

بررسی اثر استفاده از روش ازن‌زنی برای حذف سم بوتاکلر از آب، مطالعه موردی: آب‌های زیرزمینی استان گیلان

میرمسلم رهبر هاشمی^۱ مهدی عاشورنیا^۲ مریم پناهنده^۳

(دریافت ۹۲/۱۱/۶ پذیرش ۹۳/۲/۱۶)

چکیده

در منابع آبی استان گیلان، مقدار زیادی از علف‌کش‌ها (بوتاکلر) به دلیل استفاده بی‌رویه از کودهای شیمیایی برای افزایش محصول در مزارع برنج وارد آب می‌شود. در این پژوهش اثرات ازن‌زنی برای حذف سم بوتاکلر باقیمانده از آب بررسی شد. نمونه‌ها در طی چهار فصل از ۲۰ چاه منتخب جمع‌آوری شد و پس از تثبیت پارامترهای فیزیکی و شیمیایی با استفاده از سیستم استخراج مایع و کروماتوگرافی گازی آنالیز شدند. اندازه‌گیری‌های کمی با روش افزایش استاندارد انجام شد و برای بررسی روش‌های حذف از دستگاه مولد ازن استفاده شد. برای بررسی‌های آماری نیز از نرم‌افزار SPSS بهره گرفته شد. مطابق نتایج به‌دست آمده، غلظت باقیمانده بوتاکلر در نمونه‌های آنالیز شده بالاتر از حد استانداردهای جهانی به‌دست نیامد. در بررسی روش حذف، تأثیر پارامترهای دما، سختی و pH مطالعه شد و مشخص شد که در آب‌هایی با pH قلیایی و دمای بالا، راندمان حذف بوتاکلر به‌روشنی ازن‌زنی افزایش می‌یابد و این در حالی است که با افزایش سختی، این راندمان کاهش می‌یابد. همچنین در بررسی حاضر از مدل سینتیکی شبه نوع اول، برای بررسی نرخ تماس ازن با بوتاکلر استفاده شد و با توجه به نتایج به‌دست آمده مشخص شد که حاصلضرب غلظت ازن در مدت زمان تماس، با لگاریتم میزان بوتاکلر رابطه خطی و غیرمستقیم دارد.

واژه‌های کلیدی: بوتاکلر، کروماتوگرافی گازی، ازن، مدل سینتیکی

Removal of Butachlor Toxin Polluted Water Using Ozonation, A Case Study of Groundwater Resources in Guilan Province

M.M. Rahbar-Hashemi¹ M. Ashournia² M. Panahandeh³

(Received Jan. 26, 2014 Accepted May 6, 2014)

Abstract

Rice is an important staple food in most parts of the world. The water resources in Guilan Province are receiving large quantities of herbicides (butachlor) due to the vast rice fields in the province and the indiscriminate use of chemical fertilizers for increased harvest. The present study investigates the effects of ozone used for removing the remaining butachlor from groundwater. Samples were collected from 20 wells during four seasons and their physicochemical parameters were analyzed using gas chromatography and liquid extraction after their fixation. Quantitative measurements were performed using the standard enhancement method and removal methods were evaluated using an ozone generator. The results were subjected to statistical analysis using the SPSS software. The results showed that the residual concentration of butachlor in the samples was not above the recommended international limits. The effects of temperature, hardness, and pH were investigated to determine the efficiency of the removal method used and it was found that the butachlor removal efficiency of ozonation was higher in waters with an alkaline pH and high temperatures, while it decreased with increasing hardness. The pseudo-first order kinetic model was used to investigate the rate of ozone to butachlor contact to find that the product of ozone concentration by contact time had a linear and indirect relationship with the logarithm of the butachlor content.

Keywords: Butachlor, Gas Chromatography, Ozone, Kinetic Model.

1. Instructor, Research Deputy of Guilan Branch of Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Rasht, Iran
2. Assist. Prof., Research Deputy of Guilan Branch of Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Rasht, Iran
3. PhD of Environment, Research Deputy of Guilan Branch of Academic Center for Education, Culture and Research (ACECR), Rasht, Iran (Corresponding Author) (+98) 9111328219 Maryamp_2006@yahoo.com

- ۱- مربی، معاونت پژوهشی جهاد دانشگاهی واحد گیلان، رشت
- ۲- استادیار، معاونت پژوهشی جهاد دانشگاهی واحد گیلان، رشت
- ۳- دکترای محیط زیست، معاونت پژوهشی جهاد دانشگاهی واحد گیلان، رشت
(نویسنده مسئول) ۰۹۱۱۱۳۲۸۲۱۹ Maryamp_2006@yahoo.com

بوتاکلر در زمین‌های زراعی با رشد و تولیدمثل کرم‌های خاکی مانند *ایزینا فتیدا*^۲ و *پریونیکس سانسباریکس*^۳ در ارتباط است. همچنین بوتاکلر باعث سمیت ژنوم گربه‌ماهی‌ها، قورباغه‌ها و وزغ‌ها می‌شود که این خود باعث شکستن اتصالات در DNA می‌شود [۱۷ و ۱۸].

بوتاکلر همچنین باعث تغییر در ژنوم و ساختار DNA در پستانداران می‌شود، این سم باعث جهش غیرمستقیم در هامسترها و موش‌های صحرایی می‌شود [۱۹ و ۲۰]. امروزه در حدود ۴۵۰۰ آفت‌کش در سراسر جهان استفاده می‌شود که ۲۵ مدل آن برای جوامع گیاهی و جانوری، سمیت بالقوه زیادی دارد. اکثر آفت‌کش‌ها به سرعت تجزیه نمی‌شوند و مدت طولانی باقی می‌مانند. مواجهه موجوداتی چون ماهی با این سموم، باعث تجمع و انباشت گسترده آن در بافت‌ها شده و چون ماهی‌ها در بالای هرم غذایی قرار دارند و همچنین از ارزش غذایی بالایی برخوردارند، می‌توانند در بلندمدت آسیب‌های جبران‌ناپذیری به موجودات بزنند [۲۱].

این مواد سمی می‌توانند با نفوذ آب در لایه‌های خاک، به سفره‌های آب زیرزمینی راه پیدا کنند که ورود آنها به منابع تأمین آب شرب می‌تواند بر سلامتی انسان و محیط، تأثیرات ناگواری بگذارد. میزان بروز این ناگواری‌ها به نوع ماده شیمیایی، مدت زمان استفاده، زمان در معرض، غلظت سم ورودی و میزان سمیت آن بستگی دارد [۲۲].

عوارض سوء بهداشتی ناشی از آفت‌کش‌ها در کل شامل عوارض کوتاه‌مدت مانند درد در ناحیه شکمی، سرگیجه، سردرد، دو بینی، حالت تهوع، مشکلات چشمی و پوستی است و از عوارض درازمدت آن می‌توان به افزایش احتمال بروز مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه، افسردگی، نواقص عصبی، سرطان و عقیمی اشاره کرد [۲۳].

