

# بررسی حذف فتوکاتالیستی دیازینون توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از پساب سنتیک

دکتر روشک رضایی کلانتری (PhD)<sup>۱</sup>- دکتر یوسف دادبان شهامت (PhD)<sup>۲</sup>- دکتر مهدی فرزاد کیا (PhD)<sup>۳</sup>- دکتر علی اسرافیلی (PhD)<sup>۴</sup>

\*نویسنده مسئول: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان

پست الکترونیک: [ydadban@yahoo.com](mailto:ydadban@yahoo.com)

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۰۷/۰۹ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۷/۲۹

## چکیده

**مقدمه:** دیازینون یک حشره کش فسفره آلی است که برای کنترل انواع مختلفی از حشرات در کشاورزی به کار می‌رود و تا حدودی در آب محلول، غیر قطبی و در خاک، متاخرک و مقاوم به تجزیه است. از این رو، یکی از نگرانی‌ها ورود این سم به سفره آبهای زیرزمینی است. امروزه، برای حذف سموم از انواع روش‌های اکسیداسیون شیمیایی استفاده می‌شود.

**هدف:** بررسی تجزیه فتوکاتالیستیکی دیازینون با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط آبی مواد و روش‌ها: نوع مطالعه به صورت تجزیه و در مقیاس پایلوت است. برای تامین پرتوهای UV از لامپ بخار جیوه پروفشار اسرام ۱۲۵ وات استفاده شد. غلظت اولیه سم در همه نمونه‌ها، معادل ۴۰ میلی گرم در لیتر بود. متغیرهای تصفیه، شامل وجود پرتوهای UV و هوادهی، pH، مقدار نانوذرات و زمان تماس در این تحقیق بروزی شدند. به منظور تقطیع و استخراج دیازینون از نمونه‌ها، از روش میکرو استخراج مایع-مایع پخشی استفاده گردید و سپس با دستگاه کروماتوگراف گازی با دتکتور FID سنجش گردید. پس از تعیین مقدار تجزیه سم، مقدار حذف COD آن نیز با روش اکسیداسیون با دی کرومات پتابیم مورد سنجش قرار گرفت. برای تعیین اثر سمیت نانوذرات، از آزمون سمیت زیستی توسط دافنی مگنا استفاده شد.

**نتایج:** نتیجه تجزیه نوری دیازینون از معادلات درجه اول تعیت می‌کرد که مقدار آن ( $\text{min}^{-1}$ )  $0.096 \pm 0.001$  سنجش گردید. شرایط بینه برای حذف سم و COD آن در pH ۸ غلظت نانوذرات  $1/\text{g}$  و زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد که مقدار آن به ترتیب  $99.64 \pm 0.65$  درصد سنجش گردید. مقدار LC<sub>50</sub> (۹۶ ساعته) و NOEC (۹۶ ساعته)

نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ترتیب  $1173 \pm 50.7$  و  $50.7 \pm 0.5$  میلی گرم در لیتر سنجش گردیدند.

**نتیجه گیری:** نتایج نشان دادند که پرتوهای UV و هوادهی، دارای اثر مثبت بر تجزیه دیازینون و COD هستند و یزترین سهم حذف آن‌ها به ترتیب به واسطه پرتوهای UV، زمان تماس، هوادهی و نانوذرات است. طبق دستورالعمل سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، نانوذرات دی اکسید تیتانیوم جزو مواد غیر سمی طبقه‌بندی می‌شوند.

**کلید واژه‌ها:** تصفیه آب/ دیازینون/ دی اکسید تیتانیوم/ سنجش بیولوژیکی

مجله دانشگاه علوم پزشکی گیلان، دوره بیست و دوم، ویژه‌نامه بهداشت محیط، صفحات: ۴۱-۳۲

## مقدمه

برخلاف سموم کلره، خاصیت تجمیعی در بدن انسان را نداشته و در محیط سریع‌تر تجزیه می‌گردد<sup>(۱)</sup>. از این رو، یکی از نگرانی‌ها ورود این سم به سفره آبهای زیرزمینی است. اثر سمیت دیازینون، مانند دیگر سموم فسفره آلی، مربوط به بلوکه کردن استیلکولین استراز است<sup>(۲)(۳)</sup>. هم‌چنین گزارش شده است که دیازینون دارای اثر مخرب روی سیستم ایمنی (Immunotoxic)، سلول‌ها (Cytotoxic) و

ژن‌ها (Genotoxic) است<sup>(۴)</sup>.

برای حذف دیازینون روش‌های جدیدی از قبیل تجزیه با امواج اولتراسونیک<sup>(۵)</sup>، تجزیه بیولوژیکی<sup>(۶)</sup>، تجزیه

دیازینون یک حشره کش فسفره آلی است که برای کنترل انواع مختلفی از حشرات در کشاورزی و محیط منازل به کار می‌رود<sup>(۱)(۲)</sup>. سمیت این سم از نظر WHO جزو مواد با خطر متوسط است که در دسته II طبقه‌بندی می‌گردد و برای موجودات آبزی در حد  $350 \text{ ngL}^{-1}$  است<sup>(۳)(۴)</sup>. دز کشنده آن برای انسان، در حدود  $44 \text{ تا } 444$  میلی گرم در هر کیلوگرم وزن انسان گزارش شده است<sup>(۳)(۵)</sup>.

دیازینون تا حدودی در آب محلول $(40 \text{ mgL}^{-1})$  در دمای  $25^{\circ}\text{C}$ ، غیرقطبی و در خاک، مقاوم به تجزیه و متاخرک است<sup>(۳)</sup> که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است. ولی

۱. دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲. دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

فوتوکاتالیست در حضور پرتوهای UV در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت و اثر عواملی از قبیل غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، pH و غلظت اولیه دیازینون بر راندمان تجزیه سم و COD آن بررسی شد. از مزایای این روش، قابلیت استفاده از کاتالیست به صورت مکرر و حذف موثر آلاینده‌های شیمیایی است. همچنین، در این تحقیق سمیت نانوذره با استفاده از دافنی مگنا مورد بررسی قرار گرفت.

