopina određuju učinkovitost membranske separacije.^{23,75}

NF/RO membrane čiji je MWCO u području 200 – 400 Da mogu biti učinkovite za uklanjanje pesticida iz vode na temelju molekulskih masa, ali to nije jedini determinirajući pokazatelj učinkovitosti uklanjanja.²³ Kemizam membrane također znatno utječe na odbijanje pesticida. Kompozitne poliamidne membrane pokazuju veći stupanj odbijanja u usporedbi s membranama od celuloznog acetata zbog različitih polariteta. Primarni mehanizam zadržavanja (odbijanja) pesticida je mehanizam isključenja po veličini (engl. *size exclusion*), pri čemu određeni doprinos na ukupnu separaciju tvari mogu imati i hidrofobne/hidrofilne interakcije na površini membrane kao i učinak električnog odbijanja (NF membrane). Učinak sastava vode, uključujući ionsku jakost, pH-vrijednost i prisutnost organske tvari, nije zanemariv te također utječe na uklanjanje pesticida tijekom NF/RO separacije. Razumijevanje tih čimbenika ključno je za dizajniranje učinkovitosti NF/RO membranskih procesa za uklanjanje pesticida iz vode.

Adsorpcija je još jedan postupak koji se primjenjuje za obradu otpadnih voda. Osim aktivnog ugljena u obliku praha (PAC) ili granula (GAC), kao adsorbensi se upotrebljavaju zeoliti, gline te različiti sintetički polimeri. Pri koncentraciji pesticida u rasponu od 0,20 do 0,50 mg l⁻¹ potrebno je

2 – 50 mg l⁻¹ PAC za postizanje gornje dopuštene granice detekcije (0,1 mg l⁻¹).²³ Učinkovitost postupka općenito ovisi o površinskom afinitetu adsorbensa (aktivnog ugljena) i nečistoća u vodi, pH-vrijednosti i temperaturi vode, površini i strukturi pora adsorbensa, vremenu zadržavanja te fizikalno-kemijskim značajkama tvari koja se uklanja.⁷²

Prednosti adsorpcije uključuju jednostavnost i fleksibilnost izvedbe i provedbe procesa, visok stupanj pročišćavanja te otpornost na toksične supstancije. Glavni nedostatak uključuje visoku cijenu aktivnog ugljena, gubitak ugljika tijekom procesa regeneracije (termalna desorpcija ili izgaranje toksikanata), potrebu za izdvajanjem iz vode te zbrinjavanje nakon uporabe.

Fotolitičke metode pokazale su se kao obećavajuće alternative za uklanjanje pesticida, koristeći svjetlosno zračenje kao izvor energije. Fotoliza, sama ili u kombinaciji s oksidansima poput H₂O₂/O₃, osigurava put za razgradnju pesticida.²³ Učinkovitost fotolize može se povećati u kombinaciji s kemijskim oksidansima, poboljšavajući brzinu razgradnje pesticida. Dodatno, Fenton metode, koristeći UV/VIS svjetlo, generiraju snažna oksidirajuća sredstva poput hidroksilnih radikala redukcijom Fe(III) u Fe(II) i reakcijom s vodikovim peroksidom. Taj proces olakšava razgradnju biološki i kemijski otpornih spojeva u vodenim tijelima.²³ Fotokataliza temeljena na poluvodiču, u kojoj se upotrebljavaju materijali kao što je titanijev(IV) oksid (TiO₂), predstavlja još jedan učinkovit pristup.²³ Takvi procesi pokazuju različite prednosti, uključujući jeftinost operacije, jednostavnost rukovanja i visoku učinkovitost.

9. Zaključak

Prisutnost pesticida potvrđena je u površinskim vodama, pitkoj vodi, tlu te čak i u polarnim područjima. S obzirom na intenzitet poljoprivredne proizvodnje, vrstu usjeva, sezonske uvjete i klimatske faktore količina pesticida koja dospjeva u okoliš može znatno varirati.

Proučavanje njihove sudbine u okolišu postaje ključno za razumijevanje ponašanja pesticida u okolišu, njihovu raspodjelu, akumulaciju i prijenos kroz ekosustav.

