

# مقایسه کارایی کاربرد همزمان UV/O<sub>3</sub> در حذف انواع سموم آفت کش ارگانوفسفره و کاربامات از محیط‌های آبی

محمد تقی صمدی<sup>۱</sup>      مریم خدادادی<sup>۲</sup>      علیرضا رحمانی<sup>۳</sup>  
علی الله‌رسانی<sup>۴</sup>      محمد حسین ساقی<sup>۵</sup>

(دریافت ۸۷/۶/۱۶ پذیرش ۸۸/۷/۶)

## چکیده

انواع گوناگونی از آفت‌کنشها به منظور مبارزه با آفات گیاهی در کشور مورد استفاده قرار می‌گیرند. ورود این آلاینده‌های مقاوم به منابع تأمین آب شرب می‌تواند اثرات مخربی بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشد. در سالهای اخیر استفاده از روشهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف سموم، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در این تحقیق، نمونه‌های مورد نظر با اضافه نمودن غلظتهای ۱، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از سموم مورد مطالعه به آب دیونیزه تهیه گردید. نمونه‌ها در مراحل جداگانه در سیستم ناپیوسته در pH های ۶، ۷ و ۹ و همچنین زمان تماسهای ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ ساعت در معرض تماس توأم UV/O<sub>3</sub> قرار گرفت. میزان ازن ورودی به سیستم ۱ گرم در ساعت و شدت تابش لامپ UV، ۵۰ تا ۲۰۰ وات بر مترمربع بود. در انتهای هر مرحله، راندمان حذف محاسبه شد. آنالیز غلظت باقیمانده سموم با استفاده از دستگاه‌های GC/MS/MS و HPLC طبق روش استاندارد انجام شد. بر اساس نتایج به دست آمده، مشخص شد که با افزایش pH، کاهش غلظت سموم و افزایش زمان تماس، راندمان حذف افزایش می‌یابد. روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> برای حذف هر دو گروه سموم ارگانوفسفره هالوژنه (کلریپریفوس) و غیر هالوژنه (دیازینون) کارایی زیادی به میزان بیش از ۸۰ درصد دارد که این مقدار برای سم کارباماته (کارباریل) به بیش از ۹۰ درصد می‌رسد. در نتیجه کاربرد این روش برای حذف سموم مورد مطالعه از محیط‌های آبی پیشنهاد می‌گردد.

**واژه‌های کلیدی:** سموم آفت‌کش، ارگانوفسفره، کاربامات، اکسیداسیون پیشرفته، UV/O<sub>3</sub>، محیط‌های آبی

## Comparison of the Efficiency of Simultaneous Application of UV/O<sub>3</sub> for the Removal of Organophosphorus and Carbamate Pesticides in Aqueous Solutions

Mohammad Taghi Samadi<sup>1</sup>      Maryam Khodadadi<sup>2</sup>      Ali Reza Rahman<sup>3</sup>  
Ali Allahresani<sup>4</sup>      Mohammad Hossein Sagh<sup>5</sup>

(Received Sep. 7, 2008      Accepted Sep. 28, 2009)

### Abstract

A vast variety of pesticides are used for agricultural pests in Iran. The release of these persistent organic pollutants into water supplies leaves adverse effects on both the environment and public health. Advanced oxidation processes have been used recently for pesticide removal. In this research, the combined UV/O<sub>3</sub> process has been investigated for the removal of organophosphorus pesticides (Diazinon, Chlorpyrifos), Carbamate pesticides (carbaryl). In this survey, samples have been prepared by adding given concentration (1, 5, 10, 15, 20 mg/L) of the pesticides to deionized water. The samples at separation periods were exposed to the combined UV/O<sub>3</sub> (UV=50-200 Wm<sup>-2</sup> and O<sub>3</sub> = 1g hr<sup>-1</sup>) in a bath reactor at different pH levels (6, 7, 9) and for different contact times (0.5, 1, 1.5, 2 hr) and the removal efficiencies were determined. Residual concentrations were

1. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health and Center of Health Research, Hamedan University of Medical Sciences  
2. M.Sc. of Environmental Health Eng., Faculty Member of Birjand University of Medical Science (Corresponding Author) (+98 561) 4440177 maryam.khodadadi@gmail.com  
3. Assoc. Prof., of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health and Center of Health Research, Hamedan University of Medical Sciences  
4. B.Sc. of Chemistry, Birjand University  
5. Grad. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health and Center of Health Research, Hamedan University of Medical Sciences