نوری(۱۱)، ازناسیون(۱۲ و ۱۳)، تجزیه با پرتوهای گاما(۱۴)، فنتون(۱۵)، تصفیه با UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (۳) و تجزیه فتوکاتالیتیکی (۱۶) استفاده شده است. از مشکلات این روش‌ها، پیچیدگی فرآیند، هزینه زیاد و مصرف بالای مواد شیمیایی است. با این حال، از روش نانوفتوکاتالیستی، بسیار اندک استفاده شده است. بنابراین، در این تحقیق، تجزیه‌ی فتوکاتالیتیکی دیازینون با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، به عنوان یک

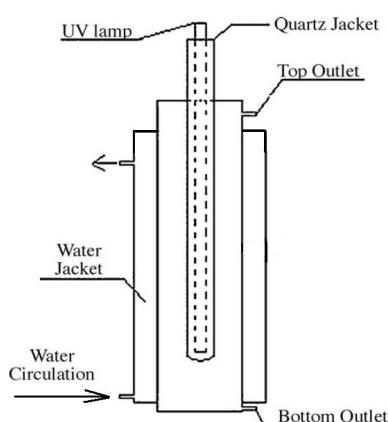
جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیائی سم حشره‌کش ارگانوفسفره دیازینون

مشخصات	ویژگی‌ها
 ۳۰۴/۳	ساختار مولکولی
۱/۱۱	وزن مولکولی (g mol⁻¹)
۴۰	چگالی (g mL⁻¹) (20 °C)
II	حالیت در آب (g mL⁻¹) (20 °C)
۱/۴	دسته‌بندی خطر در WHO
۲۰ × ۱۰⁻۴ mbar	LD <sub>50</sub> داذ کشنده (Daphnia) (mg kg⁻¹)
	فشار بخار در ۲۰ درجه سیلیسیوس

**مشخصات پایلوت:** شامل راکتور فتوکاتالیستی استوانه‌ای از جنس استیل خالص و مقاوم در برابر خوردگی به قطر ۱۰۵ میلی‌متر و ارتفاع ۵۰ سانتی‌متر و به حجم تقریباً ۲ لیتر ساخته شد که ژاکت کوارتز ته بسته به قطر ۵۰ میلی‌متر به صورت متعددالمرکز برای عبور پرتو UV، درون آن قرار داده شده بود. جریان هوا با پمپ با دبی ۳/۵ لیتر در دققه، توسط سنگ هوای کار گذاشته شده در کف راکتور، وارد آن می‌گردد. همچنین یک پمپ کوچک آب برای چرخش و برگشت جریان آب در بدنه آن کار گذاشته شده بود. شماتیک پایلوت در شکل شماره ۱ آورده شده است. برای تامین پرتو UV نیز از لامپ پلی‌کروماتیک فشار متوسط بخار جیوه ۱۲۵ وات که ساخت کارخانه اسرام (Osram) کشور آلمان است، استفاده گردید. مشخصات طول موج آن در دانشگاه صنعتی شریف سنجش گردید که در شکل ۲ نشان داده شده است.

## مواد و روش‌ها

این پژوهش در مقیاس پایلوت در آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شد. مشخصات پایلوت و مواد مصرفی هر آزمایش به صورت زیر است:

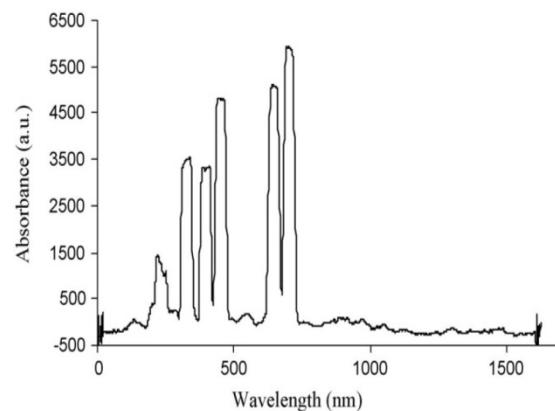


شکل ۱. شماتیک پایلوت راکتور فتوکاتالیستی

سم صنعتی ۶۰ درصد خریداری شده از سم فروشی برای مصارف کشاورزی، استفاده گردید و سپس نسبت به تعیین درصد خلوص واقعی آن، بر مبنای سم خالص اقدام شد.

جدول ۳. برنامه دمایی و تنظیمات دستگاه GC با دتکتور FID برای

سنجد سم دیازینون		
۳۰۰ (°C)	Column limit	۱
۲۷۰ (°C)	Det Tempt	۲
۲۵۰ (°C)	inj Temt	۳
۷۰ (°C)	Oven Tempt	۴
۲۸۰ (°C)	Oven Final	۵
۱۸ (°C/min)	Oven Rise	۶
۱ (min)	Time Init	۷
۵ (min)	Time final	۸
۱ (min)	Stab Time	۹
۴ ml/min	Nitrogen Flow	۱۰
۴۰ ml/min	H <sub>2</sub> Flow	۱۱
۳۰۰ ml/min	Air Flow	۱۲



