

## Comparison between Nanotechnology and Other Methods for Removal Cypermethrin Pesticide in Contaminated Water

Bahareh Karimi<sup>1\*</sup> and Asghar Karami<sup>2</sup>

1- Environmental Engineering, Environment and Energy Department, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2- Master in Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Industrial Research Organization Sharif, Tehran, Iran

\* Corresponding Author, Email: baharkarimi21@yahoo.com

Received: 23/6/2017

Revised: 22/3/2018

Accepted: 6/5/2018

### Abstract

A large variety of pesticides are used for killing plant pests in the country and cypermethrin is the most common insecticide in the synthetic pyrethroid family. The entrance into drinking water resources by resistant pollutants can have negative impacts on human health and the environment. Currently, the control of pesticides in groundwater, drinking water and surface water is a serious subject. This paper reviews the previous studies concerning removal methods for cypermethrin pesticides. In recent years, scientists have been tried to design and develop new technologies for removing such pesticides. These include nanotechnology, which has many advantages in comparison to previous methods.

The advantages of nanotechnology include effective removal of contaminants, lowering of energy, eco-friendliness and cost-effectiveness in the production of healthy and high-quality water. It is found that nanotechnology is highly efficient in eliminating cypermethrin from water as collagen-CuO nanoparticles can eliminate over 90% of cypermethrin in a short period. The study also provides a comparison between nanotechnology and other methods of removing cypermethrin from contaminated water.

**Keywords:** Cypermethrin, Nanotechnology, Pesticides, Water.

## مقایسه بین نانوتکنولوژی و روش های دیگر حذف آفت کش سایپرمتترین از آب آلوده

بهاره کریمی<sup>۱\*</sup> و اصغر کریمی<sup>۲</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲- کارشناس ارشد، گروه شیمی، سازمان جهاد دانشگاهی صنعتی شریف، تهران، ایران

\* نویسنده مسئول، ایمیل: baharkarimi21@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۴/۲

تاریخ اصلاح: ۱۳۹۷/۱/۲

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۱۶

### چکیده

انواع گوناگونی از آفت کش ها به منظور مبارزه با آفات گیاهی در کشور مورد استفاده قرار می گیرند و سایپرمتترین یکی از رایج ترین آفت کش های مورد استفاده در نوع خود است. ورود این آلاینده مقاوم به منابع تامین آب شرب می تواند اثرات مخربی بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشد. امروزه کنترل سموم در آب های زیرزمینی، آشامیدنی و سطحی یک ضرورت جدی است. این مطالعه به روش مروری - توصیفی بر روی مطالعات انجام شده در مورد روش های موجود برای حذف سم سایپرمتترین بر مبنای مرور مقالات جمع آوری شده است. در طی سال های اخیر دانشمندان درصدد طراحی و توسعه فناوری های نوین مانند فناوری نانو برآمده اند. حذف موثر آلاینده ها و کاهش انرژی و هزینه های تمام شده تولید آب سالم و با کیفیت، استفاده از فناوری نانو را نسبت به روش های قدیمی بیشتر مورد توجه و استقبال قرار داده است. با توجه به مقالات ارائه شده، فناوری نانو راندمان بالایی در حذف سایپرمتترین از آب داشته است، به طوری که دانه های کلاژن اصلاح شده با نانوذرات CuO که جاذبی کارآمد و موثر است توانسته در مدت زمان کوتاه بالای ۹۰٪ از سایپرمتترین را حذف کند. در مقاله حاضر مقایسه ای بین فناوری نانو با روش های دیگر حذف سم سایپرمتترین از آب آلوده انجام خواهد شد.

**کلمات کلیدی:** آفت کش، سایپرمتترین، آب، فناوری نانو

سوء آن‌ها بستگی به نوع ماده شیمیایی، مدت زمان استفاده، زمان در معرض، غلظت سم ورودی و میزان سمیت سم موردنظر دارد (Kamel et al., 2003; Firestone et al., 2005). استفاده گسترده از آفت‌کش‌ها و فراربت آن‌ها منجر به آلودگی زیست‌محیطی گسترده شده است. به‌علاوه آفت‌کش‌هایی با سمیت بیشتر و پایدار از نظر زیست‌محیطی در کشورهای در حال توسعه استفاده می‌شوند و مشکلات حاد بهداشتی و اثرات زیست‌محیطی جهانی و محلی را به‌وجود می‌آورند (Ecobichon, 2001). مقرراتی برای آب آشامیدنی برای محدود کردن خطرات انسانی و آلودگی زیست‌محیطی مورد نیاز است.

این قوانین به‌خوبی در آمریکای شمالی تعریف شده است که به سطح سمیت هر ترکیب بستگی دارد و در اروپا غلظت آفت‌کش برای هر آفت‌کش به تنهایی ppm ۰/۱ و ppm ۰/۵ برای مجموع آفت‌کش‌ها در نمونه‌های آبی توصیه شده است (Racke, 1993). مصرف متوسط سالیانه آفت‌کش‌ها در کشور ایران ۲۷۰۰۰ تن است و ۶۰ نوع آفت‌کش در ایران استفاده می‌شود که شامل ۱۰٪ ارگانوکلرین، ۲۸/۴٪ ارگانوفسفره، مشتقات پیرترویدها (۱۰٪)، مشتقات کاربامات‌ها (۱۰٪) و بقیه (۴۱/۶٪) است. سرانه مصرف آفت‌کش‌ها به‌ازای هر کیلومتر مربع اراضی برابر ۱۴۶ کیلوگرم است و نسبت به سرانه اروپا (۷۰ کیلوگرم) و سرانه آمریکا (۸۰ کیلوگرم) همواره بسیار بالاتر است. تنوع مصرف آفت‌کش‌ها در اصفهان با ۷۴ نوع آفت‌کش بیشترین و زنجان با ۸ نوع آفت‌کش کمترین تنوع مصرف را دارند. در شهرستان بابل به ازای هر کیلومتر مربع اراضی کشاورزی ۱۲۵۴ کیلوگرم آفت‌کش مصرف می‌شود که نسبت به میانگین کشوری (۱۴۶ کیلوگرم) بسیار بالاتر است. سرانه مصرف آفت‌کش‌ها برحسب جمعیت روستائی (استان‌های مازندران مرکزی، گلستان و شهرستان بابل) در صدر جدول قرار دارند. در مناطق پرمصرف مانند شهرستان بابل و استان‌های مازندران و گلستان اجرای برنامه کنترل تلفیقی آفات ضروری است (Dehghani et al., 2011).