۱- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان  
۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، عضو هیئت علمی دانشگاه علوم پزشکی بیرجند (نویسنده مسئول) ۴۴۴۰۱۷۷ (۰۵۶۱) maryam.khodadadi@gmail.com  
۳- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشگاه علوم پزشکی همدان  
۴- کارشناس آزمایشگاه شیمی، دانشگاه بیرجند  
۵- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان

determined using GC/MS/MS and HPLC. Based on the results, increasing pH reduced pesticide concentration and increased contact time had a direct effect on enhancing removal efficiency. The combined UV/O<sub>3</sub> process was found to have a high efficiency (>80%) in degrading both halogenated Organophosphorus (Chlorpyrifos) and non-halogenated Organophosphorus (Diazinon) pesticides. Its removal efficiency for degrading carbamate pesticide (Carbari) was found to be >90%. Based on our results, this method may be suggested for the removal of pesticides from aqueous solutions.

**Keywords:** Pesticides, Organophosphorus, Carbamate, Advanced Oxidation Process, UV/O<sub>3</sub>, Aquatic Environment

## ۱- مقدمه

چهار گروه اصلی آفت‌کشها شامل حشره‌کشها، قارچ‌کشها، علف‌کشها و باکتری‌کشها است. از سموم آفت‌کش مورد استفاده در کشور می‌توان انواع گوناگونی از جمله آفت‌کشهای ارگانوکلره<sup>۱</sup>، ارگانوفسفره<sup>۲</sup>، کاربامات‌ها<sup>۳</sup> و پیرتروئیدها<sup>۴</sup> را نام برد. سموم ارگانوکلره به دلیل ایجاد مقاومت در آفات گیاهی به میزان کمتری مورد استفاده قرار می‌گیرند، ولی سموم ارگانوفسفره و کاربامات‌ها برای مبارزه با آفات گیاهی بیشترین میزان مصرف را دارند. ترکیبات ارگانوفسفره بزرگ‌ترین و متنوع‌ترین گروه آفت‌کشهای موجود هستند و در حدود ۴۰ درصد آفت‌کشهای ثبت شده در جهان را تشکیل می‌دهند [۱]. آفت‌کشها در میان مواد آلاینده آلی مقاوم در برابر تجزیه<sup>۵</sup> (POPs) جزء ترکیبات موجود در پساب ناشی از صنایع تولید کننده آفت‌کشها و زهکش فعالیتهای کشاورزی محسوب می‌گردند [۲]. به همین دلیل منابع آب از راههای مختلف می‌تواند به این سموم آلوده گردد. سموم آفت‌کشی که مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توانند از طریق شستشوی مستقیم و یا آبیاری از محلهای مصرف وارد منابع آب گردند. از آنجا که اغلب آفت‌کشها طی فصل بهار مورد استفاده قرار می‌گیرند، با توجه به بارندگی زیاد در این فصل به وسیله باران شسته می‌شوند. ریزش باران در مناطق سم پاشی شده و قبل از تجزیه، سبب ورود آنها به منابع آب سطحی می‌گردد. علاوه بر آن آفت‌کشها می‌توانند از طریق نفوذ آب در لایه‌های خاک به سفره‌های آب زیرزمینی راه پیدا کنند [۱ و ۳]. ورود این مواد آلاینده به منابع تأمین آب شرب می‌تواند اثرات بدی بر سلامتی انسان و محیط زیست داشته باشد که میزان بروز اثرات سوء آنها بستگی به نوع ماده شیمیایی، مدت زمان استفاده، زمان در معرض، غلظت سم ورودی و میزان سمیت سم مورد نظر دارد [۴ و ۵]. عوارض سوء بهداشتی ناشی از آفت‌کشها در کل شامل عوارض کوتاه مدت مانند درد در ناحیه شکمی، سرگیجه، سردرد، دو بینی، حالت تهوع، مشکلات چشمی و پوستی است و از عوارض

دراز مدت آن می‌توان به افزایش احتمال بروز مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه، افسردگی، نواقص عصبی، سرطان و عقیمی اشاره نمود [۴، ۵، ۶ و ۷]. مطالعات جدید در دانشکده هاروارد بوستون آمریکا مشخص ساخته که خطر ابتلا به بیماری پارکینسون در افرادی که در معرض مواجهه با آفت‌کشها حتی با مقادیر اندک هستند، می‌تواند تا ۷۰ درصد افزایش یابد [۸]. بهترین روش پیشگیری از بروز خطرات بهداشتی و زیست‌محیطی ناشی از آفت‌کشها، ممانعت از ورود آنها به منابع آب است. در صورت عدم کنترل مؤثر و ورود این آلاینده‌ها به منابع آب، روشهای متداول تصفیه تأثیر چندانی در حذف آنها نخواهد داشت. به عنوان مثال فرایندهایی از قبیل انعقاد شیمیایی، ته‌نشینی، صاف‌سازی، گندزدایی و فرایند جذب سطحی قادر به حذف مقادیر بسیار جزئی از آفت‌کشها است و کارایی حذف آفت‌کشها از این طریق تحت تأثیر ماهیت شیمیایی آنها می‌باشد [۹].

