

مقایسه کارایی حذف سموم آفت کش ارگانوفسفره و کاربامات با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته و انعقاد شیمیایی

مریم خدادادی^۱، محمدتقی صمدی^۲، علیرضا رحمانی^۲

نویسنده مسئول: خراسان جنوبی، بیرجند، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند، آموزشکده بهداشت، گروه بهداشت محیط maryam.khodadadi@gmail.com

دریافت: ۹۰/۰۳/۲۸ پذیرش: ۹۰/۰۶/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: ورود سموم به منابع تامین آب شرب اثرات زیان‌بار بر سلامتی انسان و محیط زیست دارد. در سالیان اخیر روش های اکسیداسیون پیشرفته جهت حذف سموم از منابع آبی استفاده فراوانی پیدا کرده است. ماده منعقدکننده PAC مصرفی در تصفیه خانه های آب کاربرد فراوانی دارد که می تواند در حذف سموم موثر باشد. هدف از این مطالعه پژوهش کاربرد UV/O_3 و ماده منعقدکننده PAC در حذف سموم از آب آشامیدنی بوده است.

روش بررسی: جهت انجام این پژوهش توصیفی - تحلیلی، غلظت های (ppm ۱۵، ۱۰، ۵، ۱، ۲۰) از سموم (دیازینون، کلرپیریفوس و کارباریل) با افزودن به آب دیونیزه تهیه گردید. استخراج با کمک حلال دی کلرو متان و استخراج مایع - مایع LLE و فاز جامد SPE انجام شد و در سیستم ناپیوسته در pH های ۶، ۷ و ۹ و همچنین زمان تماس های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت در معرض تماس توام UV/O_3 قرار گرفت. در پایلوت PAC تغییرات غلظت سموم ورودی و PAC در محدوده (ppm ۱۲، ۲۴، ۳۶) به عنوان عوامل موثر بر کارایی حذف انتخاب گردید و مجموعاً ۲۲۰ نمونه به وسیله تزریق به دستگاه HPLC و GC/MS/MS مورد آنالیز قرار گرفت.

یافته ها: مشخص شد که در روش UV/O_3 ، با افزایش pH ، کاهش غلظت سموم و افزایش زمان تماس راندمان حذف افزایش می یابد. در مورد پایلوت PAC با افزایش PAC مصرفی و کاهش غلظت سموم راندمان افزایش می یابد. همچنین هر دو روش کارایی بالائی جهت حذف هر دو گروه سموم ارگانوفسفره هالوژنه (کلرپیریفوس) و غیر هالوژنه (دیازینون) به میزان بیش از ۸۰٪ و سم کارباماته (کارباریل) به میزان بیش از ۹۰٪ دارند. آزمون آماری آنالیز واریانس یک طرفه One-Way Anova و دو طرفه Two-Way Anova جهت تجزیه و تحلیل متغیرهای مورد مطالعه، به کار گرفته شد.

نتیجه گیری: با توجه به کارایی بالا، کاربرد این دو روش جهت حذف سموم مورد مطالعه از محیط های آبی پیشنهاد می گردد.

واژگان کلیدی: آفت کش، ارگانوفسفره، کاربامات، اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد شیمیایی

۱- کارشناس ارشد بهداشت محیط، مربی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی بیرجند

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

مقدمه

از سموم آفت کش مورد استفاده در کشاورزی می توان انواع گوناگونی از جمله آفت کش های ارگانوکلره، ارگانوفسفره، کاربامات ها و پیریتروئیدها را نام برد. سموم ارگانوکلره به دلیل ایجاد مقاومت در آفات گیاهی به میزان کمتری مورد استفاده قرار می گیرند ولی سموم ارگانوفسفره و کاربامات ها دارای بیشترین میزان مصرف جهت مبارزه با آفات گیاهی هستند. ترکیبات ارگانوفسفره بزرگترین و متنوع ترین گروه آفت کش های موجودند و در حدود ۴۰٪ از آفت کش های ثبت شده در جهان را تشکیل می دهند (۱). از جمله سموم پرمصرف ارگانوفسفره می توان به سم دیازینون و کلرپیریفوس اشاره نمود. در بین سموم کارباماته هم سم کارباریل بیشترین میزان مصرف را داراست. آفت کش ها در میان مواد آلاینده آلی مقاوم در برابر تجزیه (POPs) Persistence Organic Pollutants جزو ترکیبات موجود در پساب ناشی از صنایع تولید کننده آفت کش ها و زهکش فعالیت های کشاورزی محسوب می گردند. (۲ و ۳). به همین لحاظ منابع آب از راه های مختلف از جمله شست و شوی مستقیم و یا آبیاری از محل های مصرف می تواند به این سموم آلوده گردد. از آنجا که اغلب آفت کش ها طی فصل بهار مورد استفاده قرار می گیرند، با توجه به بارندگی زیاد در این فصل به وسیله باران شسته می شوند. علاوه بر آن آفت کش ها می توانند از طریق نفوذ آب در لایه های خاک به سفره های آب زیر زمینی راه پیدا کنند (۴ و ۱). مطالعه خارا و همکاران در اندازه گیری سم دیازینون در آب رودخانه اشکم نشان دهنده آلودگی آب آن به این سم است (۵). همچنین مطالعه هادیان و همکاران که به منظور ارزیابی باقی مانده انواع سموم در سبزی ها انجام شد نشان داد که باقی مانده سم کلرپیریفوس در خیار و گوجه فرنگی دارای مقادیری باقی مانده است. (۶). مطالعه انجام شده بر روی آب رودخانه کارون نیز نشان دهنده آلودگی آب به سموم آلدترین، دی الدرین و د.د.ت است (۷). ورود این مواد آلاینده به منابع تامین

