



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

بررسی تغییرات سمیت کاتکول طی فرایند اکسیداسیون با ازن به روش آزمون زیستی

مجید کرمانی^{۱*}، مهدی فرزادکیا^۲، علی اسرافیلی^۳، یوسف دادبان شهاامت^۴، سودا فلاح جوکندان^۵

- ۱- مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
- ۴- مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
- ۵- مرکز تحقیقات مواد زائد جامد، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: تخلیه فاضلاب صنایع حاوی کاتکول اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان و محیط زیست می‌گذارد. هدف از این مطالعه تعیین اثرات سمیت کاتکول قبل و بعد از فرایند اکسیداسیون پیشرفته (ازن‌زنی)، به وسیله آزمایشات آزمون زیستی توسط دافنیامگنا بود.

روش بررسی: این مطالعه از نوع کاربردی است که با روش آزمون زیستی دافنیامگنا، سمیت کاتکول در فرایند ازن‌زنی تعیین شد. ابتدا محلول استوک با غلظت 250 mg/L و پس از آن ۱۰ نمونه که به ترتیب حاوی ۰ (شاهد)، ۰/۵، ۱، ۳، ۶، ۱۲، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد حجمی از محلول اولیه بودند، تهیه گردید. سپس نمونه‌های اولیه از محلول خروجی راکتور، در درصدهای حجمی مشابه تهیه شد. براساس روش استاندارد تعداد ۱۰ عدد نوزاد دافنیامگنا در نمونه‌ها اضافه و مشاهده نمونه‌ها بعد از ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ h انجام شد. در نهایت LC_{50} و واحد سمیت (TU) با استفاده از آنالیز پروبیت (Probit Analysis) محاسبه گردید.

یافته‌ها: با توجه به نتایج، دافنیامگنا متاثر از سمیت کاتکول است LC_{50} (۲۴ ساعته) پساب خام، از $13/30 \text{ mL}/100 \text{ mL}$ پس از ۶۰ min تصفیه به $30/4 \text{ mL}/100 \text{ mL}$ رسید و به تبع آن واحد سمیت نیز از ۷/۵۱ واحد (TU) به ۳/۲۹ واحد کاهش یافت و سمیت ۵۶ درصد تنزل پیدا کرد. در نهایت میزان سمیت پساب تصفیه شده در فرایند ازن‌زنی کاتکول کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: براساس آزمون زیستی، به نظر می‌رسد فرایند ازن‌زنی قادر است سمیت کاتکول را کاهش دهد. بنابراین می‌توان از این فرایند به‌عنوان یک گزینه برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی کاتکول استفاده کرد.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۱۴
تاریخ ویرایش: ۹۶/۰۶/۱۴
تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۱۹
تاریخ انتشار: ۹۶/۰۶/۲۹

واژگان کلیدی: کاتکول، سمیت، فرایند ازن‌زنی، آزمون زیستی، دافنیامگنا

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
Fallah.sevda@yahoo.com

مقدمه

فاضلابی که در نتیجه فعالیت صنایع تولید می‌شود اغلب حاوی طیف وسیعی از آلاینده‌ها و ترکیبات سمی است که کاربرد فرایندهای متداول تصفیه آب و فاضلاب را محدود کرده است. کاتکول با فرمول شیمیایی $C_6H_6O_2$ یک ترکیب آلی حلقوی با سمیت بالا است که از طریق صنایع مختلف مانند رنگرزی، پلاستیک‌سازی، سم‌سازی، داروسازی و صنایع چوب وارد محیط زیست می‌شود (۱). همچنین کاتکول به‌طور گسترده به عنوان مواد خام در صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب در انواع پساب صنایع معمول حاوی فنل در محدوده غلظت ۳۵ تا ۸۰۰۰ mg/L وجود دارد (۲). آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC) وابسته به سازمان جهانی بهداشت، کاتکول را از نظر سرطان‌زایی در گروه 2B (ممکن است برای انسان سرطان‌زا باشد) طبقه‌بندی نموده است. (۳، ۴). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA)، کاتکول را، جزء آلاینده‌های اولویت‌دار طبقه‌بندی کرده است (۵). کاتکول دارای ساختار آروماتیکی بوده و به شدت چشم، پوست و دستگاه تنفسی را تحریک می‌کند. کاتکول همچنین می‌تواند باعث تخریب DNA، کاهش عملکرد کبد، تحلیل عروق، کما و مرگ شود. براساس اطلاعات موجود، کاتکول برای ماهی‌ها و بی‌مهرگان آبی سمی در نظر گرفته می‌شود (۶-۸). سمیت این ماده در مقایسه با فنل بسیار بیشتر است. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که تغییرات تحریکی صورت گرفته توسط کاتکول در عملکرد گلبول‌های قرمز خون در دوز ۵۰ g/L با تغییرات صورت گرفته با فنل در دوز ۲۵۰ g/L، مشابه است (۹). دوز کشنده (LD_{50}) خوراکی کاتکول برای موش ۲۶۰ mg/kg گزارش شده است (۲). با توجه به خصوصیات ترکیب کاتکول از جمله قابلیت انحلال بالا در آب، سمیت بالا و مقاومت در برابر تجزیه می‌تواند باعث آلودگی محیط زیست و تهدید سلامتی انسان‌ها و حیوانات و گیاهان شود (۱۰، ۱۱). بنابراین تصفیه فاضلاب حاوی کاتکول ضروری است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند ازن‌زنی قادر به تجزیه مواد سمی از

