

بررسی حذف فتوکاتالیستی دیازینون توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم از پساب

سنتیک

دکتر روشنگ رضایی کلانتری (PhD)^۱ - *دکتر یوسف دادبان شهامت (PhD)^۲ - دکتر مهدی فرزادکیا (PhD)^۱ - دکتر علی اسرافیلی (PhD)^۱

*نویسنده مسؤول: دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان

پست الکترونیک: ydadban@yahoo.com

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۰۴/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۷/۰۹

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، متحرک 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 فتوکاتالیستی دیازینون با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در محیط آبی

مواد و روش‌ها: نوع مطالعه به صورت تجربی و در مقیاس پیلوت است. برای تامین پرتوهای UV از لامپ بخار جیوه پرفشار 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 بررسی شدند. به منظور تغلیظ و استخراج دیازینون از نمونه‌ها، از روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی استفاده گردید و سپس با دستگاه کروماتوگراف گازی با دکتور FID سنجش گردید. پس از تعیین مقدار تجزیه سم، مقدار حذف COD آن نیز با روش اکسیداسیون با دی کرومات پتاسیم مورد سنجش قرار گرفت. برای تعیین اثر سمیت نانوذرات، از آزمون سمیت زیستی توسط دافنی مگنا استفاده شد.

نتایج: سینتیک تجزیه نوری دیازینون از معادلات درجه اول تبعیت می‌کرد که مقدار آن (min-1) ۰/۰۹۹ سنجش گردید. شرایط بهینه برای حذف سم و COD آن در pH معادل ۸، غلظت نانوذرات ۰/۲ g/l و زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد که مقدار آن به ترتیب ۹۹/۶۴ و ۶۵ درصد سنجش گردید. مقدار LC50 (۹۶ ساعته) و NOEC (۹۶ ساعته) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۱۱۷۳ و ۵۰۷ میلی گرم در لیتر سنجش گردیدند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان دادند که پرتوهای UV و هوادهی، دارای اثر مثبت بر تجزیه دیازینون و COD هستند و بیشترین 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

دیازینون یک حشره‌کش فسفره آلی است که برای کنترل انواع مختلفی از حشرات در کشاورزی و محیط منازل به کار می‌رود (۱ و ۲). سمیت این سم از نظر WHO جزو مواد با خطر متوسط است که در دسته II طبقه‌بندی می‌گردد و برای موجودات آبی در حد 350 ngL^{-1} است (۳ و ۴). دز کشنده آن برای انسان، در حدود ۹۰ تا ۴۴۴ میلی گرم در هر کیلوگرم وزن انسان گزارش شده است (۳ و ۵). دیازینون تا حدودی در آب محلول (40 mgL^{-1}) در دمای 25°C ، غیر قطبی و در خاک، مقاوم به تجزیه و متحرک است (۳) که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است. ولی

بر خلاف سموم کلره، خاصیت تجمعی در بدن انسان را نداشته و در محیط سریع‌تر تجزیه می‌گردد (۶). 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 استیل‌کولین‌استراز است (۷ و ۸). هم‌چنین گزارش شده است که دیازینون دارای اثر مخرب روی سیستم ایمنی (Immunotoxic)، سلول‌ها (Cytotoxic) و ژن‌ها (Genotoxic) است (۹).

برای حذف دیازینون روش‌های جدیدی از قبیل تجزیه با امواج اولتراسونیک (۹)، تجزیه بیولوژیکی (۱۰)، تجزیه

دیازینون تا حدودی در آب محلول (40 mgL^{-1}) در دمای 25°C ، غیر قطبی و در خاک، مقاوم به تجزیه و متحرک است (۳) که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است. ولی

برای حذف دیازینون روش‌های جدیدی از قبیل تجزیه با امواج اولتراسونیک (۹)، تجزیه بیولوژیکی (۱۰)، تجزیه

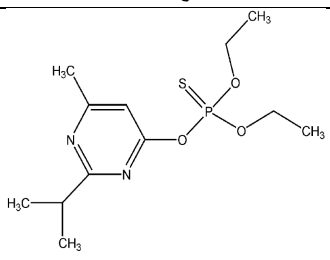
۱. دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