برای حذف مؤثر آفت‌کشها از منابع آب روشهای مختلف اختصاصی مورد استفاده قرار می‌گیرد. در سالهای اخیر استفاده از عوامل اکسیدان قوی و یا فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۶</sup> (AOPs) به منظور حذف آفت‌کشها کاربرد فراوانی پیدا کرده است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از طریق تولید رادیکال‌های آزاد با قدرت اکسیدکنندگی بالا در محیط‌های آبی مانند رادیکال هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) که قدرت تجزیه‌کنندگی بسیار بالایی دارند، موجب تجزیه ملکول‌های آفت‌کش می‌گردند [۱۰]. رادیکال‌های آزاد با ملکول‌های آلی با سرعت ثابتی حدود ۱۰<sup>-۹</sup> تا ۱۰<sup>-۶</sup> متر بر ثانیه واکنش می‌دهند. از آنجایی که رادیکال‌های تولید شده تأثیر یکسانی بر روی ترکیبات آلی متفاوت دارند لذا می‌توانند در حذف آفت‌کشهای مختلف مورد استفاده قرار گیرند [۱۱]. تجزیه آفت‌کشها می‌تواند 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 است و به ندرت می‌تواند به طور کامل تمام غلظت آفت‌کش موجود در محیط را حذف نماید [۲]. بر این اساس برای افزایش قدرت تجزیه از

<sup>1</sup> Organochlorine

<sup>2</sup> Organophosphorus

<sup>3</sup> Carbamates

<sup>4</sup> Pyrethroids

<sup>5</sup> Persistence Organic Pollutants

<sup>6</sup> Advanced Oxidation Processes

## ۲- مواد و روشها

در این پژوهش از یک محفظه شیشه‌ای به حجم ۲ لیتر که درون ظرف خنک‌کننده‌ای به حجم ۱۰ لیتر قرار گرفته بود، استفاده شد. به‌منظور همگن نمودن محتویات داخل سیستم از یک همزن مغناطیسی استفاده گردید. لامپ UV مورد استفاده دارای توان ۱۲۵ وات و طول موج ۲۴۷/۳ نانومتر ساخت کارخانه آرادا<sup>۷</sup> کشور فرانسه و دارای شدت تابش ۵۰ تا ۲۰۰ وات بر مترمربع بود که در داخل غلاف کوارتز قرار داده شد. به‌منظور تولید ازن، اکسیژن تغلیظ شده که توسط دستگاه تغلیظ‌کننده اکسیژن مدل 7F-3 ساخت کارخانه آرادا تولید شده بود، به ژنراتور ازن مدل تیپ COG-OM, Type 1A ساخت کارخانه آرادا هدایت شد. میزان ازن تولید شده معادل ۱ گرم در ساعت در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۲۵ درجه سلسیوس بود. ازن تولید شده از طریق لوله‌ای از جنس سیلیکون به‌طور مداوم به داخل پایلوت وارد شد و ازن اضافی داخل پایلوت به درون ظرف حاوی یدید پتاسیم ۲ درصد هدایت و خنثی گردید. تفاوت ازن ورودی و خروجی، میزان ازن مصرفی در مراحل حذف را نشان می‌دهد. شکل ۱ شمای کلی سیستم مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

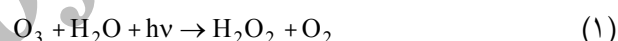
سموم آفت‌کش مورد استفاده در این تحقیق از شرکت سیگما آلدریج<sup>۸</sup> کشور آلمان خریداری گردید. مشخصات سموم مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. انتخاب سموم برای بررسی در این تحقیق بر اساس مصرف بالای آنها در کشور و به‌منظور بررسی تأثیر روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> بر حذف انواع مختلف سموم انجام گرفت. سموم انتخابی شامل دو گروه ارگانوفسفره دارای هالوژن (کلرپیریفوس) و فاقد هالوژن (دیازینون) و سم کارباماته (کارباریل) بود.