جمله کاتکول هستند که آن را به ترکیبات با سمیت کمتر تبدیل می‌کنند (۱۲-۱۴). این فرایندها همچنین می‌توانند ترکیبات آلی را به‌طور کامل به آب و دی‌اکسید کربن تثبیت کنند (۱۷-۱۵). آزمون زیستی روشی است که برای ارزیابی سمیت شیرابه، فاضلاب شهری و صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد و توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا برای شناسایی آلاینده‌های سمی و اثرات آن در محیط زیست توصیه شده است (۱۸، ۱۹). طبق نتایج مطالعات Blinova و همکاران، با وجود اینکه تمام پساب‌های مورد آزمایش از استاندارد دفع پساب برخوردار بودند، ولی براساس نتایج آزمون زیستی جهت تخلیه به محیط زیست مناسب نبودند (۲۰). همچنین Villegas و همکاران، کنترل استانداردهای خروجی پساب و نتایج آزمون زیستی را برای ارزیابی کیفیت پساب ضروری بیان کردند (۲۱). در آزمون زیستی از موجودات زیادی مانند انواع ماهی‌ها، جلبک‌ها، باکتری‌ها و انواع موجودات آب‌های شیرین و دریا مثل دافنیا استفاده می‌شود. Naddafi و همکاران در مطالعه بررسی سمیت نانوذرات اکسید روی و اکسید تیتانیوم با استفاده از آزمون زیستی از باکتری‌های اشرشاکلی ATCC 35218 و استافیلوکوک اورئوس ATCC 25923 استفاده کردند (۲۲). دو گونه اصلی دافنیا، مگنا (Magna) و پولکس (Pulex) هستند (۲۳، ۲۴). نتایج مطالعه‌ای که آزمون زیستی دافنیا مگنا، وبریو فیشری و ریز جلبک‌ها مقایسه شدند، نشان داد که از بین این موجودات دافنیا مگنا حساسیت بیشتری به آلاینده‌های محیطی دارند (۲۵). همچنین در بین موجودات آبی آب‌های شیرین، حساس‌ترین گونه‌ها نسبت به فنل و مشتقات آن نظیر کاتکول، دافنیا و سیریودافنیا دوبا و گونه‌هایی از ماهی مانند قزل‌آلا است (۲۸-۲۶) بنابراین دافنیا مگنا به دلیل زمان تولید مثل کوتاه، سرعت تکثیر زیاد، حساسیت بالا به مواد سمی، سادگی و پایین بودن هزینه آزمایش و بکرزایی در آزمون زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۳۱-۲۹). Sadeghi و همکاران به بررسی میزان سمیت پرکلرواتیلن و محصولات میانی حاصل از اکسیداسیون پیشرفته به روش زیست آزمونی توسط دافنیا مگنا پرداختند و بیان کردند که میزان سمیت در

مورد استفاده قرار گرفتند (۳۵). مخمر خشک به صورت یک روز در میان جهت تغذیه دافنیامگنا استفاده و با پمپ هوای آکواریومی و به صورت ملایم هوادهی شد. کنترل دما با یک دماسنج در داخل محیط کشت انجام گرفت (مناسب‌ترین دما 25°C است). علت استفاده از نوزاد دافنیامگنا به جای دافنیامگنا بالغ، امکان تولید مثل و افزایش تعداد دافنیامگنا در حین آزمایش است که سبب تداخل در نتایج آزمایش می‌گردد. نوزادهای دافنیامگنا 1 mm - 0.8 mm طول دارند و با چشم غیر مسلح دیده می‌شوند.

ب) تهیه نمونه‌های آزمایش آزمون زیستی: جهت تعیین سمیت کاتکول ابتدا محلول استوک آن با غلظت 250 mg/L تهیه شد، پس از آن ۱۰ نمونه که هر یک به ترتیب حاوی ۰ (شاهد)، 0.5 ، 1 ، 3 ، 6 ، 12 ، 25 ، 50 ، 75 و 100 درصد حجمی از محلول اولیه بودند، درون بشرهای 100 mL تهیه گردید. جهت تعیین سمیت محصولات حاصل از تجزیه کاتکول توسط فرایند ازن‌زنی، نمونه‌های اولیه جهت انجام آزمایش از محلول خروجی راکتور در درصدهای حجمی مشابه تهیه شد. براساس روش استاندارد تعداد ۱۰ عدد نوزاد دافنیامگنا در نمونه‌های تهیه شده اضافه گردید و مشاهده نمونه‌ها بعد از 24 ، 48 ، 72 و 96 h انجام شد. بعد از تماس دافنیامگناها با غلظت مورد نظر، دافنیامگناهای غیر متحرک به عنوان دافنیامگناهای مرده شمارش گردید و پس از انجام مشاهدات، تعداد دافنیامگنای مرده در فرم مخصوص ثبت شد (۳۶). محیط کشت دافنیامگنا و مراحل انجام آزمایش آزمون زیستی در شکل ۲ نشان داده شده است.