بهترین روش پیشگیری از بروز خطرات بهداشتی و محیط زیستی ناشی از آفت‌کش‌ها، جلوگیری از ورود آنها به منابع آب است. در صورت کنترل نامؤثر و ورود این آلاینده‌ها به منابع آب، روش‌های متداول تصفیه تأثیر چندانی در حذف آنها نخواهد داشت [۲۴].

اندازه‌گیری آفت‌کش بوتاکلر در آب‌های آشامیدنی در سطح دنیا، در طی سال‌های اخیر، با روش‌های استخراج مایع-مایع و میکرو استخراج فاز مایع و فاز جامد انجام پذیرفته است. در ایران، سلیمانی و امینی در سال ۱۳۸۲، با روش استخراج مایع-مایع و فاز جامد و روش GC-MS بوتاکلر و فناتیون را در آب مرداب انزلی اندازه‌گیری کردند [۲۵].

امروزه استفاده فراوان از آفت‌کش‌ها باعث بروز آلودگی‌های سیستم‌های آبی شده است که این خود بقای آفت‌کش‌ها را در محصولات غذایی به همراه دارد [۱]. مواردی از سمیت آفت‌کش‌ها در منابع آب کشور چین گزارش شده که باعث آلودگی شدید سبزیجات شده است [۲ و ۳]. بوتاکلر یکی از مهم‌ترین آفت‌کش‌هایی است که در آفریقا و کشورهای آسیای جنوب شرقی استفاده می‌شود. بوتاکلر علف‌کش کلرینه است که به آن به‌طور گسترده‌ای، برای کنترل علف‌های برنج در آسیا توجه شده است [۴]. در مقابل آلاینده‌های مقاوم در خاک‌های کشاورزی بوتاکلر می‌تواند بر جمعیت میکروبی خاک و فعالیت‌های آنزیمی تأثیر بگذارد [۵ و ۶]. بوتاکلر در خاک در اثر تبخیر و تابش نور تجزیه می‌شود و یا اینکه توسط میکروارگانیسم‌های خاک، ۵۰ بار سریع‌تر تجزیه می‌شود. بررسی‌ها نشان داده است که علف‌کش‌ها برای برخی میکروارگانیسم‌ها می‌توانند منبع کربن باشند. به‌عنوان مثال برخی اوقات بوتاکلر با تنوع چشمگیری، بر روی رشد و فعالیت میکروارگانیسم‌های مفید در محیط تأثیر می‌گذارد. بسیاری از گزارش‌ها اثرات مشابه بر روی تثبیت نیتروژن، از راه کاربرد بوتاکلر در مزارع برنج را نشان داده است [۷-۹]. به‌علاوه تعدادی از پژوهشگران هشدار داده‌اند که بوتاکلر موجود در اکوسیستم‌های آبی، عمده‌تاً برای میکروارگانیسم‌هایی مانند جلبک‌های سبز و ماهی‌ها یک خطر بزرگ محیط زیستی است [۱۰ و ۱۱].

بعد از کاربرد شدید در مناطق حذف علف‌ها، بوتاکلر ممکن است به آب‌های اطراف بعد از زهکشی، آبیاری و همچنین از راه رواناب‌های کشاورزی وارد شده که خطرات آلودگی آب و سلامتی اکوسیستم‌های آبی را به دنبال دارد. اثرات استفاده از آفت‌کش‌ها بر جامعه‌های جانوری، عمده‌تاً ناشناخته است و اثرات عمده‌تاً وابسته به سمیت، زمان انتشار و پایداری آفت‌کش‌ها و زیر مجموعه‌های آنها دارد. بوتاکلر به‌طور گسترده توسط شرکت مونسانتو آمریکا^۱ توسعه داده شده و برای مهار سنتز زنجیره‌های طولانی اسید چرب به‌کار می‌رود [۱۲].

گیاهان از طریق ایجاد ترکیبات کربوهیدرات و آمینو اسید، باعث پایداری جمعیت‌های میکروبی در محوطه اطراف ریشه می‌شوند که این ترکیبات، منابعی با ارزش غذایی بالا برای میکروارگانیسم‌ها در اطراف ریشه به‌شمار می‌روند [۱۳ و ۱۴]. بنابراین وجود جوامع بزرگ میکروبی در اطراف ریشه، علامتی برای افزایش تجزیه مواد شیمیایی از جمله علف‌کش‌ها است [۹، ۱۵ و ۱۶].

² Eisenia fetida

³ Perionyx Sansibaricus

¹ Monsanto Co.(USA)

GC که در آنالیز بوتاکلر استفاده شد، در جدول ۱ آورده شده است. تمامی حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده از قبیل اسید هیدروکلریک، کلرید سدیم و حلال دی‌کلرومتان از شرکت مرک^۵ و با درجه آنالیز خالص^۶ تهیه و استفاده شد. همچنین آب مقطر به‌کار گرفته شده در آزمایش‌های مورد نظر، دارای هدایت ویژه ۱۰ میکرو زیمنس بر سانتی‌متر بود. لازم به ذکر است که قطر داخلی ستون GC برابر با ۰/۲۵ میلی‌متر بوده، گاز حامل از نوع نیتروژن و فشار آن برابر با ۱۱۰ psi بود.

جدول ۱- پارامترهای مربوط به دستگاه GC مورد استفاده در آنالیز بوتاکلر

گاز حامل	N2
ستون	OV 17 (متر ۳۰)
دمای تزریق	۱۵۰ درجه سلسیوس
دمای آشکارساز (ECD)	۳۰۰ درجه سلسیوس
دمای اون (prog.)	۱۰۰ تا ۲۸۰ درجه سلسیوس
حجم تزریق	۱ میکرولیتر
دبی گاز حامل	۵ میلی‌لیتر بر دقیقه

کلیه روش‌های ذکر شده منطبق بر روش ۵۰۸/۱ استاندارد‌های اندازه‌گیری آفت‌کش‌های سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا^۷ است. دستگاه ازن‌زنی مدل GA-500، ساخت ایران برای تولید ازن و تأثیر آن بر حذف آفت‌کش‌ها در آب استفاده شد. ازن تولید شده در حدود ۵۰۰ میلی‌گرم بر ساعت بود که از میان یک لیتر آب نمونه آلوده شده با بوتاکلر با غلظت‌های مختلف عبور داده شد و میزان حذف بوتاکلر از تفاوت غلظت آن قبل و بعد از عبور ازن به دست آمد. برای بررسی تأثیر ازن بر حذف بوتاکلر، از آب آشامیدنی محلول‌های استاندارد به حجم یک لیتر و با غلظت‌ها و شرایط فیزیکی و شیمیایی مشخص از بوتاکلر با غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppb ساخته شد و در شرایط بنچ آزمایشگاهی تحت تأثیر مقادیر مختلف از گاز ازن تولید شده از دستگاه مولد آن قرار گرفت و بوتاکلر باقیمانده پس از تأثیر ازن با روش استاندارد اندازه‌گیری شد. دلیل انتخاب غلظت‌های ذکر شده در منحنی‌های استاندارد، حداکثر مقادیر مشاهده شده در نمونه‌های آلوده در سوابق اندازه‌گیری‌های موجود است که بسته به فصل اندازه‌گیری متفاوت است. یادش‌نی است که غلظت سم مشاهده شده در نمونه‌های واقعی با در نظر گرفتن ضرایب رقت است.