Uklanjanje pesticida iz otpadnih voda predstavlja izazov budući da konvencionalne metode često nisu dovoljno učinkovite. NF/RO membranski procesi, adsorpcija, fotoliza i druge napredne oksidacijske metode pokazuju se kao obećavajuće alternative. Razumijevanje kemijskih i fizikalnih svojstava pesticida ključno je pri odabiru optimalnih metoda uklanjanja.

Membranske tehnologije poput reverzne osmoze i nanofiltracije pokazale su se posebno učinkovitima za uklanjanje pesticida iz otpadnih voda. Odabir odgovarajuće membrane ključan je faktor za postizanje visokog stupnja uklanjanja pesticida, uzimajući u obzir fizikalno-kemijske karakteristike membrane i tvari koja se uklanja. Adsorpcija je također efikasna metoda za uklanjanje pesticida, iako može imati visoke troškove i zahtijeva odgovarajuću obradu otpadnih materijala. Fotolitičke metode, poput fotolize i fotokatalize, također su obećavajuće alternative za uklanjanje pesticida iz voda, ali opasnost od nekontroliranog nastanka razgradnih/transformacijskih produkata veće toksičnosti od početne komponente velik je nedostatak tih metoda. Također, fotolitičke metode mogu biti efikasne, ali zahtijevaju odgovarajuću opremu i stručnost u radu zbog čega njihova primjena u realnom sektoru još nije zaživjela. Ukupno gledano, kombinacija različitih metoda obrade otpadnih voda, prilagođena lokalnim uvjetima i zahtjevima, najbolji je pristup za uklanjanje pesticida iz vode i očuvanje vodnih resursa za buduće generacije.

Analiza pesticida i njihovih razgradnih i transformacijskih produkata u okolišu ključan je aspekt istraživanja koji se bavi zaštitom okoliša i ljudskog zdravlja.

Kroz pregled znanstvenih radova i istraživanja u tom području jasno je da postoje brojni izazovi i potreba za kontinuiranim praćenjem i razvojem tehnika analize i regulacije pesticida. Identifikacija te kvantifikacija transformacijskih produkata i dalje predstavljaju izazov uslijed manjka informacija te isto tako zbog složenih matrica i niskih koncentracija u okolišu.

Spektrometrija masa visoke rezolucije (HRMS) koristan je alat za analizu tako složenih matrica uzoraka, jer omogućuje razlikovanje izotopa, generiranih uzoraka fragmentacije i poboljšava točnost predviđanja kemijske formule. Analizatori masa, kao što su TOF, Orbitrap i FT-ICR imaju veliku moć razlučivanja mase koja se može rabiti za generiranje visokokvalitetnih podataka. Dostupnost HRMS instrumenata s GC mogućnostima, kao što su GC-Orbitrap i GC-Q-TOF, pružila je dodatne platforme za analizu hlapljivih i poluhlapljivih spojeva. U biti, za adekvatno praćenje učinkovitosti uklanjanja pesticida modernim metodama uklanjanja iz otpadnih voda spomenute analitičke metode jedino su rješenje.