شکل ۲. نمودار توزیع طیف‌های پرتو UV ۱۲۵ وات اسرام

سنجد سم و COD: با استفاده از سم خالص دیازینون، غلظت‌های مختلف آن در حلال استون خالص ساخته شد و نسبت به رسم منحنی استاندارد آن با دستگاه GC با دتکتور FID تحت برنامه دمایی و تنظیمات آن مطابق جدول ۳ اقدام گردید. برای افزایش دقت سنجد سم و حذف خطای دستگاهی در تعیین آن از استاندارد داخلی استفاده گردید. برای این طرح از محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر فناتنر استفاده شد. وسایل مورد استفاده، شامل دستگاه GC مدل Chrompack - CP 9001 با دتکتور FID و ستون موئین ۵ HP-5 ۳۰ متری با قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر و ضخامت دیواره ۰/۲۵ میکرومتر و انژکتور/ MOD split/ ۱/۲، دستگاه اسپکتروفوتومتر، رآکتور هضم COD مدل HACH آلمان، فور، دسیکاتور، ترازوی سه رقم اعشار، صافی غشایی ۰/۲۲ میکرون، دستکش، ارلن، بشر، پیپت، بالن ژوژه، اسید سولفوریک غلیظ ساخت شرکت مرک آلمان، دی‌کرومات‌پتاسیم، سولفات‌نقره، سولفات‌جیوه، پتاسیم دی‌هیدروژن فتالات(KHP) و آب مقطر دوبار تقطیر بود. این آزمایش به روش تقطیر برگشتی سربسته (Closed Reflux, Colormetric Method و بر اساس روش شماره D ۵۲۲۰ دستگاه استاندارد متد انجام شد(۱۶).

مشخصات نانو فتوکاتالیست: نانوذره فتوکاتالیست استفاده شده در این طرح، دی‌اسکیدتیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) هیدروفلیک است که دارای قطر متوسط ۱۵ نانومتر بوده و ساخت شرکت دگوسای (Degosa) آلمان است. مشخصات این نانوذره در جدول ۲ آورده شده است.

جدول ۲. مشخصات نانوذره TiO<sub>2</sub> شرکت دگوسا

متغیرهای سنجد ( واحد)	مقدار	رفاردر آب	آبدوست	سطح ویژه (BET)
چگالی (g/L)	۵۰ ± ۱۵			(m <sup>2</sup> /g)
pH	۳/۵ - ۴/۵			
آرسنیک (AS) (ppm)	-			
جیوه (Hg) (ppm)	-			
آنتی موآن (Sb) (ppm)	-			
سرب (Pb) (ppm)	-			
سیلیس (SiO <sub>2</sub> ) (درصد وزنی)	≤۰/۲۰۰			
آلومینا (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (درصد وزنی)	≤۰/۳۰۰			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (درصد وزنی)	≤۰/۰۱۰			
TiO <sub>2</sub> (درصد وزنی)	≤۹۹/۵			
HCl (درصد وزنی)	≤۰/۳۰۰			
درجات بدداشتی	۱			
درجه احتراق	۰			توجه
درجہ واکنش	۰			

مشخصات سم: برای کالیبراسیون دستگاه GC، سم خالص دیازینون از شرکت سیگما آلدريچ تهیه شد و برای تهیه نمونه‌های سم جهت انجام عملیات تصفیه بر روی آنها از

آزمایشگاه مورد مواجهه پرتوهای UV قرار می‌گرفتند و در زمان‌های مختلف (۰ تا ۹۰ دقیقه) نمونه‌گیری، فیلتراسیون، استخراج و سنجش مقدار باقیمانده سم و COD آن صورت می‌گرفت. در پایان، برای تعیین سمیت نانوذرات باقیمانده در پساب تصفیه شده، از روش زیست آزمونی توسط دافنی مگنا استفاده شد. به این صورت که غلظت‌های مختلف نانوذره دی‌اکسید‌تیتانیوم در آب قطره تهیه گردید و در بشرهای دهانه‌گشاد ریخته شد. تعداد ۱۰ نوزاد دافنی نیز به هر کدام از بشرها اضافه گردید و در زمان‌های گفته شده، ثبت حیوانات مرده انجام شد.

### نتایج

درصد خلوص سم دیازینون تجاری: برای تهیه نمونه‌های سم جهت انجام عملیات تصفیه بر روی آن‌ها، از سم تجاری ۶۰ درصد خریداری شده از سم فروشی برای مصارف کشاورزی استفاده گردید و سپس نسبت به تعیین درصد خلوص واقعی آن اقدام شد. نتایج آن در جدول ۴ نشان داده شده‌است. به این ترتیب، مقدار درصد خلوص سم دیازینون تجاری، برخلاف این که در مشخصات سم ۶۰ درصد ذکر گردیده بود، معادل ۲۱/۴ درصد با انحراف معیار ۳/۳ درصد سنجش گردید.

استخراج دیازینون از نمونه: یکی از روش‌های جدید و موثری که امروزه برای استخراج و تغییض سموم به کار می‌رود، روش استخراج فاز پراکنده مایع- مایع یا (DLLME) است که Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction برای استخراج این سم نیز به کار برده شد. وسایل و مواد شیمیایی لازم برای استخراج دیازینون شامل دستگاه سانتریفوژ با حداقل دور ۶۰۰۰ RPM، شیکر لوله‌ای، لوله فالکون ۱۵ سی‌سی ته مخروطی، سرنگ هامیلتون ۱ سی‌سی و ۱۰ میکرولیتری، بالن ژوژه ۱۰، ۲۵ و ۵۰ سی‌سی، بشر ۵، ۱۰ و ۲۵ سی‌سی، ماسک ضدبخار، دستکش لاتکس، جا لوله‌ای، کلرو بنزن، استون با درجه خلوص بالا و استاندارد سم دیازینون است.