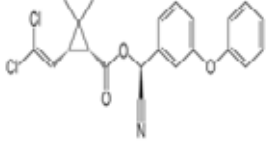
پیرترویدها به‌طور رایج در سراسر جهان استفاده می‌شوند و به‌عنوان جایگزین موفق برای حشره‌کش‌های ارگانوفسفره سنتی با توجه به مقرون به‌صرفه بودن و سمیت پایین برای پستانداران می‌باشند (Athanassiou et al., 2004). سایپرمترین اولین پیرتروید مصنوعی است که اولین بار در سال ۱۹۷۴ سنتز شد

ایران به‌دلیل قرارگیری در کمربند خشک کره زمین با میانگین بارش سالانه ۲۵۰ میلی‌متر و میزان سرانه آبی برابر ۱۷۵۰ مترمکعب برای هر نفر در سال بنا بر طبقه‌بندی سازمان ملل جزء کشورهای دارای تنش در کمبود منابع آب در دسترس طبقه‌بندی می‌شود (Foltz, 2002). کمبود آب یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های زمان ما است. فقدان آب تمیز و تازه مشکلی است که در سرتاسر جهان وجود دارد. تقاضای آب به‌سرعت در حال رشد است که نتیجه‌ای از افزایش جمعیت و گسترش سریع شهرنشینی است. با این حال منابع آب در مناطق پرجمعیت و مناطق خشک محدود شده است (Liu et al., 2013).

هم‌زمان با رشد جمعیت در جهان و ایجاد توسعه در صنایع مختلف، آلودگی آب آشامیدنی، به یکی از اساسی‌ترین مشکلات جهان تبدیل شده است (Mahvi et al., 2005). با بزرگ‌تر شدن شهرها و افزایش جمعیت درصد آب مصرفی که تبدیل به فاضلاب شده و وارد فاضلاب‌روها می‌شود افزایش می‌یابد و از آنجایی که وجود فاضلاب‌ها یکی از عوامل آلودگی محیط‌زیست است، این مسئله روزبه‌روز اهمیت بیشتری پیدا می‌کند (محو و همکاران، ۱۳۹۰). دفع نادرست فاضلاب‌های شهری از طریق چاه‌های جذبی، مصرف بی‌رویه مواد شوینده و پاک‌کننده‌های بهداشتی، استفاده از کودهای شیمیایی و حیوانی برای افزایش میزان محصولات کشاورزی، استفاده از آفت‌کش‌ها و حشره‌کش‌ها و غیره از جمله دلایل اصلی آلودگی منابع آب آشامیدنی هستند (میران زاده و همکاران، ۱۳۸۵). این آلودگی از راه‌های مختلف از جمله دفع فاضلاب‌ها، شست‌وشوی مستقیم آفت‌کش استفاده شده، زه‌کش فعالیت‌های کشاورزی و غیره می‌تواند وارد خاک شده و از آن طریق به دیگر بخش‌های محیط‌زیست منتقل شود. جذب توسط گیاهان و ورود به زنجیره غذایی، انتقال توسط باد یا قطرات حاصل از اسپری آن به مسافت‌های طولانی‌تر از منبع استفاده و ورود به بدنه آب‌های سطحی و زیرزمینی از موارد انتقال محسوب می‌شود (El Bakouri et al., 2008). ورود این مواد آلاینده به منابع تأمین آب شرب می‌تواند اثرات بدی بر سلامتی انسان و محیط‌زیست داشته باشد که میزان بروز اثرات

(Jørs, 2004) و یکی از رایج‌ترین آفت‌کش‌های مورد استفاده در نوع خود است (برخی پیرتروئیدهای مصنوعی دیگر پرمترین و فن والریت هستند). برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سایپرمترین در جدول ۱ خلاصه شده است (Xu et al., 2011).

جدول ۱- برخی مشخصات سایپرمترین (Enstedt, 2013)

فرمول اولیه	$C_{22}H_{19}C_{12}NO_3$
ساختار سایپرمترین	
وزن ملکولی	۴۱۶/۳ g/mol
حلالیت در آب	۰/۰۰۹ mg/l
چگالی	۱/۳ g/ml
DT۵۰ در خاک	۶۰ روز
DT۵۰ فتولیز آبی	۱۳ روز
هیدرولیز آبی	۱۷۹ روز

علاوه بر حضور رنگ‌های تثبیت نشده، پیرتروئیدها برای محافظت از پنبه و پشم، در فاضلاب‌ها حضور دارند. حذف سموم مانند سایپرمترین از آب نقش مهمی را در مدیریت زیست‌محیطی دارد.

آفت‌کش‌ها به‌طور کارآمد از طریق روش‌های سنتی تصفیه آب حذف نمی‌شوند. علاوه بر این، فناوری‌های موثرتر و کم‌هزینه برای پاک‌سازی و ضدعفونی آب به‌ویژه برای مناطق روستایی نیاز است. کشورهای توسعه‌یافته قوانین سخت‌گیرانه‌ای را برای تصفیه آب دارند به‌خصوص برای ترکیبات آفت‌کش (سطوح ۰/۱ mg/l).

با توجه به مصرف زیاد آفت‌کش‌ها در کشور ما و سمیت بالای سم سایپرمترین برای موجودات زنده و ورود آن به منابع آبی در این مقاله به بررسی روش‌های مختلف حذف سم سایپرمترین از آب آلوده پرداخته می‌شود. این مقاله مروری به طبقه‌بندی تحقیقات انجام شده در این موضوع و ارزیابی و مقایسه راه‌کارها و روش‌های موجود می‌پردازد و هدف آن فراهم کردن یک دیدگاه به‌خوبی سازماندهی شده و کامل از کارهای انجام شده در موضوع تحقیق است.

## ۲- روش کار

این مطالعه به‌روش مروری-توصیفی بر روی مطالعات انجام شده در مورد روش‌های موجود برای حذف سم سایپرمترین بر مبنای مرور مقالات موجود می‌پردازد. سایت‌های مورد استفاده عبارت بودند از: Scopus، Springer، Pubmed و معیار ورود اطلاعات، مقالات مرتبط با موضوع و حاوی کلمات کلیدی تحقیق بوده است.

## ۳- نتایج و بحث

سایپرمترین همان‌طور که گفته شد یک ماده خیلی سمی برای کلیه میکروارگانیسم‌ها است. در این مقاله حذف سایپرمترین به‌وسیله روش‌های مختلف بررسی و تحقیقات انجام شده در این زمینه مرور می‌شوند. مهم‌ترین نتایج مطالعات انجام شده در در جدول ۲ ارائه شده است.