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 دی‌اکسیدتیتانیوم، 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 (۱۳)، فنتون (۱۴)، تصفیه با UV/H₂O₂ (۳) و تجزیه فتوکاتالیتیکی (۱۵ و 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، تجزیه فتوکاتالیتیکی دیازینون با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، به‌عنوان یک

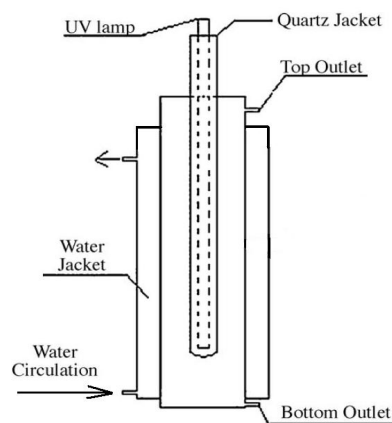
جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سم حشره‌کش ارگانوفسفره دیازینون ۲۱، ۲۲

ویژگی‌ها	توضیحات
ساختر ملکولی	
وزن ملکولی (g mol ⁻¹)	۳۰۴/۳
چگالی (g ml ⁻¹) (20 °C)	۱/۱۱
حلالیت در آب (g ml ⁻¹) (20 °C)	۴۰
دسته‌بندی خطر در WHO	II
LD ₅₀ (Daphnia) (mgkg ⁻¹)	۱/۴
فشار بخار	۲ × ۱۰ ^{-۴} mbar در ۲۰ درجه سلسیوس

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 متحدالمرکز برای عبور پرتو UV، درون آن قرار داده شده بود. جریان هوا با پمپ با دبی ۳/۵ لیتر در دقیقه، 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:

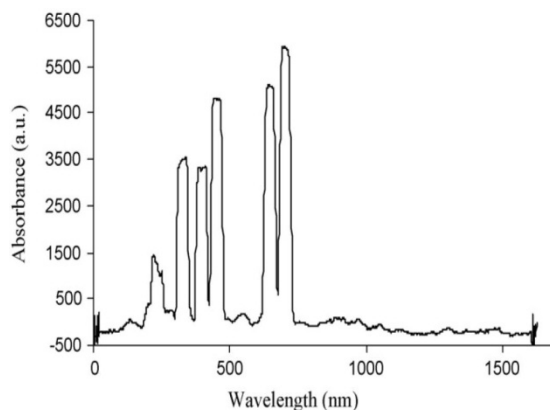


شکل ۱. شماتیک پایلوت راکتور فتوکاتالیستی

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 دکتور FID برای

سنجش 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
۳۰ ml/min	H ₂ Flow	۱۱
۳۰۰ ml/min	Air Flow	۱۲



شکل ۲. نمودار توزیع طیف‌های پرتو UV لامپ ۱۲۵ وات اسرام

مشخصات نانو فوتوکاتالیست: نانوذره فتوکاتالیست استفاده شده در این طرح، دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) هیپدروفلیک است که دارای قطر متوسط ۱۵ نانومتر بوده و ساخت شرکت دگوسای (Degosa) آلمان است. مشخصات این نانوذره در جدول ۲ آورده شده است.

سنجش 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 دکتور FID تحت برنامه دمایی و تنظیمات آن مطابق جدول ۳ اقدام گردید. برای افزایش دقت سنجش سم و حذف خطای دستگاهی در تعیین آن از استاندارد داخلی استفاده گردید. برای این طرح از محلول ۵۰ میلی‌گرم در لیتر فنانترن استفاده شد. وسایل مورد استفاده، شامل دستگاه GC مدل Chrompack - CP 9001 با دکتور FID و ستون موئین HP-5 ۳۰ متری با قطر داخلی ۰/۳۲ میلی‌متر و ضخامت دیواره ۰/۲۵ میکرومتر و انژکتور MOD split/ 1/2، 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، دی‌کرومات پتاسیم، سولفات نقره، سولفات جیوه، پتاسیم دی‌هیدروژن فتالات (KHP) و آب مقطر دوبار تقطیر بود. این آزمایش به روش تقطیر برگشتی سر بسته (Closed Reflux, Colormetric Method) و بر اساس روش شماره ۵۲۲۰D کتاب استاندارد متد انجام شد (۱۶).