در مرحله بعد، برای بررسی بازه‌های زمان ماند و مقدار جاذب از فاکتور CT استفاده شد که حاصل ضرب غلظت جاذب در زمان

یکی از مهم‌ترین رویکردها برای تصفیه آب، استفاده از ازن است. ازن در تصفیه آب و پساب عاملی اکسیدکننده و میکرب‌کش است و در محیط آبی خصوصیات مشابهی با کلر دارد. خصوصیات میکرب‌کشی ازن بیانگر پتانسیل بالای اکسیداسیون آن است. پژوهش‌ها نشان می‌دهد که گندزدایی ازن، نتیجه اثر مستقیم آن بر باکتری‌ها و تجزیه دیواره سلولی آنها است. ازن مواد معدنی را به‌طور کامل اکسید نموده و موجب ته‌نشینی و حذف آنها می‌شود. پژوهش‌ها نشان داده است که ازن می‌تواند آفت‌کش‌های مالاتیون و پاراتیون را که ترکیباتی سرطان‌زا و خطرناک هستند به اسید فسفریک بی‌خطر تبدیل نماید. پژوهشگران در نقاط مختلف جهان به قابلیت بالای ازن برای حذف آلاینده‌هایی چون ۲ و ۴-دی‌کلروفنوکسی استیک اسید^۱، کربوفورن و دیازینون در طی بررسی‌های خود رسیده‌اند [۲۶، ۲۷ و ۲۸].

در پژوهش حاضر چگونگی حذف سم بوتاکلر، توسط ازن بررسی شد. این اکسیدکننده در شفاف‌سازی منابع آب با کیفیت پایین، بسیار مهم است.

۲- مواد و روش‌ها

برای انجام این پژوهش ابتدا مقرر شد تا از ۲۰ چاه مورد استفاده برای تأمین آب آشامیدنی در سطح استان گیلان در چهار فصل و به مدت یک سال نمونه‌برداری شوند. برای آنالیز میزان سم بوتاکلر از روش کروماتوگرافی گازی^۲ با آشکارساز ربایش الکترون^۳ استفاده شد.

ابتدا نمونه‌های آب با اسیدکلریدریک در pH برابر ۱ اسیدی شده و در یخچال نگهداری شدند. برای استخراج، یک لیتر از نمونه‌های آب اسیدی شده با عبور از کاغذ صافی، صاف شد. پس از افزودن ۲۰ گرم کلرید سدیم برای افزایش راندمان استخراج، طی دو مرحله، هر مرحله با ۵۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان (حجم کلی ۱۰۰ میلی‌لیتر) عمل استخراج انجام شد. سپس محلول استخراجی با سولفات سدیم آب‌زدایی شده و حجم نهایی آن به ۲ میلی‌لیتر کاهش یافت و به ظرف نمونه^۴ انتقال داده شد. برای تزریق به GC ابتدا یک منحنی کالیبراسیون از استاندارد خارجی بوتاکلر تهیه شده و به‌طریق محاسبه مساحت زیر پیک برحسب غلظت، رسم و برای اندازه‌گیری کمی نمونه‌ها استفاده شد. نمونه‌های آماده شده به دستگاه GC تزریق و تحت شرایط دمایی ستون که در ادامه آورده می‌شود، آنالیز صورت گرفت. برای هر نمونه، عمل تزریق سه‌بار تکرار شد و جواب‌های به‌دست آمده گزارش شد. پارامترهای مربوط به دستگاه

¹ 2,4 Dichlorophenoxyacetic Acid

² Gas Chromatography (GC)

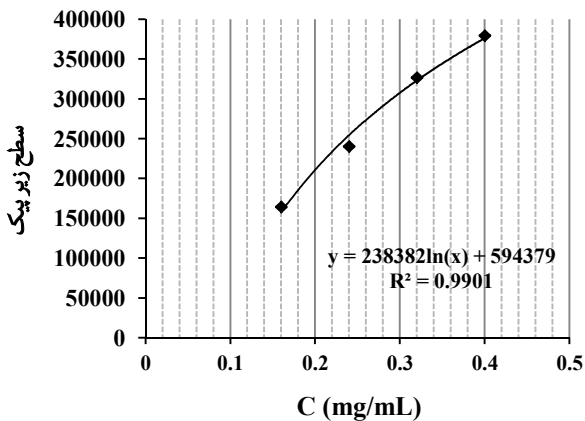
³ Electron Capture Detector (ECD)

⁴ Sample Tube

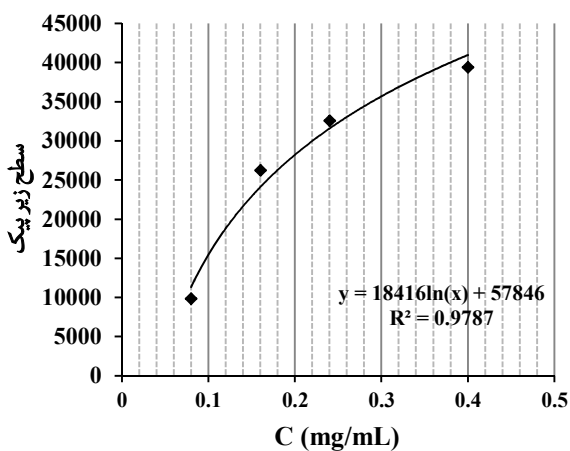
⁵ Merck

⁶ Pure Analysis

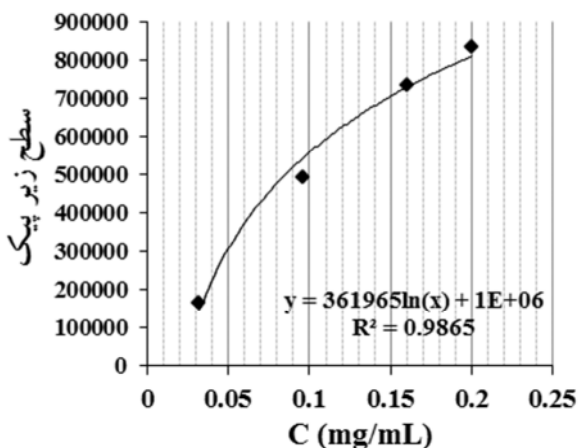
⁷ U.S. Environmental Protection Agency (USEPA)