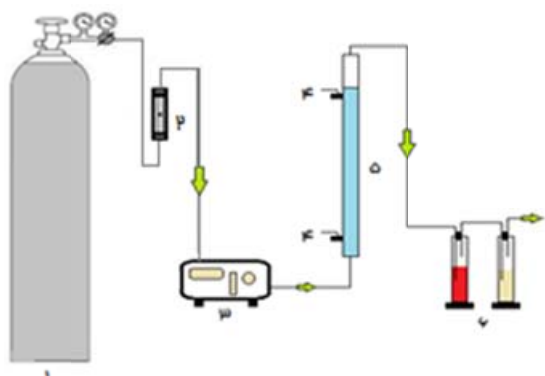
ج) راکتور فرایند ازن‌زنی: مطالعه فرایند ازن‌زنی در یک راکتور آزمایشگاهی استوانه‌ای شکل با حجم 1000 mL از جنس شیشه و مقاوم به مواد شیمیایی انجام شد. به منظور پخش بهتر ازن در محلول نیز، یک دیفیوزر در انتهای لوله ورودی ازن به راکتور نصب گردید. تصویر پایلوت به کار رفته در این مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است. ازن مورد نیاز توسط دستگاه ازن ژنراتور با نام مدل Danali ظرفیت 6 g/h ، ساخت کشور ایران و خریداری شده از شرکت ازن سازان پاسارگاد با استفاده از کپسول اکسیژن با خلوص بالا به عنوان گاز ورودی

فرایندهای هیبریدی (کاربرد چند روش اکسیداسیون با هم) کمتر از فرایندهایی با یک روش اکسیداسیون (مثلاً اولتراسونیک به تنهایی) بود. لذا فرضیه کاهش سمیت محصولات حاصل از تجزیه پرکلرواتیلن بعد از انجام فرایندهای ذکر شده قابل قبول است (۳۲). همچنین Momeniha و همکاران سمیت نانو ذرات اکسید روی تماس یافته با رنگ آبی ۲۹ با استفاده از دافنیامگنا مورد بررسی قرار دادند و نتیجه گرفتند که با افزایش زمان تماس، مقدار LC_{50} کاهش یافت؛ به عبارت دیگر سمیت نانو ذرات اکسید روی بر روی دافنیامگنا افزایش یافت؛ در نتیجه سمیت نانو ذرات تماس یافته با رنگ آبی ۲۹ وابسته به زمان تماس با دافنیامگنا است (۳۳). هدف از این مطالعه بررسی میزان سمیت کاتکول و اثرات اکولوژیکی پساب حاصل از فرایند اکسیداسیون پیشرفته به کار گرفته شده در این پژوهش جهت حذف کاتکول، به روش آزمون زیستی توسط دافنیامگنا است.

مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی کاربردی بود که در مقیاس پایلوت انجام شد و میزان سمیت کاتکول و محصولات میانی حاصل از اکسیداسیون پیشرفته به روش آزمون زیستی مورد بررسی قرار گرفت. خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و ساختار مولکولی کاتکول در جدول ۱ آمده است (۳۴). کاتکول و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق محصول شرکت مرک آلمان است.

الف) تهیه و کشت دافنیامگنا: با توجه به اینکه دافنیامگنا حساس‌ترین آبی بی‌مهره به ترکیبات آلی است (۲۳) به منظور انجام آزمایش‌های آزمون زیستی از دافنیامگنا استفاده گردید که در محیط آزمایشگاه درون آکواریوم کشت داده شد. محیط کشت استفاده شده جهت کشت دافنیامگنا براساس روش استاندارد با اختلاط 5 g کود گوسفندی خشک، 25 g خاک باغچه و 1 L آب چشمه تهیه شد. ابتدا تعدادی دافنیامگنا بالغ به محیط کشت مورد نظر منتقل و تکثیر شد سپس نوزادهای به دنیا آمده، نگهداری و تغذیه شدند و جهت انجام آزمون سمیت



شکل ۱- مشخصات راکتور مورد استفاده در این تحقیق
۱- منبع اکسیژن ۲- فلومتر ۳- ازن ژنراتور ۴- شیر نمونه برداری
۵- راکتور تماس ۶- گازشوی های حاوی محلول یدید پتاسیم



شکل ۲- محیط کشت دافنیامگنا و مراحل انجام آزمایش آزمون زیستی

جهت تولید ازن تامین شد. مقدار تولید ازن توسط دستگاه و میزان ازن خروجی از سیستم به وسیله روش E_{2350}^{KI} (یدید پتاسیم) کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب مورد سنجش قرار گرفت (۲۳). قبل از انجام هر سری آزمایش برای اندازه گیری میزان ازن وارد شده به سیستم، شدت جریان ورود اکسیژن به ازن ژنراتور در حد 0.2 mL/min تنظیم و ازن تولید شده وارد دو ظرف حاوی KI شده و میزان ازن تولید شده توسط ژنراتور اندازه گیری شد. میزان تولید ازن به ازای شدت جریان اکسیژن 0.2 mL/min معادل 0.38 g/h (6.48 mg/min) بود. برای انجام آزمایشات محلول کاتکول با غلظت 250 mg/L تهیه شد و پس از تنظیم pH بهینه ($pH=10$)، محلول به راکتور انتقال یافت. پس از انتقال محلول به راکتور جریان ازن نیز منتقل شد. نمونه لازم در زمان 60 min از راکتور برداشته و پس از اندازه گیری توسط دستگاه $HPLC$ ، میزان غلظت کاتکول باقیمانده بدست آمد و در آزمون زیستی مورد بررسی قرار گرفت.