آب شرب می تواند اثرات زیان بار بر سلامتی انسان و محیط زیست داشته باشد که میزان بروز خطرات آنها بستگی به نوع ماده شیمیایی، مدت زمان استفاده، زمان در معرض قرار گرفتن، غلظت سم ورودی و میزان سمیت سم مورد نظر دارد (۸ و ۹). عوارض زیان بار بهداشتی ناشی از این سموم در کل شامل سردرد، دو بینی، حالت تهوع، مشکلات چشمی و پوستی است و از عوارض دراز مدت آن می توان به افزایش احتمال بروز مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه، افسردگی، نواقص عصبی، سرطان و عقیمی اشاره نمود (۱۰، ۸، ۱۱). مطالعات جدید در دانشگاه هاروارد بوستون امریکا مشخص ساخته که خطر ابتلا به بیماری پارکینسون در افراد در مواجهه با آفت کش ها حتی با مقادیر اندک می تواند تا ۷۰٪ افزایش یابد (۱۲). بهترین روش پیشگیری از بروز خطرات بهداشتی و زیست محیطی ناشی از آفت کش ها، ممانعت از ورود آنها به منابع آب است. در صورت عدم کنترل موثر و ورود آنها به منابع آب، روش های متداول تصفیه تاثیر چندانی در حذف آنها نخواهد داشت. برای مثال فرایندهایی از قبیل ته نشینی، صاف سازی، گندزدایی و فرایند جذب سطحی قادر به حذف مقادیر بسیار جزئی از آفت کش ها خواهد بود (۱۳).

در سال های اخیر استفاده از عوامل اکسیدان قوی و یا روش های تحت عنوان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) Advanced Oxidation Process جهت حذف سموم از منابع آبی کاربرد فراوانی پیدا کرده است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از طریق تولید رادیکال های آزاد با قدرت اکسیدکنندگی بالا در محیط های آبی مانند رادیکال هیدروکسیل (OH^0) که قدرت تجزیه کنندگی بسیار بالایی دارند موجب تجزیه مولکول های آفت کش می گردند (۱۴). رادیکال های آزاد با مولکول های آلی با سرعت ثابتی حدود $10^{-6} 10^{-9} MS^{-1}$ واکنش ایجاد می نمایند. از آنجایی که رادیکال های تولیدی تاثیر یکسانی بر روی ترکیبات آلی متفاوت دارند، پس می تواند علاوه بر آن در حذف آفت کش های

(EV) نسبت به رادیکال هیدروکسیل با قدرت $2/8$ EV است. واکنش ازن با مولکول های آفت کش ابتدا از طریق حمله ازن به باند دوگانه نوکلئوفیلیک آنها اتفاق می افتد و مکانیسم دیگر شامل تجزیه ازن به اکسیدان های ثانویه و عمدتاً رادیکال هیدروکسیل است که سریعاً با ماده آلاینده مورد نظر واکنش می دهد. کاربرد هم زمان UV/O_3 به میزان بیشتری تولید رادیکال آزاد می نماید. مطالعات انجام یافته مشخص ساخته که کاربرد هم زمان UV/O_3 می تواند در حذف سموم آفت کش تاثیر بیشتری داشته باشد (۲ و ۲۰-۱۵). استفاده از ماده منعقدکننده پلی آلومینیوم کلراید (PAC) نیز در حذف سموم می تواند موثر باشد (۳ و ۱۷) و با توجه به مصرف این ماده در تصفیه خانه های آب، بنابراین در این تحقیق میزان کارایی حذف سموم ارگانوفسفره غیر هالوژنه و هالوژنه (دیازینون و کلرپیریفوس) و کاربامات (کارباریل) از محیط های آبی با استفاده از ماده منعقدکننده PAC و روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O_3 مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است.

مواد و روش ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی - کاربردی بوده که در مقیاس آزمایشگاهی در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در طی سال ۱۳۸۷ بر روی ۲۲۰ نمونه انجام گردیده است.

الف. پیلوت های مورد مطالعه

جهت فرایند اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O_3 در حذف سموم مورد مطالعه، از یک محفظه شیشه ای به حجم ۲ لیتر استفاده گردید که درون ظرف خنک کننده ای به حجم ۱۰ لیتر قرار گرفته بود. جهت همگن بودن محتویات داخل سیستم از یک همزن مغناطیسی استفاده گردید. لامپ UV مورد استفاده دارای توان ۱۲۵ وات و طول موج $247/3$ نانومتر (ساخت کارخانه ARDA کشور فرانسه) بوده که در داخل غلاف کوارتز قرار داده شد. جهت تولید ازن، اکسیژن تغلیظ شده که توسط دستگاه تغلیظ کننده اکسیژن (مدل 7F-3 ساخت کارخانه ARDA کشور فرانسه) تولید شده بود، به