شکل ۱- منحنی استاندارد رسم شده برای بوتاکلر در فصل بهار



شکل ۲- منحنی استاندارد رسم شده برای بوتاکلر در فصل تابستان



شکل ۳- منحنی استاندارد رسم شده برای بوتاکلر در فصل پاییز

جهانی حد مجاز آلودگی‌ها برای آب‌های آشامیدنی مقایسه شد. در هیچکدام از نمونه‌های مورد مطالعه، غلظت آفت‌کش بوتاکلر

مانند است و بر اساس این رابطه بهترین زمان ماند انتخاب و آزمایش‌ها بر اساس آن صورت گرفت. رویکرد ازن‌زنی یک روش بسیار مناسب از جهت اقتصادی برای حذف آفت‌کش‌ها از آب‌های آشامیدنی است. با توجه به این موضوع که نرخ تماس ازن با سم مورد نظر بسیار حائز اهمیت است، در بررسی حاضر این نرخ تماس با استفاده از مدل سینتیکی شبه نوع اول بررسی شد. در این مدل با توجه به غلظت اولیه بوتاکلر و غلظت آن در زمان t و همچنین غلظت ماده اکسیدکننده با پیروی از رابطه ۱ نرخ تماس برآورد شد

$$\text{Log}[C_t]/[C_0] = -K[O_3] t \quad (1)$$

که در این رابطه

C_t غلظت آلاینده در زمان t ، C_0 غلظت آلاینده در زمان صفر، K نرخ تماس عامل اکسیدکننده با آلاینده و t زمان است.

همچنین برای بررسی بازه‌های زمان ماند و مقدار جاذب از فاکتور CT (k) استفاده شد که حاصلضرب غلظت جاذب در زمان ماند است. بر اساس این رابطه بهترین زمان ماند انتخاب و آزمایش‌ها بر اساس آن صورت گرفت

$$k = C^n \times t \quad (2)$$

$$C = \left(\frac{k}{t}\right)^{1/n} \quad (3)$$

که در این روابط

C غلظت جاذب برحسب میلی‌گرم جاذب در لیتر آب است.

$$t = \frac{k}{C^n} \quad (4)$$

که در این رابطه

t زمان تماس جاذب و آب در طول آزمایش برحسب دقیقه است.

برای آنالیزهای آماری از نرم‌افزار SPSS و به‌منظور تعیین معنی‌دار بودن رابطه غلظت فلزات در آب در فصل‌های مختلف سال از آزمون غیرپارامتریک کروسکال والیس^۱ استفاده شد.

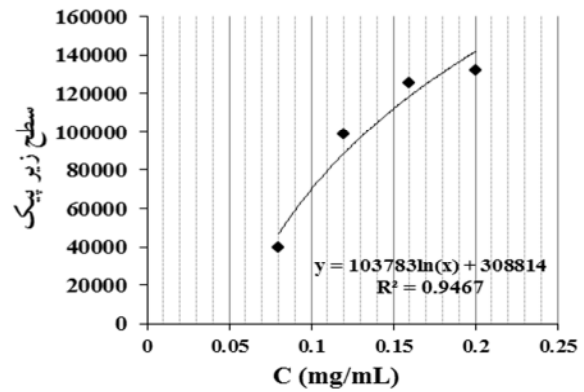
۳- نتایج و بحث

برای اندازه‌گیری کمی نمونه‌ها، منحنی کالیبراسیون از استاندارد خارجی بوتاکلر تهیه شد و از راه محاسبه مساحت زیر پیک برحسب غلظت رسم شد. نتایج این بررسی در شکل‌های ۱ تا ۴ به ترتیب برای چهار فصل بهار، تابستان، پاییز و زمستان مشخص است. مراحل استخراج و تزیق برای هر نمونه به دستگاه در سه تکرار جداگانه انجام شد و دقت و تکرارپذیری در نتایج با استانداردهای

¹ Kruskal-Wallis

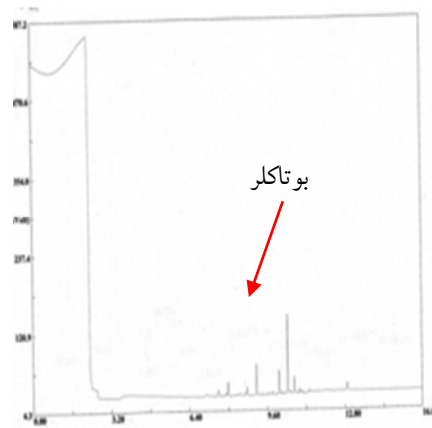
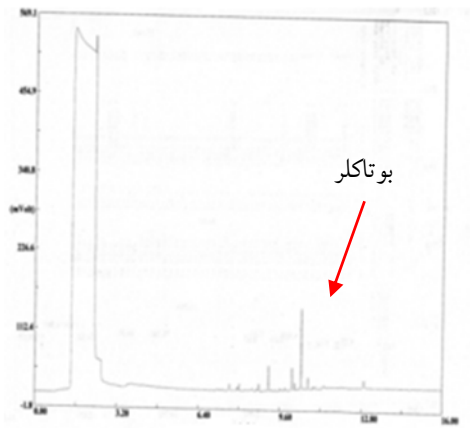
نمونه‌های طبیعی در زمان ۱۰/۵ دقیقه دیده می‌شود که در روی طیف نیز نشان داده شده است.

سپس نمونه‌های آلوده شده در معرض ازن در شرایط بهینه قرار گرفت. پس از استخراج نمونه‌ها در شکل ۶ کروماتوگرام مربوط به آنها نشان داده شده است که کاهش شدید اندازه پیک مربوط به بوتاکلر نشان دهنده حذف درخور توجه این آفتکش از آب است. اما در مقیاس نسبی و برای چهار فصل زمانی مورد مطالعه، مقایسه‌ای بین غلظت این سم در آب در شکل ۷ آورده شده است. همان‌طور که از نتایج مشخص است، غلظت میانگین سم بوتاکلر در فصل‌های پر باران سال بیشتر است. با در نظر گرفتن اینکه زمان مصرف این سم در مزارع کشاورزی، فصل بهار است و میانگین بالای اندازه‌گیری شده برای سطح آفتکش بوتاکلر بر فصل‌های پر بارش منطبق است، می‌توان نتیجه گرفت آفتکش بوتاکلر انحلال‌پذیری بالایی دارد و به‌خوبی توسط بارندگی شسته می‌شود.