جدول ۲. مشخصات نانوذره TiO₂ شرکت دگوسا

مقدار	متغیرهای سنجش (واحد)	
	آبدوست	رفتار در آب
۵۰ ± ۱۵	m ² /g	سطح ویژه (BET)
۱۳۰	(g/L)	چگالی
۳/۵ - ۴/۵		pH
-	(ppm)	آرسنیک (As)
-	(ppm)	جیوه (Hg)
-	(ppm)	آنتی موآن (Sb)
-	(ppm)	سرب (Pb)
≤ ۰/۲۰۰	(درصد وزنی)	سیلیس (SiO ₂)
≤ ۰/۳۰۰	(درصد وزنی)	آلومینا (Al ₂ O ₃)
≤ ۰/۱۰	(درصد وزنی)	Fe ₂ O ₃
≤ ۹۹/۵	(درصد وزنی)	TiO ₂
≤ ۰/۳۰۰	(درصد وزنی)	HCl
۱		اثرات بهداشتی
۰		درجه احتراق
۰		درجه واکنش

مشخصات سم: برای کالیبراسیون دستگاه GC، سم خالص دیازینون از شرکت سیگما آلدریچ 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 دی اکسیدتیتانیوم در آب مقطر 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 دازینون 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.

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

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

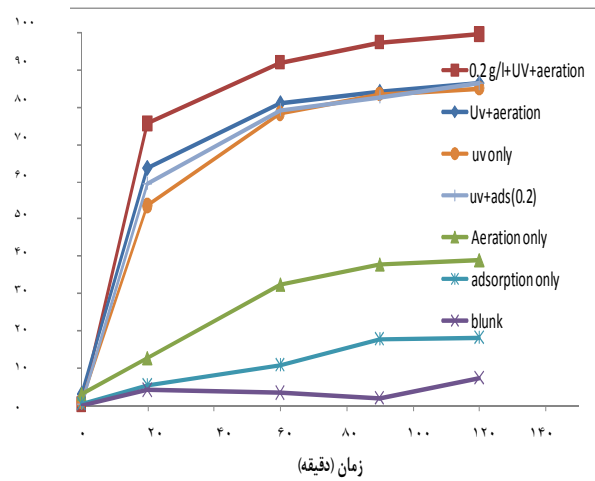
اثر غلظت‌های مختلف $nTiO_2$ و زمان بر راندمان حذف سم و COD: با توجه به مقدار بهینه pH به دست آمده از قسمت قبل، راندمان حذف سم در مقادیر مختلف غلظت نانوذرات که شامل ۴ غلظت ۰، ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸، ۱، ۱/۲، ۱/۴، ۱/۶، ۱/۸، ۲، ۳، ۴، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه و در حضور لامپ UV

استخراج دیازینون از نمونه: یکی از روش‌های جدید و موثری که امروزه برای استخراج و تغلیظ سموم به کار می‌رود، روش استخراج فاز پراکنده مایع-مایع یا (DLLME) Dispersive Liquid-Liquid Micro Extraction است که برای استخراج این سم نیز به کار برده شد. وسایل و مواد شیمیایی لازم برای استخراج دیازینون شامل دستگاه ساتریفوز با حداکثر دور ۶۰۰۰RPM، شیکر لوله‌ای، لوله فالكون ۱۵ سی‌سی ته مخروطی، سرنگ هاملتون ۱ سی‌سی و ۱۰ میکرولیتری، بالن ژورنه ۱۰، ۲۵ و ۵۰ سی‌سی، بشر ۵، ۱۰ و ۲۵ سی‌سی، ماسک ضدبخار، دستکش لاتکس، جا لوله‌ای، کلرو بز، 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 و ۱۱)، 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 سنتتیک پس از تنظیم pH و مقدار اولیه سم (۱۲،۵/۱۶،۵/۲۲/۳۸ میلی‌گرم در لیتر) و نانوذره (۰، ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ گرم در لیتر) در داخل راکتور و در دمای ثابت

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.

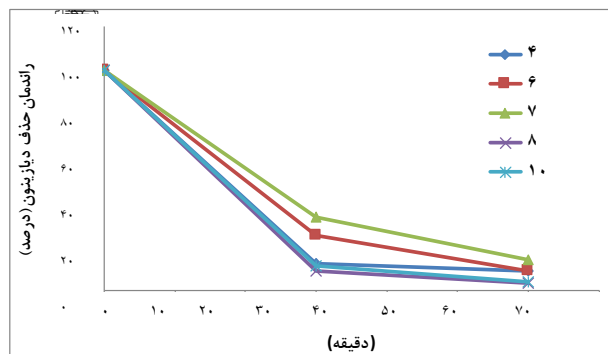


شکل ۶. مقایسه راندمان حذف سم به واسطه پرتو UV و غلظت بهینه نانوذرات (0.2 g/l) به همراه هوادهی و شرایط مختلف سیستم حذف دیازینون

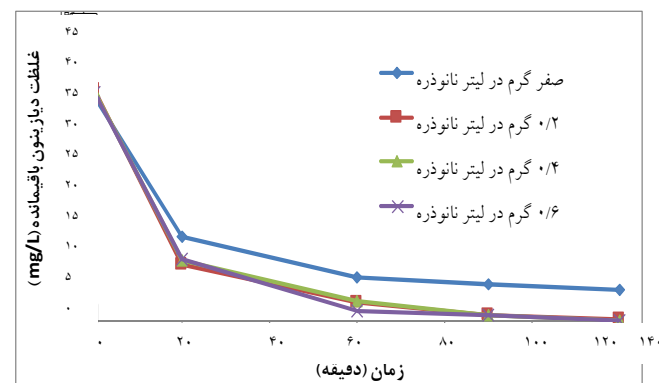
سیستیک حذف سم در شرایط بهینه نانوذره (0.2 g/l) و غلظت‌های مختلف دیازینون از آب: در این مرحله در شرایط بهینه نانوذرات به دست آمده از فاز اول، غلظت‌های مختلف دیازینون به راکتور وارد شد و **سیستیک** واکنش حذف سم در زمان‌های مختلف (0، 20، 40، 60، 90، 120 دقیقه) محاسبه گردید که نتایج در جدول ۵ آورده شده است.

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

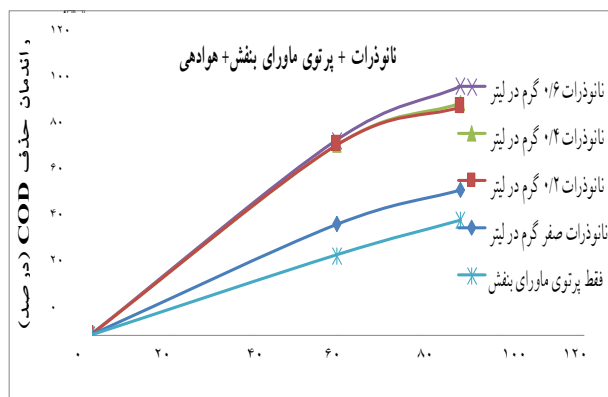
و هوادهی بررسی گردید که نتایج در شکل ۴ تا ۶ آورده شده است.



شکل ۷. شکل راندمان حذف سم در pHهای مختلف در غلظت 0.2 g/l نانوذره TiO₂ و در حضور پرتو UV



شکل ۸. راندمان حذف سم در غلظت‌های مختلف نانوذرات TiO₂ و در حضور پرتو UV و هوادهی



شکل ۹. راندمان حذف COD سم در غلظت‌های مختلف نانوذرات TiO₂ و در شرایط مختلف متغیرهای تصفیه

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

دیازینون (mg/l)							ضرایب
۴۵۰	۱۹۲	۶۵	۳۸	۲۳	۱۷	۱۲	
-۰/۰۱۲۰	-۰/۰۱۷۰	-۰/۰۲۳۰	-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
۵/۹۹	۵/۱۱	۴/۴۰	۳/۲۸	۲/۲۹	۲/۵۴	۲/۰۸	عرض از مبدأ $(\ln C_0)$
۰/۰۰۰۱	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۷۰	۳/۸۹۰۰	۰/۰۳۷۰	۰/۲۳۰۰	۰/۰۲۷۰	$K_2(\text{L mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$
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 یکطرفه متغیرهای اصلی و اثرات متقابل آن‌ها بر حذف سم

متغیرها	مجموع مربعات	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	٪۰/۴	*۰/۰۰۰۱ >
nTiO ₂	۴۷۱/۵۳	۳	۴/۳۰	٪۰/۵	*۰/۰۰۹۷
زمان-هوادهی	۱۲۷۳/۰۱	۴	۵/۵۴	٪۴/۷	*۰/۰۰۱۱
زمان-UV	۱۱۲۹۱/۱۸	۴	۴۹/۱۱	٪۰/۰	*۰/۰۰۰۱ >
زمان-nTiO ₂	۲۸۸/۰۹	۱۲	۰/۴۲	٪۰/۷	۰/۹۴۸۲
هوادهی-UV	۴۴۵/۵۲	۱	۷/۷۵	٪۰/۱	*۰/۰۰۷۹
هوادهی-nTiO ₂	۱۸۱/۶۱	۳	۱/۰۵	٪۰/۱	۰/۳۷۸۹
nTiO ₂ -UV	۲۱۲/۸۰	۳	۱/۲۳	٪۱۶/۳	۰/۳۰۹۰

*معنی دار است.

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

متغیرها	مجموع مربعات	درجه آزادی	F-Value	درصد تاثیر	p-value
مدل	۱۹۰۴۷/۸۳	۲۴	۱۰۷/۹۲		*۰/۰۰۰۱ >
زمان	۹۴۳۲/۵۴	۲	۶۴۱/۳۱	٪۳۹/۵	*۰/۰۰۰۱ >
هوادهی	۴۳۸/۰۲	۱	۵۹/۵۶	٪۳/۷	*۰/۰۰۰۱ >
UV	۴۹۴۱/۰۲	۱	۶۷۱/۸۷	٪۴۱/۴	*۰/۰۰۰۱ >
nTiO ₂	۸۴۴/۰۶	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 >
زمان-nTiO ₂	۴۳۱/۱۳	۶	۹/۷۷	٪۰/۶	*۰/۰۰۰۱ >
هوادهی-UV	۶۳/۰۲	۱	۸/۵۷	٪۰/۵	*۰/۰۰۷۶
هوادهی-nTiO ₂	۸/۷۳	۳	۰/۴۰	٪۰/۰	۰/۷۵۷۳
nTiO ₂ -UV	۱۳۲/۷۳	۳	۶/۰۲	٪۰/۴	*۰/۰۰۳۵

*معنی دار است.

جدول ۸. غلظت LC_{50} دافنی مگنا در تماس با نانوذرات $nTiO_2$ و در زمان‌های مختلف

زمان‌ها (ساعت)	حدود اطمینان ۹۵٪ برای LC_{50}	
	حد پایین (mg/l)	حد بالا
۱۲	۳۹۰۷	۵۱۰۹
۲۴	۲۰۰۱	۳۴۶۹
۴۸	۱۶۳۰	۲۴۶۴
۷۲	۱۳۹۴	۱۹۳۵
۹۶	۱۱۷۳	۱۱۷۳

آزمایش‌های تعیین سمیت: در تعیین حد سمیت نانوذرات بر اساس مدل پروبیت که در جدول ۸ آمده است، مقادیر LC_{50} 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. غلظت های NOEC و ۱۰۰٪ مرگ دافنی مگنا در تماس با نانوذرات $nTiO_2$ و در زمان‌های مختلف

زمان (ساعت)	حدود اطمینان ۹۵٪ برای NOEC		حدود اطمینان ۹۵٪ برای ۱۰۰ درصد مرگ	
	حد پایین (mg/l)	حد بالا	حد پایین (mg/l)	حد بالا
۱۲	۲۲۴۵	۱۵۲۸	>۸۳۸۸	۷۲۳۳
۲۴	۱۰۴۷	۵۵	>۵۴۰۷	۴۲۶۵
۴۸	۸۱۰	۳۰۸	>۴۱۰۹	۳۳۸۴
۷۲	۷۶۲	۴۷۹	>۳۱۷۱	۲۶۷۰
۹۶	۵۰۷	۵۰۷	>۲۳۸۱	۲۳۸۱

بحث و نتیجه گیری

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 به واسطه پرتوهای اولتراسونیک با قدرت ۹۰۰ وات در مدت ۶۰ دقیقه تفاوت معنی داری مشاهده نشد (۱۸). به عبارت دیگر، در فرایند حذف فتوکاتالیتیکی دیازینون، نانوذرات TiO_2 موثرتر هستند. البته توان لامپ به کار 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_2 در یک راکتور Upflow بررسی کردند و شرایط pH بهینه را ۷-۶ بدست آوردند (۱۷) این مطلب، مؤید آن است که بیشترین راندمان در محدوده pH خنثی است. نظر به این که 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 تخریب فتوکاتالیتیکی دیازینون را با $UV-C/ZnO$ مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌ها نشان داد که می‌توان در مدت ۸۰ دقیقه، ۸۰ درصد سم را تخریب نمود (۷) که این، در مقایسه با تحقیق ما عدد کمتری را نشان می‌دهد. تحقیقات Wang در سال ۲۰۰۹ نشان می‌دهد که COD دیازینون آماده مصرف، ۱۴/۹ برابر دیازینون خالص است که این به واسطه مواد فعالی است که به همراه دیازینون خالص، به آن اضافه می‌شود. در تجزیه فتون آندی دیازینون، برخلاف

امریکا جزو مواد غیرسمی (practically nontoxic) طبقه‌بندی می‌گردد (۱۹) ولی باید توجه داشت که روی اثرات سمیت دیازینون و محصولات واسطه‌ای حاصل از تجزیه نوری آن توسط پرتوهای UV بر گلبول‌های خونی تحقیق شده‌است. محصولات تجزیه نوری شامل دیاکسون، ۲- ایزوپروپیل ۶- متیل ۴- پیریمیدینول-2-isopropyl-6-methyl-4-pyrimidinol (IMP) هستند (۲۰) که سمیت ژنتوکسیک (genotoxic) آن‌ها بیشتر از خود دیازینون است (۱).

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. نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ‌گونه تضاد منافی 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(1): 3141-3148
- Shemer H, Linden KG. Degradation and by-product formation of Diazinon in water During UV and UV/H₂O₂ 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 PCH 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 Designe Expert-7، شامل متغیرهای پرتو UV، زمان تماس، هوادهی و نانوذرات nTiO₂ دارای اثر مثبت بر حذف سم هستند (P-value < ۰/۰۰۱) و شدت این اثرات به ترتیب، معادل ۶/۱۶،۵/۷۰،۳/۶ و ۰/۴ درصد است. هم‌چنین اثرات متغیرهای فرعی شامل زمان تماس - هوادهی، زمان تماس - پرتو UV، هوادهی - پرتو UV نیز معنی‌دار می‌باشند (P=۰/۰۵ < value).

مطابق جداول ۶ و ۷، متغیرهای زمان تماس، هوادهی، پرتو UV و نانوذرات nTiO₂ دارای اثر مثبت بر حذف سم و COD هستند (P-value < ۰/۰۰۰۱) و شدت این اثرات به ترتیب مذکور است. با توجه به نتایج آزمون زیستی نانوذرات nTiO₂ 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.
- Colović 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 Ooxon Intermediates. *Chemosphere* 2009; 79(9): 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 TiO₂ 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/TiO₂ 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_analysis_eco.htm.
20. Kouloumbos VN, Tsipi DF, Hiskia AE, Nikolic D, van Breemen RB. Identification of Photocatalytic Degradation Products of Diazinon in TiO₂ 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 -TiO₂/UV

Rezaei kalanteri R.(PhD)¹ - *Dadban shahamat Y.-(PhD)² Farzadkia M.(PhD)¹ -Esfafily A.(PhD)¹

*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-TiO₂, 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-TiO₂ 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 KCr₂O₇ solution. The toxicity of nano-TiO₂ 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⁻¹). The optimum conditions for the degradation of Diazinon were found to be pH 8, [nano-TiO₂] = 0.2 g/l and [time] = 120 min, and the removal efficiency of Diazinon and COD were 99.64% and 65%, respectively. The LC₅₀ (96h) and NOEC (96h) of nano-TiO₂ 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-TiO₂, respectively. According to the US EPA classification, nano-TiO₂ 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, Supplement 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 -TiO₂/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