### مراحل انجام آزمایش‌ها

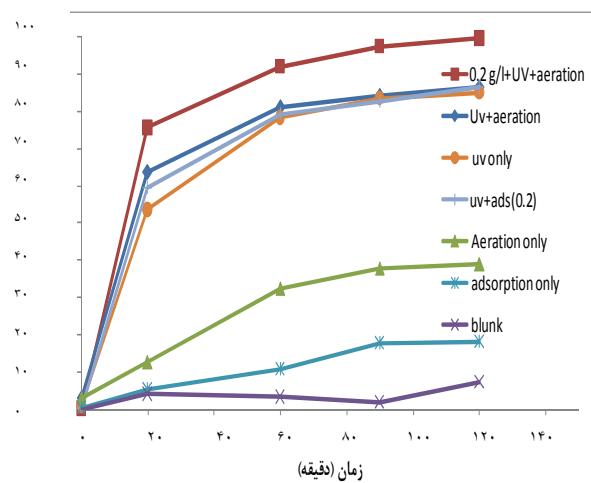
ابتدا در غلظت اولیه ۴۰ میلی‌گرم در لیتر دیازینون، برای تعیین مقدار بهینه pH (در محدوده ۶،۷،۸،۹،۱۰)، راندمان حذف دیازینون برای یک غلظت نانوذره  $TiO_2$  در ۲ زمان (۳۰ و ۶۰ دقیقه) تعیین گردید و برای تعیین راندمان سیستم در غلظت‌های مختلف نانوذره و سم از همان pH بهینه استفاده گردید. نمونه‌های فاضلاب ستیک پس از تنظیم pH و مقدار اولیه سم (۱۶،۵/۲۲ و ۳۸ میلی‌گرم در لیتر) و نانوذره (۰،۰/۶ و ۰/۴ گرم در لیتر) در داخل راکتور و در دمای ثابت

جدول ۴. درصد خلوص سم دیازینون صنعتی موجود در بازار بر مبنای سم خالص

درصد خلوص	Diaz/phen mg/l	غلظت واقعی l/mg	نسبت	سطح سم	سطح فناورن	غلظت سم l/mg
% ۲۱/۹	۲۲	۰/۶۰۲	۵۷۸,۹۲۸	۹۶۱,۹۸۶	۱۰۰	
% ۲۴/۹	۶۲	۱/۱۰۹	۹۴۶,۶۳۵	۸۵۳,۸۱۵	۲۵۰	
% ۲۰/۷	۱۰۳	۱/۹۱۴	۱,۵۵۳,۹۹۹	۸۱۱,۸۵۷	۵۰۰	
% ۱۸/۶	۱۸۶	۲/۵۲۷	۳,۰۰۹,۴۶۳	۸۵۳,۲۹۴	۱۰۰۰	
% ۲۱/۴			میانگین			
% ۳/۳			انحراف معیار			

اثر غلظت‌های مختلف  $TiO_2$  و زمان بر راندمان حذف سم و COD: با توجه به مقدار بهینه pH به دست آمده از قسمت قبل، راندمان حذف سم در مقادیر مختلف غلظت نانوذرات که شامل ۴ غلظت، ۰، ۰/۰، ۰/۶ گرم در لیتر است، در ۵ زمان ماند، ۰، ۶۰، ۲۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه و در حضور لامپ UV

تأثیر تغییرات pH در کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیستی: نتایج این آزمون در شکل ۳ آورده شده‌است که با توجه به بالاترین راندمان حذف سم در هر دو زمان ۳۰ و ۶۰ دقیقه در pH مناسب، به عنوان pH بهینه انتخاب گردید و سایر آزمایش‌ها در این pH انجام شد.

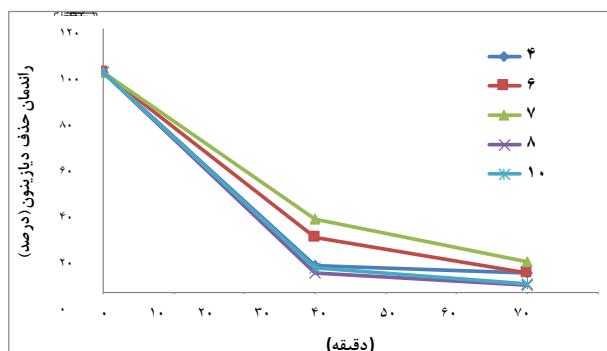


شکل ۶. مقایسه راندمان حذف سم به واسطه پرتو UV و غلظت بهینه نانوذرات( $0.2\text{ g/l}$ ) به همراه هوادهی و شرایط مختلف سیستم حذف دیازینون

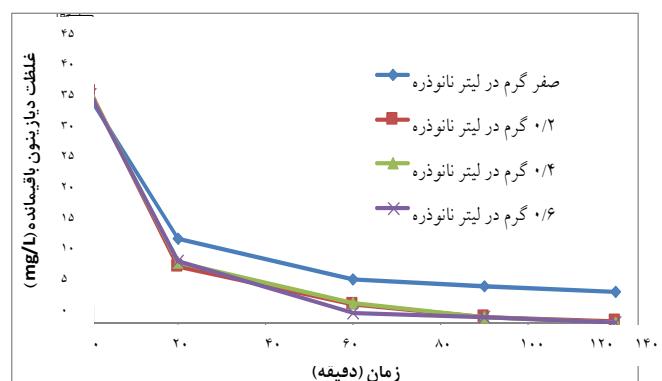
سینتیک حذف سم در شرایط بهینه نانوذره ( $0.2\text{ g/l}$ ) و غلظت‌های مختلف دیازینون از آب: در این مرحله در شرایط بهینه نانوذرات به دست آمده از فاز اول، غلظت‌های مختلف دیازینون به راکتور وارد شد و **سینتیک** واکنش حذف سم در زمان‌های مختلف ( $20, 40, 60, 90, 120$  دقیقه) محاسبه گردید که نتایج در جدول ۵ آورده شده‌است.