Literatura References

1. T. Štefanac, D. Grgas, T. Ladenka Dragičević, Xenobiotics – division and methods of detection: A review, *J. Xenobiot.* **11** (2021) 130–141, doi: <https://doi.org/10.3390/jox11040009>.
2. I. Gudelj, Nove onečišćujuće tvari – ksenobiotici, *Hrvatske vode* **24** (2016) 58–61.
3. P. Soucek, Xenobiotics, u M. Schwab (ur.), *Encyclopedia of Cancer*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011., str. 3964.
4. I. S. Thakur, Xenobiotics: Pollutants and their degradation-methane, benzene, pesticides, bioabsorption of metals, u: R. K. Saxena. I. S. Thakur (ur.), *Environmental Microbiology*, IK International Publishing House, New Delhi, 2008., str. 1–26.
5. S. Klementova, Photochemical Degradation of Organic Xenobiotics in Natural Waters, u: S. Saha i S. Mondal (ur.), *Photochemistry and Photophysics – Fundamentals to Applications*, IntechOpen, London, 2018., str. 67–88, doi: <https://doi.org/10.5772/intechopen.74756>.
6. I. El-Nahhal, Y. El-Nahhal, Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options, *J. Environ. Manage.* **299** (2021) 113611, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113611>.
7. M. Kaštelan-Macan, M. Petrović, *Analitika okoliša*, HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 51–103, 346, 418.
8. A. Basu, Kinetic biosorption studies of chemical pesticides by microbial biomass isolated from agricultural soils, Master thesis, KIIT School of Biotechnology, Campus- 11 KIIT University Bhubaneswar, Odisha, India, 2014, doi: <https://doi.org/10.13140/RC.2.2.14593.04965>.
9. K. Waldschläger, S. Lechthaler, G. Stauch, H. Schüttrumpf, The way of microplastic through the environment – Application of the source-pathway-receptor model (review), *Sci. Total Environ.* **713** (2020) 136584, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136584>.
10. Y. Abubakar, H. Tijjani, C. Egbuna, C. O. Adetunji, S. Kala, T. L. Kryeziu, J. C. Ifemeje, K. C. Patrick-Iwuanyanwu, Pesticides, History, and Classification, u C. Egbuna i B. Sawicka, *Natural Remedies for Pest, Disease and Weed Control*, Charlotte Cockle Publ., 2019., str. 29–42, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819304-4.00003-8>.
11. E. H. Smith, G. G. Kennedy, History of Pesticides, u D. Pimentel (ur.), *Encyclopedia of Pest Management*, Informa Taylor & Francis Group, London, 2002.
12. M. Đokić, N. Bilandžić, F. Briški, Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, *Kem. Ind.* **61** (2012) 341–348.
13. URL: <https://www.pops.int/> (29. 11. 2023.)
14. A. Zhang, W. Luo, J. Sun, H. Xiao, W. Liu, Distribution and uptake pathways of organochlorine pesticides in greenhouse and conventional vegetables, *Sci. Total Environ.* **505** (2015) 1142–1147, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.023>.
15. P. O. Fosu, A. Donkor, C. Ziwu, B. Dubey, R. Kingsford-Adaboh, I. Asante, S. Nyarko, R. Tawiah, N. Nazzah, Surveillance of pesticide residues in fruits and vegetables from Accra Metropolis markets, Ghana, 2010–2012: a case study in Sub-Saharan Africa, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24** (2017) 17187–17205, doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9287-8>.
16. G. Hernandez-Vargas, J. E. Sosa-Hernández, S. Saldarriaga-Hernandez, A. M. Villalba-Rodríguez, R. Parra-Saldivar, H. M. N. Iqbal, Electrochemical biosensors: a solution to pollution detection with reference to environmental contami-