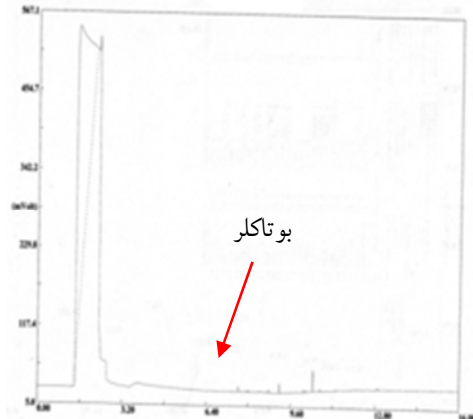
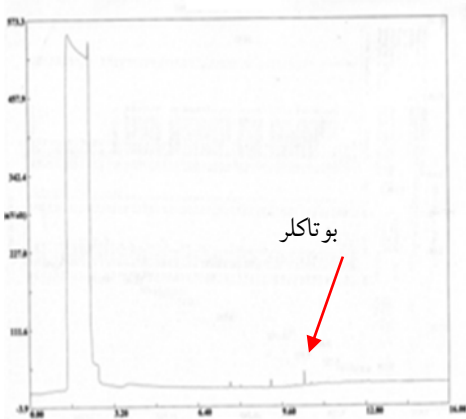


شکل ۴- منحنی استاندارد رسم شده برای بوتاکلر در فصل زمستان

بالاتر از حد استاندارد نبود. نتایج مقایسه غلظت بوتاکلر در نمونه‌ها قبل و بعد از عبور ازن از در شکل‌های ۵ و ۶ به‌صورت نمودارهای کروماتوگراف برای نمونه نشان داده شده است. در کروماتوگرام‌های آورده شده در شکل ۵ پیک مربوط به بوتاکلر افزوده شده به



شکل ۵- کروماتوگرام نمونه قبل از حذف بوتاکلر



شکل ۶- کروماتوگرام نمونه بعد از حذف بوتاکلر

جدول ۴- نتایج آزمون معنی داری کروسکال والیس

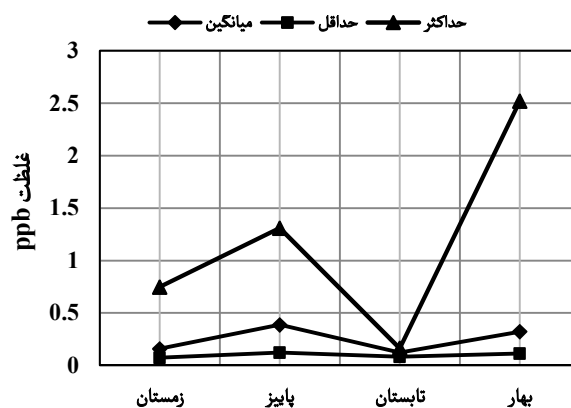
آنالیز	
۱۵/۶۹۸	Chi-Square
۳	Df
/۰۰۱	Asymp. Sig.

جدول ۵- آمار توصیفی به دست آمده با استفاده از NPar Test برای مقایسه فصل‌ها

N	میانگین	انحراف استاندارد	کمینه	بیشینه
آنالیز ۸۰	۰/۱۷۴۰۱	۰/۳۳۹۶۲۸	۰/۰۰۰	۲/۵۱۹
Well ۸۰	۱۰/۵۰	۵/۸۰۳	۱	۲۰

مطالعه روش حذف بوتاکلر با ازن، به روش بسته^۱ با ورود مستقیم گاز ازن تولید شده از منبع به درون محلول استاندارد و شیب‌سازی شده با شرایط آب‌های طبیعی، انجام شد. در جریان آزمایش، شرایط جریان گاز ازن و زمان تماس با محلول به گونه‌ای تنظیم شد که حاصل ضرب جریان با زمان یا CT مقادیر مشخصی شود. سپس تأثیر متغیرهای محیطی، نظیر دما، pH و سختی با تغییرات میزان CT به شکل نمودارهای مربوطه ثبت و نقاط بهینه مشخص شد. برای بررسی فاکتور دما، دماهای ۲۰ و ۲۵ و ۳۰ درجه سلسیوس در نظر گرفته شد و همان‌طور که در شکل ۸ نمایان است با افزایش دما، راندمان کارایی فرایند ازن‌زنی در حذف سم بوتاکلر از آب افزایش یافت که دلیل آن را می‌توان به افزایش سرعت انحلال‌پذیری ازن در آب در دماهای بالاتر و افزایش سرعت مولکول‌های آنالیت نسبت داد. همچنین تأثیر غلظت یون H⁺ در سه pH ۵/۵، ۷ و ۸/۵ که نزدیک به گستره pH آب‌های طبیعی است، بررسی شد. دلیل راندمان متفاوت، مکانیسم ازن‌زنی و پایداری ازن در حضور یون‌های هیدروکسیل دانست. این تفاوت راندمان در شکل ۹ به وضوح قابل تشخیص است. برای بررسی تأثیر سختی، سه نقطه ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ ppm در نظر گرفته شد که نزدیک به سختی آب‌های آشامیدنی تصفیه شده زیرزمینی بود. تفاوت در راندمان حذف در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش سختی، راندمان کاهش یافت که دلیل آن مزاحمت املاح کلسیمی و منیزیمی در مکانیسم واکنش حذف است.

¹ batch



شکل ۷- مقایسه غلظت میانگین بوتاکلر در نمونه‌های مورد مطالعه در فصل‌های مختلف سال

نتایج آزمون ناپارامتریک کروسکال والیس برای نمونه‌ها در جدول‌های ۲ تا ۵ بیانگر این موضوع است که سطح بوتاکلر اندازه‌گیری شده در نمونه‌ها در فصل‌های مختلف سال با سطح معنی داری ۰/۰۰۱ دارای ارتباط معنی داری هستند. به بیان دیگر با توجه به نتایج به دست آمده، گستره تغییرات میزان سم موجود نمونه در فصل‌های مختلف سال معنی دار بوده است.

جدول ۲- آمار توصیفی به دست آمده با استفاده از NPar Test برای مقایسه فصل‌ها

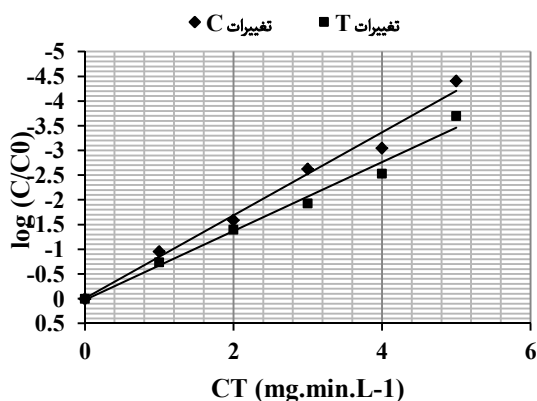
N	میانگین	انحراف استاندارد	کمینه	بیشینه
آنالیز ۸۰	۰/۱۷۴۰۱	۰/۳۳۹۶۲۸	۰/۰۰۰	۲/۵۱۹
فصل ۸۰	۲/۵۰	۱/۱۲۵	۱	۴