**تأثیر متغیرهای مختلف بر حذف سم و COD:** برای تعیین سطح معنی‌داری متغیرهای اصلی شامل غلظت نانوذرات، پرتودهی پرتو UV و هوادهی و اثرات متقابل آن‌ها بر راندمان حذف سم و COD به وسیله نرم‌افزار Design Expert-7 یک جدول آنالیز واریانس یک‌طرفه کلی ترسیم گردید که در جداول ۶ و ۷ نشان داده شده‌است.

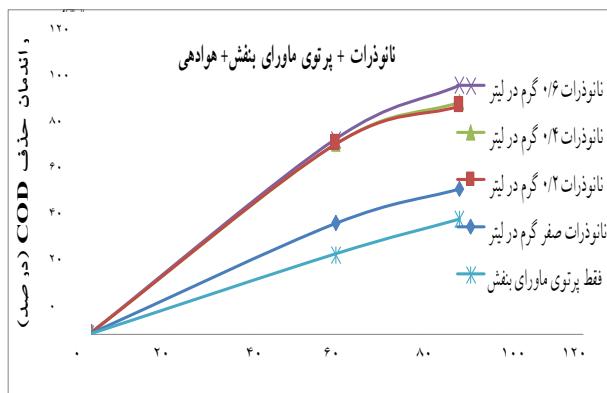
و هوادهی بررسی گردید که نتایج در شکل ۴ تا ۶ آورده شده‌است.



شکل ۳: شکل راندمان حذف سم در pH‌های مختلف در غلظت  $0.4\text{ g/l}$  نانوذره  $\text{TiO}_2$  و در حضور پرتو UV



شکل ۴. راندمان حذف سم در غلظت‌های مختلف نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و در حضور پرتو UV و هوادهی



شکل ۵. راندمان حذف COD سم در غلظت‌های مختلف نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و در شرایط مختلف متغیرهای تصفیه

جدول ۵. ضرایب سیتیکی حذف دیازینون بر اساس روابط سیتیکی درجه ۱ و ۲

								دیازینون (mg/l)
۴۰	۱۹۲	۶۵	۳۸	۲۳	۱۷	۱۲	ضرایب	
-۰/۰۱۲۰	-۰/۰۱۷۰	-۰/۰۳۳۰	-۰/۰۹۹۰	-۰/۰۴۰۰	-۰/۰۸۷۰	-۰/۰۴۷۰	$K_1(\text{min}^{-1})$	
۰/۹۹	۰/۹۸	۰/۹۷	۰/۹۷	۰/۸۲	۰/۹۸	۰/۸۸	$R^2$	
۰/۹۹	۰/۱۱	۴/۴۰	۳/۲۸	۲/۲۹	۲/۵۴	۲/۰۸	عرض از مبدأ ( $\ln C_0$ )	
۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰۰۰	۰/۰۰۷۰	۳/۸۹۰۰	۰/۰۳۷۰	۰/۲۳۰۰	۰/۰۷۷۰	$K_2(L \text{ mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	
۰/۹۸	۰/۹۲	۰/۸۰	۰/۶۳	۰/۸۵	۰/۹۱	۰/۹۹	$R^2$	
۰/۰۰	۰/۰۰	-۰/۱۱	-۶۴/۳۶	-۰/۱۶	-۱/۵۴	-۰/۰۶	عرض از مبدأ ( $1/C_0$ )	

جدول ۶. آنالیز واریانس یک طرفه متغیرهای اصلی و اثرات متقابل آنها بر حذف سم

متغیرها	مجموع مریعات	درجه آزادی	F-Value	درصد تاثیر	p-value
مدل	۱۰۰۵۶۹/۴۳	۳۶	۴۸/۶۰	% ۱۶/۳	* ۰/۰۰۰۱ >
زمان	۳۹۴۸۰/۹۲	۴	۱۷۱/۷۳	% ۶/۵	* ۰/۰۰۰۱ >
هوادهی	۳۹۵۰/۷۲	۱	۶۸/۷۴	% ۷۰/۶	* ۰/۰۰۰۱ >
UV	۴۲۷۰۴/۰۵	۱	۷۴۲/۹۸	% ۰/۰۴	* ۰/۰۰۰۱ >
nTiO <sub>2</sub>	۴۷۱/۵۳	۳	۴/۳۰	% ۰/۰۵	* ۰/۰۰۹۷
زمان-هوادهی	۱۲۷۳/۰۱	۴	۵/۵۴	% ۴/۷	* ۰/۰۰۱۱
زمان-UV	۱۱۲۹۱/۱۸	۴	۴۹/۱۱	% ۰/۰۰	* ۰/۰۰۰۱ >
nTiO <sub>2</sub>	۲۸۸/۰۹	۱۲	۰/۴۲	% ۰/۰۷	۰/۹۴۸۲
هوادهی-UV	۴۴۵/۵۲	۱	۷/۷۵	% ۰/۰۱	* ۰/۰۰۷۹
nTiO <sub>2</sub> -هوادهی	۱۸۱/۶۱	۳	۱/۰۵	% ۰/۰۱	۰/۳۷۸۹
nTiO <sub>2</sub> -UV	۲۱۲/۸۰	۳	۱/۲۳	% ۱۶/۳	۰/۳۰۹۰

\*معنی دار است.