د) روش آنالیز نتایج: در نهایت LC_{50} و واحد سمیت (Tox -icity Unit: TU) با استفاده از آنالیز پروبیت (Probit Analysis) تعیین شد. میزان (TU) از معادله ۱ محاسبه شد (۳۷). آنالیز پروبیت با نرم افزار SPSS جهت تعیین LC_{50} و حدود بالا و پایین آن انجام شد. همچنین غلظت بدون مرگ و میر و ۱۰۰ درصد مرگ و میر به ترتیب از طریق محاسبه غلظتی که میزان مرگ و میر آن کمتر از ۱۰ درصد و بیش از ۹۹ درصد بود، تعیین شد (۳۲):

$$TU = \frac{100\%}{LC_{50}} \quad (1)$$

جدول ۱- مشخصات فیزیکی و شیمیایی کاتکول در شرایط استاندارد

	ساختار مولکولی
$C_6H_6O_2$	فرمول شیمیایی
110 g/mol	جرم مولکولی
275 nm	طول موج حداکثر جذب

یافته‌ها

(TU) کاتکول در زمان‌های ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ h براساس مدل پروبیت در جدول‌های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. همچنین نمودار ۱ درصد مرگ دافنیامگناها را در برابر لگاریتم رقت‌های مختلف پساب خام و تصفیه شده را نشان می‌دهد.

نتایج درصد مرگ دافنیامگناها در اثر مواجهه با رقت‌های مختلف پساب خام با غلظت اولیه کاتکول 250 mg/L و پساب تصفیه شده با فرایند ازن زنی، LC_{50} و واحد سمیت

جدول ۲- درصد مرگ و میر دافنیامگنا در رقت‌های مختلف کاتکول (پساب خام)، قبل از فرایند ازن‌زنی (غلظت اولیه کاتکول 250 mg/L)

۹۶	۷۲	۴۸	۲۴	زمان تماس (h)	
				رقت پساب (v:v)	
درصد ۰	درصد ۰	درصد ۰	درصد ۰	درصد ۰	
درصد ۲۷	درصد ۱۶	درصد ۴	درصد ۱	درصد ۰/۵	
درصد ۴۳	درصد ۲۹	درصد ۱۰	درصد ۴	درصد ۱	
درصد ۷۰	درصد ۵۵	درصد ۳۰	درصد ۱۶	درصد ۳	
درصد ۸۳	درصد ۷۱	درصد ۴۸	درصد ۳۰	درصد ۶	
درصد ۹۲	درصد ۸۴	درصد ۶۶	درصد ۴۷	درصد ۱۲	
درصد ۹۷	درصد ۹۳	درصد ۸۱	درصد ۶۶	درصد ۲۵	
درصد ۹۹	درصد ۹۷	درصد ۹۱	درصد ۸۱	درصد ۵۰	
درصد ۱۰۰	درصد ۹۸	درصد ۹۵	درصد ۸۸	درصد ۷۵	
درصد ۱۰۰	درصد ۹۹	درصد ۹۷	درصد ۹۱	درصد ۱۰۰	

جدول ۳- درصد مرگ و میر دافنیامگنا در رقت‌های مختلف کاتکول (پساب تصفیه شده)، پس از فرایند ازن‌زنی (غلظت اولیه کاتکول 250 mg/L ، $pH=10$ اولیه، دوز ازن 0.38 g/h و زمان واکنش 60 min)

۹۶	۷۲	۴۸	۲۴	زمان تماس (h)	
				رقت پساب (v:v)	
درصد ۰	درصد ۰	درصد ۰	درصد ۰	درصد ۰	
درصد ۱۹	درصد ۶	درصد ۱	درصد ۰	درصد ۰/۵	
درصد ۳۲	درصد ۱۴	درصد ۴	درصد ۰/۳	درصد ۱	
درصد ۵۷	درصد ۳۶	درصد ۱۷	درصد ۳	درصد ۳	

ادامه جدول ۳- درصد مرگ و میر دافنیامگنا در رقت‌های مختلف کاتکول (پساب تصفیه شده)، پس از فرایند ازن‌زنی (غلظت اولیه کاتکول ۲۵۰ mg/L، pH=۱۰، دوز ازن ۰/۳۸ g/h و زمان واکنش ۶۰ min)

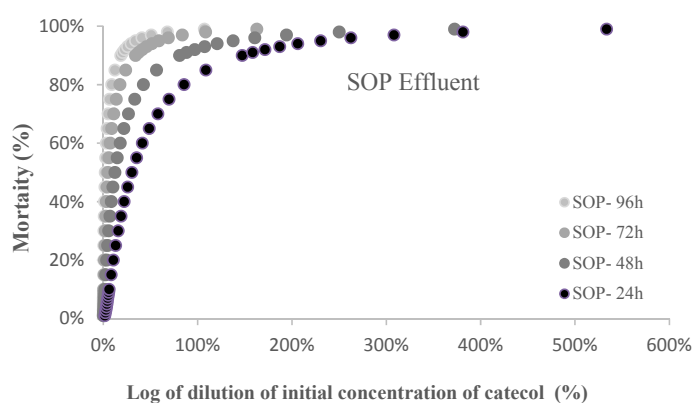
۹۶	۷۲	۴۸	۲۴	زمان تماس (h)	
				رقت پساب (v:v)	
۷۳ درصد	۵۴ درصد	۳۱ درصد	۹ درصد	۶ درصد	
۸۵ درصد	۷۲ درصد	۴۹ درصد	۲۳ درصد	۱۲ درصد	
۹۳ درصد	۸۶ درصد	۶۸ درصد	۴۴ درصد	۲۵ درصد	
۹۷ درصد	۹۴ درصد	۸۳ درصد	۶۶ درصد	۵۰ درصد	
۹۸ درصد	۹۷ درصد	۸۹ درصد	۷۷ درصد	۷۵ درصد	
۹۹ درصد	۹۸ درصد	۹۲ درصد	۸۳ درصد	۱۰۰ درصد	