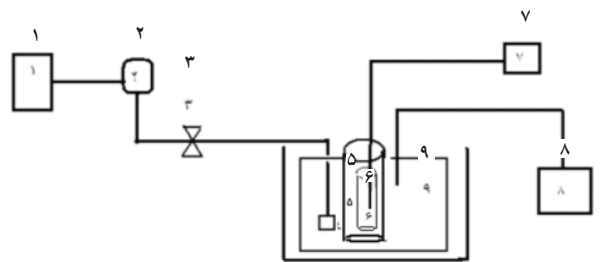
مختلف مورد استفاده قرار گیرند (۱۵). تجزیه آفت کش ها می تواند از طریق فرایندهای فتوشیمیایی شامل استفاده از منابع نور مصنوعی و یا انرژی خورشید صورت گیرد ولی مشخص گردیده که این نوع فرایند تجزیه، نیازمند استفاده از زمان تماس طولانی بوده و به ندرت می تواند به طور کامل تمام غلظت آفت کش موجود در محیط را حذف نماید (۲). بر این اساس جهت افزایش قدرت تجزیه از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که شامل کاربرد هم زمان اکسیدان های همگن مانند UV/H_2O_2 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV و اکسیدان های ناهمگن مانند ZnO/UV و TiO_2/UV استفاده می گردد (۲ و ۱۶). تکنولوژی های متداول تصفیه از قبیل جذب به کمک کربن فعال، جذب توسط رزین ها، هوادهی و ترسیب شیمیایی در مورد حذف آفت کش ها پیشنهاد شده و مورد بررسی قرار گرفته اند. از جمله روش هایی که اخیراً در تصفیه خانه های آب جهت کدورت مورد استفاده قرار می گیرد، کاربرد ماده منعقدکننده PAC است که می تواند در حذف سموم نیز موثر واقع شود. مطالعه انجام شده توسط Hefa Cheng و همکاران بر روی حذف سم آترازین از فاضلاب صنایع ساخت این سم مشخص نمود که استفاده از PAC به میزان $0/5$ gt/L هم از نظر اقتصادی و هم میزان کارایی حذف موثر است (۱۷). همچنین مطالعه Basali Sarkar و همکاران جهت تصفیه آب های سطحی آلوده به سموم با فرایند انعقاد با PAC و فیلترهای جاذب نشان دهنده کارایی این ماده در حذف سموم است (۱۸). مطالعات متعددی در خصوص حذف آفت کش ها از محیط های آبی صورت گرفته که از آن جمله می توان به مطالعه مزانتو و همکاران اشاره کرد که با کاربرد توأم ازن زنی و فرایند بیومس چسبیده توانستند علف کش ها را حذف نمایند (۱۹). مطالعه انجام شده، توسط ولید و همکاران بر روی حذف آفت کش ها از محیط های آبی با کاربرد توأم فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از UV/O_3 و حذف بیولوژیکی انجام گردید که کارایی حذف در حدود ۹۰٪ بوده است (۲۰). ازن به عنوان یک اکسیدان قوی محسوب می شود و دارای قدرت اکسیدکنندگی

آنها در کشور و بررسی تاثیر روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توام UV/O_3 و PAC بر حذف انواع مختلف سموم انجام گرفته است. سموم انتخابی شامل دو گروه ارگانوفسفره دارای هالوژن (کلرپیریفوس) و فاقد هالوژن (دیازینون) و سم کارباماته (کارباریل) بوده است.

مواد و روش ها

غلظت های مورد استفاده جهت بررسی حذف سموم انتخابی در محدوده (۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm) بوده از محلول اصلی با غلظت ۱۰۰۰ ppm تهیه گردیده است که بر اساس غلظت های به دست آمده از مطالعات قبلی در زهکش های کشاورزی به دست آمده که در نهایت می تواند به منابع آبی نیز راه یابد و به علاوه بر اساس مطالعات انجام شده در منابع تامین آب شهر همدان حداکثر غلظت سم دیازینون ۵ ppb / ۳۶، کلرپیریفوس ۱/۸ ppb و کارباریل ۳/۸۵ ppb بوده است (۳). دامنه تغییرات pH بر کارایی حذف نیز در محدوده مجاز آب های آشامیدنی (۷، ۹) مورد بررسی قرار گرفته است (۲۱) جهت تنظیم pH از اسید نیتریک رقیق و سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید. زمان تماس در راکتور نیز در محدوده (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت) که معمول در استفاده از روش های اکسیداسیون است، در نظر گرفته شد. بعد از برقراری تعادل در سیستم، بر اساس تغییرات عوامل مورد مطالعه، نمونه از ورودی و خروجی پایلوت برداشته و مورد آزمایش قرار گرفت. در مورد پایلوت PAC نیز متغیرهای غلظت سموم در محدوده های فوق و PAC در محدوده (۱۲، ۲۴، ۳۶ ppm) به عنوان عوامل موثر بر کارایی حذف سموم از آب آشامیدنی، مورد مطالعه قرار گرفت. هر آزمایش حداقل ۲ بار و در صورتی که اختلاف معنی داری در نتیجه بود تعداد موارد تکرار افزایش یافته است. نتایج به دست آمده با استفاده از آزمون آماری آنالیز واریانس یک طرفه One-Way Anova و دو طرفه Two-Way Anova با استفاده از نرم افزار Spss جهت بررسی تاثیر متغیرهای زمان تماس، غلظت سموم و pH بر کارایی حذف

ژنراتور ازن (مدل COG-OM, Type 1A ساخت کارخانه ARDA کشور فرانسه) هدایت می شد. میزان ازن تولید شده معادل ۱ gr/hr در فشار ۱ atm و دمای ۲۵ درجه سلسیوس بوده است. ازن تولید شده از طریق لوله ای از جنس سیلیکون به طور مداوم به داخل پایلوت وارد گردیده و ازن اضافی داخل پایلوت به درون ظرف حاوی یدید پتاسیم ۲٪ هدایت و خنثی گردید. تفاوت ازن ورودی و خروجی نشان دهنده ازن مصرفی در مراحل حذف بوده است. شکل ۱ شمای کلی سیستم مورد مطالعه را نشان می دهد.



شکل ۱: شمای کلی سیستم پایلوت UV/O_3

۱- دستگاه اکسیژن ساز ۲- ژنراتور تولید ازن ۳- شیر یک طرفه
۴- سنگ هوا ۵- غلاف کوارتز ۶- لامپ UV ۷- پریز برق
۸- ظرف حاوی یدید پتاسیم ۹- ظرف حاوی آب خنک کننده

جهت بررسی کارایی ماده منعقد کننده PAC بر حذف سموم مورد مطالعه نیز از دستگاه جارتست شش خانه مدل Hach با برنامه زمانی (۱۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱ دقیقه، ۳۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه، و مرحله ته نشینی به مدت ۰/۵ ساعت و گرادیان سرعت معادل ۱/۴۰۰) استفاده گردید.