سایپرمترین حلالیت پایینی در آب دارد و برای ارگانیسم‌های آبی تحت شرایط آزمایشگاهی بسیار سمی است. اثرات غیرمستقیم سایپرمترین در آب شیرین، کاهش جمعیت سخت‌پوستان و پلانکتون‌ها و موجودات پس از آن در زنجیره غذایی می‌باشد (Friberg-Jensen et al., 2003; Wendt-Rasch et al., 2003). سایپرمترین فرار نیست و خیلی برای پستانداران سمی است (Xu et al., 2011). سایپرمترین برخلاف بسیاری از پیرتروئیدها به‌سادگی شکسته نمی‌شود و در برابر نور خورشید مقاوم است. سایپرمترین در سمیت بالا، برای محیط‌زیست خطرناک است.

به‌دلیل تاثیر مستقیم بر سیستم عصبی این ماده برای حیوانات خطرناک بوده و می‌تواند منجر به فلج شدن و در برخی موارد مرگ آن‌ها شود. اخیراً گمانه‌زنی‌هایی در مورد سرطان‌زا بودن سایپرمترین شکل گرفته است (فاضل و همکاران، ۱۳۹۳). صنعت نساجی یکی از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان صنعتی فاضلاب آلوده است.

جدول ۲- مطالعات انجام شده در رابطه با حذف سایپرمتترین به وسیله روش‌های مختلف

مرجع	مزایا و معایب	راندمان حذف	زمان (دقیقه)	روش حذف مورد استفاده
Nejaei et al. (2017)	مزایا: دوستدار محیط‌زیست و سازگار با آن، راندمان حذف بالا، سطح ویژه زیاد، مقرون به‌صرفه، سریع معایب: جداسازی با سانتریفیوز یا فیلتراسیون، فرآیند تولید چندمرحله‌ای	%۹۴	۳۰	-CuO نانوذرات کلازن (CG-CuO-NPS)
Bouya et al. (2012)	مزایا: کاتالیزور، اکتروود ثابت هستند (بنابراین نیاز به جداسازی کاتالیزور از مخلوط واکنش کاهش می‌یابد)، متغیرها به‌راحتی کنترل می‌شود، سریع معایب: پرهزینه، پیچیده، تاثیر متغیر	%۷۵	-	روش الکتروشیمیایی
Jilani and Khan (2006)	مزایا: دوستدار محیط‌زیست، ارزان قیمت معایب: مشکل در پیش‌بینی عملکرد چنین سیستم‌هایی است که بارگذاری ترکیبات آلی خاص بالاست، یک مشکل خاص در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب صنعتی وجود تعداد زیادی تخلیه ناپیوسته است که این امر پیش‌بینی غلظت‌های پساب را از طریق مدل‌های صنعتی سخت می‌کند، نسبتاً کند، اثرات متغیر، قادر به حذف طیف وسیعی از آلاینده‌های نوظهور نیستند	%۸۲	۲۸۸۰	تجزیه زیستی از طریق باکتری سودوموناس در یک فرایند لجن فعال ناپیوسته
Domingues et al. (2007)	مزایا: نسبتاً سریع، تخلخل و سطح ویژه و ظرفیت خیلی بالا، توانایی استفاده در مقیاس وسیع، انعطاف‌پذیری و سادگی طراحی، سهولت عملیات، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی معایب: موثر در تصفیه فاضلاب با غلظت آفت‌کش باعث تجزیه آلاینده نمی‌شود، کمتر از ۱۰۰۰ ppm هزینه بالای تولید و بازسازی آن، توانایی کربن فعال در جذب آلاینده‌های آلی نسبتاً پایین است، برای کاربرد آن نیاز به نیروی متخصص	GAC (۱۸۶ µg/g)	۱۴۴۰	کربن فعال
امینی و همکاران (۱۳۹۵)	مزایا: دسترسی به سایت‌های جذب و سطح ویژه بالا، سایت‌های جذب بیشتر و انتخابی، شیمی سطح قابل تنظیم، استفاده مجدد آسان معایب: هزینه‌های تولید بالا، احتمال خطر برای سلامتی	۲۷۷/۷ mg/g	۶۰	نانوکربن لوله‌ای
Turoti and Bello (2013)	مزایا: در حذف انواع آفت‌کش‌ها موثر است، مقرون به‌صرفه، نسبتاً سریع، تخلخل مناسب، دانسیته مناسب، انعطاف‌پذیری و سادگی طراحی، سهولت عملیات، عدم حساسیت به آلاینده‌های سمی، دوستدار محیط زیست معایب: باعث تجزیه آلاینده نمی‌شود، تخلیه مشکل فرآورده جانبی غیرقابل استفاده	%۹۴	-	جاذب پوسته درخت کاکائو فعال شده با سدیم کلراید

موجودات غیرآلی مانند یون فسفات موجود در محیط آبی است که نقش کاتالیز اسید پایدار را ایفا می‌کنند (Katagi, 2002). (1987) Desmarchelier از کلسیم هیدروکسید برای هیدرولیز استر استفاده کرد و دریافت که این ماده جایگزین ایمن‌تری نسبت به هیدروکسیدهای سدیم و پتاسیم برای هیدرولیز فنیتروتیون است. (1984) Lee et al. بیان کردند که تحت شرایط اولیه سدیم پربورات در هیدرولیز سموم ارگانوفسفره موثرتر از سدیم هیدروکسید بود. بدوی و احمد بیان کردند که هیدرولیز آفت‌کش‌های دیازینون، سایپرترین و کارباریل موثر بود و با افزودن کمپلکس یون مس (II) افزایش یافت. دی کلرو فنیل تری کلرو اتان به‌طور معمول نسبت به تجزیه بیولوژیکی مقاوم است. گزارش شده است که در یک محیط کشت بی‌هوازی به دنبال یک محیط کشت هوازی تجزیه می‌شود (Pfaender and Alexander, 1972). (2002) Bhadbhade et al. گزارش کردند که باکتری جدا شده از خاک قادر به تجزیه ۸۳٪-۹۳٪ از آفت‌کش ارگانوفسفره، مونوکروتوفوس است. (2012) Tang and You گزارش کردند که باکتری قادر به تجزیه ۳۳٪/۱- ۹۵٪/۸ از آفت‌کش تریازوفوس است. از آن جایی که سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی مانند لجن فعال و صافی‌های چکنده بیولوژیکی قادر به حذف طیف وسیعی از آلاینده‌های نوظهور نیستند، بیشتر این ترکیبات محلول در پساب باقی می‌مانند (Arcury et al., 2003; Homem and Santos, 2011; Daughton, 2001). تصفیه بیولوژیکی یک روش ارزان‌قیمت و مناسب برای حذف آلاینده‌ها است. اما برای آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر زمان تطبیق لجن طولانی بوده، هم‌چنین در مورد راندمان حذف نمی‌توان پیش‌بینی یکسان داشت و به‌طور معمول مقادیر آن پایین است (حسن زاده و همکاران، ۱۳۹۲). در این روش با استفاده از واکنش‌های اکسید و احیاء در سطح کاتد و آند مولکول آلاینده تخریب شده و کنترل پارامترهای شدت جریان، pH، زمان تماس، دما، جنس و ابعاد هندسی آند و کاتد، غلظت آلاینده و ساختار آن اهمیت ویژه‌ای در راندمان حذف دارند (حسن زاده و همکاران، ۱۳۹۲). تعدادی از محققین الکترواکسیداسیون متیداتئون در محلول نمک با استفاده از آندهای الماس دوتایی بور و آندهای SnO<sub>2</sub> را بررسی کردند..