جدول ۳- نتایج آزمون کروسکال والیس برای مقایسه فصل‌های مختلف سال

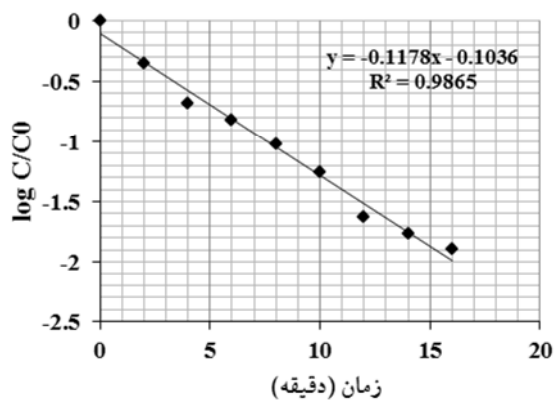
فصل	N	میانگین
بهار	۲۰	۵۲/۹۰
تابستان	۲۰	۳۰/۹۸
پاییز	۲۰	۴۸/۰۳
زمستان	۲۰	۳۰/۱۰
مجموع	۸۰	

به دست آمده در شکل ۱۱ آورده شده است. مطابق این نتایج، مقادیر CT که با تغییر مقادیر غلظت تنظیم شده باشد، به طور متوسط دارای کارایی بیشتری در حذف بوتاکلر است. دلیل این امر در میزان پایداری ازن با گذشت زمان است که با افزایش زمان تماس، به دلیل کاهش پایداری ازن، غلظت آن نیز تغییر کرده و در نتیجه کارایی آن کاهش می یابد.

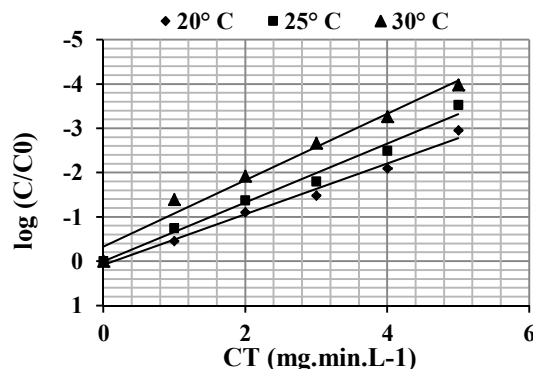
به منظور تعیین نرخ تماس در شرایط بهینه با غلظت ازن ۴ میلی گرم بر دقیقه، ابتدا روند غلظت سم بوتاکلر در زمان های مورد نظر بررسی شد. همان طور که در شکل ۱۲ مشاهده می شود، با گذشت زمان مقدار غلظت سم مورد نظر یک روند نزولی را طی می کند. با توجه به معادله سینتیکی شبه نوع اول، نرخ تماس عامل اکسید کننده با سم بوتاکلر سنجیده شد که نتایج در جدول ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که حاصلضرب غلظت ازن در مدت زمان تماس، با لگاریتم میزان بوتاکلر رابطه خطی و غیرمستقیم دارد. در شکل ۱۳ میزان تغییرات غلظت بوتاکلر در آب آشامیدنی با تغییرات نرخ تماس نشان داده شده است.



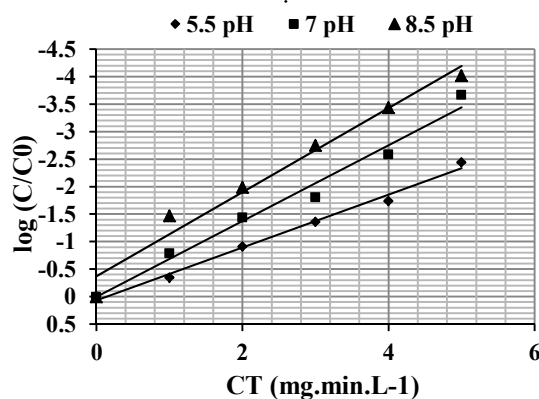
شکل ۱۱- مقایسه تغییرات زمان و غلظت در بررسی راندمان حذف بوتاکلر از آب های طبیعی



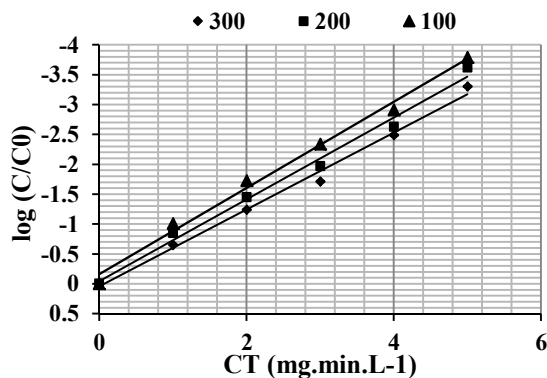
شکل ۱۲- تغییرات غلظت سم بوتاکلر در طول زمان در اثر عملکرد ازن زنی



شکل ۸- بررسی تأثیر دما بر راندمان کارایی ازن زنی در حذف بوتاکلر از آب



شکل ۹- بررسی تأثیر pH بر راندمان کارایی ازن زنی در حذف بوتاکلر از آب

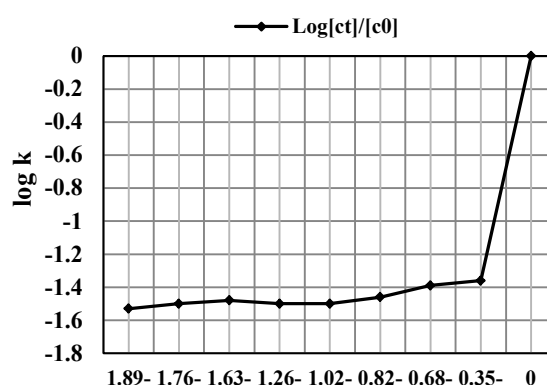


شکل ۱۰- بررسی تأثیر سختی بر راندمان کارایی ازن زنی در حذف بوتاکلر از آب

برای بررسی پارامترهای مربوط به اکسیداسیون و حذف بوتاکلر از آب به وسیله ازن، از پارامتر CT که حاصلضرب غلظت عامل اکسید کننده در زمان تماس آن با گونه مورد نظر است، استفاده شد. از آنجایی که در آزمایش های انجام شده تغییر مقدار CT با تغییر دادن پارامتر زمان صورت می گرفت، برای بررسی مقایسه ای تغییر غلظت بر روی نتیجه آزمایش ها، فرایندهای مشابهی در شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش های قبلی انجام و در آنها برای تغییرات میزان CT از تغییرات C به عنوان غلظت استفاده شد. نتایج

جدول ۶- نتایج مربوط به بررسی نرخ تماس ازن با سم بوتاکلر

K	Log[c _t]/[c ₀]	t
۰	۰	۰
۰/۰۴۳	-۰/۳۵	۲
۰/۰۴۰	-۰/۶۸	۴
۰/۰۳۴	-۰/۸۲	۶
۰/۰۳۱	-۱/۰۲	۸
۰/۰۳۱	-۱/۲۶	۱۰
۰/۰۳۳	-۱/۶۳	۱۲
۰/۰۳۱	-۱/۷۶	۱۴
۰/۰۲۹	-۱/۸۹	۱۶