ب. سموم مورد استفاده

سموم آفت کش مورد استفاده در این تحقیق از شرکت Sigma Aldrich کشور آلمان خریداری گردید. سم ارگانوفسفره دیازینون ($C_{12}H_{21}N_2O_3PS$: 333-41-5) با درصد خلوص ۹۸٪، سم ارگانوفسفره کلرپیریفوس ($C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$: 2921-88-2) با درصد خلوص ۹۹/۵٪ و سم کارباماته کارباریل ($C_{12}H_{12}NO_2$: 63-25-2) با درصد خلوص ۹۹٪ مورد استفاده قرار گرفته است. انتخاب سموم جهت بررسی در این تحقیق بر اساس مصرف بالای

روش تیتراسون یدید پتاسیم (شماره استاندارد E ۲۳۵۰ ماخذ ۲۳) نیز جهت اندازه گیری ازن مصرفی مورد استفاده قرار گرفت.

یافته ها

نتایج حاصل از پایلوت UV/O₃

این نتایج در جداول ۱ و ۲ و شکل ۱ آمده است. بر اساس جدول ۱ مشخص می شود که با افزایش pH درصد حذف در مورد هر سه نوع سم مورد مطالعه افزایش یافته است. به عنوان مثال بعد از گذشت زمان تماس ۱/۵ ساعت از شروع فرایند اکسیداسیون مقدار حذف سم کاربایل با غلظت برابر ۱ ppm به ترتیب در pH های (۹،۷،۶) به میزان ۵۶، ۹۱/۹۱ و ۹۵ درصد است در حالی که در زمان تماس ۲ ساعت در همین غلظت و pH درصد حذف ۱۰۰ درصد بوده است.

جدول ۲: تاثیر غلظت سموم ورودی بر کارایی حذف در پایلوت

UV/O₃: pH=۷ و زمان تماس= ۱/۵ ساعت

سم	دیازینون	کلرپیریفوس	کاربایل
غلظت (ppm)			
۱	٪۱۰۰	٪۹۴	٪۹۹/۴
۵	٪۹۵	٪۸۸/۵	٪۹۹/۳۱
۱۰	٪۹۳/۵۶	٪۸۶/۷	٪۹۸/۶
۱۵	٪۹۰/۲	٪۸۵/۱۵	٪۹۶
۲۰	٪۸۷/۱	٪۸۲/۲	٪۹۱

سموم به کار گرفته شد.

ج. روش های آزمایشگاهی مورد استفاده

نمونه های برداشت شده از پایلوت های مورد مطالعه با استفاده از روش استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction) به وسیله فیلتر ۱۸۰ گرمی کارتریج C₁₈ استراتا و استخراج نهایی با استفاده از کلروفرم (برای سم دیازینون) و استخراج فاز مایع - مایع (liquid- Liquid Extraction) با استفاده از حلال دی کلرومتان و کلروفرم (برای کلرپیریفوس و کاربایل) انجام شد. سپس با استفاده از روش تقطیر تحت خلاء و دستگاه روتاری حجم مایع استخراج شده به ۲ تا ۳ میلی لیتر کاهش یافت (۳ و ۲۳). جهت رسم منحنی کالیبراسیون هریک از سموم مراحل ذیل انجام شد. ابتدا محلول مادر از هر سم از طریق انحلال سموم مورد نظر در متانول و با غلظت ۱۰۰ ppm از سموم با درجه خلوص بالا به صورت روزانه تهیه گردید. از محلول های مادر، محلول های ۲۵ ppm تا ۰/۱ سموم تهیه و به میزان ۱ μl در هر نوبت و بر حسب نوع سم به دستگاه گاز کروماتوگرافی با طیف سنجی جرمی GC/MS/MS (مدل: Varian, CP-3800 و مدل MS/MS: Varian Saturn 2200 ساخت کشور هلند)، و دستگاه کروماتوگرافی مایع (HPLC) مدل (HP SERIES1200 ساخت کشور امریکا) تزریق گردید. ضریب همبستگی خطی (r²) به دست آمده برای سموم دیازینون، کلرپیریفوس و کاربایل به ترتیب ۰/۹۹۹، ۰/۹۹۸ و ۰/۹۹۹ بوده است.

جدول ۱: تاثیر pH بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه در پایلوت UV/O₃

۱۰ ppm=غلظت و ۱/۵ ساعت=زمان تماس

سم	pH		
	۹	۷	۶
کاربایل	٪۹۸/۸	٪۹۸/۶	٪۹۸
دیازینون	٪۹۵	٪۹۱/۵۶	٪۹۱
کلرپیریفوس	٪۸۸/۲	٪۸۶/۷	٪۸۴/۵

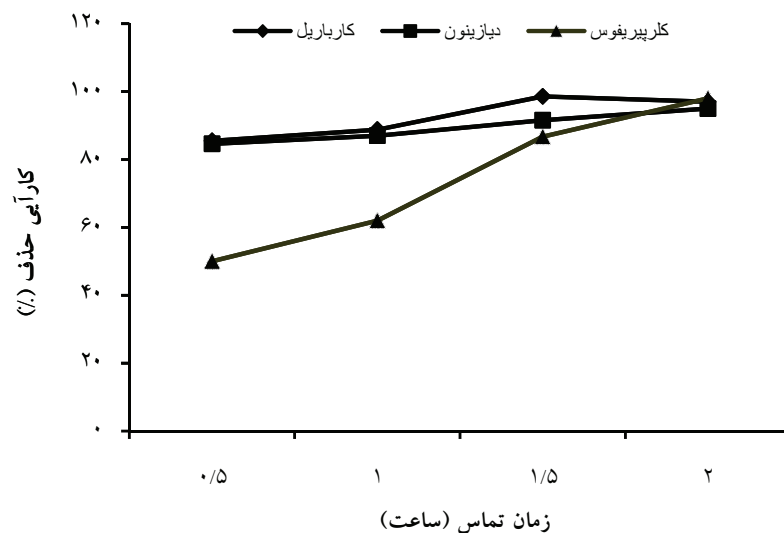
کلرپیریفوس و سم کارباماته کارباریل به ترتیب ۸۴،۵۰/۶ و ۸۵/۵ درصد بوده است و با افزایش زمان تماس به ۱/۵ ساعت درصد حذف این سموم به ترتیب به مقدار ۳۶/۷، ۶/۹۶ و ۱۳/۱ درصد افزایش یافته است ولی بعد از این زمان تفاوت محسوسی در میزان حذف سموم اتفاق نمی افتد. لازم به ذکر است که با افزایش pH درصد حذف سموم مورد مطالعه در طی زمان تماس افزایش می یافت برای مثال بیشترین درصد حذف در غلظت ۵ ppm در زمان تماس ۱/۵ ساعت در pH=۹ در مورد سم دیازینون ۹۹، کلرپیریفوس ۹۲ و کارباریل ۱۰۰ درصد حاصل گردید. در حالی که در pH=۶ درصد حذف سموم به ترتیب ۹۰، ۸۸/۲ و ۹۹ درصد بوده است.

نتایج حاصل از پایلوت PAC

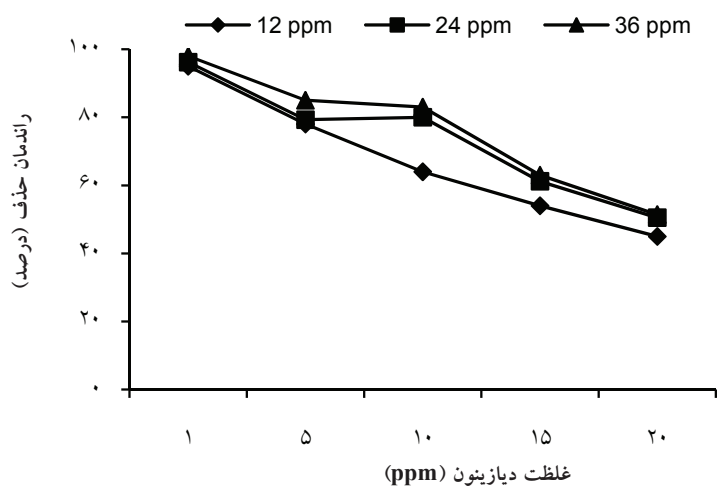
این نتایج در شکل ۴-۲ آمده است. بر اساس این مطالعات مشخص گردید، که با افزایش غلظت سم ورودی به سیستم کارایی حذف کاهش می یافت. درصد حذف سم ارگانو فسفره و غیر هالوژنه دیازینون و درصد حذف سم ارگانو فسفره و هالوژنه کلرپیریفوس و کارباریل در غلظت ۱ ppm و غلظت PAC ورودی برابر ۳۶ ppm

این نتایج نشان می دهد که میزان کارایی روش کاربرد توام UV/O₃ با افزایش غلظت سم ورودی به پایلوت، کاهش می یابد. به طوری که در طی زمان تماس ۱/۵ ساعت و pH=۷، با افزایش غلظت از ۱ ppm به ۲۰ ppm درصد حذف سم دیازینون به میزان ۱۲/۹٪، سم کلرپیریفوس ۱۱/۸٪ و سم کارباریل ۸/۴٪ کاهش یافته است و در طی زمان تماس ۲ ساعت نیز با افزایش غلظت از ۱ ppm به ۲۰ ppm درصد حذف این سموم به ترتیب ۷/۵، ۸ و ۵ درصد کاهش یافته است.

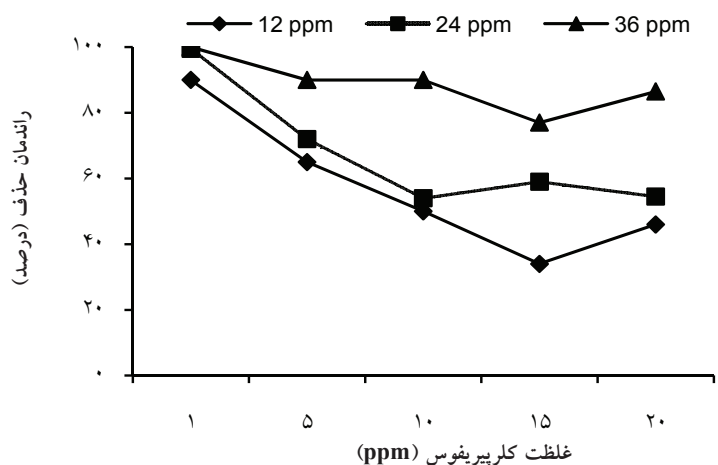
زمان تماس از پارامترهای مهم در حذف آلاینده ها شناخته شده است. بنابراین در این پژوهش تاثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه در پایلوت UV/O₃ نیز مورد بررسی قرار گرفته است. شکل ۱ تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه در شرایط pH=۷ و غلظت ۱۰ ppm را نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که با افزایش زمان تماس، میزان حذف سموم مورد مطالعه نیز افزایش می یابد. به طوری که در شرایط فوق و با زمان تماس ۰/۵ ساعت، میزان حذف سموم ارگانوفسفره غیر هالوژنه دیازینون، ارگانوفسفره هالوژنه



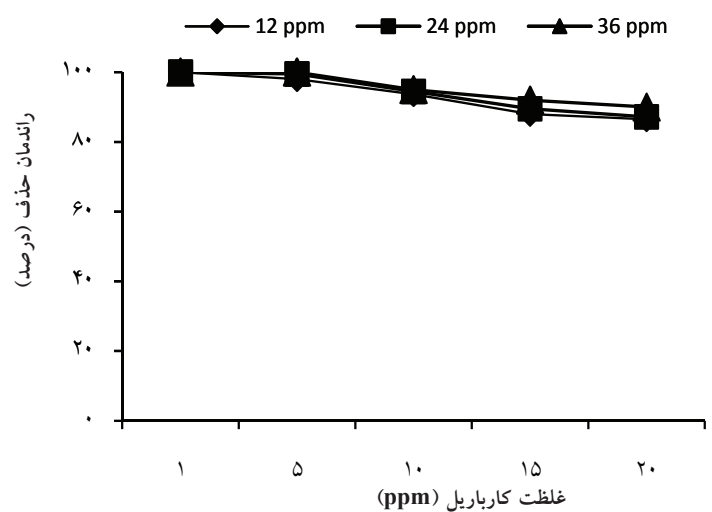
شکل ۱: تاثیر زمان تماس بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه: pH = ۷ و غلظت = ۱۰ ppm



شکل ۲: منحنی درصد کارایی حذف سم دیازینون بر حسب غلظت ورودی آن به سیستم و تغییرات غلظت PAC در پایلوت PAC



شکل ۳: منحنی درصد کارایی حذف سم کلرپیریفوس بر حسب غلظت ورودی آن به سیستم و تغییرات غلظت PAC در پایلوت PAC



شکل ۴: منحنی درصد کارایی حذف سم کارباریل بر حسب غلظت ورودی آن به سیستم و تغییرات غلظت PAC در پایلوت PAC

نتایج جدول ۲ نشان می دهد که میزان کارایی روش کاربرد توام UV/O_3 با افزایش غلظت سم ورودی به پایلوت، کاهش می یابد دلیل این پدیده را این گونه می توان بیان نمود که چون در تمامی نمونه ها مقدار رادیکال آزاد، تولید شده و زمان تماس با UV/O_3 و مقدار ازن ورودی ثابت بوده است، بنابراین حذف سموم در نمونه های با غلظت کمتر، بیشتر خواهد بود. مطالعه انجام شده توسط مالادونادو، جهت حذف سموم آلاکلر، آترازین و کلروفنونیفوس توسط UV/O_3 نیز مشخص ساخت که با افزایش غلظت، کارایی حذف کاهش می یابد (۲۴). همچنین مطالعه انجام شده توسط دانشور و همکاران در مورد حذف سم دیازینون از آب های آلوده در حضور نانو ذرات ZnO و UV-C نشان داد که با افزایش غلظت سم، میزان حذف به طور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد (۲۵).

شکل ۱ نشان می دهد که با افزایش زمان تماس، میزان حذف سموم مورد مطالعه نیز افزایش می یابد. نتیجه پژوهش دانشور نیز مشخص نمود که با افزایش زمان تماس در پایلوت UV/ZnO درصد حذف سم دیازینون افزایش می یابد (۲۵). ولی بعد از گذشت زمان تماس ۱/۵ ساعت درصد حذف به مقادیر بسیار جزئی افزایش یافته است. مهم ترین دلیل این پدیده را می توان اینگونه بیان نمود که غلظت سم به صورت متناوب کاهش یافته و با افزایش زمان تماس رادیکال های آزاد تولید شده در فرایند، صرف اکسیداسیون متابولیت های آفت کش ها می گردند. البته با توجه به ساختار شیمیایی و پایداری سموم، این زمان متفاوت خواهد بود. به طوری که سم کارباماته کارباریل کمترین زمان تماس و سم ارگانوفسفره کلرپیریفوس بیشترین زمان تماس را جهت حذف بیشتر، در بین سموم مورد مطالعه داشته اند. همچنین نتایج حاصل از این پژوهش مشخص نمود که روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توام UV/O_3 کارایی مناسبی در حذف همزمان سموم ارگانوفسفره هالوژنه (کلرپیریفوس) و غیر هالوژنه (دیازینون) و سم کارباماته (کارباریل) دارد که با نتایج مطالعه ولید و همکاران

به ترتیب به میزان ۹۵٪/۲/۹۸٪، ۱۰۰٪ است. در حالی که با افزایش غلظت این سموم به ۲۰ ppm در همین شرایط درصد حذف به ترتیب ۴۵٪، ۵۰٪/۲ و ۵۱٪/۵ به دست آمده است. همچنین مشخص گردید که با افزایش غلظت PAC به حدود ۳۶ ppm می توان درصد حذف این سموم را به مقدار بسیار بالایی افزایش داد. شکل های ۴-۲ نشان دهنده تاثیر حاصل از تغییرات غلظت PAC در حذف سموم مورد مطالعه در پایلوت PAC است با در نظر گرفتن غلظت PAC به میزان ۱۲ ppm و غلظت سموم ۲۰ ppm درصد حذف سم ارگانو فسفره، غیرهالوژنه دیازینون و درصد حذف سم ارگانو فسفره، هالوژنه کلرپیریفوس و کارباریل به ترتیب به میزان ۴۵٪/۴۶٪/۵ و ۸۶٪/۵ حاصل شده است. در حالی که با افزایش غلظت PAC، به ۳۶ ppm درصد حذف به ترتیب ۵۱٪/۴، ۸۶٪/۵ و ۹۰٪ به دست آمده است.

بحث

براساس جدول ۱ مشخص می شود که با افزایش pH درصد حذف در مورد هر سه نوع سم مورد مطالعه افزایش یافته است که دلیل عمده آن افزایش تولید یون های OH^- و رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH^0) در محیط های قلیایی می باشد. ازن در $pH > 8$ خود به عنوان یک عامل مهم در تولید رادیکال های آزاد عمل می نماید (۱۵). بسته به نوع فرایند حذف به کار گرفته شده، تاثیر pH در حذف سموم متفاوت است. در روش کاربرد توام UV/O_3 افزایش pH، سبب افزایش کارایی حذف می گردد (۲۰). معمولا در واکنش های اکسیداسیون پیشرفته از یک ترکیب برای توقف زنجیره تولید رادیکال هیدروکسیل استفاده می شود ولی در این مطالعه کاربردی که جهت کنترل سموم در منابع آب آشامیدنی بوده، امکان استفاده از ماده بازدارنده وجود ندارد و همچنین به لحاظ واقعی سازی شرایط متناسب با تصفیه خانه آب امکان استفاده از ترکیب خاصی نبوده، در نتیجه اندازه گیری سموم تا زمانی ادامه یافت که غلظت ازن به صفر نزدیک گردد.