- nants, *Biosensors* **8** (2018) 29, doi: <https://doi.org/10.3390/bios8020029>.
17. D. Capoferri, F. Della Pelle, M. Del Carlo, D. Compagnone, Affinity sensing strategies for the detection of pesticides in food, *Foods* **7** (2018) 148, doi: <https://doi.org/10.3390/foods7090148>.
 18. A. M. Cimino, A. L. Boyles, K. A. Thayer, M. J. Perry, Effects of neonicotinoid pesticide exposure on human health: a systematic review, *Environ. Health Perspect.* **125** (2017) 155–162, doi: <https://doi.org/10.1289/EHP515>.
 19. G. Zhong, Z. Xie, M. Cai, A. Möller, R. Sturm, J. Tang, G. Zhang, J. He, R. Ebinghaus, Distribution and air-sea exchange of current-use pesticides (CUPs) from East Asia to the high Arctic Ocean, *Environ. Sci. Technol.* **46** (2012) 259–267, doi: <https://doi.org/10.1021/es202655k>.
 20. J. E. Balmer, A. D. Morris, H. Hung, L. Jantunen, K. Vorkamp, F. Rigét, M. Evans, M. Houde, D. C. G. Muir, Levels and trends of current-use pesticides (CUPs) in the arctic: an updated review, 2010–2018, *Emerg. Contam.* **5** (2019) 70–88, doi: <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2019.02.002>.
 21. URL: <https://www.govinfo.gov/content/pkg/USCODE-2012-title7/html/USCODE-2012-title7-chap6-subchapII-sec136.htm> (10. 8. 2023.)
 22. V. P. Kalyabina, E. N. Esimbekova, K. V. Kopylova, V. A. Kratasyuk, Pesticides: formulators, distribution pathways and effects on human health – a review, *Toxicol. Reports* **8** (2021) 1179–1192, doi: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2021.06.004>.
 23. A. Chavoshani, M. Hashemi, M. M. Amin, S. C. Ameta, Risks and challenges of pesticides in aquatic environments, u L. Munro (ur.), *Micropollutants and Challenges: Emerging in the Aquatic Environments and Treatment Processes*, Elsevier, Amsterdam, 2020, str. 179–213, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818612-1.00005-2>.
 24. P. A. Chave, Pesticides in Freshwaters from Arable Use, u: G. Best i D. Ruthven, *Pesticides – Developments, Impacts and Controls*, The Royal Society of Chemistry (RSC), Cambridge, 1995., str. 100–111.
 25. F. Oehme, S. Mannala, Pesticide Use in Veterinary Medicine, u: R. I. Krieger, W. C. Krieger (ur.), *Handbook of Pesticide Toxicology*, 2. izd., Academic Press, San Diego, 2001., str. 263–274.
 26. A. Embrandiri, S. Katheem Kiyasudeen, P. Fatemeh Rupani, M. Hakimi Ibrahim, Environmental xenobiotics and its effects on natural ecosystem, u: A. Singh, S. M. Prasad, R. P. Sing, *Plant Responses to Xenobiotics*, Springer, Singapore, 2016., str. 1–15, doi: https://doi.org/10.1007/978-981-10-2860-1_1.
 27. J. C. Zadoks, H. Waibel, From pesticides to genetically modified plants: history, economics and politics, *Neth. J. Agric. Sci.* **48** (2000) 125–149, doi: [https://doi.org/10.1016/S1573-5214\(00\)80010-X](https://doi.org/10.1016/S1573-5214(00)80010-X).
 28. A. Rişcu (Ivan), M. Bura, The Impact of Pesticides on Honey Bees and Hence on Humans, *Animal Sci. Biotechnol.* **46** (2013) 272–277.
 29. URL: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/visualize> (13. 7. 2023.)
 30. M. Biziuk, A. Przyjazny, J. Czerwinski, M. Wiergowski, Occurrence and determination of pesticides in natural and treated waters, *J. Chromatogr. A* **754** (1996) 103–123, doi: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00297-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00297-X).
 31. C. Qu, S. Albanese, A. Lima, D. Hope, P. Pond, A. Fortelli, N. Romano, P. Cerino, A. Pizzolante, B. De Vivo, The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: implications for sources and environmental processes, *Environ. Int.* **124** (2019) 89–97, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.031>.
 32. H. Toumi, K. F. Burga-Perez, J. F. Ferard, Acute and chronic ecotoxicity of carbaryl with a battery of aquatic bioassays, *J. Environ. Sci. Heal. Pestic. Food Contam. Agric. Wastes.* **51** (2016) 57–62, doi: <https://doi.org/10.1080/03601234.2015.1080500>.
 33. G. Wang, Y. Han, X. Li, J. Andaloro, P. Chen, W. C. Hoffmann, X. Han, S. Chen, Y. Lan, Field evaluation of spray drift and environmental impact using an agricultural unmanned aerial vehicle (UAV) sprayer, *Sci. Total Environ.* **737** (2020) 139793, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139793>.
 34. L. Kim, J. W. Jeon, J. Y. Son, C. S. Kim, J. Ye, H. J. Kim, C. H. Lee, S. M. Hwang, S. D. Choi, Nationwide levels and distribution of endosulfan in air, soil, water, and sediment in South Korea, *Environ. Pollut.* **265** (2020) 115035, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115035>.
 35. Y. El-Nahhal, S. Nir, T. Polubesova, L. Margulies, B. Rubin, Leaching, phytotoxicity and weed control of new formulations of alachlor, *J. Agric. Food Chem.* **46** (1998) 3305–3313, doi: <https://doi.org/10.1021/jf971062k>.
 36. S. Nir, T. Undabeytia, D. Yaron, Y. El-Nahhal, T. Polubesova, S. Serban, G. Rytwo, G. Lagaly, B. Rubin, Optimization of adsorption of hydrophobic herbicides on montmorillonite preadsorbed by monovalent organic cations: interaction between phenyl rings, *Environ. Sci. Technol.* **34** (2000) 1269–1274, doi: <https://doi.org/10.1021/es9903781>.
 37. A. Ukalska-Jaruga, K. Lewińska, E. Mammadov, A. Karczewska, B. Smreczak, A. Medyńska-Juraszek, Residues of persistent organic pollutants (POPs) in agricultural soils adjacent to historical sources of their storage and distribution—the case study of Azerbaijan, *Molecules* **25** (2020) 1815, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules25081815>.
 38. A. Ukalska-Jaruga, B. Smreczak, G. Siebielec, Assessment of pesticide residue content in polish agricultural soils, *Molecules* **25** (2020) 587, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules25030587>.
 39. W. He, M. Ye, H. He, M. Zhu, Y. Li, The decomposition and ecological risk of DDTs and HCHs in the soil-water system of the Meijiang River, *Environ. Res.* **180** (2020) 108897, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108897>.
 40. V. Silva, H. G. J. Mol, P. Zomer, M. Tienstra, C. J. Ritsema, V. Geissen, Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded, *Sci. Total Environ.* **653** (2019) 1532–1545, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.441>.
 41. M. Periša, S. Babić, Farmaceutici u okolišu, *Kem. Ind.* **65** (2016) 471–482, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2015.026>.
 42. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999., str. 692–697.
 43. S. Luterotti, *Uvod u kemijsku analizu*, 5. izd., Farmaceutsko-biokemijski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012., str. 93–97.
 44. URL: http://free-zg.t-com.hr/Svjetlana_Luterotti/09/091/09131.htm (pristup 20. 7. 2023.)
 45. A. A. Bletsou, J. Jeon, J. Hollender, E. Archontaki, N. S. Thomaidis, Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment, *Trends Anal. Chem.* **66** (2015) 32–44, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.11.009>.
 46. W. Buchberger, Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment, *J. Chromatogr. A* **1218** (2011) 603–618, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.10.040>.