جدول ۴- تغییرات سمیت پساب در زمان‌های مختلف فرایند

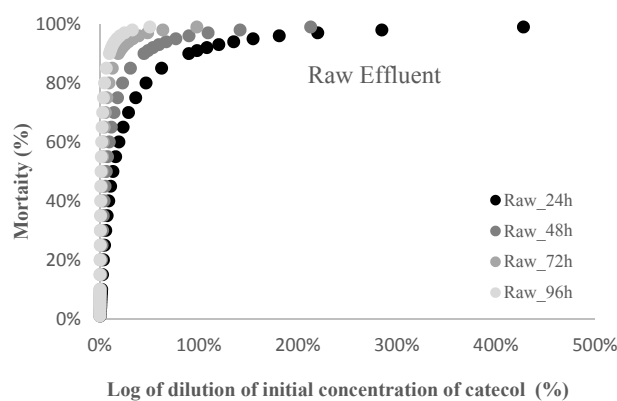
واحد سمیت	حدود اطمینان ۹۵ درصد		LC _{۵۰}	زمان	محل مورد
TU	حد بالا	حد پایین	% (v:v)	h	آزمایش
۷/۵۱	۲۲/۱۰	۷/۹۴	۱۳/۳۰	۲۴	پساب خام
۱۵/۲۲	۱۰/۷۹	۳/۷۴	۶/۵۷	۴۸	
۴۰/۶۶	۴/۲۳	۱/۲۰	۲/۴۶	۷۲	
۷۶/۹۰	۲/۳۲	۰/۵۲	۱/۳۰	۹۶	
۳/۲۹	۴۹/۸	۱۹/۵۷	۳۰/۴	۲۴	پساب فرایند ازن زنی
۸/۰۱	۲۰/۴۹	۷/۴۷	۱۲/۵	۴۸	
۱۹/۶۲	۸/۴۲	۲/۸۸	۵/۱	۷۲	
۴۵/۵۱	۳/۸۷	۱/۰۰	۲/۲	۹۶	

با افزایش درصد حجمی آلاینده کاتکول و پساب حاصل از تجزیه آن، میزان مرگ و میر دافنیامگنا نیز افزایش می‌یابد و بعد از آن نمودار با شیب نسبتاً ثابتی پیش می‌رود. جدول ۲

با توجه به داده‌های به‌دست آمده، دافنیامگنا متأثر از سمیت کاتکول بوده و میزان سمیت کاتکول در پساب خام بیشتر از پساب خروجی از فرایند ازن‌زنی است. مطابق نمودار ۱



(ب)



(الف)

نمودار ۱- درصد مرگ دافنیامگنها در برابر لگاریتم رقت‌های مختلف کاتکول (الف) پساب خام (ب) پساب تصفیه شده (غلظت اولیه کاتکول ۲۵۰ mg/L)

فعال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا است (۳۸). در این فرایند ازن تجزیه شده و از طریق واکنش‌هایی به اکسیدکننده‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل تبدیل شده که دارای پتانسیل اکسیدکنندگی بسیار بالاتری نسبت به مولکول ازن است که سبب اکسیداسیون کاتکول و تجزیه آن به ترکیباتی با سمیت کمتر می‌گردد (۳۹، ۴۰). در مطالعه تعیین کارایی فرایند ازناسیون کاتالیزوری/راکتور بیولوژیکی SBR در کاهش سمیت، معدنی‌سازی و تصفیه‌پذیری پساب حاوی فنل که توسط Dadban و همکاران انجام شد بیان کردند که فرایند ازناسیون کاتالیزوری دارای تاثیر بسیار بالایی بر تجزیه، سمیت‌زدایی و معدنی‌سازی فنل بوده و تلفیق این فرایند با SBR می‌تواند به‌طور موثر و مقرون به‌صرفه‌ای فاضلاب‌های سمی حاوی فنل را تصفیه نماید (۴۱). در مطالعه‌ای Maleki و همکاران سمیت فنل و محصولات میانی حاصل از اکسیداسیون پیشرفته آن با استفاده از دافنیامگنا بررسی کردند که مقایسه سمیت فنل با سمیت محصولات ناشی از تجزیه فنل توسط فرایندهای مورد مطالعه نشان داد که سمیت برای محلول خروجی از راکتور فوتوسونولیز کمتر از سمیت بدست آمده برای فنل در محلول‌های خروجی از راکتورهای سونولیز و فتولیز

و ۳ نشان می‌دهد که درصد مرگ و میر دافنیامگنها در طی زمان‌های ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ h، با گذشت زمان افزایش می‌یابد. براساس جدول ۴ LC_{50} (۲۴ ساعته) پساب خام با غلظت اولیه ۲۵۰ mg/L از ۱۳/۳۰ mL/100 mL پس از ۶۰ min تصفیه به ۳۰/۴ mL/100 mL رسید و به تبع آن واحد سمیت نیز از ۷/۵۱ واحد (TU) به ۳/۲۹ واحد کاهش یافت؛ به‌طوری که سمیت آن ۵۶ درصد تنزل پیدا کرد. نتایج نشان می‌دهد که سمیت ۹۶ ساعته برای کاتکول برابر با ۷۶/۹۰ TU بوده که بعد از انجام فرایند ازن‌زنی به ۴۵/۵۱ TU کاهش یافته است. این روند کاهشی در همه زمان‌های ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعته نیز مشاهده گردید. هرچند با افزایش زمان، واحد سمیت هر یک از نمونه‌های مورد نظر نیز افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه در نتایج مطالعه، تاثیر فرایند ازن‌زنی بر کاهش سمیت است.

بحث

با توجه به جداول ۲ تا ۴ مشخص می‌شود که سمیت ایجاد شده توسط محلول کاتکول زیاد است و زمانی که در معرض فرایند اکسیداسیون پیشرفته (ازن‌زنی) قرار می‌گیرد تجزیه شده و این سمیت کاهش می‌یابد. مهمترین مکانیسم در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، مانند فرایند ازن‌زنی، تولید رادیکال‌های

است بنابراین براساس آزمون سمیت حاد توسط دافنیامگنا، فرایند فتوسنتوز قادر است که سمیت محصولات حاصل از تجزیه فنل را کاهش دهد (۲۸). همچنین در مطالعه دیگری که سمیت محلول بیس فنول A قبل و بعد از فرایندهای اولتراسونیک و پراکسید هیدروژن با استفاده از آزمون زیستی دافنیامگنا را مقایسه کردند به این نتیجه رسیدند که محلول حاصل از فرایند تلفیقی دارای کمترین سمیت و محلول حاصل از پراکسید هیدروژن دارای بیشترین سمیت است (۳۵). مطالعات گوناگونی با استفاده از گونه‌های مختلف ارگانیسم‌های زنده، مانند قارچ‌ها، باکتری و سلول‌های حیوانی زئوپلانکتون‌ها برای بررسی کارایی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در کاهش میزان سمیت آلاینده‌ها در محیط‌های آبی انجام شده است. نتایج آزمایشات انجام شده بر روی دافنیامگنا نشان دادند که این موجود حساسیت بیشتری به آلودگی محیط و ترکیبات آلی دارد. Ranjbar و همکاران در طی مطالعه‌ای، میزان سمیت MTBE را بر روی دافنیامگنا بررسی کردند که نتایج حاکی از آن بود که دافنیامگنا به دلیل مقاومت بالا در برابر آلاینده‌ها قابلیت استفاده جهت آزمون سمیت MTBE در آب‌های سطحی و زیرزمینی را داراست و بعد از ۴۸ h تماس، هیچ تفاوت مشخصی در میزان مرگ و میر دافنیامگنا مشاهده نشد (۴۲). Haap و همکاران نیز طی مطالعه‌ای مقاومت دافنیامگنا را در برابر کادمیوم سنجیدند و مقاومت بالای دافنیامگنا را در برابر غلظت بالای کادمیوم و ظرفیت بالای جذب و تجمع کادمیوم به وسیله این موجود را تایید کردند (۴۳). حتی آزمون زیستی آنتی بیوتیک‌ها مانند مترونیدازول توسط دافنیامگنا مورد سنجش قرار گرفته است (۴۴). Maleki و همکاران LC₅₀ (۲۴ ساعته) پساب خام فنل بر روی دافنیامگنا را ۳۳/۱۴ درصد حجمی گزارش کرده‌اند (۲۸). بر طبق نتایج LC₅₀ (۲۴ ساعته) پساب خام کاتکول، ۱۳/۳۰ درصد حجمی است که نشان از سمیت بیشتر کاتکول نسبت به فنل دارد. نتایج نشان می‌دهد که سمیت ۲۴ ساعته برای کاتکول برابر با ۵۱ TU/۷ بود در حالی که این مقدار برای فنل برابر با ۳/۰۲ TU است. با افزایش درصد

حجمی کاتکول، میزان مرگ و میر دافنیامگنا در هر دو پساب خام و تصفیه شده افزایش می‌یابد که به وضوح مشخص است که افزایش غلظت این آلاینده در حجم مشخص بر روی اکولوژی این بی‌مهرگان آبری موثر است. نتایج مشابه در مطالعات Dehghani و همکاران نیز گزارش شده است (۳۵). در فرایند ازن‌زنی کاتکول به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، کاتکول بیشتر تجزیه شده و سمیت آن کاهش می‌یابد. اگرچه در محلول خروجی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ترکیبات واسطه مختلفی وجود دارد ولی سمیت آنها کمتر از سمیت اولیه کاتکول است. علت این امر ممکن است جزئی بودن غلظت محصولات واسطه باشد که باعث کاهش میزان سمیت می‌گردد (۳۹).

نتیجه‌گیری

سمیت کاتکول به تنهایی و قبل از کاربرد فرایندهای تصفیه زیاد است و این آلاینده دارای اثر سمی بر روی دافنیامگنا است. سمیت کاتکول پس از کاربرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر ازن کاهش می‌یابد و محصولات حاصل از تجزیه کاتکول در اثر فرایند ازن‌زنی سمیت کمتری نسبت به کاتکول اولیه دارند. بنابراین فرایند ازن‌زنی قادر است که سمیت کاتکول و محصولات حاصل از تجزیه آن را کاهش دهد و می‌توان از این فرایند به عنوان یک گزینه برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی کاتکول استفاده کرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه و طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری غیر همگن با استفاده از کاتالیست نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده در حذف کاتکول از فاضلاب سنتتیک" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۴ با کد ۲۵۷۲۷ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران اجرا شده است و نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت‌های آن دانشگاه دارند.

منابع

- 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):265-88.
- Mandal A, Ojha K, De Asim K, Bhattacharjee S. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chemical Engineering Journal*. 2004;102(2):203-08.
- IARC. Catechol: Summarise & evaluations. France: International Agency for Research on Cancer; 1999.
- Subramanyam R, Mishra I. Treatment of catechol bearing wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Sludge characteristics. *Bio-resource Technology*. 2008;99(18):8917-25.
- Li L, Zhu W, Zhang P, Chen Z, Han W. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO₂ thin films supported on Al sheet. *Water Research*. 2003;37(15):3646-51.
- Larson RA. Naturally Occurring Antioxidants. Boca Raton: CRC Press; 1997.
- US Federal. Material safety data sheet of catechol. New Jersey: US Federal; 2009.
- Sun Y, XU C, Zhang Q-X. Adsorption of catechol from aqueous solution by aminated hypercross-linked polymers. *Journal of Environmental Sciences*. 2005;17(4):584-88.
- Bukowska B, Kowalska S. Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes. *Toxicology Letters*. 2004;152(1):73-84.
- Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Biological degradation of catechol in wastewater using the sequencing continuous-inflow reactor (SCR). *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2013;11(1):3.
- Piri R, Kermani M, Esrafil A. Using persulfate-based photochemical oxidation (UV/Na₂S₂O₈) in eliminating 4-chlorophenol from aqueous solutions. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2017;27(147):358-70 (in Persian).
- Hsu Y-C, Yang H-C, Liu J-W, Chen J-H. The ozonations of catechol and hydroquinone solutions using gas-inducing reactor. *Journal-Chinese Institute of Environmental Engineering*. 2003;13(3):151-58.
- Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Journal*. 2014;249:302-10.
- Aghapour AA, Moussavi SG, Yaghmaeian K. Application of ozone for the removal of catechol from aquatic environment. *Urmia Medical Journal*. 2015;26(7):561-70 (in Persian).
- Harrelkas F, Paulo A, Alves M, El Khadir L, Zahraa O, Pons M-N, et al. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere*. 2008;72(11):1816-22.
- Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57:20447-56.
- Mokhtari SA, Farzadkia M, Esrafil A, Kalantari RR, Jafari AJ, Kermani M, et al. Bisphenol A removal from aqueous solutions using novel UV/persulfate/H₂O₂/Cu system: optimization and modelling with central composite design and response surface methodology. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2016;14(1):19.
- Jin H, Yang X, Yin D, Yu H. A case study on identifying the toxicant in effluent discharged from a chemical plant. *Marine Pollution Bulletin*. 1999;39(1):122-25.
- Cairns Jr J, Buikema Jr AL, Heath AG, Parker BC. Effects of temperature on aquatic organism sensitivity to selected chemicals. Virginia: Virginia Water Resources Research Center; 1978.
- Blinova I. Use of bioassays for toxicity assessment of polluted water. Symposium dedicated to the 40th Anniversary of Institute of Environmental Engineering at Tallinn Technology University; 2000; Tallinn.
- Villegas-Navarro A, González MR, Lopez ER, Aguilar RD, Marcal WS. Evaluation of *Daphnia magna* as an indicator of toxicity and treatment efficacy of textile wastewaters. *Environment International*. 1999;25(5):619-24.
- Naddafi K, Zare MR, Younesian M, Alimohammadi

- di M, Rastkari N, Mousavi N. Bioassay for toxicity assessment of zinc oxide and titanium oxide to *Escherichia coli* ATCC 35218 and *Staphylococcus Aureus* ATCC25923 bacteria. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(2):171-80 (in Persian).
23. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
24. Weber CI. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. Washington DC: US Environmental Protection Agency; 1991.
25. Fernández-Alba A, Hernando D, Agüera A, Cáceres J, Malato S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. *Water Research*. 2002;36(17):4255-62.
26. Guerra R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. *Chemosphere*. 2001;44(8):1737-47.
27. Minister of Public Works and Government Services. Priority substances list assessment report: Releases from primary and secondary copper smelters and copper refineries, releases from primary and secondary zinc smelters and zinc refineries. Canada: Minister of Public Works and Government Services; 2001.
28. Maleki A, Mahvi AH, Naddafi K. Bioassay of phenol and its intermediate products using *Daphnia Magna*. *Water and Wastewater Journal*. 2007;66:19-24 (in Persian).
29. Martins J, Teles LO, Vasconcelos V. Assays with *Daphnia magna* and *Danio rerio* as alert systems in aquatic toxicology. *Environment International*. 2007;33(3):414-25.
30. Coors A, Vanoverbeke J, De Bie T, De Meester L. Land use, genetic diversity and toxicant tolerance in natural populations of *Daphnia magna*. *Aquatic Toxicology*. 2009;95(1):71-79.
31. Münzinger A, Monicelli F. A comparison of the sensitivity of three *Daphnia magna* populations under chronic heavy metal stress. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 1991;22(1):24-31.
32. Sadeghi M, Naddafi K, Nabizadeh R. Toxicity assessment of perchloroethylene and intermediate products after advanced oxidation process by *Daphnia magna* bioassay. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2014;7(2):185-94 (in Persian).
33. Momeniha F, Naddafi K, Hassanvand MS, Nabizadeh R, Heidari M. Bioassay of zinc oxide nanoparticles exposed-to Reactive Blue 29 by using *Daphnia magna*. *Health System Research*. 2012;8(2):267-74 (in Persian).
34. Schweigert N, Zehnder AJ, Eggen RI. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals. *Environmental Microbiology*. 2001;3(2):81-91.
35. Dehghani MH, Norozi Z, Nikfar E, Rastkari N. Evaluation of Bisphenol A solution toxicity before and after ultrasonic and hydrogen peroxide processes using *Daphnia Magna* bioassay. *Journal of Kermanshah University of Medical Sciences*. 2013;17(6):336-42 (in Persian).
36. Kalantary RR, Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Esrafil A, Asgharnia H. Photocatalytic degradation and mineralization of diazinon in aqueous solution using nano-TiO₂ (Degussa, P25): kinetic and statistical analysis. *Desalination and Water Treatment*. 2015;55(2):555-63.
37. CCME. Canadian Environmental Quality Guidelines. Canada: Canadian Council of Ministers of the Environment; 1999.
38. Qi F, Xu B, Chen Z, Ma J, Sun D, Zhang L. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2, 4, 6-trichloroanisole. *Separation and Purification Technology*. 2009;66(2):405-10.
39. Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Fallah Jokandan S, Yeganeh Badi M. Removal of catechol from aqueous solutions using catalytic ozonation by magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide: A kinetic study. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;26(142):139-54 (in Persian).
40. Bahrami Asl F, Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Zeinalzadeh D. Removal of metronidazole from aqueous solution using ozonation process. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2015;24(121):131-40 (in Persian).
41. Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Nasser S,

- Mahvi AH, Gholami M, Esrafiy A. Evaluation of toxicity reduction, mineralization, and treatability of phenolic wastewater treated with combined system of catalytic ozonation process / biological reactor (SBR). *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(3):331-44 (in Persian).
42. Ranjbar M, Jaafarzadeh N, Piri M, Khodadady M. Survey of methyl tertiary butyl ether (MTBE) toxicity using bioassay on *Daphnia magna*. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*. 2011;10(3):541-45.
43. Haap T, Köhler H-R. Cadmium tolerance in seven *Daphnia magna* clones is associated with reduced hsp70 baseline levels and induction. *Aquatic Toxicology*. 2009;94(2):131-37.
44. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57:16435-44.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Investigation of toxicity changes of Catechol in oxidation process with ozone by bioassay

M Kermani^{1,2}, M Farzadkia², A Esrafil², Y Dadban Shahamat^{3,4}, S Fallah Jokandan^{2,5,*}

1- Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

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

3- Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

4- Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

5- Center for Solid Waste Research, Institute for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 5 July 2017

Revised: 5 September 2017

Accepted: 10 September 2017

Published: 20 September 2017

ABSTRACT

Background and Objective: Discharge of industrial wastewater containing Catechol has adverse effects on human and environmental health. Purpose of this study was to determine the effects of catechol toxicity before and after advanced oxidation process (ozonation process) by bioassay test with *Daphnia Magna*.

Materials and Methods: This study is an applied research in which the toxicity of catechol was determined by *Daphnia Magna* bioassay test during the ozonation process. First, Catechol stock solution was prepared at a concentration of 250 mg/L. Then, 10 samples were prepared that each contained 0 (control), 0.5, 1, 3, 6, 12, 25, 50, 75 and 100% of volume of primary solution. Initial samples were prepared from reactor effluent in the same volume as those of the samples. According to standard method, 10 *Daphnia* infants were added to each sample. The samples were observed after 24, 48, 72 and 96 hours. Finally, lethal concentration (LC_{50}) and toxicity unit (TU) were calculated using Probit analysis.

Results: According to the results, *Daphnia magna* was affected by the toxicity of catechol. LC_{50} (24-hour) for raw effluent was increased from 13.30 mL/100 mL to 30.4 mL/100 mL after 60 minutes Treatment. The toxicity unit was decreased from 7.51 TU to 3.29 TU accordingly, showing reduction of 56% in toxicity. The toxicity of the treated effluent decreased during ozonation process of catechol.

Conclusion: Based on the bioassay test, ozonation process was able to reduce the toxicity of catechol. Therefore, this process can be used as an option to treat wastewater that contains catechol.

Key words: Catechol, Toxicity, Ozonation process, Bioassay, *Daphnia magna*

***Corresponding Author:**

Fallah.sevda@yahoo.com