جدول ۷. آنالیز واریانس یک طرفه متغیرهای اصلی و اثرات متقابل آنها بر حذف COD

متغیرها	مجموع مریعات	درجه آزادی	F-Value	درصد تاثیر	p-value
مدل	۱۹۰۴۷۸۳	۲۴	۱۰۷/۹۲		* ۰/۰۰۰۱ >
زمان	۹۴۳۲۵۴	۲	۶۴۱۳۱	% ۳۹.۵	* ۰/۰۰۰۱ >
هوادهی	۴۳۸۰۰۲	۱	۵۹.۰۶	% ۳.۷	* ۰/۰۰۰۱ >
UV	۴۹۴۱۰۲	۱	۶۷۱۸۷	% ۴۱.۴	* ۰/۰۰۰۱ >
nTiO <sub>2</sub>	۸۴۴۰۰۶	۳	۳۸.۲۶	% ۲.۴	* ۰/۰۰۰۱ >
زمان-هوادهی	۲۲۲.۷۹	۲	۱۵.۱۵	% ۰.۹	* ۰/۰۰۰۱ >
زمان-UV	۲۵۳۳.۷۹	۲	۱۷۲.۲۷	% ۱۰.۶	* ۰/۰۰۰۱ >
nTiO <sub>2</sub> -زمان	۴۳۱.۱۳	۶	۹.۷۷	% ۰.۶	* ۰/۰۰۰۱ >
هوادهی-UV	۶۳۰.۰۲	۱	۸.۵۷	% ۰.۵	* ۰/۰۰۰۷۶
nTiO <sub>2</sub> -هوادهی	۸.۷۳	۳	۰.۴۰	% ۰.۰	۰/۷۵۷۳
nTiO <sub>2</sub> -UV	۱۳۲.۷۳	۲	۶.۰۲	% ۰.۴	* ۰/۰۰۳۵

\*معنی دار است.

جدول ۸. غلظت LC<sub>50</sub> دافنی مگنا در تماس با نانوذرات nTiO<sub>2</sub> و در زمان‌های مختلف

حدود اطمینان ۹۵٪ برای LC <sub>50</sub>		زمان‌ها	
حد بالا	حد پایین	(mg/l) LC <sub>50</sub>	(ساعت)
۵۱۰۹	۳۹۰۷	۴۴۲۷	۱۲
۳۴۶۹	۲۰۰۱	۲۵۹۶	۲۴
۲۴۶۴	۱۶۳۰	۱۹۸۲	۴۸
۱۹۳۵	۱۳۹۴	۱۶۱۸	۷۲
۱۱۷۳	۱۱۷۳	۱۱۷۳	۹۶

آزمایش‌های تعیین سمیت: در تعیین حد سمیت نانوذرات بر اساس مدل پروبیت که در جدول ۸ آمده است، مقادیر LC<sub>50</sub> با افزایش زمان مواجهه کاهش می‌یابند؛ به طوری که مقدار آن در ۱۲ ساعت معادل (mg/l) ۴۴۲۷ و در ۹۶ ساعت (mg/l) ۱۱۷۳ است. مطابق جدول ۹، غلظت NOEC نیز برای ۱۲ ساعت معادل (mg/l) ۲۲۴۵ و در ۹۶ ساعت (mg/l) ۵۰۷ سنجش گردید.

جدول ۹. غلظت‌های NOEC و ۱۰۰٪ مرگ دافنی مگنا در تماس با نانوذرات nTiO<sub>2</sub> و در زمان‌های مختلف

حدود اطمینان ۹۵٪ برای ۱۰۰ درصد مرگ		NOEC حدود اطمینان ۹۵٪ برای ۱۰۰ درصد مرگ		زمان	
حدود اطمینان ۹۵٪ برای ۱۰۰ درصد مرگ (mg/l)	درصد مرگ (mg/l)	حدود اطمینان ۹۵٪ برای ۱۰۰ درصد مرگ (mg/l)	NOEC (mg/l)	حد بالا	(ساعت)
۱۰۳۴۱	۷۲۲۳	>۸۳۸۸	۲۷۷۵	۱۵۲۸	۲۲۴۵
۸۰۳۴	۴۲۶۵	>۵۴۰۷	۱۶۵۴	۵۵	۱۰۴۷
۵۴۶۹	۳۳۸۴	>۴۱۰۹	۱۱۶۶	۳۰۸	۸۱۰
۴۰۶۲	۲۶۷۰	>۳۱۷۱	۹۷۶	۴۷۹	۷۶۲
۲۳۸۱	۲۳۸۱	>۲۳۸۱	۵۰۷	۵۰۷	۵۰۷

## بحث و نتیجه‌گیری

حذف کامل سم در مدت زمان ۱۴ دقیقه، مقدار COD تنها ۹ درصد کاهش یافته است (۱۴) که این کاهش راندمان حذف COD در برابر راندمان حذف سم، در این تحقیق نیز مشهود بود. در تحقیق دیگر که zhang و همکارانش در سال ۲۰۱۱ انجام دادند، پس از تصفیه دیازینون به‌واسطه پرتوهای اولتراسونیک با قدرت ۹۰۰ وات در مدت ۶۰ دقیقه تفاوت معنی‌داری مشاهده نشد (۱۸). به عبارت دیگر، در فرایند حذف فتوکاتالیتیکی دیازینون، نانوذرات TiO<sub>2</sub> موثرتر هستند. البته توان لامپ به‌کار رفته در تحقیق آن‌ها ۳۰ وات بود که این، یکی از دلایل کاهش راندمان است. با توجه به شکل ۴ و ۵ که نشان می‌دهد پرتوهای UV به تنهایی قادر به حذف درصد بالایی از سم هستند، باید ذکر شود که این، تنها مربوط به شکست ملکول‌های دیازینون است؛ زیرا مقدار COD آن به همان مقدار کاهش نیافته است و سم را به ملکول‌های واسطه‌ای دیگر- که چه بسا سمی‌تر باشند- تبدیل نموده است. با کاربرد نانوذرات مقدار COD کاهش بیشتری می‌یابد که

در سال ۲۰۰۹ Merabet و همکاران تجزیه فتوکاتالیکی ایندول را با UV/TiO<sub>2</sub> در یک راکتور Upflow بررسی کردند و شرایط pH بهینه را ۶-۷ بدست آوردند (۱۷) این مطلب، مؤید آن است که بیشترین راندمان در محدوده pH خشی است. نظر به این‌که pH آب‌های شرب هم، در همین محدوده است و نیز با توجه به نتایج شکل ۳، pH بهینه معادل ۸ انتخاب گردید و بقیه آزمایش‌ها نیز در همین pH انجام شد. در سال ۲۰۰۷ Daneshvar و همکاران تحریب فتوکاتالیتیکی دیازینون را با UV-C/ZnO مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌ها نشان داد که می‌توان در مدت ۸۰ دقیقه، درصد سم را تحریب نمود (۷) که این، در مقایسه با تحقیق ما عدد کمتری را نشان می‌دهد.

