

“Research article”

DOI: 10.30495/JFH.2020.1908282.1283

Optimizing water ozonation conditions with the aim of removing estrone and 17 β -estradiol hormones

Abbaszadeh Maroufan, Kh.¹, Mirzaei, H.^{2*}, Matin, A.A.³, Javadi, A.², Amani-gadim, A.³

1. PhD Graduate of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
2. Associate Professor, Department of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
3. Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

*Corresponding author: hmirzaei@iaut.ac.ir
(Received: 2020/9/2 Accepted: 2020/11/6)

Abstract

The presence of endocrine-disrupting chemicals in the environment and their adverse effects on human and animal health have attracted much attention in recent years. Estrogens are the most important endocrine disruptors and estrone (E1) and 17 β -estradiol (E2) is the strongest of them. This study aimed to optimize the conditions of the removal of E1 and E2 hormones in water using ozonation. To evaluate the amount of E1 and E2, high-performance liquid chromatography was used. To evaluate the effect of ozonation on the removal of the studied hormones, first, the optimal ozonation conditions in terms of ozone gas concentration, ozonation time, pH, and E1 and E2 hormones were calculated. According to the obtained results, ozone concentration of 4 mg / l, duration of 5 minutes, pH of 6, and initial concentration of the solution of E1 and E2 hormones up to 10 mg / l had the greatest effect. Eventually, ozonation under optimal conditions eliminated 90% of E1 and 95% of E2. Overall, the results of this study showed that ozonation under optimal conditions is a good way to remove these hormones from water.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Estrone, 17 β -estradiol, water, ozonation

DOI: 10.30495/JFH.2020.1908282.1283

«مقاله پژوهشی»

بهینه‌سازی شرایط ازون‌دهی آب باهدف حذف هورمون‌های استرون و ۱۷-بتا-استرادیول

خداویردی عباس‌زاده معروفان^۱، حمید میرزائی^{۲*}، امیر عباس متین^۳، افشین جوادی^۲، علیرضا امانی قدیم^۳

۱. دانش‌آموخته دکتری بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

۲. دانشیار گروه بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

۳. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: hmirzaei@iaut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۹۹/۶/۱۲ پذیرش نهایی: ۹۹/۸/۱۶)

چکیده

حضور مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز در محیط‌زیست و اثرات نامطلوب آن‌ها بر سلامت انسان و حیوانات توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. استروژن‌ها مهم‌ترین مختل‌کننده‌های غدد درون‌ریز بدن بوده و استرون (E₁) و ۱۷-بتا-استرادیول (E₂) قوی‌ترین آن‌ها می‌باشند. هدف از این تحقیق بهینه‌سازی شرایط حذف هورمون‌های E₁ و E₂ در آب با استفاده از ازون‌دهی است. برای ارزیابی مقدار E₁ و E₂ از روش کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا استفاده شد و برای ارزیابی میزان تأثیر ازون‌دهی در حذف هورمون‌های مورد مطالعه، ابتدا شرایط بهینه ازون‌دهی از نظر غلظت گاز ازون، مدت‌زمان ازون‌دهی، pH و غلظت هورمون‌های E₁ و E₂ محاسبه شد. طبق نتایج به‌دست‌آمده غلظت ازون برابر ۴ میلی‌گرم در لیتر، مدت‌زمان ۵ دقیقه، pH برابر ۶ و غلظت اولیه محلول هورمون‌های E₁ و E₂ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بیشترین تأثیر را داشت. در نهایت ازون‌دهی با شرایط بهینه باعث حذف ۹۰ درصد E₁ و ۹۵ درصد E₂ شد. در مجموع نتایج این تحقیق نشان داد که ازون‌دهی در شرایط بهینه روش مناسبی برای حذف این هورمون‌ها از آب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: استرون، ۱۷-بتا-استرادیول، آب، ازون‌دهی

مقدمه

زنان می‌شود و در طبیعت بیشترین تداخلات جنسی در بین ماهیان نر به‌واسطه این هورمون گزارش شده است (Ghaneian *et al.*, 2017). در بین هورمون‌های جنسی ماده، E_2 اغلب در فاضلاب دامپرووری‌ها تشخیص داده شده است که معمولاً در ترشحات دفعی حیوانات ماده، خصوصاً در دوره قاعدگی و دوران بارداری آن‌ها وجود دارد و به‌عنوان مهارکننده غدد درون‌ریز، حتی در مقادیر کم ($<10^{-9}$ mg/L) باعث اثرات منفی بر روی ارگان‌های زنده می‌شود (Sakulthaew *et al.*, 2020). انسان به‌طور مستقیم از طریق آب شرب و یا غیرمستقیم از طریق فرآورده‌های دامی و گیاهی مقداری از این ترکیبات آلاینده را دریافت می‌کند (Hamid and Eskicioglu., 2012). سازمان بازیافت استرالیا حداکثر غلظت هورمون‌های استروژنی در آب را ۷۴ نانوگرم بر لیتر پیشنهاد کرده و طبق نظر سازمان بهداشت جهانی و خواربار و کشاورزی ملل متحد میزان هورمون استروژن در آب آشامیدنی ۰/۰۳ نانوگرم در لیتر و میزان دریافت روزانه توسط انسان حداکثر ۰/۰۰۰۸ میکروگرم در کیلوگرم وزن تعیین شده است (Takdastan *et al.*, 2016). میزان هورمون استروژن در فاضلاب بسیاری از کشورها از حد مجاز بالاتر بوده و از ۱۲/۵ تا ۲۳/۷ نانوگرم بر لیتر اندازه‌گیری شده است (Chang *et al.*, 2009). این استروئید در فاضلاب بریتانیا (Rujiralai *et al.*, 2011)، کره جنوبی (Ra *et al.*, 2011)، چین (Liu *et al.*, 2011)، هلند (Belfroid *et al.*, 2006)، ایتالیا (Pojana *et al.*, 2009) و آلمان (Hintemann *et al.*, 2006) و همچنین در آب آشامیدنی در برخی از نقاط ایالات متحده شناسایی شده است (Caldwell *et al.*, 2009). تحقیقاتی در خصوص بررسی میزان ترکیبات