جذب، یک روش ساده و کارآمد برای حذف ترکیبات آلی و غیرآلی در تصفیه آب آشامیدنی است. هم‌چنین تکنیک اقتصادی کارآمدی را ارائه می‌کند که به‌طور گسترده برای تجمع ترکیبات آلی از آب‌های آلوده بر روی مواد جامد استفاده می‌شود (Homem and Santos, 2011). جذب سطحی به‌دلیل هزینه پایین، انعطاف‌پذیری بالا، طراحی و راه‌بری ساده و غیرحساس بودن و قابلیت بالای حذف مواد سمی و خطرناک به‌عنوان یک روش جذب در آب و فاضلاب مورد توجه است (Rafatullah et al., 2009). در بین جاذب‌های مختلف از قبیل کربن فعال (ACs)، زئولیت‌ها و رزین‌ها، ACs به‌دلیل چند ویژگی مختلف مانند قابلیت حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها، پایداری حرارتی، یکی از انواع جاذب‌های رایج مورد استفاده در تصفیه آب هستند. با این حال کاربرد ACs به‌چند دلیل مختلف مانند سینتیک جذب پایین و بازسازی دشوار محدود شده است. جذب آلاینده‌های موجود در آب و یا هر محیط‌زیست دیگر به‌طور موفقیت‌آمیزی با استفاده از کربن فعال حاصل از محصولات جانبی کشاورزی انجام شده است که شامل پوسته‌های دانه نخل (Wu et al., 1999)، پوسته بادام زمینی (Gimba et al., 2010)، پوسته نارگیل (Mozammel et al., 2002)، دانه ذرت (Tsai et al., 2001) می‌شود. برای حذف آفت‌کش دی کلرووس از محیط آبی از کربن فعالی که از پوسته بادام زمینی (Gimba et al., 2010) تهیه شده استفاده شده است. به‌نظر می‌رسد که حذف آفت‌کش توسط کربن فعال حاصل از محصولات جانبی کشاورزی کم است. (2002) Boussahel et al. گزارش کردند که راندمان حذف اترازین با استفاده از CaCl<sub>2</sub> یا CaSO<sub>4</sub> ۹۰٪ است. (2001) Bojemueller et al. گزارش کردند که آفت‌کش متولاکلر می‌تواند توسط بنتونیت جذب شود و راندمان جذب با افزایش دما دو برابر می‌شود. (2011) Chowdhury et al. گزارش کردند که پوسته برنج تصفیه شده می‌تواند ۹۷٪-۸۹٪ از آفت‌کش مالاکیت سبز را حذف کند. (2007) Akhtar et al. پتانسیل جذب مواد زائد کشاورزی انتخابی (برنج، پوسته برنج، کاه، نیشکر) را برای حذف آفت‌کش متیل پاراتیون از فاضلاب بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که راندمان حذف آفت‌کش در محدوده ۹۰٪-۷۰٪ در زمان ۹۰ دقیقه بود. هیدرولیز یک آفت‌کش اساساً یک واکنش با مولکول آب است که شامل کاتالیز خاص با پروتون یا هیدروکسید و گاهی اوقات

بر خواص فیزیکی ذرات داشته باشند. این ویژگی واکنش پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می دهد و راندمان آن ها را در حذف آلاینده های آلی بالا می برد. از این میان می توان به استفاده از نانو ذرات، ژئولیت ها نانو فتوکاتالیست ها، نانوسنسورها و نانوذرات مغناطیسی اشاره نمود. با استفاده از نانوذرات مغناطیسی می توان به جای تکنولوژی فیلتراسیون یا مرحله سانتریفیوژ، از میدان مغناطیسی خارجی برای جداسازی فاز جامد و مایع استفاده کرد (Lin et al., 2013). به عبارت دیگر مشکل اصلی در زمینه استفاده از جاذب هایی با اندازه نانو، مرحله جداسازی آن ها از محلول به دلیل کوچک بودن اندازه ذرات است. بنابراین پراکندگی و تولید آلودگی ثانویه از مشکلات اصلی این سیستم ها است. اخیراً روش جداسازی مغناطیسی به دلیل هزینه کم، سادگی و سرعت مطلوب و همچنین راندمان بالا به طور گسترده ای استفاده شده است (Mohan et al., 2011; Fuertes and Tartaj, 2006). شکوهی و همکاران (۱۳۹۰) و خدابخشی و همکاران (۱۳۹۰) در حذف آلاینده ها از محیط های آبی، از روش مغناطیسی به منظور جداسازی جاذب از فاز مایع استفاده کردند. در جدول ۳ کاربرد نانو کامپوزیت های زیستی در حذف آفت کش ها آورده شده است.