47. M. Taleuzzaman, S. Ali, S. J. Gilani, S. S. Imam, A. Hafeez, Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC)-A Review, *Austin J. Anal. Pharm. Chem.* **2** (2015) 1056.
48. A. Samsidar, S. Siddiquee, S. M. Shaarani, A review of extraction, analytical and advanced methods for determination of pesticides in environment and foodstuffs, *Trends Food Sci. Technol.* **71** (2018) 188–201, doi: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.11.011>.
49. L. R. Snyder, J. J. Kirkland, J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, 3. izd., John Wiley & Sons, New Jersey, 2010., str. 185–191.
50. M. Cindrić, A. Marković, A. Horvatić, Sprengnute tehnike tekućinski kromatograf – spektrometar masa: osnove metodologije i primjene, *Medicina (B. Aires)* **45** (2009) 218–232.
51. E. de Hofmann, *Mass Spectrometry u Kirk-Othmer (ur.) Encyclopedia of Chemical Technology*, 5. izd., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005., str. 1–19.
52. F. Hernández, J. V. Sancho, O. J. Pozo, Critical review of the application of liquid chromatography/mass spectrometry to the determination of pesticide residues in biological samples, *Anal. Bioanal. Chem.* **382** (2005) 934–946, doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3185-5>.
53. M. Petrovic, M. Farré, M. L. de Alda, S. Perez, C. Postigo, M. Köck, J. Radjenovic, M. Gros, D. Barcelo, Recent trends in the liquid chromatography-mass spectrometry analysis of organic contaminants in environmental samples, *J. Chromatogr. A* **1217** (2010) 4004–4017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.059>.
54. S. Lacorte, A. R. Fernandez-Alba, Time of flight mass spectrometry applied to the liquid chromatographic analysis of pesticides in water and food, *Mass Spectrosc. Rev.* **28** (2009) 35–49, doi: <https://doi.org/10.1002/mas.20094>.
55. C. Sirtori, A. Agüera, I. Carra, J. A. Sánchez Pérez, Application of liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry to the identification of acetamiprid transformation products generated under oxidative processes in different water matrices, *Anal. Bioanal. Chem.* **406** (2014) 2549–2558, doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-014-7678-y>.
56. K. Chen, X. Liu, X. Wu, J. Xu, F. Dong, Y. Zheng, The degradation dynamics and rapid detection of thiacloprid and its degradation products in water and soil by UHPLC-QTOF-MS, *Chemosphere* **263** (2021) 127960, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127960>.
57. I. Carra, C. Sirtori, L. Ponce-Robles, J. A. Sánchez Pérez, S. Malato, A. Agüera, Degradation and monitoring of acetamiprid, thiabendazole and their transformation products in an agro-food industry effluent during solar photo-Fenton treatment in a raceway pond reactor, *Chemosphere* **130** (2015) 73–81, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.001>.
58. L. Chen, T. Cai, C. Cheng, Z. Xiong, D. Ding, Degradation of acetamiprid in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: A comparative study, *Chem. Eng. J.* **351** (2018) 1137–1146, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.107>.
59. A. Sales-Alba, A. Cruz-Alcalde, N. López-Vinent, L. Cruz, C. Sans, Removal of neonicotinoid insecticide clothianidin from water by ozone-based oxidation: Kinetics and transformation products, *Sep. Purif. Technol.* **316** (2023) 123735, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123735>.
60. R. Žabar, T. Komel, J. Fabjan, M. B. Kralj, P. Trebše, Photocatalytic degradation with immobilised TiO₂ of three selected neonicotinoid insecticides: Imidacloprid, thiamethoxam and clothianidin, *Chemosphere* **89** (2012) 293–301, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.039>.
61. L. Lian, B. Jiang, Y. Xing, N. Zhang, Identification of photodegradation product of organophosphorus pesticides and elucidation of transformation mechanism under simulated sunlight irradiation, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **224** (2021) 112655, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112655>.
62. A. Cruz-Alcalde, C. Sans, S. Esplugas, Priority pesticides abatement by advanced water technologies: The case of acetamiprid removal by ozonation, *Sci. Total Environ.* **599–600** (2017) 1454–1461, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.065>.
63. A. Peña, J. A. Rodríguez-Liébana, M. D. Mingorance, Persistence of two neonicotinoid insecticides in wastewater, and in aqueous solutions of surfactants and dissolved organic matter, *Chemosphere* **84** (2011) 464–470, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.039>.
64. A. M. Filho, F. N. dos Santos, P. A. de P. Pereira, Development, validation and application of a method based on DI-SPME and GC-MS for determination of pesticides of different chemical groups in surface and groundwater samples, *Microchem. J.* **96** (2010) 139–145, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.02.018>.
65. Y. Wan, T. M. Tran, V. T. Nguyen, A. Wang, J. Waing, K. Kannan, Neonicotinoids, fipronil, chlorpyrifos, carbendazim, chlorotriazines, chlorophenoxy herbicides, bentazon, and selected pesticide transformation products in surface water and drinking water from northern Vietnam, *Sci. Total Environ.* **750** (2021) 141507, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141507>.
66. X. Wang, N. Yu, J. Yang, L. Jin, H. Guo, W. Shi, X. Zhang, L. Yang, H. Yu, S. Wei, Suspect and non-target screening of pesticides and pharmaceuticals transformation products in wastewater using QTOF-MS, *Environ. Int.* **137** (2020) 105599, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.105599>.
67. L. Díaz, J. Llorca-Pórcel, I. Valor, Ultra trace determination of 31 pesticides in water samples by direct injection-rapid resolution liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **624** (2008) 90–96, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2008.06.053>.
68. F. Hernández, M. Ibáñez, O. J. Pozo, J. V. Sancho, Investigating the presence of pesticide transformation products in water by using liquid chromatography-mass spectrometry with different mass analyzers, *J. Mass Spectrom.* **43** (2008) 173–184, doi: <https://doi.org/10.1002/jms.1279>.
69. A. Kwarcia-Kozłowska, 7 - 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, 2019., str. 151–171, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816189-0.00007-X>.
70. D. Dolar, S. Pelko, K. Košutić, A. J. M. Horvat, Removal of anthelmintic drugs and their photodegradation products from water with RO/NF membranes, *Process Saf. Environ. Prot.* **90** (2012) 147–152, doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.08.007>.
71. R. T. Greenham, K. Y. Miller, A. Tong, Removal efficiencies of top-used pharmaceuticals at sewage treatment plants with various technologies, *J. Environ. Chem. Eng.* **7** (2019) 103294, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103294>.
72. S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, *Hrvatske Vode* **24** (2016) 119–136.
73. A. Bhargava, Physico-Chemical Waste Water Treatment Technologies: An Overview, *Int. J. Sci. Res. Educ.* **5** (2016) 5308–5319, doi: <http://dx.doi.org/10.18535/ijrsre/v4i05.05>.
74. B. Tušar, Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, *CROATI-AKNJIKA*, Zagreb, 2004., str. 62–66.
75. K. Košutić, L. Furač, L. Sipos, B. Kunst, Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration mem-