حضور مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز (Endocrine Disrupt Compounds: EDCs) در محیط‌های آبی به‌عنوان یک موضوع جهانی داغ به کانون تحقیقات علمی در سال‌های اخیر تبدیل شده است (Sun *et al.*, 2019) و اثرات نامطلوب آن‌ها بر سلامت انسان و حیوانات توجه زیادی را به خود جلب کرده است (Baldigo *et al.*, 2015). این ترکیبات می‌توانند عملکرد تولیدمثلی پستانداران (Doshi *et al.*, 2011)، پرندگان (Tubbs, 2016)، ماهی‌ها (Runnalls *et al.*, 2013) و بی‌مهرگان آبی (Ciocan *et al.*, 2010) را مختل نمایند. استروژن‌ها، آندروژن‌ها و هورمون‌های تیروئیدی شایع‌ترین مختل‌کننده‌های غدد درون‌ریز هستند (Vandenberg *et al.*, 2012). استروژن‌ها شامل استروژن‌های طبیعی و استروژن‌های مصنوعی و ترکیبات صنعتی که شبیه استروژن عمل می‌کنند، می‌باشند. E_2 (17 β -estradiol) قوی‌ترین استروژن طبیعی اولیه است. E_1 یک متابولیت حاصل از E_2 و کمی ضعیف‌تر است. استریول (E_3) (Estrinol) متابولیت نهایی و ضعیف‌ترین استروژن طبیعی است که تنها ۱۰ درصد قدرت E_2 را دارد. 17 α - اتینیل استرادیول (EE_2) (ethynylestradiol) جزء استروژن‌های مصنوعی است که در پیشگیری از بارداری استفاده می‌شود و سرطان‌های پستان وابسته به این هورمون می‌باشد (Zhuang *et al.*, 2008) که حتی در غلظت‌های بسیار کم باعث ایجاد برخی عوارض جانبی بر روی سیستم‌های تولید مثلی و ایمنی می‌شوند (Sun *et al.*, 2019). E_2 باعث کاهش تعداد اسپرم و از دست دادن سلامت جنسی در مردان و همچنین سرطان سینه در

تشکیل شده است و به عنوان ضد عفونی کننده آب، غذا، سطوح فرآوری غذا و تجهیزاتی که با مواد غذایی در تماس مستقیم هستند، پیشنهاد شده است (Hemmati Moghadam *et al.*, 2005). نتایج تحقیقی نشان داده استروژن‌های موجود در آب (E_1 ، E_2 و EE_2) توسط ازون‌دهی قابل تخریب می‌باشد (Sun *et al.*, 2019). امروزه ازون در فرآیند تصفیه آب به یک ماده ضد عفونی کننده و اکسیدان معروف تبدیل شده است (Wang *et al.*, 2018). هدف از تحقیق حاضر بهینه سازی پارامترهای عملیاتی ازون‌دهی شامل غلظت گاز ازون، مدت زمان ازون‌دهی، pH و غلظت هورمون‌های E_1 و E_2 در نمونه‌های آب به منظور حذف هورمون‌های E_1 و E_2 و تعیین میزان کارایی ازون‌دهی تحت شرایط بهینه تمام پارامترهای عملیاتی فوق در حذف هورمون‌های E_1 و E_2 بود.

مواد و روش‌ها

- مواد شیمیایی

هورمون استرون و ۱۷بتا-استرادیول از شرکت سیگما آلدریچ آمریکا (Sigma-Aldrich)، حلال‌های مختلف از جمله آب و است و نتریل (acetonitrile) گرید HPLC و ان اکتانول (N-Octanol) و پتاسیم هیدروکسید از شرکت (Merk, Germany) و فیبرهای هالوپلی پروپیلن (Polypropylene hollow fiber) از شرکت (Membrana, Germany) تهیه شدند.

- دستگاه‌ها

برای تعیین مقدار هورمون‌ها در آب از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالای (HPLC) مدل L3000 شرکت ریگول (Rigol) چین با آشکارساز ماورا

استروژنی در آب و فاضلاب در شهرهای تهران، همدان و شیراز انجام شده است که نشان می‌دهد این آب‌ها به هورمون‌های استروژنی آلوده هستند (Taghizadeh *et al.*, 2013). در تحقیقی که در اهواز صورت گرفته میانگین هورمون موجود در فاضلاب ورودی به تصفیه‌خانه فاضلاب بیمارستان گلستان ۶۹/۸۰ و میانگین هورمون موجود در ورودی تصفیه‌خانه بیمارستان ابوذر شهر اهواز ۷۰/۶۱ نانوگرم در لیتر گزارش شده است (Hassani *et al.*, 2016). همچنین در تحقیقی که بر روی رودخانه بالیخلی چای، منبع تأمین آب شرب اردبیل صورت گرفت نشان داد که در همه ایستگاه‌های مورد مطالعه، آلودگی به E_1 زیر حد تشخیص ولی در تمام فصول سال آلودگی به E_2 وجود داشت. کمترین آلودگی در فصل تابستان و پاییز در ایستگاه برجلو زیر حد تشخیص و بالاترین آلودگی در ایستگاه ایلانجوق در فصل زمستان ۶/۸۲ و خروجی سد یامچی ۶/۱۵ میکروگرم در لیتر اندازه‌گیری شد (Abbaszadeh Maroufan *et al.*, 2019). در ایران تاکنون استاندارد برای این هورمون‌ها تعیین نشده است.

برای تصفیه آب و فاضلاب از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود در مرحله تصفیه اولیه، استروژن حذف نمی‌شود بلکه بیشتر حذف استروژن در مرحله تصفیه ثانویه (بیولوژیکی) صورت می‌گیرد (Taghizadeh *et al.*, 2013). در سال‌های اخیر به دلیل نگرانی از خطرات مربوط به به‌کارگیری ضد عفونی کننده‌های کلره در صنعت غذا، توجه به استفاده از عوامل جایگزین نظیر ازون معطوف شده است. ازون یک آلتروپ نسبتاً ناپایدار از اکسیژن است که از سه اتم اکسیژن

توخالی دارای آنالیت استخراج شده در داخل ۲ میلی‌لیتر از حلال متانول (به‌عنوان حلال واجذبی) در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا آنالیت از هالو فایبر وارد حلال متانول گردد. جهت تغلیظ، نمونه‌ها تحت گاز نیتروژن حلال پرانی شده و به ظرف نمونه، ۴۰ میکرولیتر از فاز متحرک افزوده شد و جهت شناسایی به‌صورت مستقیم به دستگاه کروماتوگرافی مایع تزریق گردید.

برای بررسی میزان کارایی ازون‌دهی در حذف هورمون‌های E₁ و E₂ ابتدا پارامترهایی نظیر غلظت گاز ازون، زمان، pH و غلظت اولیه محلول هورمون‌های E₁ و E₂ به‌عنوان متغیرهای مستقل، بهینه‌سازی شدند.

- تعیین غلظت بهینه گاز ازون در ورودی محلول

ابتدا غلظت‌های متفاوتی از گاز ازون (۱، ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ میلی‌گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. دیگر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه هورمون، pH و مدت زمان به ترتیب در مقادیر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، ۶ و ۵ دقیقه ثابت نگه‌داشته شد.

- تعیین زمان بهینه ازون‌دهی

زمان ازون‌دهی در ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ دقیقه مطالعه شد. غلظت گاز ازون در ورودی محلول ۴ میلی‌گرم در لیتر، pH مساوی ۶ و غلظت اولیه گاز ازون برابر ۴ میلی‌گرم در لیتر تنظیم گردید.

- تعیین pH بهینه

pH های ۲ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. در تمام مراحل غلظت محلول اولیه هورمون‌ها، غلظت گاز ازون در ورودی و مدت‌زمان به ترتیب در مقادیر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، ۴ میلی‌گرم بر لیتر و ۵ دقیقه ثابت نگه‌داشته شد.

بنفش استفاده شد (HPLC-UV). این دستگاه مجهز به آشکارساز UV، پمپ چهارتایی، گاززدای خلاء و شیر تزریق با حجم ۲۰ میکرولیتر و ستون جداسازی شرکت نائور (Knauer) آلمان با فاز ساکن اکتادسیل سیلان (ODS)، طول ستون ۲/۵ سانتی‌متر، قطر داخلی ۴/۶ میلی‌متری و اندازه ذرات ۵ میکرومتر بود. مخلوط استونیتریل و آب به نسبت ۸۰ به ۲۰ با سرعت جریان یک میلی‌لیتر بر دقیقه به‌عنوان فاز متحرک در شوش ایزوکراتیک و طول موج ۲۸۰ نانومتر برای آشکارساز به کار رفت. هیتر استایر مدل F20510413 شرکت

(VELP Scientific, Italia)، حمام اولتراسونیک شرکت (max machine, Chine)، برای فرآیند استخراج مورد استفاده قرار گرفت. ژنراتور ازون مدل TYO124 با ظرفیت ۱۸۰ mg/h و توان ۴۰ و ۷۰ وات، ساخت کشور چین برای تولید گاز ازون مورد استفاده قرار گرفت.

- استخراج و شناسایی هورمون‌های استروژنی در نمونه‌های آب

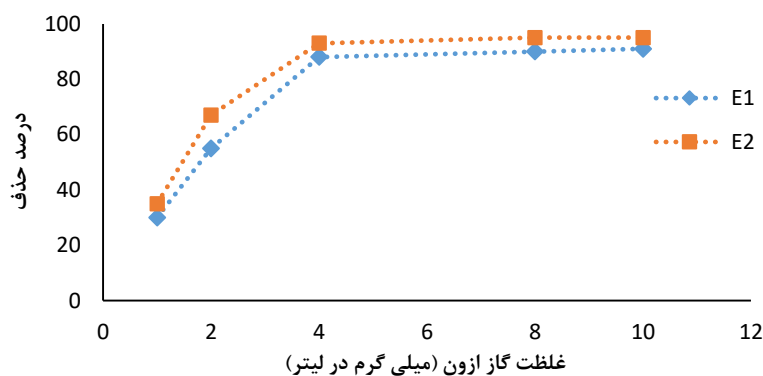
از غشای فیبر توخالی پلی‌پروپیلنی (Hollow fiber) به‌اندازه ۲/۵ سانتی‌متر بریده و با استون در حمام اولتراسونیک شستشو داده شد تا آلودگی‌های موجود در آن رفع گردد. هالو فایبر به مدت ۵ دقیقه داخل حلال ان-اکتانل (N-octanol) قرار داده شد تا حفرات هالو فایبر به آن آغشته گردد. سپس مقدار اضافی موجود در سطح فیبر توخالی با آب مقطر شستشو داده شد. جهت استخراج هورمون‌های استروئیدی از آب، فیبر توخالی لود شده با حلال ان-اکتانل در داخل ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه آبی در pH برابر ۱۰/۶ به مدت ۲۵ دقیقه در دمای آزمایشگاه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. سپس فیبر

- تعیین غلظت بهینه هورمون‌های E1 و E2 در محلول

در تمام مراحل غلظت گاز ازون در ورودی محلول، زمان و pH به ترتیب در مقادیر ۴ میلی گرم در لیتر، ۵ دقیقه و ۶ ثابت نگه‌داشته شد. غلظت محلول اولیه هورمون‌های E1 و E2 در مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم در لیتر مورد آزمایش قرار گرفت.

یافته‌ها

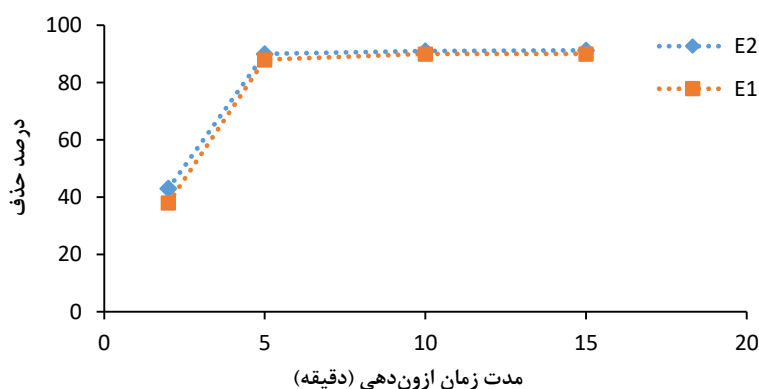
نتایج مربوط به بهینه سازی غلظت گاز ازون در نمودار (۱) نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می شود در غلظت‌های بالاتر از ۴ میلی گرم در لیتر ازون، راندمان حذف E1 و E2 تقریباً ثابت مانده است لذا ۴ میلی گرم در لیتر ازون به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



نمودار (۱)- اثر غلظت گاز ازون در ورودی بر روی حذف E1 و E2، در شرایط با غلظت اولیه هورمون برابر ۱۰ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۶ و ازون‌دهی به مدت ۵ دقیقه

در نمودار (۲) نتایج مربوط به بهینه سازی مدت زمان ازون‌دهی نشان داده شده است. براساس این یافته‌ها

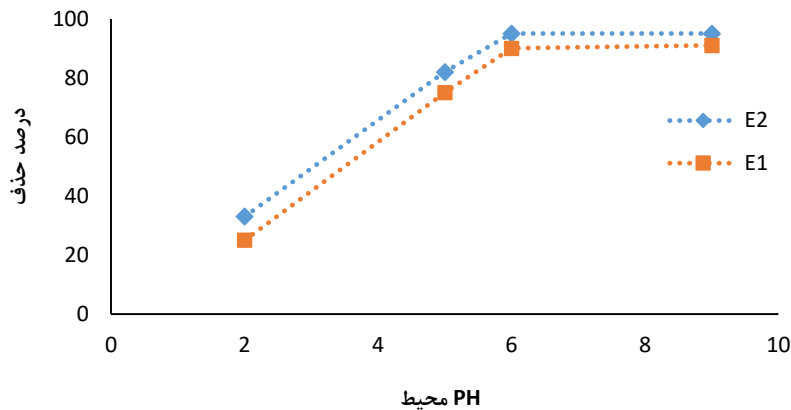
بالاترین درصد حذف E1 و E2 بعد از ۵ دقیقه ازون‌دهی حاصل شده است.