(Hachami et al., 2008, 2010; Errami et al., 2011;) تعدادی در مورد الکترو اکسیداسیون آفت کش های ارگانوفسفره مختلف مانند متیل پاراتیون (Arapoglou et al., 2003; Vlyssides et al., 2004b)، فوزالون، آزیفوس متیل، متیداتیون (Vlyssides et al., 2004a) و دیازینون (Vlyssides et al., 2005) مطالعه کردند. در کشورهای در حال توسعه مقدار زیادی از آلاینده ها مانند میکروآلاینده ها در حال ورود به منابع آب هستند. فرآیندهای متعارف تصفیه مانند کلر زنی و از زنی مقدار زیادی از مواد شیمیایی را مصرف می کند و علاوه بر این محصولات جانبی سمی تولید می کند. انطباق فناوری پیشرفته نانو با فناوری های سنتی، فرصت های جدیدی را برای توسعه فرآیندهای پیشرفته آب و فاضلاب ارائه می دهد. امروزه با ورود فناوری های نوین از قبیل زیست فناوری و نانوفناوری، مواد و راهکارهای جدید برای تصفیه آب و فاضلاب های صنعتی و کشاورزی معرفی شده است. در تکنولوژی نانو به دلیل کاهش اندازه ذرات، سطح افزایش می یابد و افزایش نسبت سطح به حجم نانوذرات باعث می شود که اتم های واقع در سطح، اثر بسیار بیشتری نسبت به اتم های درون حجم ذرات،

جدول ۳- کاربرد نانو کامپوزیت زیستی در حذف آفت کش

مرجع	راندمان حذف (%)	مکانیسم حذف	ماتریکس پلیمر زیستی	نانو ذرات	آفت کش هدف	گروه آفت کش
Jaiswal et al. (2012)	۹۹/۹	جذب	کیتوزان	CuO	مالاتیون	ارگانوفسففات
Sahithya et al. (2015)	۹۳/۴	جذب	کیتوزان	CuO-MMT	دی کلرووس	
Sahithya et al. (2015)	۸۷/۸	جذب	Gum ghatti	CuO-MMT		
Sahithya et al. (2015)	۶۳۳/۳	جذب	پلی لاکتیک اسید	CuO-MMT		
Dehaghi et al. (2014)	۹۹	جذب	کیتوزان	ZnO	پرمترین	پیرتروئید
Saifuddin et al. (2011)	۹۴	جذب	کیتوزان	Ag	آترازین	ترازین

متفاوت است (Huang et al., 2008). بیشتر تکنیک های سنتی مانند استخراج، جذب و الکتروشیمیایی عموماً موثر هستند، اما اغلب بسیار گران هستند. بنابراین، توانایی کاهش مواد سمی به سطوح ایمنی به طور موثر و با هزینه معقول، بسیار مهم است.

نانو لوله کربنی یکی از عناصر پایه فناوری نانو است. این لوله ها در اندازه های متفاوت هستند و می توانند تک دیواره یا چند دیواره باشند. کاربردهای این لوله ها به واسطه خواص بسیار جالبی هم چون اندازه کوچک، چگالی کم، سختی و استحکام بالا بسیار

در این راستا، فناوری‌های نانو می‌توانند نقش مهمی ایفا کنند (Chorawalaa and Mehta, 2015).

#### ۴- پتانسیل بهداشتی و زیست محیطی نانوذرات

نانو مواد در آب اثر مستقیمی را بر سلامتی انسان ندارند اما امکان جذب نانو مواد از طریق مصرف ماهی وجود دارد. بنابراین تاثیر نانو مواد بر روی آب‌زیان باید مورد توجه قرار گیرد. چند فاکتور در سمیت این قبیل مواد تاثیر دارد، از جمله: نوع نانوذرات و ترکیب شیمیایی آن‌ها، زمان مواجهه، غلظت و اندازه نانوذرات (Gehrke et al., 2015). به‌عنوان مثال غلظت‌های کم مولکول‌های C60 و نانو دی‌اکسید تیتانیوم در آب بسته به نوع کاربرد می‌تواند برای دافنیا خطرناک باشد (Lovern and Klaper, 2006). حداقل سمیت  $TiO_2$  وارد شده به منابع آب به‌طور معمول در عرض ۴۸ ساعت زمان مواجهه و سمیت بالاتری با ۷۲ ساعت زمان مواجهه برای دافنیا ایجاد می‌شود (Shatkin, 2017). (Zhu et al., 2010). چنین اظهار داشته که ماهی‌ها می‌توانند نانوذرات را از آب یا باکتری‌های

موجود در آب جذب نموده و از این طریق ذراتی را که ممکن است سمی‌تر، متحرک‌تر و پایدارتر شده‌اند دریافت دارند. همچنین مشخص شده که نانو ذرات نقره به واسطه خواص ضدباکتریایی خود اثرات نامطلوبی بر تصفیه فاضلاب داشته و نیز باعث تغییر در ترکیب جمعیت میکروبی آب می‌شود (Zhang et al., 2003; Hannah and Thompson, 2008).

فاکتور خطر به‌صورت ضریب غلظت زیست‌محیطی پیش‌بینی شده و غلظت اثر پیش‌بینی نشده تعریف می‌شود. اگر فاکتور خطر  $1 \leq$  باشد آزمایش بیشتری نیاز است و اگر فاکتور خطر  $1 >$  باشد هیچ خطری برای محیط‌زیست ندارد و آزمایش‌های بیشتری نیاز نیست (TGD, 2003). جدول ۳ نشان می‌دهد که نانو ذرات نقره، نانو ذرات اکسید روی و نانو ذرات اکسید تیتانیوم مخاطرات زیست‌محیطی قابل‌توجهی را در پساب تصفیه‌خانه فاضلاب دارد. غلظت زیست‌محیطی پیش‌بینی شده برای نانوذرات نقره بسیار بالا بود که حتی در آب‌های سطحی اثرات مضر را داشت. با توجه به این مطالعه، فولرن و نانو لوله‌های کربنی اثر مهمی ندارند (Gehrke et al., 2015).

جدول ۴- فاکتور خطر برای نانوذرات مختلف در آب سطحی، پساب تصفیه‌خانه فاضلاب در اروپا، ایالت متحده و سوئیس

(Gehrke et al., 2015)

نوع آب	سوئیس	آمریکا	اروپا
		<b>Nano <math>TiO_2</math></b>	
آب سطحی	۰/۰۲	۰/۰۰۲	۰/۰۱۵
پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب	۴/۳	۱/۸	۳/۵
		<b>Nano-ZnO</b>	
آب سطحی	۰/۳۲	۰/۰۲	۰/۲۵
پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب	۱۱	۷/۷	۱۰/۸
		<b>Nanosilver</b>	
آب سطحی	۱/۰۳	۰/۱۷	۱/۱
پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب	۵۵/۶	۳۰/۱	۶۱/۱
		<b>CNT</b>	
آب سطحی	<۰/۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۵
پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب	<۰/۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۵
		<b>Fullerene</b>	
آب سطحی	<۰/۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۵	<۰/۰۰۰۵
پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب	۰/۰۱۹	۰/۰۲۳	۰/۰۲۶