نتیجه گیری

مهم ترین نتایج حاصل از این تحقیق عبارتند از:

الف. روش های اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توام UV/O_3 و استفاده از ماده منعقدکننده PAC، توانایی حذف همزمان سموم ارگانوفسفره هالوژنه (کلرپیریفوس) و غیر هالوژنه (دیازینون) و سم کارباماته (کارباریل) را به مقدار بسیار زیادی داراست.

ب. کارایی حذف سموم توسط روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توام UV/O_3 با افزایش pH رابطه مستقیم دارد. افزایش زمان تماس تا حدود ۱/۵ ساعت بیشترین تاثیر را در افزایش حذف سموم در این پایلوت داشته است.

ج. کارایی حذف سموم در هر دو روش نسبت عکس با غلظت سموم مورد مطالعه دارد.

د. با افزایش غلظت ماده منعقدکننده PAC، کارایی حذف افزایش می یابد. دوز مصرفی PAC در تصفیه خانه های آب ($8-20 \text{ ppm}$) می تواند تا حدود زیادی در حذف باقی مانده سموم موثر باشد.

تشکر و قدر دانی

نویسندگان لازم می دانند از مسئولین محترم آزمایشگاه تحصیلات تکمیلی دانشکده بهداشت همدان آقای دکتر عبدالرحمان بهرامی و آقای مهندس شهیدی، همکاران محترم مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران آقای مهندس ابولفضل فراهانی و آقای دکتر جلال حسن و همچنین سرکار خانم ناظمی کارشناس آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت همدان که همکاری زیادی در انجام این پژوهش داشته اند، تشکر و سپاس گزاری نمایند.

مطابقت دارد. مطالعه آنها مشخص نمود که با استفاده از این روش می توان همزمان آفت کش هالوژنه لامبدا-سیهالوترین و غیر هالوژنه دلتامترین را به میزان بیش از ۸۰٪ حذف نمود (۲۰). در حالی که روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد فوتوفتون به کار گرفته شده در مطالعه بدای جهت حذف دیازینون تنها ۵۶٪ کارایی داشته است، بنابراین می توان جهت حذف سموم مختلف از منابع آبی از روش کاربرد توام UV/O_3 استفاده نمود (۱۲). آزمون آماری One-Way ANOVA اختلاف آماری معنی داری بین افزایش غلظت سموم و کارایی حذف آنها نشان نداد ($P > 0/05$) ولی بین زمان تماس و کارایی حذف سموم، اختلاف آماری معنی داری مشاهده شد ($P > 0/05$).

بر اساس نتایج حاصل از پایلوت PAC که در اشکال ۲-۴ آمده، مشخص گردید که با افزایش غلظت سم ورودی به سیستم کارایی حذف کاهش می یافت. دلیل این امر را می توان این گونه بیان کرد که هرچه غلظت ماده منعقدکننده PAC افزایش می یابد، احتمال برخورد های موثر و بروز واکنش های شیمیایی بین این ماده و سموم مورد مطالعه نیز در یک زمان و با دور مشخص جارتست بیشتر بوده و در نتیجه کارایی حذف افزایش می یابد. همچنین استفاده از PAC در مورد حذف سم ارگانوفسفره هالوژنه کلرپیریفوس کارایی بیشتری نسبت به سم ارگانوفسفره غیر هالوژنه دیازینون داراست و علت این امر را می توان این گونه بیان کرد که به علت قطبیت بیشتر ترکیب این سم و همچنین تمایل بیشتر آن به فاز جامد ایجاد شده، توسط PAC است که در نتیجه میزان واکنش بین آنها بیشتر می گردد. مطالعه انجام شده توسط Hefa Cheng و همکاران بر روی حذف سم آترازین از فاضلاب صنایع ساخت این سم مشخص نمود که استفاده از PAC به میزان $0/5 \text{ gr/L}$ هم از نظر اقتصادی و هم میزان کارایی حذف موثر است. با این روش $17,2\%$ COD فاضلاب مورد نظر حذف گردید. (۱۳). نتایج حاصل از آزمون آماری Two-Way ANOVA اختلاف آماری معنی داری بین افزایش غلظت سموم و کارایی حذف نشان داد ($P < 0/05$).