نمودار (۲)- اثر مدت زمان ازون‌دهی بر میزان حذف E1 و E2 در شرایط گاز ازون با غلظت ۴ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۶ و ازون‌دهی به مدت ۵

در pH های بالاتر از ۶ حدوداً ثابت مانده است لذا pH برابر ۶ به‌عنوان pH بهینه لحاظ شد.

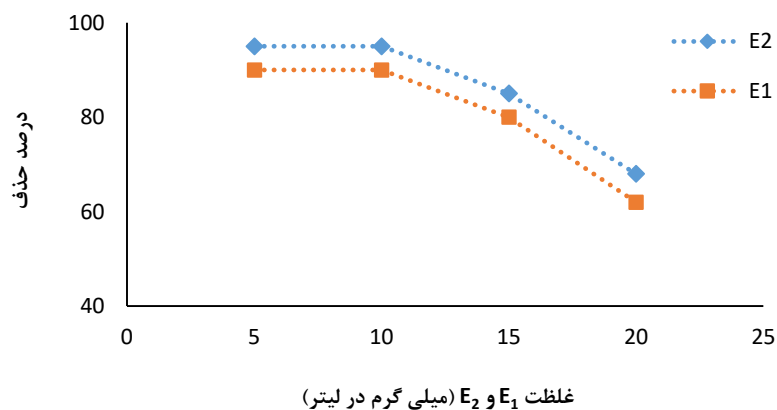
یافته‌های مربوط به بهینه سازی pH در نمودار (۳) نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می شود درصد حذف E₁ و E₂ با افزایش pH از ۲ تا ۶ افزایش یافته و



نمودار (۳)- اثر pH بر میزان حذف هورمون‌های E₁ و E₂ در شرایط غلظت اولیه هورمون برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، گاز ازون با غلظت ۴ میلی‌گرم در لیتر و ازون‌دهی به مدت ۵

ترتیب ۹۰ و ۹۵ درصد از E₁ و E₂ در فرآیند ازون‌دهی حذف می‌شود. این نمودار عملاً نتایج مربوط به میزان عملکرد ازون‌دهی در شرایط بهینه از نظر غلظت گاز ازون، مدت زمان ازون‌دهی، pH و نهایتاً غلظت اولیه E₁ و E₂ را نشان داد است.

نمودار (۴) تاثیر غلظت اولیه E₁ و E₂ بر میزان حذف آن‌ها در فرآیند ازون‌دهی را نشان می‌دهد. همانطوری که مشاهده می‌شود حداکثر غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از E₁ و E₂ می‌تواند به عنوان غلظت اولیه بهینه جهت ازون‌دهی مورد استفاده قرار گیرد در این شرایط به



نمودار (۴)- اثر غلظت اولیه E₁ و E₂ بر میزان حذف آن‌ها در شرایط pH برابر ۶، گاز ازون با غلظت ۴ میلی‌گرم در لیتر و ازون‌دهی به مدت ۵

بحث و نتیجه گیری

همان طور که در نمودار (۱) مشاهده می شود غلظت ۴ میلی گرم بر لیتر گاز ازون به عنوان غلظت بهینه عمل نمود. در این شرایط ۹۰ درصد از E_1 و ۹۵ درصد از E_2 حذف شد. این میزان تفاوت در حذف E_1 و E_2 می تواند در نتیجه تبدیل E_2 به E_1 در جریان ازون دهی باشد (Sun *et al.*, 2019). ازون دهی برای حذف E_2 در محلول های آبی بسیار کارآمد است و حتی در دوزهای کم تحت شرایط بهینه حذف تا ۹۹ درصد ممکن است (Bila *et al.*, 2007). در تحقیق دیگری مطرح شده است که با افزایش دوز ازون اثر تخریب افزایش هم روی E_1 و هم روی E_2 افزایش می یابد. (Lin *et al.*, 2009).