## ۵- نتیجه گیری

بعضی از آن‌ها در حال حاضر در بازار هستند در حالی که یک سری از آنها برای این که بتوانند در مقیاس کامل و واقعی استفاده شوند نیازمند تحقیقات قابل توجه هستند. توسعه و تجاری‌سازی آینده آن‌ها با چالش‌های مختلفی مواجه است، از جمله موانع فنی، مقرون به صرفه بودن و احتمال خطر زیست‌محیطی و انسانی. دو نیاز عمده تحقیقاتی برای کاربرد کامل مقیاس نانو در تصفیه آب و فاضلاب وجود دارد. اول، عملکرد فناوری‌های مختلف نانو باید در شرایط واقعی تر انجام شود تا کاربرد و کارایی فناوری‌های مختلف نانو ارزیابی شود. ثانیاً، اثربخشی درازمدت فناوری‌های نانو، تاحدودی ناشناخته است، زیرا بیشتر مطالعات آزمایشگاهی برای مدت زمان نسبتاً کوتاه انجام می‌شود. با این وجود، مواد نانو مهندسی در دهه‌های آتی، به‌ویژه برای سیستم‌های تصفیه غیرمتمرکز، دستگاه‌های تصفیه آب و آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

## ۶- مراجع

امینی، م.، احمدی پناه، ح. و خضری، مصطفی، (۱۳۹۵)، "حذف آفت‌کش سایپرمترین از پساب کشاورزی با استفاده از نانولوله کربنی"، پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی محیط زیست-آب و فاضلاب، دانشکده فنی، دانشگاه آزاد تهران غرب، تهران، ایران.

حسن زاده، پ.، گنجی دوست، ح. و آیتی، ب. (۱۳۹۲)، "مطالعه سینتکی فرایند تلفیقی اکسیداسیون و فتوکاتالیستی نانوذرات آهن در تصفیه فاضلاب صنایع دارویی (مطالعه موردی: اکسی تتراسایکلین)"، پایان نامه دکترای مهندسی عمران-محیط زیست، دانشکده عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

خدابخشی، ع.، مهدی امین، م. و سدهی، م. (۱۳۹۰)، "حذف کروم شش ظرفیتی از پساب شبیه‌سازی شده صنایع آبکاری توسط نانوذرات مگنتیت"، مجله دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، ۱۳(۴)، ۹۴-۱۰۱.

شکوهی، ر.، سمرقندی، م.ر.، پورفرزی، ف.، شهرزاد سیبینی، م. و واحدی، ح. (۱۳۹۰)، "حذف رنگ اکتیو بلک ۵ از محیط‌های آبی با استفاده از جذب بر روی مهره‌های

با توجه به مطالب ارائه شده می‌توان نتیجه‌گیری کرد که روش الکتروشیمی، روش‌های جذبی و تخریب زیستی نتایج خوبی در حذف سم سایپرمترین دارند، اما روش الکتروشیمی به دلیل صرف هزینه بالا، روش‌های جذبی به دلیل بازسازی دشوار و تخریب زیستی به دلیل مشکل در پیش‌بینی عملکرد سیستم محدود شده‌اند. بنابراین می‌توان گفت تکنولوژی نانو راهکار جدیدی برای تصفیه آب و فاضلاب است و با نگاهی به مشکلات تأمین آب در ایران و نیاز مبرم کشور به منابع جدید باید از فناوری‌های نوین در این راه بهره جست. این مهم در سایه انجام نیازسنجی و مطالعه دقیق اولیه تحقق می‌یابد. با توجه به این که در سال‌های اخیر، ایران در حال اوج‌گیری در زمینه پژوهش‌های نانو است، عقلانی به نظر می‌رسد که در سمت و سوی برنامه‌های کلان آب در کشور از فناوری نانو به‌عنوان یک پشتیبان قوی استفاده شود. مواد نانو مهندسی مانند نانوجاذب‌ها، نانوفلزات، نانوغشاها و فتوکاتالیست‌ها که با تکنولوژی‌های موجود سازگار هستند می‌توانند به‌سادگی با واحدهای متعارف ترکیب شوند. یکی از مهم‌ترین مزایای استفاده از نانومواد در مقایسه با فناوری‌های معمول آب، توانایی آن در تلفیق خواص مختلف است که منجر به سیستم‌های چندمنظوره مانند غشاهای نانوکامپوزیت می‌شود که هم توانایی حفظ ذره و هم حذف آلاینده را دارد. علاوه بر این نانو مواد قادرند راندمان فرایند را به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردشان افزایش دهند. با این حال چندین نقص وجود دارد. موادی که روی سطح نانوذرات قرار می‌گیرند و آن را عامل‌دار می‌کند دارای پتانسیل خطر هستند، زیرا نانوذرات ممکن است به محیط‌زیست منتقل شوند و در طی مدت زمان طولانی تجمع کنند. تا به امروز هیچ سیستم نظارت آنلاین وجود ندارد که داده‌های اندازه‌گیری قابل اعتمادی در زمان واقعی در مورد کیفیت و کمیت نانو ذرات که به مقدار کمی در آب وجود دارند ارائه دهد. به‌منظور به حداقل رساندن مخاطرات سلامتی، چندین مقررات و قوانین ملی و بین‌المللی در حال آماده‌سازی هستند. یکی دیگر از محدودیت‌های فنی تکنولوژی‌های نانو مهندسی آب این است که آن‌ها به‌ندرت به فرآیندهای انبوه سازگار هستند و در حال حاضر در بسیاری از موارد رقیبی برای تکنولوژی‌های تصفیه متعارف نیستند. آمادگی تکنولوژی نانو برای تجاری‌شدن بسیار متفاوت است.