- branes, Sep. Purif. Technol. **42** (2005) 137–144, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.003>.
76. M. Racar, D. Dolar, K. Karadakić, N. Čavarović, N. Glumac, D. Ašperger, K. Košutić, Challenges of municipal wastewater reclamation for irrigation by MBR and NF/RO: Physico-chemical and microbiological parameters, and emerging contaminants, Sci. Total Environ. **722** (2020) 137959, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137959>.
77. A. Mukherjee, R. Mehta, S. Saha, A. Bhattacharya, P. K. Biswas, R. K. Kole, Removal of multiple pesticide residues from water by low-pressure thin-film composite membrane, Appl. Water Sci. **10** (2020) 244, doi: <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01315-y>.
78. B. Tepuš, M. Simonić, I. Petrinić, Comparison between nitrate and pesticide removal from ground water using adsorbents and NF and RO membranes, J. Hazard. Mater. **170** (2009) 1210–1217, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.105>.
79. J. Plattner, C. Kazner, G. Naidu, T. Wintgens, S. Vigneswaran, Removal of selected pesticides from groundwater by membrane distillation, Environ. Sci. Pollut. Res. **25** (2018) 20336–20347, doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8929-1>.
80. N. Ates, N. Uzal, U. Yetis, F. B. Dilek, Removal of pesticides from secondary treated urban wastewater by reverse osmosis, Environ. Sci. Pollut. Res. **30** (2023) 8732–8745, doi: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20077-5>.
81. S.-S. Chen, J. S. Taylor, L. A. Mulford, C. D. Norris, Influences of molecular weight, molecular size, flux, and recovery for aromatic pesticide removal by nanofiltration membranes, Desalination **160** (2004) 103–111, doi: [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(04\)90000-8](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)90000-8).

SUMMARY

Monitoring and Removal of Pesticides from Wastewater – A Review

Bruna Babić Visković,^a Silvia Morović,^b Danijela Ašperger,^a and Krešimir Košutić^b

Pesticides play a key role in modern agriculture by controlling pests, increasing crop yields, and ensuring food safety. However, their widespread use raises environmental concerns due to their persistence and potential adverse effects on ecosystems.

Analytical methods for detecting pesticides have evolved to meet the challenges posed by the wide variety of these chemical compounds. Techniques such as gas chromatography, liquid chromatography, and mass spectrometry offer sensitive and selective detection, enabling effective monitoring of pesticide levels in environmental samples.

Pesticides can contaminate the aquatic environment through runoff from agricultural fields, threatening water quality and aquatic life. Various methods for removing pesticides from water sources are being investigated to mitigate these environmental impacts. Advanced oxidation processes, adsorption techniques using activated carbon or nanomaterials, and membrane processes are among the most important strategies for effective pesticide removal from water.

Understanding the presence of pesticides in the environment, using robust analytical methods for their detection, and developing effective removal strategies are key steps in mitigating the potential environmental and human health risks associated with pesticide contamination. This review highlights the importance of interdisciplinary research to address the complex challenges posed by pesticides in aquatic ecosystems, and emphasises the need for sustainable agricultural practices and regulatory measures to reduce their environmental impact.

Keywords

Pesticides, environment, chromatography, membrane processes, advanced oxidation processes, adsorption

^a Department of Analytical Chemistry,
University of Zagreb Faculty of Chemical
Engineering and Technology, Trg Marka
Marulića 19, 10000 Zagreb, Croatia

^b Department of Physical Chemistry, University
of Zagreb Faculty of Chemical Engineering
and Technology, Trg Marka Marulića 19,
10000 Zagreb, Croatia

Review

Received May 9, 2024

Accepted July 19, 2024