نتایج در نمودار (۲) حاکی از به حداکثر رسیدن حذف هورمون ها در مدت زمان ۵ دقیقه و ثابت ماندن آن پس از ۵ دقیقه است. در تحقیقی تخریب کامل E_1 ، E_2 و EE_2 در ۲۵ دقیقه گزارش شده است و دلیل عمده تخریب این ترکیبات ساختار مولکولی آن ها بیان شده است. استروژن ها حاوی پیوندهای غیراشباع مانند حلقه معطر، پیوند مضاعف و پیوند سه گانه هستند که مستعد اضافه شدن الکتروفیلیک با مولکول های ازون هستند (Li *et al.*, 2015). مدت زمان ازون دهی برای تخریب کامل این هورمون ها در تحقیق دیگر ۴ دقیقه به دست آمده است (Lin *et al.*, 2009). در مطالعه ای که از سیلیس پوسته برنج برای حذف هورمون های E_1 و E_2 استفاده شده، مدت زمان های ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفته و

گزارش شده است که مدت زمان ۶۰ دقیقه زمان بهینه بوده و حداکثر راندمان حذف هورمون های E_1 و E_2 به ترتیب ۹۳/۱ و ۹۵/۵ درصد به دست آمده است (Zarghi *et al.*, 2019). لذا با توجه به این نتایج به نظر می رسد روش ازون دهی از نظر مدت زمان و متأثر از آن از نظر اقتصادی نسبت به این روش قابلیت اجرایی بیشتری دارد.

برای بررسی اثر pH، غلظت گاز ازون و مدت زمان ازون دهی در شرایط بهینه به دست آمده و غلظت اولیه هورمون ها در مقدار ثابت تنظیم گردید. بعد از ۵ دقیقه ازون دهی در pH مساوی ۲، میزان حذف ۲۵ و ۳۳ درصد (کمترین مقدار) و در pH مابین ۲ تا ۵ به ۷۵ و ۸۲ درصد و در pH مابین ۵ تا ۶ به ۹۰ و ۹۵ درصد به ترتیب برای E_1 و E_2 رسید. در pH مابین ۶ تا ۱۰ میزان حذف، تغییر چندانی نکرد. همچنین شواهد نشان می دهد در pH پایین تر میزان تخریب محلول آبی ازون خیلی آهسته اتفاق می افتد. حذف هورمون در ابتدا حاصل واکنش با ازون آبی می باشد. با افزایش pH تخریب محلول آبی ازون افزایش می یابد. در نتیجه با افزایش pH میزان رادیکال OH افزایش یافته و به تبع آن میزان حذف هورمون ها نیز بیشتر می شود (نمودار ۳). در تحقیقی گزارش شده است که در شرایط افزایش pH محلول اولیه از ۲ به ۷، میزان حذف E_1 ۲۷۱/۴ و E_2 ۱۴۹/۷ درصد افزایش می یابد (Sun *et al.*, 2019). در مطالعه دیگری میزان حذف هورمون ها در محلول با pH برابر ۴ بیشتر از میزان حذف آن ها در محلول با pH برابر ۹ گزارش شده است (Zarghi *et al.*, 2019). در تحقیق دیگر گزارش شده است که در pH برابر ۹ میزان تخریب

نانوگرم در لیتر از هورمون‌های E_1 و E_2 مورد آزمایش قرار گرفته و بیشترین درصد حذف هورمون‌ها در غلظت ۱۰ نانوگرم در لیتر مشاهده شده است (Zarghi et al., 2019). دلایل زیر ممکن است برای این پدیده پاسخگو باشند. از یک طرف، تحت شرایط عملیاتی یکسان، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل تقریباً در هر سیستم با غلظت‌های مختلف اولیه تقریباً ثابت است و مقدار محدودی از هورمون‌های استروژنی توسط ازون‌دهی در یک زمان واکنش، حذف می‌شود (Dai et al., 2014) از طرف دیگر، واسطه‌های بیشتری با افزایش غلظت اولیه تولید می‌شوند و غلظت بالاتر واسطه‌ها نیز رقابت بین استروژن‌های استروئیدی و اکسیدان‌ها را تشدید می‌کند در نتیجه راندمان حذف را کاهش می‌دهد. همچنین غلظت اولیه بالاتر ممکن است احتمال برخورد بین آلاینده‌ها و رادیکال‌های ازون یا هیدروکسیل را افزایش دهد که باعث افزایش استفاده از رادیکال‌های ازون و هیدروکسیل می‌شود، بنابراین زمان حذف افزایش می‌یابد (Sun et al., 2019).

در مجموع یافته‌های این تحقیق نشان داد که هر کدام از پارامترهای عملیاتی در میزان کارایی ازون‌دهی در حذف هورمون‌های استرون و ۱۷ بتا- استرادیول تاثیر دارد. مقدار بهینه برای پارامترهای غلظت گاز ازون برابر ۴ میلی‌گرم در لیتر، مدت زمان ازون‌دهی برابر ۵ دقیقه، pH برابر با ۶ و غلظت اولیه هورمون حداکثر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. اجرای ازون‌دهی تحت شرایط بهینه تمام پارامترهای عملیاتی بطور هم‌زمان منجر به کاهش ۹۲ درصد از ۱۷ بتا- استرادیول و ۹۵ درصد از نمونه‌های آب شد. در کل می‌توان نتیجه

E_1 پس از ۸ دقیقه و میزان تخریب E_2 بعد از ۴ دقیقه به حدود ۹۴ درصد رسیده است (Lin et al., 2009).