منابع

- Saleh Zadeh A. Pesticides And How They Work. Hamedan: Hamedan University of Medical Sciences Publication; 2006 (in Persian).
- El Bakouri H, Morillo J, Usero J, Ouassini A. Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination. *Journal of Hydrology*. 2008;353:335-42.
- Khodadadi M, Samadi MT, Rahmani AR, Maleki R, Allahresani A, Shahidi R. Determination of organophosphorous and carbamate pesticides residue in drinking Water resources of Hamadan in 2007. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009;4:250-56 (in Persian).
- USEPA. What is a pesticide? USA: 2006 [cited 12 Feb 2010]. Available from: <http://www.epa.gov/pesticide/about/index.html>.
- Khara H, Salar Amoli J, Mazlomi H, Nezami Sh, Zolfinejad K, Khodaparast SH, et al. Survey on season agricultural pesticides (hinozan, machete, diazinon) in the Ashmak River of Gilan. *Journal of Biological Sciences of Lahijan*. 2009;1:29-43 (in Persian).
- Hadeian Z, Azizi MH. Determination pesticides residue in Tehran vegetables and fruits by GC/MS in 2005. *Food Science & Food Industrial of Iran*. 2006;2:13-20 (in Persian).
- Zandmoghaddam A, Kalantary HA, Mohammadpour A, Jafarzadeh Haghighifard N. Determination of organochlorine pesticides (aldrin, dieldrin, DDT and its derivatives) in Karoon River by HPLC. *Scientific Medical Journal*. 2002;33:10-18 (in Persian).
- Kamel F. Neurobehavioral performance and work experience in Floride Frameworkers. *Environmental Health Perspectives*. 2003;111:1765-72.
- Fireston JA, Smith Weller T, Franklin GS, Wanson P. Pesticides and risk of parkinson disease: a population-based case- control study. *Archives of Neurology*. 2005;1:91-95.
- Alavanja MC, Hoppin JA, kamel F. Health effects of chronic pesticide exposure: cancer and neurotoxicity. *Annu Rev public Health*. 2004;25:155-97.
- Arcury TA, Quandt SA, Mellan BG. An exploratory analysis of occupational skin disease among Latino migrant and seasonal Frameworkers in North Carolina. *Journal of Agricultural Safety and Health*. 2003;9(3):221-32.
- Pesticide exposure raises risk of parkinson's. USA: 2009 [cited 18 Mar 2010]. Available from: <http://www.newscientrst.com/article/dn.html>.
- USEPA. Summary of pesticide removal/transformation efficiencies from various drinking water treatment processes. USA: USEPA; 2000 [cited 12 Jun 2009]. Available from: <http://www.epa.gov/oppfeed1/carat/2000/oct/dw4.pdf>.
- Benitz FJ, Acero JL, Real FJ. Degradation Of carbofuran by using ozone, UV, radiation and advanced processes. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;89:51-65.
- Kang N, Lee DS, Yoon Kinetic J. Modeling of fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere*. 2002;47(9):3457-63.
- Badawy MI, Montaser Y, Chaly T, Goda-Allah A. Advanced oxidation processes for the removal of organic phosphorous pesticides from wastewater. *Desalination*. 2005;194:166-75.
- Hefa Ch, Weipu Xu, Junliang L, Huanjun W, Yanqing H. Pretreatment of wastewater from triazine manufacturing by coagulation, electrolysis, and internal microelectrolysis. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;146:385-92.
- Baisali Sarkar N, Venkateswralu R, Nageswara R, Chiranjib B. Treatment of pesticide contaminated surface water for production of potable water by a coagulation-adsorption-nanofiltration approach. *Desalination*. 2007;22:129-40.
- Mezzanotte V, Canziani R, Sardi E, Spada L. Removal of pesticides by a combined ozonation/attached biomass process Sequence. *Ozone:Science and Engineering*. 2005;27(4):327-31.
- Walid KL, Al-Qoda Z. Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;137:489-97.
- Institute of Standards and Industrial Research of Iran. Drinking water: Physical and chemical specifications, ISIRI No. 1053. 5th ed. Tehran: Institute of Standards and Industrial Research; 2009 (in Persian).
- Mohagheghian A, Vaezi F. Ozonation Water &

- Wastewater. Rasht: Gilan University of Medical Sciences Publication; 2005 (in Persian).
23. APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association (APHA); 1998.
24. Maldonado MI, Malato S, Perez-Estrada LA, Gerjak W, Oller I, Domenech X, et al. Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in a pilot-plant scale reactor. *Journal of Hazardous Materials*. 2006;138(2):363-69.
25. Daneshvar N, Khtayi AR, Seied Deraji MS. Removal of the insecticide diazinon contaminated waters synthesis by ZnO nanoparticles in the presence of light under UV-C. *Proceedings of National Iranian Chemical Engineering Congress*; 2004; Zahedan, Iran.

Comparison Between the Efficiency of Advanced Oxidation Process and Coagulation for Removal Organophosphorus and Carbamate Pesticides

***Khodadadi M.¹, Samadi M.T.², Rahmani A.R.²**

¹Department of Public Health, School of Public Health, Birjand University of Medical Sciences, Birjand, Iran

²Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Received; 18 June 2011 Accepted; 17 September 2011

ABSTRACT

Background and Objectives: Water pollution by pesticides has adverse effects on the environment and human health, as well. In recent years, advanced oxidation processes, have been gone through to a very high degree for pesticides removal. Poly-Aluminum chloride (PAC) used for water treatment, can be effective on pesticides removal. The aim of this research was to study the use of UV/O₃ and PAC in the removal of pesticides from drinking water.

Materials and Methods: In this descriptive- analytical survey, specific concentrations of pesticides (1,5,10,15,20 ppm); namely Diazinon, Chlorpyrifos, Carbaril were prepared through addition to deionized water. Dichloromethane was used for samples' extraction, samples extracted with Liquid-Liquid & Solid-phase extraction, finally entered bath reactor at pH (6,7,9). The samples then exposed to UV/O₃ at contact time of (0.5,1,1.5 and 2 hours). In the PAC pilot, the effects of various concentrations of pesticides, and PAC - ranging (12/24 and 36 ppm) were investigated for the efficacy of pesticides removal. All samples analyzed by GC/MS/MS and HPLC.

Results: It was found that in UV/O₃ reactor, with the rise of pH, decrease in pesticides concentration, and rise of contact time, the efficiency of removal increased too. In the PAC pilot, increase in PAC concentration and decrease in pesticides concentration, both increased the efficiency. Besides, both of the methods showed high efficiencies in the removal of both pesticides, i.e. halogenated Organophosphorus (Chlorpyrifos), non-halogenated Organophosphorus (Diazinon) at the degree of over (%80); In case of carbamate pesticides (e.g. Carbaril) efficiency was over (>%90). One-Way Anova & Two-Way Anova were used to analyze the obtained data.

Conclusion: According these results these two methods are suggested for the removal of pesticides from aqueous solutions.

Key words: Pesticides, Organophosphorus, Carbamate, Advanced Oxidation Process, Coagulation

***Corresponding Author:** *maryam.khodadadi@gmail.com*

Tel: +98 915 5623079 **Fax:**