غلظتهای مورد استفاده برای بررسی حذف سموم انتخابی در محدوده ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵، ۱ میلی‌گرم در لیتر بود که بر اساس غلظتهای به‌دست آمده از مطالعات قبلی در زهکش‌های کشاورزی، در نظر گرفته شد. نمونه‌ها از محلول اصلی با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه گردید. دامنه تغییرات pH بر کارایی حذف نیز در محدوده مجاز آبهای آشامیدنی یعنی pHهای ۶، ۷ و ۹ مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از اسید نیتریک رقیق و سود ۰/۱ نرمال استفاده گردید. زمان تماس در راکتور نیز در محدوده ۵/۱، ۵/۱، ۱۰/۵ و ۲ ساعت که در روشهای اکسیداسیون معمول است، در نظر گرفته شد. بعد از برقراری تعادل در سیستم، بر

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که شامل کاربرد همزمان اکسیدان‌های همگن مانند UV/O<sub>3</sub>، UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و استفاده می‌گردد [۲ و ۱۲]. مطالعات متعددی در خصوص حذف آفت‌کشها از محیط‌های آبی صورت گرفته که از آن جمله می‌توان به مطالعه مزانتو و همکاران<sup>۱</sup> اشاره کرد که با کاربرد توأم ازن‌زنی و فرایند بیومس<sup>۲</sup> چسبیده توانستند علف‌کشها را حذف نمایند [۱۳]. مطالعه انجام شده توسط ولید و همکاران<sup>۳</sup> بر روی حذف آفت‌کشها از محیط‌های آبی با کاربرد توأم فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از UV/O<sub>3</sub> و حذف بیولوژیکی انجام گردید که کارایی حذف در حدود ۹۰ درصد بوده است [۱۴].

ازن یک اکسیدان قوی است و دارای قدرت اکسیدکنندگی ۲ ولت نسبت به رادیکال هیدروکسیل با قدرت ۲/۸ ولت است. واکنش ازن با ملکول‌های آفت‌کش ابتدا از طریق حمله ازن به باند دوگانه نوکلئوفیلیک آنها اتفاق می‌افتد. مکانیسم دیگر شامل تجزیه ازن به اکسیدان‌های ثانویه و عمدتاً رادیکال هیدروکسیل است که سریعاً با ماده آلاینده مورد نظر واکنش می‌دهد. کاربرد همزمان UV/O<sub>3</sub> رادیکال آزاد بیشتری تولید می‌نماید.

واکنش‌های همزمان UV/O<sub>3</sub> بر اساس مراحل زیر است [۱۴ و ۱۵]



مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که کاربرد همزمان UV/O<sub>3</sub> می‌تواند در حذف سموم آفت‌کش، تأثیر بیشتری داشته باشد [۲ و ۱۲-۱۴]. در این تحقیق میزان کارایی حذف سموم ارگانوفسفره غیر هالوژنه و هالوژنه (دیازینون<sup>۴</sup> و کلرپیریفوس<sup>۵</sup>) و کاربامات (کارباریل<sup>۶</sup>) از محیط‌های آبی با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> بررسی و مقایسه شد. همچنین اثر عوامل اصلی مؤثر بر فرایند شامل pH، زمان تماس و غلظت نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

<sup>1</sup> Mezzanotte et al.

<sup>2</sup> Biomass

<sup>3</sup> Walid et al.

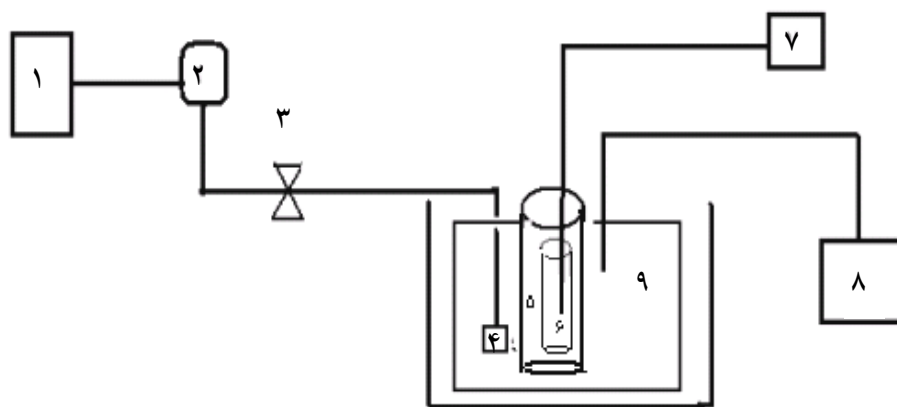
<sup>4</sup> Diazinon

<sup>5</sup> Chlorpyrifos

<sup>6</sup> Carbaryl

<sup>7</sup> Arada

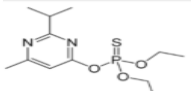
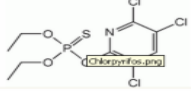
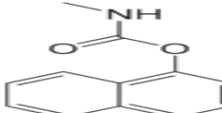
<sup>8</sup> Sigma Aldrich



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

شکل ۱- شمای کلی سیستم پایلوت UV/O<sub>3</sub>

جدول ۱- مشخصات سموم مورد استفاده در تحقیق

درصد خلوص	وزن ملکولی (g mol <sup>-1</sup> )	فرمول ملکولی و شکل	نوع سم	سم آفت کش
		C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS: 333-41-5		
۹۸	۳۰۴/۳۵		ارگانوفسفره	دیازینون
		C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS: 2921-88-2		
۹۹/۵	۳۰۵/۶		ارگانوفسفره	کلرپیریفوس
		C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>2</sub> : 63-25-2		
۹۹	۲۰۱/۲۳		کاربامات	کارباریل

مدل سریس<sup>۵</sup> ساخت کشور آمریکا) مورد آنالیز قرار گرفت. روش تیتراسون یدید پتاسیم نیز با روش استاندارد ۲۳۵۰E به منظور اندازه گیری ازن مصرفی مورد استفاده قرار گرفت [۱۶].

### ۳- نتایج و بحث

روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> یکی از روشهای در حال توسعه برای حذف سموم است. در این پژوهش حذف سموم آفت کش ارگانوفسفره غیر هالوژنه (دیازینون) و هالوژنه (کلرپیریفوس) و سم کارباماته (کارباریل) به وسیله این روش مورد

اساس تغییرات عوامل مورد مطالعه، نمونه از ورودی و خروجی پایلوت برداشته و مورد آزمایش قرار گرفت. به منظور سنجش غلظت باقیمانده سموم مورد نظر در نمونه های آب از روش استخراج مایع-مایع<sup>۱</sup> و استخراج فاز جامد<sup>۲</sup> استفاده گردید. نمونه های استخراج شده بر حسب مورد بر اساس روشهای استاندارد به وسیله دستگاههای GC/MS/MS (مدل واریان<sup>۳</sup> و مدل MS/MS مدل واریان ساترن<sup>۴</sup> ساخت کشور هلند و HPLC

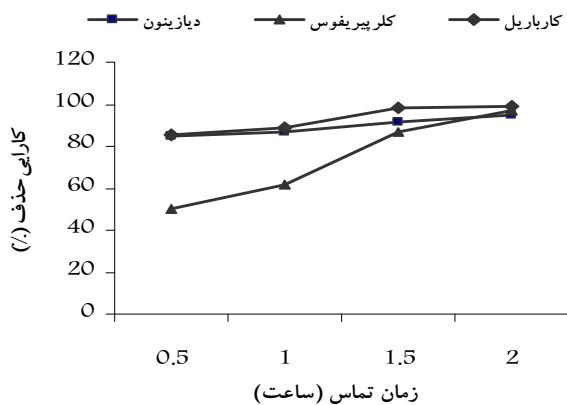
<sup>1</sup> Liquid-Liquid Extraction

<sup>2</sup> Solid Phase Extraction

<sup>3</sup> Varian, CP-3800

<sup>4</sup> Varian Saturn 2200

<sup>5</sup> HP Series1200



شکل ۲- تأثیر تغییرات غلظت سموم ورودی بر کارایی حذف در پایلوت UV/O<sub>3</sub> در شرایط pH=7 و زمان تماس ۱/۵ ساعت

UV/O<sub>3</sub> با افزایش غلظت سم ورودی به پایلوت، کاهش می‌یابد. به طوری که در طی زمان تماس ۱/۵ ساعت و pH برابر ۷، با افزایش غلظت از ۱ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، درصد حذف سم دیازینون به میزان ۱۲/۹ درصد، سم کلرپیریفوس ۱۱/۸ درصد و سم کارباریل ۸/۴ درصد کاهش یافت. در تمامی نمونه‌ها مقدار رادیکال آزاد تولید شده و زمان تماس با UV/O<sub>3</sub> و مقدار ازن ورودی ثابت بود، بنابراین در نمونه‌های با غلظت کمتر، حذف سموم بیشتر بود.

مطالعه انجام شده توسط مالادونادو<sup>۱</sup> برای حذف سموم آلاکلر<sup>۲</sup>، آترازین<sup>۳</sup> و کلروفنوفوس<sup>۴</sup> توسط UV/O<sub>3</sub> نیز نشان داد که با افزایش غلظت، کارایی حذف کاهش می‌یابد [۱۸]. همچنین مطالعه انجام شده توسط دانشور و همکاران در مورد حذف سم دیازینون از آبهای آلوده در حضور نانو ذرات ZnO و UV-C نشان داد که با افزایش غلظت سم، میزان حذف به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد [۱۹].

### ۳-۳- نتایج حاصل از تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه

زمان تماس از پارامترهای مهم در حذف آلاینده‌ها است. در این پژوهش تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه در پایلوت UV/O<sub>3</sub> مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه در شرایط pH برابر ۷ و غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر را نشان می‌دهد.

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان تماس، میزان حذف

مطالعه قرار گرفت. نتایج حاصل از اعمال متغیرهای مختلف نیز بررسی شد.

### ۱-۳- نتایج حاصل از بررسی تغییرات pH بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه

به‌منظور بررسی اثر pH در میزان حذف سموم مورد مطالعه در پایلوت UV/O<sub>3</sub>، غلظتهای متفاوت از سموم در محدوده pH ۶، ۷ و ۹ با استفاده از آب دیونیزه تهیه گردید و در معرض تماس با UV/O<sub>3</sub> قرار داده شد. جدول ۲ تغییرات مقدار حذف سموم در pHهای مختلف را نشان می‌دهد.

#### جدول ۲- تأثیر تغییرات pH بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه

در پایلوت UV/O<sub>3</sub> در شرایط غلظت سموم ۱۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۱/۵ ساعت

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

بر اساس نتایج حاصل مشخص شد که با افزایش pH، درصد حذف هر سه نوع سم مورد مطالعه افزایش می‌یابد. به‌عنوان مثال بعد از گذشت زمان تماس ۱/۵ ساعت از شروع فرایند اکسیداسیون، مقدار حذف سم کارباریل با غلظت برابر ۱ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب در pH های ۶، ۷ و ۹ به‌میزان ۹۱، ۹۱/۵۶ و ۹۵ درصد است. دلیل این امر افزایش تولید یون‌های OH<sup>-</sup> و رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) در محیط‌های قلیایی است. ازن در pH بزرگ‌تر از ۸ خود به‌عنوان یک عامل مهم در تولید رادیکال‌های آزاد عمل می‌نماید [۱۴]. بسته به نوع فرایند حذف به‌کار گرفته شده، تأثیر pH در حذف سموم متفاوت است. در روش کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub>، افزایش pH سبب افزایش کارایی حذف می‌گردد [۱۴]. در حالی که در مطالعه بدرفاشان مشخص گردید که حذف سم دیازینون با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون در pH برابر ۳ و زمان تماس ۶۰ دقیقه بیشترین مقدار بوده است [۱۷].

### ۲-۳- نتایج حاصل از تغییرات غلظت سموم ورودی بر کارایی حذف

نتایج حاصل از تغییرات غلظت سموم ورودی بر کارایی حذف در پایلوت UV/O<sub>3</sub> در شکل ۲ نشان داده شده است.

این نتایج نشان می‌دهد که میزان کارایی روش کاربرد توأم

<sup>1</sup> Maladonado

<sup>2</sup> Alachlor

<sup>3</sup> Atrazine

<sup>4</sup> Chlorfenvinphos

فوتوفنتون به کار گرفته شده در مطالعه بدآوی<sup>۳</sup> برای حذف دیازینون تنها ۵۶ درصد کارایی داشته است لذا می توان برای حذف سموم مختلف از منابع آبی از روش کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> استفاده نمود [۱۲]. لازم به ذکر است که در مطالعه دیگری که به صورت همزمان با تحقیق حاضر بر روی نمونه های آب ورودی و خروجی به تصفیه خانه های آب آشامیدنی شهر همدان انجام یافت و غلظت باقیمانده سموم آفات گیاهی مورد سنجش قرار گرفت، غلظت های قابل توجهی از سموم مذکور و سایر آلاینده های آلی دیگر مشاهده نگردید.

مطالعه دانشور و همکاران نیز نشان داد که کاربرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته، با کاربرد توأم فرایندهای UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) و UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به علت دارا بودن سرعت بالا در حذف مواد آلاینده از اهمیت ویژه ای برخوردار هستند و می توان از آنها در تصفیه پسابهای کارخانه های رنگرزی استفاده نمود [۲۰].

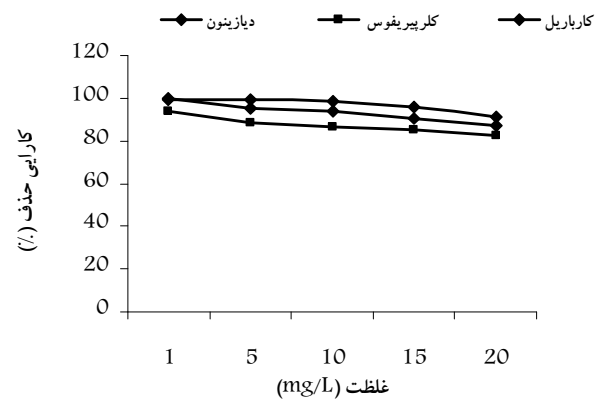
#### ۴- نتیجه گیری

مهم ترین نتایج حاصل از این تحقیق عبارت اند از:

- ۱- روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> توانایی حذف همزمان سموم ارگانوفسفرد هالوژنه (کلرپیریفوس) و غیرهالوژنه (دیازینون) و سم کارباماته (کارباریل) را به مقدار بسیار زیادی داراست.
- ۲- کارایی حذف سموم توسط روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> با افزایش pH رابطه مستقیم دارد.
- ۳- افزایش زمان تماس تا حدود ۱/۵ ساعت، بیشترین تأثیر را در افزایش حذف سموم مورد مطالعه دارد.
- ۴- کارایی حذف روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub>، با غلظت سموم نسبت عکس دارد.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان لازم می دانند مراتب تشکر و سپاسگزاری خود را از مسئولان محترم آزمایشگاه تحصیلات تکمیلی دانشکده بهداشت همدان آقای دکتر عبدالرحمان بهرامی و آقای مهندس شهیدی، همکاران محترم مرکز تحقیقات فراوری مواد معدنی ایران آقای مهندس ابوالفضل 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، ابراز نمایند.



شکل ۳- تأثیر تغییرات زمان تماس بر کارایی حذف سموم مورد مطالعه در شرایط pH برابر ۷ و غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر

سموم مورد مطالعه نیز افزایش می یابد به طوری که در شرایط بالا با زمان تماس ۰/۵ ساعت، میزان حذف سموم ارگانوفسفرد غیرهالوژنه دیازینون، ارگانوفسفرد هالوژنه کلرپیریفوس و سم کارباماته کارباریل به ترتیب ۸۵/۵، ۸۴، ۵۰/۶ و ۸۵/۵ درصد بود و با افزایش زمان تماس به ۱/۵ ساعت درصد حذف این سموم به ترتیب به مقدار ۱۳/۱، ۳۶/۷، ۶/۹۶ درصد افزایش یافت. نتیجه پژوهش دانشور نیز مشخص نمود که با افزایش زمان تماس در پایلوت UV/ZnO درصد حذف سم دیازینون افزایش می یابد [۱۹]. 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 این گونه 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 در بین سموم مورد مطالعه، سم کارباماته کارباریل کمترین زمان تماس و سم ارگانوفسفرد کلرپیریفوس بیشترین زمان تماس را به منظور حذف بیشتر، داشته اند.

همچنین نتایج حاصل از این پژوهش مشخص نمود که روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد توأم UV/O<sub>3</sub> کارایی مناسبی در حذف همزمان سموم ارگانوفسفرد هالوژنه (کلرپیریفوس) و غیرهالوژنه (دیازینون) و سم کارباماته (کارباریل) دارد که با نتایج مطالعه ولید و همکاران مطابقت دارد. مطالعه آنها نشان داده بود که با استفاده از این روش می توان همزمان آفت کش هالوژنه لامبدا-سیهالوتترین<sup>۱</sup> و غیرهالوژنه دلتامترین<sup>۲</sup> را به میزان بیش از ۸۰ درصد حذف نمود [۱۴]. روش اکسیداسیون پیشرفته با کاربرد

<sup>1</sup> Lambda-cyhalothrin

<sup>2</sup> Deltamethrin

<sup>3</sup> Badawy

- ۱- صالح زاده، عارف. (۱۳۸۵). *آفت‌کشها و نحوه تأثیر آنها*، چاپ اول، انتشارات دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان.
- 2- Hicham, E. H., Bakouri Morillo J., and Ouassini, A. (2008). "Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination." *J. of Hydrology*, 353 (3), 335-342.
- 3- EPA. (2006). "What is a pesticide?" <<http://www.epa.gov/pesticide/about/index.html>>, (May 2008).
- 4- Kamel, F. (2003). "Neurobehavioral performance and work experience in floride frameworkers." *Environmental Health perspectives*, 111, 1765-1772.
- 5- Fireston, J. A., smith- weller, T., Franklin, G. S., and Wanson, P. (2005). "Pesticides and risk of parkinson disease: A population- based case- control study." *Archives of Neurology*, 62 (1), 91-95.
- 6- Alavanja, M. C., Hoppin, J. A., and kamel, F. (2004). "Health effects of chornic pesticide exposure: Cancer and neurotoxicity." *Annu. Rev. public Health*, 25, 155-197.
- 7- Arcury, T.A., Quandt, S.A., and Mellan, B. G.(2003). "An exploratory analysis of occupational skin disease among lation migrant and seasonal framworkers in North Carolina." *J. of Agricultural Safety and Health*, 3, 221-32.
- 8- Beater, R. (2009). "Pesticide exposure raises risk of parkinson's." <<http://www.news cienstst. com/ article/ dn 9408 pesticide exposure- raises risk of parkinsons. html>>, (March, 2007).
- 9- EPA. (2000). "Summary of pesticide removal, transformation efficiencies from various drinking water treatment proeesses." prepared for the commiltee to advise on reassessment and transition (CARAT), (<<http://www.EPA. gor/oppfead1/cafata/>> (Octorber, 3, 2007).
- 10- Benitz, F. J., Acero, J., L., and Real, F. J. (2002b). "Degradation of carbofuran by using ozone, UV, radiation and advanced processes." *J. of Hazardous Materials*, 89 (1), 51-65.
- 11- Kang, N., Lee, D. S., and Yoon, J. (2002). "Kinetic modeling of fenton oxidation of phenol and monochorophenols." *Chemosphere*, 47 (9), 3457-3463.
- 12- Badawy, M. I, Montaser, Y. C., and Goda-Allah., T. A. (2005). "Advanced oxidation processes for the removal of organic phosphorous pesticides from wastewater." *Desalination*, 194 (1-3), 166-175.
- 13- Mezzanotte, V., Canziani, R., Sardi, E., and Spada, L. (2005). "Removal of pesticides by a combined ozonation / attached biomass process sequence." *Ozone: science and Engineering*, 27 (4), 327-331.
- 14- Walid, K. L., and Al-Qoda, Z. (2006). "Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aques solutions." *J. of Hazardous Materials*, 137 (1), 489-497.
- ۱۵- محققیان، آ.، و واعظی، ف. (۱۳۸۴). *از ناسیون آب و فاضلاب*، چاپ اول، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت.
- 16- APHA., AWWA., WPCF. (1998). *Standard method for the examination of water and wastewater*, 20<sup>th</sup> Ed. Washington, D.C., USA.
- ۱۷- بذرافشان، ا. (۱۳۸۶). "بررسی قابلیت استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون در حذف آفت‌کش دیازینون و فلزات سنگین کادمیم و کروم از محیط‌های آبی." پایان نامه دکترا، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران.
- 18- Maldonado, M. I., Malato, S., Pereze-Estrada, L. A., Gerjak-Xavier, Domenech, W., and peral, J. (2006). "Partial degradation of five pesticides and an industrial pollutant by ozonation in apilot- plant scale reactor." *J. of Hazardous Materials*, 138 (2), 363-369.
- ۱۹- دانشور، ن.، ختائی، ع. ر.، سید دراجی، م. س. (۱۳۸۴). "حذف حشره‌کش دیازینون از آبهای آلوده در حضور نانو ذرات ZnO سنتز شده تحت تابش نور UV-C." *همین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران، دانشگاه سیستان و بلوچستان*. ۴۰۰-۳۹۹۰.
- ۲۰- دانشور، ن.، ختائی، ع. ر.، رسولی فرد، م. ح.، و سید دراجی، م. س. (۱۳۸۶). "بررسی حذف مواد رنگی آلی از فاضلابهای صنعتی با استفاده از سه روش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III)." *مجله علمی پژوهشی آب و فاضلاب*، ۶۱، ۳۳-۳۴.