غلظت اولیه محلول E_1 و E_2 در ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در نظر گرفته شد. تفاوت قابل توجهی در حذف هورمون‌ها برای غلظت‌های محلول اولیه ۵ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده نشد و میزان حذف E_1 و E_2 به ترتیب به حدود ۹۰ و ۹۵ درصد رسید (نمودار ۴). میزان حذف در غلظت محلول اولیه ۱۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش نشان داد. با افزایش غلظت اولیه هورمون، نسبت مولی ازون به هورمون کاهش می‌یابد که در نتیجه سرعت تخریب نیز کاهش نشان می‌دهد. در پایان ۲۰ دقیقه ازون‌دهی در غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف به ۶۸ درصد کاهش یافت؛ بنابراین هرچه آلودگی آب کمتر باشد میزان حذف بیشتر خواهد بود.

در تحقیقی گزارش شده است که غلظت اولیه E_1 ، E_2 و EE_2 تاثیر چشمگیری در حذف آن‌ها توسط ازون‌دهی دارد و با افزایش غلظت اولیه، راندمان حذف E_1 ، E_2 و EE_2 در طی فرآیند ازون‌دهی به صورت ناگهانی کاهش می‌یابد. هنگامی که غلظت اولیه محلول مخلوط ۵۰ میکروگرم در لیتر بود، راندمان حذف E_1 در طی ۱۰ دقیقه به ۹۸/۴ درصد رسیده است. ولی وقتی غلظت اولیه محلول مخلوط به ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میکروگرم در لیتر افزایش یابد، بازده حذف E_1 به ترتیب به ۹۲/۸، ۷۳/۶ و ۵۱/۹ درصد کاهش می‌یابد و وقتی غلظت اولیه محلول از ۵۰ به ۳۰۰ میکروگرم در لیتر افزایش یافته سرعت حذف E_1 و E_2 به ترتیب ۶۵/۹ و ۶۶/۵ درصد کاهش یافت (Sun et al., 2019). در مطالعه‌ای که از سیلیس پوسته برنج برای حذف هورمون‌های E_1 و E_2 استفاده می‌شد تاثیر غلظت‌های اولیه ۱۰، ۴۰، ۷۰ و ۱۰۰

تعارض منافع

گرفت که ازون‌دهی تحت شرایط بهینه روش کارآمدی

نویسندگان هیچ‌گونه تعارض منافی برای اعلام

در کاهش این هورمون‌ها در آب می‌باشد.

ندارند.

منابع

- Abbaszadeh Maroufan, KH., Mirzaei, H., Abbas Matin, A., Javadi, A., Amani-gadim, A. (2019). Environmental Monitoring of 17 β - estradiol and Estrone in Ardabil's Drinking Water Source as Endocrine Disrupting Chemicals. *Journal of Archives of Pharmacy Practice*. 10(3): 98-106.
- Baldigo, B P., George, S D., Phillips, P J., Hemming, J D., Denslow, N D and Kroll, KJ. (2015). Potential estrogenic effects of wastewaters on gene expression in *Pimephales promelas* and fish assemblages in streams of southeastern New York. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 34 (12): 2803-2815.
- Belfroid AC., Schrap SM and de Voogt P. (2006). Occurrence of estrogenic hormones, bisphenol-A and phthalates in the aquatic environment of The Netherlands, In: Vethaak AD (Ed.) *Estrogens and xenoestrogens in the aquatic environment: an integrated approach for field monitoring and effect assessment*. pensacola FL: SETAC Press.31(2): 53-75.
- Bila, D., Montalvao Antonio, F., Azevedo Debora de, A and Dezotti, M. (2007). Estrogenic activity removal of 17 β -estradiol by ozonation and identification of by- products. *Chemosphere*, 69: 736-746.
- Caldwell DJ., Mastrocco F., Nowak E., Johnston J., Yekel H., Pfeiffer D and et al. (2009). An assessment of potential exposure and risk from estrogens in drinking water. *Environ Health Perspect*, 118: 338-44.
- Chang, H., Wan, Y and Hu, J. (2009). Determination and source apportionment of five classes of steroid hormones in urban rivers. *Environmental Science & Technology*, 43(20): 7691-7698.
- Ciocan, CM., Cubero-Leon, E., Puinean, AM., Hill, E M., Minier, C., Osada, M and Rotchell, JM. (2010). Effects of estrogen exposure in mussels, *Mytilus edulis*, at different stages of gametogenesis. *Environmental Pollution*, 158 (9): 2977-2984
- Dai, S., and Seol, Y. (2014). Water permeability in hydrate-bearing sediments: A pore-scale study. *Geophysical Research Letters*., 41, 4176– 4184.
- Doshi, T., Mehta, S S., Dighe, V., Balasinor, N and Vanage, G. (2011). Hypermethylation of estrogen receptor promoter region in adult testis of rats exposed neonatally to bisphenol A. *Toxicology*, 289 (2): 74-82.
- Ghaneian, MT., Peirovi, R and Ebrahimi, AA . (2017). A review on the importance of hormones monitoring and their removal in conventional wastewater treatment systems. *Journal of Environmental Health and Sustainable Development*, 2 (2). pp. 310-318.
- Hamid, H and Eskicioglu, C. (2012). Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research*, 46(18): 5813-5833.
- Hassani, G., Babaei, A.A., Takdastan, A., shirmardi, M., Yousefian, F., Mohammadi, M.J. (2016). Occurrence and fate of 17 β -estradiol in water resources and waste water in Ahvaz, Iran. *Global NEST journal*, 18 (4): 855-866.
- Hemmati Moghaddam, A., Asefi N and Hanifian, SH. (2017). Study of the effect of treatment on the qualitative and microbial characteristics of sumac, cumin, and pepper. *Journal of Food Hygiene*, 27: 37-47. [In Persian].

- Hintemann T., Schneider C., Schöler HF and Schneider RJ. (2006). Field study using two immunoassays for the determination of estradiol and ethinylestradiol in the aquatic environment. *Water Research*, 40: 2287-2294.
- Li, X., Guo, F., Li, H., Li, G. (2015). Nonthermally dominated electron acceleration during magnetic reconnection in a low β plasma. *The Astrophysical Journal Letters*. 2: 24-30.
- Lin, Y., Peng, Z and Zang, X. (2009). Ozonation of estrone, estradiol, diethylstilbestrol in waters. *Desalination*, 30: 235-240.
- Liu S., Ying G G., Zhao J L., Chen F., Yang B., Zhou LJ and Lai HJ. (2011). Trace analysis of 28 steroids in surface water, wastewater and sludge samples by rapid resolution liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218: 1367-1378.
- Lopez de Alda MJ., Gil A., Paz E and Barcelo D. (2002). Occurrence and analysis of estrogens and progestogens in river sediments by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Analyst*, 127: 1299-1304.
- Pojana G., Gomiero A., Jonkers N and Marcomini A. (2009). Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon. *Environment International*, 33: 929-936.
- Ra JS., Lee SH., Lee J., Kim HY., Lim., Kim SH and Kim SD. (2011). Occurrence of estrogenic chemicals in South Korean surface waters and municipal wastewaters. *Journal of Environmental Monitoring*, 13: 101-109.
- Rujiralai, Th., Bull, I., Llewellyn, N and Evershed, R. (2011). *In situ* polar organic chemical integrative sampling (POCIS) of steroidal estrogens in sewage treatment works discharge and river water. *Journal of Environmental Monitoring*. 13: 1427-1434.
- Runnalls, TJ., Beresford, N., Losty, E., Scott, A P and Sumpter, J P. (2013). Several synthetic progestins with different potencies adversely affect reproduction of fish. *Environ. Environmental Science & Technology*, 47 (4): 2077-2084.
- Sakulthaew, C., Chokejaroenrat, C., Satapanajaru, T and et al. (2020). Removal of 17 β -estradiol using persulfate synergistically activated using heat and ultraviolet light. *Water, Air & Soil Pollution*. 231, 247.
- Sun, Q., Zhu, G., Wang, C. et al. (2019). Removal characteristics of steroid estrogen in the mixed system through an ozone-based advanced oxidation process. *Water, Air & Soil Pollution*. 218-230.
- Taghizadeh, M., Mohebzadeh, T., Takdastan, A and Dehghani, M. (2013). Comparing the performance of wastewater treatment using activated sludge and aerated lagoons processes in the removal efficiency of estradiol hormones. *Jundishapur Journal of Health Sciences*, 5(3): 149-156.
- Takdastan, A., Nazarzadeh, A., Oroogi, N and Javanmardi, P. (2016). Performance of Municipal and Hospital Wastewater Treatment Plants in Removal of Estrogenic Compounds. *Mazandaran University Medical Science journal*, 26(139): 103-110. [In Persian].
- Tubbs, C W. (2016). California condors and DDT: examining the effects of endocrine disrupting chemicals in a critically endangered species. *Endocrine Disruptors*. 4(1): 117-125.
- Vandenberg, LN., Colborn, T., Hayes, T B., Heindel, J J., Jacobs, J., Lee, D H and et al. (2012). Hormones and endocrine-disrupting chemicals: lowdose effects and nonmonotonic dose responses. *Endocrine reviews*. 33 (3): 378-455
- Wang, H., Zhan, J., Yao, W., Wang, B., Deng, S., Huang, J. Yu, G and Wang, Y. (2018). Comparison of pharmaceutical abatement in various water matrices by conventional ozonation, peroxone (O_3/H_2O_2) and an electro-peroxone process. *Water Research*. 130: 127-138.
- Zarghi, MH., Roudbari, A., Jorfi, S and Jaafarzadeh, N. (2019). Removal of estrogen hormones (17 β -estradiol and estrone) from aqueous solutions using rice husk silica. *Chemical and biochemical engineering quarterly*. 31;33(2):281-93.
- Zhuang, Y., zhang, T and Ping, G. (2008). Stacking and simultaneous determination of estrogens in water samples by CE with electrochemical detection. *Journal of Separation Science*, 55: 994-1000.