- pesticide on a SnO<sub>2</sub> anode”, *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 7453.
- Chorawala, K.K., and Mehta, M.J., (2015), “Applications of nanotechnology in wastewater treatment”, *International Journal of Innovative and Emerging Research in Engineering*, 2, 21-26.
- Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., and Kushwaha, P., (2011), “Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk”, *Desalination*, 265, 159-168.
- Daughton, C.G., (2001), *I. PPCPs as environmental pollutants. II. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Overarching issues and overview*, US Environmental Protection Agency, National Exposure Research Laboratory Environmental Sciences.
- Dehaghi, S.M., Rahmanifar, B., Moradi, A.M., and Azar, P.A., (2014), “Removal of permethrin pesticide from water by chitosan-zinc oxide nanoparticles composite as an adsorbent”, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 348-355.
- Dehghani, R., Moosavi, S.G., Esalmi, H., Mohammadi, M., Jalali, Z., and Zamini, N., (2011), “Surveying of pesticides commonly on the markets of Iran in 2009”, *Journal of Environmental Protection*, 2, 1113.
- Desmarchelier, J., (1987), “Kinetics of alkaline and peroxide-catalyzed hydrolysis of fenitrothion”, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 22, 403-411.
- Domingues, V.F., Priolo, G., Alves, A.C., Cabral, M.F., and Delerue-Matos, C., (2007), “Adsorption behavior of  $\alpha$ -cypermethrin on cork and activated carbon”, *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 42, 649-654.
- Ecobichon, D.J., (2001), “Pesticide use in developing countries”, *Toxicology*, 160, 27-33.
- Elbakouri, H., Morillo, J., Usero, J., and Ouassini, A., (2008), “Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination”, *Journal of Hydrology*, 353, 335-342.
- Enstedt, H., (2013), “Using a biotrickling filter for degradation of cypermethrin, an insecticide frequently used in Tahuapalca, Bolivia”, Department of Physics, Chemistry and Biology, Linkoping University.
- Errami, M., Salghi, R., Abidi, N., Bazzi, L., Hammouti, B., Chakir, A., Roth, E., and Al-Deyab, S., (2011). Electrooxidation of bupirimate: A comparative
- مغناطیسی آلزینات سدیم سنتز شده، “مجله سلامت و محیط، (۱) ۴، ۱-۱۰.
- فاضل، ش.، کاظمی، ا.ص. و اعلائی زاده، م.، (۱۳۹۳). “تاثیر pH بر تصفیه فتوکاتالیستی فاضلاب حاوی سایپرمتترین در راکتور با بستر TiO<sub>2</sub> تثبیت شده»، *مهندسی شیمی ایران*، ۱۳(۷۶)، ۱۳-۲۲.
- مجوی، ا.ح.، عسگری، ع. و دهقانی فرد، ع.، (۱۳۹۰)، *شبکه‌های جمع‌آوری فاضلاب و رواناب‌های سطحی*، انتشارات خانیران. میران زاده، م. ب.، مصطفایی، غ. و جلالی کاشانی، ا. (۱۳۸۵). “بررسی غلظت نیترات در آب چاه‌های تامین‌کننده و شبکه توزیع آب شهر کاشان در سال‌های ۱۳۸۳-۱۳۸۴»، *فصلنامه علمی - پژوهشی فیض*، (۲) ۱۰، ۳۹-۴۵.
- Akhtar, M., Hasany, S.M., Bhangar, M., and Iqbal, S., (2007), “Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions”, *Chemosphere*, 66, 1829-1838.
- Arapoglou, D., Vlyssides, A., Israelides, C., Zorpas, A., and Karlis, P., (2003), “Detoxification of methyl-parathion pesticide in aqueous solutions by electrochemical oxidation”, *Journal of Hazardous Materials*, 98, 191-199.
- Arcury, T.A., Quandt, S.A., and Mellen, B., (2003), “An exploratory analysis of occupational skin disease among Latino migrant and seasonal farmworkers in North Carolina”, *Journal of Agricultural Safety and Health*, 9, 221.
- Athanassiou, C., Papagregoriou, A., and Buchelos, C.T., (2004), “Insecticidal and residual effect of three pyrethroids against *Sitophilus oryzae* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) on stored wheat”, *Journal of Stored Products Research*, 40, 289-297.
- Bhadbhade, B.J., Sarnaik, S.S., and Kanekar, P.P., (2002), “Bioremediation of an industrial effluent containing monocrotophos”, *Current Microbiology*, 45, 346-349.
- Bojemueller, E., Nennemann, A., and Lagaly, G., (2001), “Enhanced pesticide adsorption by thermally modified bentonites”, *Applied Clay Science*, 18, 277-284.
- Boussahel, R., Montiel, A., and Baudu, M., (2002), “Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration”, *Desalination*, 145, 109-114.
- Bouya, H., Errami, M., Salghi, R., Bazzi, L., Zarrouk, A., Al-deyab, S., Hammouti, B., Bazzi, L., and Chakir, A., (2012), “Electrochemical degradation of cypermethrin

- “Removal of ammonia by OH radical in aqueous phase”, *Environmental Science and Technology*, 42, 8070-8075.
- Jaiswal, M., Chauhan, D., and Sankararamkrishnan, N., (2012), “Copper chitosan nanocomposite: Synthesis, characterization and application in removal of organophosphorous pesticide from agricultural runoff”, *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 2055-2062.
- Jilani, S., and Khan, M.A., (2006), “Biodegradation of cypermethrin by pseudomonas in a batch activated sludge process”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 3, 371-380.
- Jors, E., (2004), “Acute pesticide poisonings among small-scale farmers in La Paz County, Bolivia”, Department of International Health, Institute of Public Health, Faculty of Health Sciences, University of Copenhagen.
- Kamel, F., Rowland, A.S., Park, L.P., Anger, W.K., Baird, D.D., Gladen, B.C., Moreno, T., Stallone, L., and Sandler, D.P., (2003), “Neurobehavioral performance and work experience in Florida farmworkers”, *Environmental Health Perspectives*, 111(14), 1765-1772.
- Katagi, T., (2002), “Abiotic hydrolysis of pesticides in the aquatic environment”, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 175, 79-262.
- Lee, G., Kenley, R.A., and Winterle, J.S., (1984), *Reaction of sodium perborate with organophosphorus esters*, ACS Publications.
- Lin, Y., Xu, S., and Li, J., (2013), “Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles”, *Chemical Engineering Journal*, 225, 679-685.
- Liu, X., Wang, M., Zhang, S., and Pan, B., (2013), “Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review”, *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1263-1280.
- Lovern, S.B., and Klaper, R., (2006), “Daphnia magna mortality when exposed to titanium dioxide and fullerene (C60) nanoparticles”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25, 1132-1137.
- Mahvi, A., Nouri, J., Babaei, A., and Nabizadeh, R., (2005), “Agricultural activities impact on groundwater nitrate pollution”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2, 41-47.
- Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V.K., Alexandre-Franco, M., and Pittman, C.U., (2011), “Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water”, *Chemical study of SnO<sub>2</sub> and boron doped diamond anodes”, *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 4927-4938.*
- Firestone, J.A., Smith-Weller, T., Franklin, G., Swanson, P., Longstreth, W., and Checkoway, H., (2005), “Pesticides and risk of Parkinson disease: A population-based case-control study”, *Archives of Neurology*, 62, 91-95.
- Foltz, R.C., (2002), “Iran’s water crisis: Cultural, political, and ethical dimensions”, *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 15, 357-380.
- Friberg-Jensen, U., Wendt-Rasch, L., Woin, P., and Christoffersen, K., (2003), “Effects of the pyrethroid insecticide, cypermethrin, on a freshwater community studied under field conditions. I: Direct and indirect effects on abundance measures of organisms at different trophic levels”, *Aquatic Toxicology*, 63, 357-371.
- Fuertes, A.B., and Tartaj, P., (2006), “A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons”, *Chemistry of Materials*, 18, 1675-1679.
- Gehrke, I., Geiser, A., and Somborn-Schulz, A., (2015), “Innovations in nanotechnology for water treatment”, *Nanotechnology, Science and Applications*, 8, 1-17.
- Kimba, C., Salihu, A.A., Kagbu, J., Turoti, M., Itodo, A., and Sariyya, A., (2010), “Study of pesticide (Dichlorvos) removal from aqueous medium by Arachis hypogaea (groundnut shell) using GC/MS”, *World Rural Observations*, 2(1), 1-9
- Hachami, F., Salghi, R., Errami, M., Bazzi, L., Hormatallah, A., Chakir, A., and Hammouti, B., (2010), “Electrochemical oxidation of methidation organophosphorous pesticide”, *Phys Chem News*, 52, 107-111.
- Hachami, F., Salghi, R., Mihit, M., Bazzi, L., Serrano, K., Hormatallah, A., and Hilali, M., (2008), “Electrochemical destruction of methidathion by anodic oxidation using a boron-doped diamond electrode”, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 6(62), 35-40.
- Hannah, W., and Thompson, P.B., (2008), “Nanotechnology, risk and the environment: A review”, *Journal of Environmental Monitoring*, 10, 291-300.
- Homem, V., and Santos, L., (2011), “Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices: A review”, *Journal of Environmental Management*, 92, 2304-2347.
- Huang, L., Li, L., Dong, W., Liu, Y., and Hou, H., (2008),

- Market, Part I-IV, European Chemicals Bureau (ECB), JRC-Ispira (VA), Italy, April 2003, Part II, European Commission Joint Research Centre, EUR, 20418.
- Tsai, W., Chang, C., Wang, S., Chang, C., Chien, S., and Sun, H., (2001), "Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>", *Bioresource Technology*, 78, 203-208.
- Turoti, M., and Bello, E., (2013), "Cypermethrin adsorption unto sodium chloride-activated cacao theobroma (Cocoa) pod using digital GC", *World Rural Observations*, 5(2), 20-29.
- Vlyssides, A., Arapoglou, D., Israilides, C., and Karlis, P., (2004a), "Electrochemical oxidation of three obsolete organophosphorous pesticides stocks", *Journal of Pesticide Science*, 29, 105-109.
- Vlyssides, A., Barampoti, E.M., Mai, S., Arapoglou, D., and Kotronarou, A., (2004b), Degradation of methylparathion in aqueous solution by electrochemical oxidation", *Environmental Science and Technology*, 38, 6125-6131.
- Vlyssides, A., Arapoglou, D., Mai, S., and Barampouti, E.M., (2005), "Electrochemical detoxification of four phosphorothioate obsolete pesticides stocks", *Chemosphere*, 58, 439-447.
- Wendt-Rasch, L., Friberg-Jensen, U., Woin, P., and Christoffersen, K., (2003), "Effects of the pyrethroid insecticide cypermethrin on a freshwater community studied under field conditions, II: Direct and indirect effects on the species composition", *Aquatic Toxicology*, 63, 373-389.
- Wu, F.C., Tseng, R.-L., and Juang, R.-S., (1999), "Pore structure and adsorption performance of the activated carbons prepared from plum kernels", *Journal of Hazardous Materials*, 69, 287-302.
- Xu, L., Dai, J., Pan, J., Li, X., Huo, P., Yan, Y., Zou, X., and Zhang, R., (2011), "Performance of rattle-type magnetic mesoporous silica spheres in the adsorption of single and binary antibiotics", *Chemical Engineering Journal*, 174, 221-230.
- Zhang, Q., Kusaka, Y., Zhu, X., Sato, K., Mo, Y., Kluz, T., and Donaldson, K., (2003), "Comparative toxicity of standard nickel and ultrafine nickel in lung after intratracheal instillation", *Journal of Occupational Health*, 45, 23-30.
- Zhu, X., Chang, Y., and Chen, Y., (2010), "Toxicity and bioaccumulation of TiO<sub>2</sub> nanoparticle aggregates in *Daphnia magna*", *Chemosphere*, 78, 209-215.
- Engineering Journal*, 172, 1111-1125.
- Mozammel, H.M., Masahiro, O., and Bhattacharya, S., (2002), "Activated charcoal from coconut shell using ZnCl<sub>2</sub> activation", *Biomass and Bioenergy*, 22, 397-400.
- Nejaei, A., Rahmanifar, B., Maleki, A.E., and Gazani, Z.N., (2017), "Collagen-based CuO nanoparticles: A new adsorbent for removal of cypermethrin from water", *Fresenius Environmental Bulletin*, 26, 2738-2745.
- Pfaender, F.K., and Alexander, M., (1972), "Extensive microbial degradation of DDT in vitro and DDT metabolism by natural communities", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 20, 842-846.
- Racke, K.D., (1993), "Environmental fate of chlorpyrifos", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 131, 1-150.
- Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., and Ahmad, A., (2009), "Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by meranti sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, 170, 969-977.
- Sahithya, K., Das, D., and Das, N., (2015), "Effective removal of dichlorvos from aqueous solution using biopolymer modified MMT-CuO composites: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Molecular Liquids*, 211, 821-830.
- Saifuddin, N., Nian, C., Zhan, L., and Ning, K., (2011), "Chitosan-silver nanoparticles composite as point-of-use drinking water filtration system for household to remove pesticides in water", *Asian Journal of Biochemistry*, 6, 142-159.
- Salghi, R., Errami, M., Hammouti, B., and Bazzi, L., (2011), *Pesticides in the modern world-trends in pesticides analysis*, Edited by Margarita Stoytcheva, Published by In Tech, 71.
- Shatkin, J.A., (2017), *Nanotechnology: Health and environmental risks*, CRC Press.
- Tang, M., and You, M., (2012), "Isolation, identification and characterization of a novel triazophos-degrading *Bacillus* sp. (TAP-1)", *Microbiological Research*, 167, 299-305.
- Tgd, E., (2003), "Technical guidance document on risk assessment in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances", Commission Regulation (EC) No. 1488/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council Concerning the Placing of Biocidal Products on the