تحقیقات wang در سال ۲۰۰۹ نشان می‌دهد که COD دیازینون آمده مصرف، ۱۴/۹ برابر دیازینون خالص است که این به‌واسطه مواد فعالی است که به همراه دیازینون خالص، به آن اضافه می‌شود. در تجزیه فتنون آندی دیازینون، برخلاف

(practically nontoxic) امریکا جزو مواد غیرسمی (nontoxic) طبقه‌بندی می‌گردد<sup>(۱۹)</sup> ولی باید توجه داشت که روی اثرات سمیت دیازینون و محصولات واسطه‌ای حاصل از تجزیه نوری آن توسط پرتوهای UV بر گلوبول‌های خونی تحقیق شده است. محصولات تجزیه نوری شامل دیاکسون، ۲-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol (IMP) methyl-4-pyrimidinol ژنتوکسیک (genotoxic) آنها بیشتر از خود دیازینون است.<sup>(۲۰)</sup>

به‌طور کلی، این فرآیند، ظرفیت بالایی در حذف موثر و سریع دیازینون و معدنی‌سازی موثر آن دارد و با توجه به غیرسمی بودن این نانوذرات، می‌توان از این روش، در حذف آلاینده‌های سمی در صنایع مختلف شیمیایی استفاده نمود. نویسنده‌گان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافعی ندارند.

- Colović M, Krstić D, Petrović S, Leskovac A, Joksić G, Savić J, Franko M, P Trebse P, Vasić v. Toxic Effects of Diazinon and its Photodegradation Products. *Toxicology Letters* 2010; 193(1):9-18
- Zhou Q, Sun X, Gao R, Hu J. Mechanism and Kinetic Properties for OH-initiated Atmospheric Degradation of the Organophosphorus Pesticide Diazinon. *Atmospheric Environment* 2011; 45(18): 3141-3148
- Shemer H, Linden KG. Degradation and by-product formation of Diazinon in water During UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 136(3):553-559.
- Daneshvar N, Aber S, Sayed Dorraji MS, Khataee AR, Rasoulifard MH. Preparation and Investigation of Photocatalytic Properties of ZnO Nanocrystals: effect of Operational Parameters and kinetic Study. *Int J Chem Biom Eng* 2008; 1(1): 24-29.
- Li PC, Swanson EJ, Gobas FAPC. Diazinon and its Degradation Products in Agricultural water Courses in British Columbia Canada. *Bull Environ Contam Toxicol* 2002; 69: 59-65
- Bavcon M, Trebse P, Zupancic-Kralj L. Investigations of the Determination and Transformations of Diazinon and Malathion under Environmental Conditions Using Gas Chromatography Coupled with a Flame Ionisation Detector. *Chemosphere* 2003; 50(5): 595-601.
- Daneshvar N, Aber S, Seyed Dorraji MS, Khataee AR, Rasoulifard MH. Photocatalytic Degradation of the Insecticide Diazinon in the Presence of Prepared Nanocrystalline ZnO Powders Under Irradiation of UV-C light. *SEP PURIF TECHNOL* 2007; 58(1): 91-98

نشانه معدنی‌سازی کامل سم و حذف آن از سیستم است. متغیرهای اصلی و فرعی محاسبه شده توسط نرم‌افزار Design Expert-7، شامل متغیرهای پرتو UV، زمان تماس، هوادهی و نانوذرات nTiO<sub>2</sub>، دارای اثر مثبت بر حذف سم هستند ( $P-value < 0.001$ ) و شدت این اثرات به ترتیب، معادل  $3/6$  و  $6/16, 5/70$  و  $0/4$  درصد است. هم‌چنین اثرات متغیرهای فرعی شامل زمان تماس- هوادهی، زمان تماس- پرتو UV، هوادهی- پرتو UV نیز معنی‌دار می‌باشند ( $P-value < 0.05$ ).

مطابق جداول ۶ و ۷، متغیرهای زمان تماس، هوادهی، پرتو UV و نانوذرات nTiO<sub>2</sub> دارای اثر مثبت بر حذف سم و COD هستند ( $P-value < 0.0001$ ) و شدت این اثرات به ترتیب مذکور است. با توجه به نتایج آزمون زیستی نانوذرات nTiO<sub>2</sub> طبق دستورالعمل سازمان حفاظت محیط زیست