شکل ۱۳- نمودار تغییرات غلظت سم بوتاکلر در آب آشامیدنی با لگاریتم نرخ تماس با ازن

پرمنگنات پتاسیم، بیشترین درصد راندمان مربوط به حذف سم آلاکلر^۲ با ازن بود که مقدار ۹۵ درصد را نشان داد که قابلیت بالای این رویکرد را برای حذف سموم نشان می‌دهد [۳۲]. در بررسی‌هایی که توسط سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا در سال ۲۰۰۱، انجام شده است، مشخص شده که راندمان حذف مواد از آب با استفاده از ازن، وابستگی بالایی با کیفیت آب (کدورت، کمیت و نوع مواد آلاینده، دما و pH)، زمان تماس و زمان کاربرد ماده اکسیدکننده در آب دارد که این امر در نتایج بررسی‌های حاضر به وضوح دیده می‌شود [۳۳].

مطالعات سینتیکی گسترده‌ای در زمینه بررسی عملکرد عوامل اکسنده در جذب آفت‌کش‌ها به دست پژوهشگران بسیاری در سطح جهان انجام شده است و بر طبق نتایج این مطالعات، فرایند اکسیداسیون یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای حذف علف‌کش‌های سمی و پایداری چون بوتاکلر و بسیاری از ترکیبات است. پهماسب و همکاران در پژوهشی در سال ۲۰۰۱، به حذف آفت‌کش کلروفنیل‌اوره^۳ از آب با استفاده از ازن زنی پرداختند. آنها از مطالعات سینتیکی برای بررسی مقدار جذب در شرایط مختلف دمایی و زمان تماس استفاده کردند که نتایج این بررسی قابلیت بالای حذف را توسط ازن نشان می‌دهد و با نتایج بررسی حاضر همخوانی دارد [۳۴]. احمد و همکاران در سال ۲۰۱۳، در پژوهشی در زمینه بررسی قابلیت حذف آفت‌کش‌ها از آب، با استفاده از ازن زنی، دو سطح غلظت ۱ و ۲ ppm را با توجه به زمان‌های تماس مختلف مطالعه، مشاهده کردند که با افزایش زمان تماس کلروپیریفوس^۴ و سیپرمترین^۵ با ازن، نرخ حذف افزایش پیدا می‌کند به طوری که درصد حذف در زمان‌های ۰.۴۵، ۰.۳۰، ۰.۱۵ و ۰.۰۶۰ دقیقه در سطح غلظت ۱، ۳.۹۷/۴، ۰.۹۶/۵ و ۱۰/۵ ppm ۹۸/۵ بود که نتایج بررسی حاضر را تأیید می‌کند [۳۵].

۴- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج مشخص شد که با افزایش دما، راندمان حذف افزایش می‌یابد. همچنین در pH‌های قلیایی راندمان ازن زنی برای حذف سم بوتاکلر بیشتر است.

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی عامل سختی بر راندمان حذف مشخص شد که با افزایش سختی و با افزایش زمان تماس عامل اکسنده با گونه مورد نظر، کارایی و راندمان حذف کاهش می‌یابد. با وجود تمامی فوایدی که برای این رویکرد عنوان شد،

بررسی‌های متعددی در مورد حذف آفت‌کش‌ها در جهان صورت گرفته است، به عنوان نمونه اورمد و همکاران در سال ۲۰۰۸، از دو روش کلرزنی و ازن زنی برای حذف آلاینده‌های مختلف از آب رودخانه ابرو^۱ استفاده کردند که با توجه به نتایج به دست آمده، راندمان میزان حذف سموم یاد شده به روش کلرزنی ۶۰ درصد و به روش ازن زنی ۷۰ درصد بود. نتایج این بررسی به راندمان بالای رویکرد اکسیداسیون از طریق ازن برای حذف سموم اشاره دارد [۲۹].

همچنین در بررسی که توسط رینولد در سال ۱۹۸۹ و دیوید در سال ۱۹۹۱، بر روی فاکتورهای محیطی تأثیرگذار بر فرایند ازن زنی انجام گرفت، نشان داده شد که با افزایش pH، راندمان ازن زنی افزایش می‌یابد که با نتایج بررسی حاضر همخوانی دارد [۳۰ و ۳۱].

در بررسی دیگر که به دست میتلر و همکاران در سال ۱۹۸۷، در زمینه بررسی راندمان و کارایی انواع اکسیدکننده‌ها برای حذف آفت‌کش‌ها انجام گرفت، بین اکسیدکننده‌هایی چون ازن، کلر،

^۱ Ebro

^۲ Alachlor
^۳ Chlorophenylurea
^۴ Chloropyrifos
^۵ Cypermethrin

با توجه به نتایج حاضر، به نظر می‌رسد که روش ازن‌زنی توجه بیشتری را از سوی مسئولان مربوط می‌طلبد، زیرا می‌تواند یکی از روش‌های مناسب برای حذف سم بوتاکلر از منابع آبی باشد و همچنین برای حذف و کنترل آفت‌کش‌ها که قابلیت انتقال و انباشت را از محیط‌های آبی به منابع غذایی مورد مصرف انسان‌ها دارند، مناسب است.

می‌توان اشاره کرد که محصولات جانبی حاصل از روش ازن‌زنی، بیشتر توسط ارگانوسم‌های موجود در آب قابل تجزیه بیولوژیک است و برای مصرف‌کنندگان خطرات شایان توجهی ندارد. از طرفی ازن قابلیت تجزیه زنجیره طولانی و با تعداد زیاد مولکول را دارد و این امر به‌طور همزمان باعث افزایش اکسیژن محلول در منبع آبی می‌شود.

۵- مراجع

1. Adeyeye, A., and Osibanjo, O. (1999). "Residues of organochlorine pesticides in fruits, vegetables and tubers from Nigerian markets." *J. of the Science of the Total Environment*, 231, 227-233.
2. Deng, L., Qu, H.M., Huang, R.K., Yang, Y.Z., Zheng, X.B., and Wang, H.Y. (2003). "Survey of food poisoning by organosphorus pesticide at an employee refectory." *J. of Practical Preventive Medicine*, 10, 766-767.
3. Li, X.H. (2002). "Analysis of food poisoning due to taking vegetable contaminated with organophosphorus pesticide." *J. of China Tropical Medicine*, 2(4), 519.
4. Kumari, N., Narayan, O.P., and Rai, L.C. (2009). "Understanding bu-tachlor toxicity in Aulosira fertilissima using physiological, biochemical and proteomic approaches." *J. of Chemosphere*, 77, 1501-1507.
5. Debnath, A., Das, A.C., and Mukherjee, D. (2002). "Persistence and effect of butachlor and basal in on the activities of phosphate solubilizing microorganisms in wetland rice soil." *J. of Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68, 766-777.
6. Xu, D., Xu, Z., Zhu, S., Cao, Y., Wang, Y., Du, X., Gu, Q., and Li, F. (2005). "Adsorption behavior of herbicide butachlor on typical soils in China and humic acids from the soil samples." *J. of Colloid. Interf. Sci.*, 285, 27-32.
7. Suseel, M.R. (2001). "Effect of butachlor on growth and nitrogen fixation by *Anabaena sphaerica*." *J. of Environmental Biology*, 22, 201-203.
8. Min, H., Ye, Y.F., Chen, Z.Y., Wu, W.X., and Du, Y.F. (2002). "Effects of butachlor on microbial enzyme activities in paddy soil." *J. of Environmental Sciences*, 14(3), 413-417.
9. Chen, Y.C., Katherinebanks, M., and Paulschwab, A. (2003). "Pyrene degradation in the rhizosphere of Tall Fescue (*Festuca arundinacea*) and Switchgrass (*Panicum virgatum* L)." *J. of Environmental Science and Technology*, 37, 5778-5782.
10. Junghans, M., Backhaus, T., Faust, M., Scholze, M., and Grimme, L.H. (2003). "Predictability of combined effects of eight chloroacetanilide herbicides on algal reproduction." *J. of Pest Management Science*, 59, 1101-1110.
11. Farah, M.A., Ateeq, B., Ali, M.N., Sabir, R., and Ahmad, W. (2004), "Studies on lethal concentrations and toxicity stress of some xenobiotics on aquatic organisms." *J. of Chemosphere*, 55, 257-265.
12. Senseman, S.A. (2007). *Herbicide handbook*, Weed Science Society of America, Lawrence.
13. Bowen, G.D., and Rovira, A.D. (1991). "The rhizosphere." Waisel, Y., Eshel, A., and Kafkafi, U., (Eds.) *Plant roots-the hidden half*, Marcel Dekker Inc., New York. 641-661.
14. Turpault, M.P., Gobran, G.R., and Bonnaud, P. (2007). "Temporal variations of rhizosphere and bulk soil chemistry in a Douglas fir stand." *J. of Geoderma*, 137, 490-496.
15. Ye, C.M., Wang, X.J., and Zheng, H.H. (2002). "Biodegradation of acetanilide herbicides acetochlor and butachlor in soil." *J. of Environmental Sciences*, 14(4), 524-529.
16. Chen, W.C., Yen, J.H., Chang, C.S., and Wang, Y.S. (2009), "Effects of herbicide butachlor on soil microorganisms and on nitrogen-fixing abilities in paddy soil." *J. of Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 120-127.

17. Ateeq, B., Farsh, M.A., and Ahmad, W. (2005). "Detection of DNA damage by alkaline single cell gel electrophoresis in 2, 4-dichlorophenoxy-acetic-acid and butachlor-exposed erythrocytes of *Clarias batrachus*." *J. of Ecotoxicol Environ. Saf.*, 62, 348-354.
18. Geng, B.R., Yao, D., and Xue, Q.Q. (2005b). "Genotoxicity of pesticide dichlorvos and herbicide butachlor in *Rhacophorus megacephalus* tadpoles." *J. of Acta Zool Sin*, 51, 447-454.
19. Panneerselvam, N., Sinha, S., and Shanmugam, G. (1999). "Butachlor is cytotoxic and clastogenic and induces apoptosis in mammalian cells." *Indian J. of Exp. Biol.*, 37, 888-892.
20. Hsu, K.Y., Lin, H.J., Lin, J.K., Kuo, W.S., and Ou, Y.H. (2005). "Mutagenicity study of butachlor and its metabolites using *Salmonella typhimurium*." *J. of Microbiol Immunol Infect*, 38, 409-416.
21. Tilak, K.S., Veeraiyah, K., Bhaskara Thathaji, P., and Butchiram, M.S. (2007), "Toxicity studies of butachlor to the freshwater fish *Channapunctata* (Bloch)." *J. of Environ. Biol.*, 28, 485-487.
22. Kamel, F. (2003). "Neurobehavioral performance and work experience in floride frameworkers." *J. of Environmental Health Perspectives*, 111, 1765-1772.
23. Fishel, F.M. (2004). *Evaluation of pesticides for carcinogenic potential*, University of Florida, Institute of Food and Agricultural Services (IFAS), USA.
24. EPA. (2000). *Summary of pesticide removal, transformation efficiencies from various drinking water treatment proeesses*, Prepared for the Committee to Advise on Reassessment and Transition (CARAT) <<http://www.EPA.gov/oppfead1/cafat/>>. (Octorber, 3, 2007).
25. Soleimani, P., and Amini-Ranjbar, Gh.R. (2004). "GC/MS analysis of fenitrothion and butachlor in Anzali wetland water." *J. of Research and Constructiveness*, 65, 8-15.
26. Brillas, E., Calpe, J.C., and Calbot, P.L. (2003). "Degradation of herbicide of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe and UVA light." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 381-391.
27. Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, T., and García, J. (2001), "Ozonation and biodegradation process in batch reactors treating black table olive washing wastewater." *J. of Industrial Engineering and Chemistry Research*, 40, 3144-3151.
28. Ku, Y., Chang, J.L., Shen, Y.S., and Lin, S.Y. (1998). "Decomposition of diazinon in aqueous solution by ozonation." *J. of Water Research*, 32(6), 1957-1963.
29. Ormad, M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., and Ovelleiro, J.L. (2007). "Pesticides removal in the process of drinking water production." *J. of Chemosphere*, 71, 97-106.
30. Reynolds, G., Graham, N., Perry, R., and Rice, R.G. (1989). "Aqueous ozonation of pesticides: A review." *J. of Ozone Science and Engineering*, 11, 339-382.
31. David, C.C., Yao, and Haag, W.R. (1991). "Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants." *J. of Wat. Res.*, 25, (7), 751-773.
32. Miltner, R.J., Baker, D.B., Speth, T.F., and Fronk, C.A. (1989). "Treatment of seasonal pesticides in surface waters." *J. of AWWA*, 81, 43-52.
33. United States Environmental Protection Agency. (2001). *The Incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformation in food quality protection act (FQPA) drinking water*, USEPA, USA.
34. Tahmasseb, L.A., Nelieu, S., Kerhoas, L., and Einhorn, J. (2002). "Ozonation of chlorophenylurea pesticides in water: reaction monitoring and degradation pathways." *J. of the Science of the Total Environment*, 291, 33-44.
35. Salama, A.K., and Osman, Kh.A. (2013). "Remediation of pesticide-polluted water using ozonation as a safe method." *Global J. of Human Social Science*, 13, 10-18.