## منابع

- Fulton MH, Key PB. Acetylcholinesterase Inhibition in Estuarine fish and Invertebrates as an Indicator of Organophosphorus Insecticide Exposure and Effects. *Environmental Toxicology and Chemistry* 2001; 20:37-45
- Zhang Y, Zhang W, Liao X, Zhang J, Hou Y, Xiao Z, Chen F, Hu x. Degradation of Diazinon in Apple Juice by Ultrasonic Treatment. *Ultrasonics Sonochemistry* 2010; 17(4): 662-668.
- Cycoń M, Wójcik M, Piotrowska-Seget Z. Biodegradation of the Organophosphorus Insecticide Diazinon by *Serratia* sp. and *Pseudomonas* sp. and their Use in Bioremediation of Contaminated soil. *Chemosphere* 2009; 76(4): 494-501.
- Čolović MB, Krstić DZ, Ušćumlić GS, Vasić VM. Single and Simultaneous Exposure of Acetylcholinesterase to Diazinon, Chlorpyrifos and their Photodegradation Products. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 2011; 100(1): 16-22
- Wu J, Lan C, Chan GYS. Organophosphorus Pesticide Ozonation and Formation of Oxo Intermediates. *Chemosphere* 2009; 76( ): 1308-1314.
- Yuk Sing G, Chongyu L. Food and Chemical Toxicology 2007; 45(10): 2057-2063.
- Wang Q, Lemley AT. Oxidation of Diazinon by Anodic Fenton Treatment. *Water Research* 2002; 36(1): 3237-3244
- Pourata R, Khataee AR, Aber S, Daneshvar N. Removal of the Herbicide Bentazon from Contaminated water in the Presence of Synthesized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders Under Irradiation of UV-C light. *Desalination* 2009; 249(1): 301-307.

16. Eaton AD, Franson MAH. Standard Methods for the Examination of water & wastewater. M USA: American Public Health Association; 2005.
17. Merabet S, Bouzaza A, Wolbert D. Photocatalytic Degradation of Indole in a Circulating Upflow Reactor by UV/TiO<sub>2</sub> Process Influence of Some Operating Parameters. *J HAZARD MATER* 2009; 166(2-3):1244-1249.
18. Zhang Y, Hou Y, Chen F, Xiao Z, Zhang J, Hu X. The Degradation of Chlorpyrifos and Diazinon in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation: Effect of Parameters and Degradation Pathway. *Chemosphere* 2011; 82(8):1109-1115.
19. US Environmental Protection Agency. Pesticides: Environmental Effects. IN: Technical Overview of Ecological Risk Assessment Analysis Phase: Exposure Characterization. Available from: [http://www.epa.gov/oppefed1/ecorisk\\_ders/toera\\_analys sis\\_eco.htm](http://www.epa.gov/oppefed1/ecorisk_ders/toera_analys sis_eco.htm).
20. Kouloumbos VN, Tsipi DF, Hiskia AE, Nikolic D, van Breemen RB. Identification of Photocatalytic Degradation Products of Diazinon in TiO<sub>2</sub> Aqueous Suspensions Using GC/MS/MS and LC/MS with Quadrupole time-of-flight Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 2003;14(8): 803-817.
21. Salehzadeh A, zohrehvand P. Pesticides and their Mechanism of action. Tehran: Hamedan Medical Sciences University; 1385: 112-124. [Text in Persian].
22. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi, L. Technologies for the Removal of Phenol from fluid Streams: A Short Review of Recent Developments. *Journal of Hazardous Materials* 2008;160(2-3): 265-288.

# Investigation of Photocatalytic Degradation of Diazinon in Synthetic Wastewater Using Nano -TiO<sub>2</sub>/UV

Rezaei kalanteri R.(PhD)<sup>1</sup> - \*Dadban shahamat Y.- (PhD)<sup>2</sup> Farzadkia M.(PhD)<sup>1</sup> -Esrafily A.(PhD)<sup>1</sup>

\*Corresponding Address: Faculty of Health, Golestan University of Medical Sciences, Golestan, Iran

E mail: ydadban@yahoo.com

Received: 20 Jul/2013 Accepted : 01 Oct/2013

## Abstract

**Introduction:** Diazinon is an organophosphorus pesticide used to control a variety of insects in agriculture and it is relatively water soluble, non-polar, moderately mobile and persistent in soil, hence, it is a matter of health concern when using groundwater and surface derived drinking water.

**Objective:** In this study, Photocatalytic degradation of Diazinon was investigated using the nano-TiO<sub>2</sub>, as a photocatalyst and in aqueous solution.

**Materials and Methods:** The UV source was provided by OSRAM 125W high-pressure mercury lamp and the initial concentration of Diazinon was 40 mg/l. In this study, the treatment conditions included the presence of UV and aeration, pH, amount of nano-TiO<sub>2</sub> and the contact time. For the purpose of pre-concentration and extraction of the Diazinon from the samples, extraction was done using dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) technique and, then, analysis was done by gas chromatography (GC-FID). The extent of Diazinon degradation was also determined by COD measurements by titration of the treated solution with KCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solution. The toxicity of nano-TiO<sub>2</sub> was investigated by daphnia magna bioassay analyses.

**Results:** The kinetics of Diazinon photodegradation was found to follow the first-order rate law and the rate constant was 0.099 (min<sup>-1</sup>). The optimum conditions for the degradation of Diazinon were found to be pH 8, [nano-TiO<sub>2</sub>] = 0.2 g/l and [time] = 120 min, and the removal efficiency of Diazinon and COD were 99.64% and 65%, respectively. The LC<sub>50</sub> (96h) and NOEC (96h) of nano-TiO<sub>2</sub> were 1173 and 507 mg/l, respectively.

**Conclusion:** The results show that the presence of UV and aeration, has a positive effect on Photocatalytic degradation of Diazinon and COD removal and the maximum removal of them were due to UV irradiation, exposure time, aeration and nano-TiO<sub>2</sub>, respectively. According to the US EPA classification, nano-TiO<sub>2</sub> is classified as practically non-toxic.

## Conflict of interest: non declared

**Key words:** Biological Assay/ Diazinon/ Titanium Dioxide/ Water Purification

Journal of Guilan University of Medical Sciences, Suplement 1, 2014, Pages: 32- 41

**Please cite this article as:** Rezaei kalanteri R, Dadban shahamat Y, Farzadkia M, Esrafily A. Investigation of Photocatalytic Degradation of Diazinon in Synthetic Wastewater Using Nano -TiO<sub>2</sub>/UV. J of Guilan University of Med Sci 2014; 22(Suplement 1):32- 41

1. Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. Faculty of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran