

# مطالعه سمیت فنل و محصولات میانی حاصل از اکسیداسیون پیشرفته آن با استفاده از *دافنیا مگنا*

افشین ملکی<sup>۱</sup> امیرحسین محوی<sup>۲</sup> کاظم ندافی<sup>۳</sup>

(دریافت ۸۶/۷/۴ پذیرش ۸۶/۱۰/۴)

## چکیده

فنل یکی از ترکیبات معمول در فاضلاب صنایع مختلفی همچون تصفیه نفت و پتروشیمی، تولید آفت‌کشها، رنگ و نقاشی، تولید مواد شیمیایی آلی، تهیه پلاستیک و رزین و غیره است. آلوده شدن منابع آب به فنل یک مشکل جدی و تهدیدی برای سلامتی انسان، به دلیل سمیت بالای فنل محسوب می‌شود. در این مطالعه سمیت فنل و محصولات حاصل از تجزیه آن توسط روشهای سونوشیمیایی، فتوشیمیایی و فتوسونوشیمیایی بررسی شده است. آزمایش‌های زیست‌آزمونی با استفاده از نشانگر زیستی *دافنیا مگنا*، آزمایش‌های سونوشیمیایی با استفاده از یک دستگاه مولد امواج فراصوت (۵۰۰ وات) در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلوهرتز، و آزمایش‌های فتوشیمیایی توسط یک لامپ ۴۰۰ وات از نوع بخار جیوه با فشار متوسط انجام شد. غلظت فنل در تمام آزمایش‌ها، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود. نتایج آزمایش‌های زیست‌آزمونی نشان داد که *دافنیا مگنا* متأثر از سمیت فنل می‌باشد. مقایسه سمیت فنل با سمیت محصولات ناشی از تجزیه فنل توسط فرایندهای مورد مطالعه نشان داد که سمیت برای محلول خروجی از راکتور فتوسونولیز کمتر از سمیت به دست آمده برای فنل و محلولهای خروجی از راکتورهای سونولیز و فتولیز است. بنابراین براساس آزمون سمیت حاد توسط *دافنیا مگنا*، فرایندهای فتوسونولیز و فتولیز قادر هستند که سمیت محصولات حاصل از تجزیه فنل را کاهش دهند و لذا امکان استفاده از فرایندهای فتوسونولیز و فتولیز به عنوان یک گزینه برای تصفیه فاضلابهای حاوی ترکیبات فنلی وجود دارد.

**واژه‌های کلیدی:** زیست‌آزمونی، سونوشیمی، فتوشیمی، فنل، *دافنیا مگنا*.

## Bioassay of Phenol and its Intermediate Products Using *Daphnia magna*

Afshin Maleki<sup>1</sup> Amir Hossein Mahvi<sup>2</sup> Kazem Naddafi<sup>3</sup>

(Received Aug. 25, 2007 Accepted Dec. 25, 2007)

### Abstract

Phenol is one of the most common compounds found in many industrial effluents such as petroleum refining and petrochemicals, pharmaceuticals, pesticides, paint and dye industries, organic chemicals manufacturing, etc. The contamination of bodies of water with phenol is a serious problem in terms of environmental considerations due to its high toxicity. In this study, toxicity of phenol and its degradation mixtures by sonochemical, photochemical, and photosonochemical processes were investigated. Toxicity assay tests were carried out using *Daphnia magna* as a bio-indicator. The sonochemical and photochemical experiments were carried out using a bath sonicator (500 W) working at 35 and 130 kHz frequencies and with a 400 W medium pressure mercury lamp, respectively. Experiments were performed at initial concentrations of 100 mg L<sup>-1</sup>. Bioassay tests showed that phenol was toxic to *D. magna* and so resulted in quite low LC<sub>50</sub> values. Comparison of toxicity units (TU) between phenol and effluent toxicity showed that TU value for photosonochemical

1. Assist. Prof., Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences
2. Assist. Prof., Department of Public Health and Environmental Research Center, Tehran University of Medical Sciences, ahmahvi@yahoo.com
3. Assoc. Prof., Department of Public Health, Tehran University of Medical Sciences

- ۱- استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان
- ۲- استادیار دانشکده بهداشت و مرکز تحقیقات محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، ahmahvi@yahoo.com
- ۳- دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

effluent was lower than that obtained for phenol, photochemical effluent, and sonochemical effluent. It was found that the toxicity unit of photochemical effluent was lower than that obtained for sonochemical effluent. According to the *D.magna* acute toxicity test, it is concluded that photosonolysis and photolysis are capable of decreasing the toxicity of by-products formed during the degradation of phenol aqueous solutions. Photosonic and photolytic processes can, therefore, be recommended as a potential approach to the treatment of phenolic wastewater.

**Keywords:** Bioassay, Sonochemistry, Photochemistry, Phenol, *D. magna*.

## ۱- مقدمه

تصفیه مؤثر انواع فاضلابها به ویژه فاضلابهای صنعتی به منظور حفظ محیط زیست از اهمیت زیادی برخوردار است. امروزه به دلیل گسترش روزافزون صنایع شیمیایی به ویژه بر پایه مواد نفتی، پالایش نفت خام و تولید فراورده‌های مربوطه و نیاز گسترده به آب در فرایند تولید، انواع پسابهای خطرناک حاوی ترکیباتی چون هیدروکربورها، چربی و روغن، فنل، سولفید هیدروژن و غیره به طبیعت وارد می‌شوند. در بین ترکیبات شیمیایی موجود در پسابهای صنعتی، فنل و مشتقات آن یکی از ترکیبات فراگیر است که علاوه بر طرق مصنوعی از طریق طبیعی نیز وارد منابع آب شده و همچنین به دلیل ساختمان فیزیکی‌اش در اکثر ترکیبات شیمیایی و حتی در فاضلابهای شهری نیز وجود دارد و به دلیل پایداری نسبی در محیط، قابلیت انحلال در آب و مشکلات بهداشتی مورد توجه است [۱]. فنل در صنایع فولاد، صنایع تولید منسوجات مصنوعی و ساخت رزین و پلاستیک به عنوان کاتالیست، صنایع رنگ، خودروسازی، صنایع آلومینیم، کودسازی، ساخت آفت‌کش‌ها، صنایع دارویی و آرایشی، پتروشیمی و... کاربرد دارد، لذا به عنوان یک آلاینده مهم در پساب صنایع فوق یافت می‌شود [۲].

در سالهای اخیر اثرات فاضلابهای خروجی صنایع بر اکوسیستم به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است و محدودیتی در روند توسعه صنایع به دنبال داشته است، زیرا اکثر فاضلابها حاوی یک دامنه وسیعی از آلاینده‌ها می‌باشند که اولاً توسط روشهای متداول قابل شناسایی نیست و ثانیاً در صورت شناسایی و تعیین مقدار، حفظ حیات آبزیان در آبهای پذیرنده این نوع فاضلابها به دلیل عدم آگاهی از اثرات همزمان و تشدید کنندگی آلاینده‌ها امکان‌پذیر نیست. در این خصوص بلینوا<sup>۱</sup> از روش زیست آزمونی برای ارزیابی سمیت فاضلاب شهری، شیرابه و فاضلاب صنعتی استفاده نموده و نشان داد با وجود اینکه تمام پسابهای مورد آزمایش، از استاندارد دفع پساب برخوردار بودند، اما براساس نتایج زیست آزمونی برای تخلیه به محیط زیست مناسب نبودند [۳]. همچنین ویلگاسو<sup>۲</sup> و همکارانش نیز تفاوت بین استانداردهای خروجی

پساب و نتایج زیست آزمونی را مورد بررسی قرار دادند و بیان نمودند که هر دو روش برای ارزیابی کیفیت پساب ضروری است [۳ و ۴]. لذا در سال ۱۹۸۴، سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا یک روش جامع (زیست آزمونی) برای شناسایی آلاینده‌های سمی و اثرات آن در محیط زیست توصیه کرد [۵ و ۶]. در واقع زیست آزمونی می‌تواند مشخصات شیمیایی فاضلابها را تعیین کند و نتایج آن بیانگر اثرات اکولوژیکی بر آبهای پذیرنده است. زیست آزمونی روشی عینی برای ارزیابی اثر بخشی روشهای تصفیه به کار گرفته شده می‌باشد. از اینرو انجام آزمایش‌های زیست آزمونی در این مطالعه برای تعیین اثرات اکولوژیکی پساب حاصل از فرایندهای تصفیه در نظر گرفته شد، زیرا سمیت فنل و مشتقات آن برای موجودات آبی (در غلظتهای کمتر از میلی‌گرم در لیتر) محرز و قابل توجه می‌باشد [۷]. از آنجا که آبهای آلوده اصلی‌ترین منبع ورود فنل به آبهای پذیرنده است، لذا به منظور کاهش مضرات زیست محیطی فنل باید توجهات بر روی کاهش سمیت فاضلابهای فنلی از طریق انجام تصفیه مناسب و جلوگیری از تخلیه این مواد سمی بدون اعمال استانداردهای لازم، متمرکز شود.

در خصوص انتخاب نشانگرهای زیستی برای آزمایش‌های زیست آزمونی مطالعات مختلفی توسط محققین انجام شده و محرز گردیده است که در بین موجودات آبی آبهای شیرین، حساس‌ترین گونه‌ها نسبت به فنل، *دافنیا* و *سیریدوفنیا دوویا*<sup>۳</sup> و گونه‌هایی از ماهی مثل قزل آلا است [۶ و ۸]. اما استفاده از *دافنیا* با توجه به زمان تولید مثل کوتاه، حساسیت بالا، ساده بودن آزمایش و پایین بودن هزینه‌های آزمایشگاهی و از همه مهم‌تر به خاطر توان بکرزائی و تولید نوزادهایی از یک جنس با همانندی ژنتیکی که در اعتبار نتایج حاصل بسیار مهم است، امروزه جایگاه ویژه‌ای در آزمایش‌های زیست آزمونی پیدا کرده است [۹-۱۲].

بنابراین با توجه به حساسیت *دافنیا* به فنل و به منظور ارزیابی میزان سمیت فنل و میزان ثمر بخشی تعدادی از روشهای شیمیایی حذف فنل بر پایه روشهای اکسیداسیون پیشرفته، *دافنیا* به عنوان نشانگر زیستی آزمایش‌های زیست آزمونی انتخاب شد. و سمیت فنل و محصولات حاصل از تجزیه فنل توسط فرایندهای

<sup>1</sup> Blinova

<sup>2</sup> Villegas

<sup>3</sup> *Ceriodaphnia dubia*

اولتراسونیک، فتولیز و فتوسونیک برحسب غلظت کُشنده پنجاه (LC<sub>50</sub>)<sup>۱</sup> و واحد سمیت (TU)<sup>۲</sup> تعیین گردید.

## ۲- مواد و روشها

این تحقیق یک مطالعه تجربی - کاربردی بود و در سال ۱۳۸۵ در دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام گردید. برای انجام آزمایش‌های زیست‌آزمونی از *دافنیا* استفاده شد که با توجه به کاهش دما در هنگام انجام آزمایش‌های زیست‌آزمونی در شهر تهران و عدم دستیابی به *دافنیا*، *دافنیای* اولیه برای آزمایش از اهواز تهیه و به تهران منتقل گردید. سپس به منظور تهیه *دافنیا*‌هایی با همانندی ژنتیکی یکسان، در مرحله اول یکی از *دافنیا*‌ها به تنهایی در محیط کشت تهیه شده کشت داده شد. سپس نوزادهای به دنیا آمده نگهداری و تغذیه شدند تا به مرحله بلوغ رسیده و به منظور تولید انبوه مورد استفاده قرار گرفتند.

محیط کشت مورد نیاز برای کشت *دافنیا* براساس روش استاندارد با استفاده از ۵ گرم کود گوسفندی<sup>۳</sup> خشک، ۲۵ گرم خاک باغچه و یک لیتر آب قنات جلالیه ساخته شد. این محلول به همراه سوسپانسیون محتوی مخمر خشک به صورت یک روز در میان جهت تغذیه *دافنیا* استفاده شد [۱۳]. آزمایش‌های سونوشیمیایی با استفاده از یک دستگاه مولد امواج فراصوت (۵۰۰ وات) در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلو هرتز، و آزمایش‌های فتوشیمیایی توسط یک لامپ ۴۰۰ وات از نوع بخار جیوه با فشار متوسط انجام شد.

در خصوص تعیین سمیت فنل ابتدا محلول استوک فنل با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد، سپس هشت نمونه که هر یک به ترتیب حاوی ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد از محلول استوک اولیه بود برای مراحل بعدی تهیه گردید. به منظور تعیین سمیت محصولات حاصل از تجزیه فنل توسط فرایندهای اولتراسونیک، فتولیز و فوتوسونیک، نمونه‌های اولیه برای آزمایش از محلول خروجی از هر یک از راکتورها (شامل یک راکتور فتولیز، یک راکتور سونولیز و یک راکتور فوتوسونولیز، هر کدام به حجم دو لیتر) که غلظت اولیه فنل آنها ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر بود، تهیه گردید. در این مرحله به دلیل مجهول بودن غلظت محصولات مختلف موجود در نمونه‌ها، نمونه‌های مورد نیاز برای آزمایش زیست‌آزمونی براساس درصد حجمی به تعداد هشت نمونه که هر یک به ترتیب حاوی ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد حجمی از نمونه اولیه (خروجی از هر راکتور) بود، تهیه

شد و قبل از انجام آزمایش‌ها سمیت pH نمونه‌ها توسط بافر در حد خنثی تنظیم گردید.

برای انجام آزمایش‌ها، ابتدا نوزادهای *دافنیا* (نوزادهای چهار تا پنج روزه) از محیط کشت جمع‌آوری شده و سه مرتبه در آب رقیق‌سازی شست و شو داده شدند. سپس تعداد ۱۰ عدد *دافنیا* به هر یک از ظروف آزمایش اضافه گردید. تعداد ظروف مورد استفاده در هر یک از آزمایش‌ها یک‌سری ۹ تایی بود که یکی از ظروف به عنوان شاهد در نظر گرفته شد و غلظت ماده مورد ارزیابی در آن صفر بود. در مرحله بعد به هر یک از ظروف آزمایش مقدار ۱۰۰ میلی‌لیتر از نمونه تهیه شده اضافه گردید. مدت زمان آزمایش ۹۶ ساعت بود. بعد از ۲، ۴، ۶، ۸، ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت مشاهدات و تعداد *دافنیا*‌های مرده در فرم مخصوص ثبت گردید. روش انجام آزمایش‌ها بر اساس کتاب روش‌های استاندارد و روش EPA-821-R-02-012 سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا بود [۹ و ۱۲]. تجزیه و تحلیل داده‌ها و محاسبه غلظت کُشنده پنجاه با استفاده از روش آماری پروبیت انجام گردید. واحد سمیت نیز از تقسیم عدد صد بر غلظت کُشنده پنجاه به دست آمد [۵ و ۷].

## ۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های زیست‌آزمونی بر روی فنل و محصولات میانی حاصل از تجزیه فنل در طی فرایندهای مورد نظر به صورت داده‌های آماری آنالیز پروبیت در جدول ۱ ارائه شده است. در این جدول براساس آنالیز رگرسیون، درصد مرگ و میر *دافنیا* مگنا در مقابل درصدهای حجمی مختلف از فنل و محلول حاوی محصولات حاصل از تجزیه آن برای تعیین غلظت کُشنده پنجاه بیان شده است و براساس آن شاخصهای بیان سمیت تعیین و در جدول ۲ ارائه گردیده است. این نتایج نشان می‌دهد که واحد سمیت ۹۶ ساعته برای فنل برابر ۶/۳۶ بوده که بعد از انجام فرایندهای اولتراسونیک با فرکانس ۱۳۰، اولتراسونیک با فرکانس ۳۵، فتولیز و فوتوسونیک به ترتیب به ۶/۲۱، ۵/۰۴، ۴/۳۵ و ۲/۷ کاهش یافته است. این روند کاهش در زمانهای ۲۴، ۴۸ و ۷۲ ساعته نیز مشاهده گردید. هر چند در رابطه با هر کدام از نمونه‌های مورد نظر با افزایش زمان واحد سمیت یک روند رو به افزایش به چشم می‌خورد. نکته قابل توجه در نتایج، تأثیر نوع فرایند و همچنین فرکانس امواج فراصوت در کاهش سمیت می‌باشد که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

همان طوری که اشاره گردید فاکتورهای سمیت فنل (LC<sub>50</sub> و TU) بر اساس روش آماری پروبیت در یک دوره ۹۶ ساعته تعیین شد. با توجه به غلظت اولیه فنل یعنی ۳۳/۱۴ میلی‌گرم در لیتر، LC<sub>50</sub> ۲۴ ساعته فنل بر روی *دافنیا* نیز برابر

<sup>1</sup> Lethal Concentration 50 (LC<sub>50</sub>)

<sup>2</sup> Toxicity Unit (TU)

<sup>3</sup> Sheep Manure

۳۳/۱۴ درصد حجمی است. این نتیجه تقریباً مشابه نتایج سایر محققین می‌باشد [۱۴]. البته نتایج مطالعات سمیت فنل دارای طیف نسبتاً وسیعی است. به عنوان مثال کایرنز<sup>۱</sup> و همکارانش مقادیر LC<sub>50</sub> فنل را برای دماهای متفاوت توسط دافنیا مگنا در دوره زمانی ۲۴ و ۴۸ ساعت برای دمای ۵ و ۲۵ درجه سلسیوس به ترتیب برابر ۱۱۵ الی ۱۰۲ میلی‌گرم در لیتر و ۱۰۰ الی ۹۱/۲ میلی‌گرم در لیتر تعیین نمودند [۶]. در عوض پویلیرس<sup>۲</sup> مقادیر بین ۱۰ تا ۳۵ میلی‌گرم در لیتر را برای LC<sub>50</sub> ۲۴ ساعته و پورخورست<sup>۳</sup> مقدار ۳۰ میلی‌گرم در لیتر را برای LC<sub>50</sub> ۴۸ ساعته گزارش کردند [۱۴]. بوکیما<sup>۴</sup> نیز LC<sub>50</sub> برابر ۲۰۵ میلی‌گرم در لیتر را برای مدت ۴۸ ساعت در مورد فنل گزارش کرده است [۶]. بنابراین مشاهده می‌شود که محققین مختلف دامنه خاصی از LC<sub>50</sub>

<sup>1</sup> Cairns  
<sup>2</sup> Pevilliers  
<sup>3</sup> Purkhurst  
<sup>4</sup> Buikema

را برای فنل گزارش داده‌اند که دلیل اصلی آن شرایط حاکم بر سیستم در زمان انجام آزمون بوده است. تمامی صاحب‌نظران در این زمینه معتقد هستند که فاکتورهای فیزیکی، شیمیایی و عوامل محیطی نقشی بسزا در رفتار نشانگرهای زیستی و در نتیجه میزان پذیرش و انطباق آن با ماده سمی دارند. گونه‌هایی از ماهی نیز از حساسیت زیادی نسبت به فنل برخوردارند. در این میان کیشوا<sup>۵</sup> LC<sub>50</sub> ۹۶ ساعته فنل را بر روی ماهی قزل‌آلای رنگین‌کمان حدود ۵/۰۲ میلی‌گرم در لیتر گزارش نموده است. که اهمیت و لزوم توجه به تخلیه فاضلابهای فنلی و صدمات وارده به اکوسیستم‌های آبی را نشان می‌دهد [۸].

جدول ۱ نتایج آزمون پروبیت برای تعیین سمیت فنل و محصولات حاصل از تجزیه فنل و جدول ۲ شاخصهای LC<sub>50</sub> و TU (واحد سمیت) فنل و محصولات تجزیه‌ای آن را در دوره زمانی ۹۶ ساعته ارائه می‌نماید.

<sup>5</sup> Kishwa

جدول ۱- نتایج آزمون آماری پروبیت به منظور تعیین معیارهای بیان سمیت فنل و مخلوط محصولات حاصل از تجزیه آن بر روی دافنیا مگنا

نتایج آماری آنالیز پروبیت							
نوع محلول مورد آزمایش	زمان (ساعت)	ضریب رگرسیون	خطای معیار ضریب همبستگی	خطای معیار عرض از مبدا	عرض از مبدا	کای دو (x <sup>2</sup> )	مقدار پی (P)
فنل	۲۴	۵/۳۵	۱/۲۱	-۸/۱۰	۱/۹۰	۲	۰/۹۲
	۴۸	۴/۵۰	۰/۹۴	-۵/۸۰	۱/۳۱	۱/۴۰	۰/۹۷
	۷۲	۵/۳۰	۱/۱۹	-۶/۷۰	۱/۶۰	۱	۰/۹۸
	۹۶	۴/۲۱	۰/۸۶	-۵	۱/۱۳	۲/۳۰	۰/۸۹
محلول حاصل از فرایند اولتراسونیک با فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز	۲۴	۴/۲۷	۰/۹۲	-۶/۹۰	۱/۵۰	۱	۰/۹۱
	۴۸	۳/۹۸	۰/۸۰	-۵/۵۰	۱/۱۷	۰/۷۰	۰/۹۹
	۷۲	۳/۹۹	۰/۸۰	-۵/۲۰	۱/۱۳	۱/۲۰	۰/۹۸
	۹۶	۴/۶۰	۰/۹۹	-۵/۶۰	۱/۲۹	۱/۷۰	۰/۹۴
محلول حاصل از فرایند اولتراسونیک با فرکانس ۳۵ کیلو هرتز	۲۴	۴/۳۵	۰/۹۲	-۷/۴۰	۱/۶۰	۳/۲۰	۰/۷۹
	۴۸	۳/۹۰	۰/۸۱	-۵/۹۰	۱/۲۸	۱/۷۰	۰/۹۵
	۷۲	۴/۱۵	۰/۸۳	-۵/۸۰	۱/۲۴	۱	۰/۹۹
	۹۶	۵/۵۵	۱/۲۳	-۷/۲۰	۱/۶۹	۱/۸۰	۰/۹۴
محلول حاصل از فرایند فتولیز	۲۴	۵/۴۳	۱/۲۶	-۹/۹۰	۲/۲۳	۵/۸۰	۰/۴۵
	۴۸	۵/۰۲	۱/۰۷	-۸/۲۰	۱/۷۵	۱	۰/۹۸
	۷۲	۴/۳۰	۰/۹۳	-۶/۵۰	۱/۴۶	۲/۶۰	۰/۸۵
	۹۶	۵/۲۲	۱/۱۹	-۷/۱۰	۱/۷۳	۴	۰/۸۸
محلول حاصل از فرایند فتوسونیک	۲۴	۵/۹	۱/۵۱	-۱۱	۲/۷۷	۳/۴۰	۰/۷۸
	۴۸	۳/۹۳	۰/۸۹	-۶/۹۰	۱/۵۲	۲	۰/۹۲
	۷۲	۴/۴۷	۰/۹۶	-۷/۴۰	۱/۵۹	۱/۴۰	۰/۹۷
	۹۶	۵/۱۰	۱/۱۰	-۸	۱/۷۵	۳/۴۰	۰/۷۶

جدول ۲- نتایج غلظت کُشنده ۵۰ و واحد سمیت فنل و محلول حاصل از فرایندهای اولتراسونیک، فتولیز و فتوسونیک بر روی *دافنیا مگنا*

زمان (ساعت)				معیار سنجش سمیت	نوع محلول مورد آزمایش
۹۶	۷۲	۴۸	۲۴		
۱۵/۷۲	۱۸/۱۴	۱۹/۵۰	۳۳/۱۴	LC <sub>50</sub> (v/v) %	فنل
۶/۳۶	۵/۵۱	۵/۱۳	۳/۰۲	واحد سمیت ( TU )	
۱۶۰/۸۰	۲۰۰/۹۰	۲۳۵/۵۰	۴۱۲/۲۰	LC <sub>50</sub> (v/v) %	محلول حاصل از فرایند اولتراسونیک با فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز
۶/۲۱	۴/۹۷	۴/۲۴	۲/۴۲	واحد سمیت ( TU )	
۱۹۸/۴۰	۲۴۶/۱۰	۳۲۲/۲۰	۵۱۲/۸۰	LC <sub>50</sub> (v/v) %	محلول حاصل از فرایند اولتراسونیک با فرکانس ۳۵ کیلو هرتز
۵/۰۴	۴/۰۶	۳/۱۰	۱/۹۵	واحد سمیت ( TU )	
۲۲۹/۸۰	۳۲۲/۸۰	۴۲۳/۹۰	۶۶۴/۷۰	LC <sub>50</sub> (v/v) %	محلول حاصل از فرایند فتولیز
۴/۳۵	۳/۰۹	۲/۳۵	۱/۵۰	واحد سمیت ( TU )	
۳۷۰/۶۰	۴۵۲/۷۰	۵۹۹	۷۶۰/۷	LC <sub>50</sub> (v/v) %	محلول حاصل از فرایند فتوسونیک
۲/۷۰	۲/۲۰	۱/۶۷	۱/۳۱	واحد سمیت ( TU )	

مشابه و بالاتری نسبت به فنل هستند. به عنوان مثال هیدروکوکینون با سمیت بسیار بالاتر و مقدار زیاد می‌تواند عامل بروز این اختلاف در مقدار سمیت بین پساب دو فرایند اولتراسونیک باشد. محرز شده است که هیدروکوکینون دارای LC<sub>50</sub> ۲۴ ساعته‌ای برابر ۰/۰۴ تا ۰/۹ میلی‌گرم در لیتر است که بسیار بیشتر از سمیت فنل است [۱۵]. سمیت بالای هیدروکوکینون توسط سایر محققین نیز تأیید شده است [۱۵].

در مورد رزورسینول نیز LC<sub>50</sub> ۲۴ و ۴۸ ساعته در محدوده ۰/۲۵ تا ۰/۹ میلی‌گرم در لیتر برای *دافنیا مگنا* گزارش شده است. اختلاف مزبور ناشی از تولید محصولات واسطه میانی است که ضمن تجزیه فنل طی فرایند اولتراسونیک به وجود می‌آیند. اما این نکته را نیز نباید نادیده گرفت که اولاً غلظت این محصولات در مجموع کم است و ثانیاً مقداری از آنها نیز طی هر کدام از فرایندها تحت تجزیه بیشتر قرار گرفته و به محصولات پایانی واحد سمیت کم و یا غیر سمی تبدیل می‌شوند. لذا در مجموع این وضعیت باعث گردیده که در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش سمیت حاصل از تجزیه فنل از سمیت فنل کمتر باشد. به خصوص در مورد فرایند فتولیز به دلیل کارایی بالای پرتو فرابنفش در تخریب فنل و محصولات میانی آن و در فرایند فتوسونیک به دلیل اثر تشدیدکنندگی پرتو فرابنفش با امواج فراصوت، مقادیر سمیت به دست آمده به مراتب کمتر از سمیت محلول حاصل از فرایندهای اولتراسونیک است. زیرا مشخص شده است که هیدروکوکینون به راحتی به ترکیبات ساده‌تر با سمیت کمتر تبدیل می‌شود. به عنوان مثال در مرحله اول این تجزیه، هیدروکوکینون به بنزوکوکینون تبدیل

مقایسه نتایج آزمایش‌های زیستی محصولات حاصل از تجزیه فنل با سمیت فنل نشان می‌دهد سمیت محلول اولیه (فنل با شاخص واحد سمیت معادل ۳/۰۲) بعد از اعمال فرایندهای اولتراسونیک، فتولیز و فتوسونیک به ترتیب به ۲/۴۲، ۱/۵ و ۱/۳۱ برای دوره ۲۴ ساعته کاهش یافته است. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که هر کدام از فرایندها تا حدودی، از پتانسیل حذف و تخریب فنل و کاهش سمیت را برخوردار بوده‌اند. بنابراین فرضیه کاهش سمیت محصولات حاصل از تجزیه فنل بعد از انجام فرایندهای اولتراسونیک، فتولیز و فتوسونیک مورد قبول است و بسته به نوع فرایند به کار رفته، کاهش در میزان سمیت مخلوط محصولات حاصل از تجزیه فنل در مقایسه با سمیت فنل اولیه ورودی به راکتورها وجود دارد. مقایسه بین LC<sub>50</sub> فرایند اولتراسونیک در دو فرکانس ۳۵ و ۱۳۰ کیلو هرتز (جدول ۲) نشان می‌دهد که راندمان حذف فنل در فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز بیشتر از فرکانس ۳۵ کیلو هرتز است اما میزان سمیت محصولات حاصل از فرایند اولتراسونیک با فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز بالاتر از سمیت محصولات حاصل از فرایند اولتراسونیک با فرکانس ۳۵ کیلو هرتز است. دلیل این وضعیت تخریب بیشتر فنل و تولید محصولات میانی با سمیت بیشتر در حین فرایند است که عملاً تا حدودی دست نخورده باقی مانده و سبب بالاتر رفتن سمیت در پساب ناشی از راکتور اولتراسونیک با فرکانس ۱۳۰ کیلو هرتز در مقایسه با پساب ۳۵ کیلو هرتز شده است. زیرا عمده محصولات عمده تجزیه فراصوتی و نوری فنل تولید هیدروکوکینون، بنزوکوکینون، کاته کول و رزورسینول است که تمامی این ترکیبات واحد سمیت تقریباً

#### ۴- نتیجه گیری

نتیجه گیری نهایی اینکه اولاً فنل دارای اثر سمی بر روی *دافنیا مگنا* است و ثانیاً بسته به نوع فرایند اکسیداسیون، محصولات حاصل از تجزیه فنل در مجموع واجد سمیت کمتر و متفاوت است. بنابراین با توجه به وجود سمیت در مخلوط محصولات حاصل از تجزیه فنل در مقایسه با سمیت فنل اولیه قبل از فرایند (هر چند که کمتر است)، طولانی نمودن زمان فرایندها برای رسیدن به تخریب کامل محصولات میانی و جلوگیری از اثرات سوء آنها در محیط زیست ضروری می باشد.

می شود که سمیت آن مشابه فنل است. بنزوکونیون نیز به نوبه خود به ترکیبات کاته کول و رزورسینول تبدیل می گردد که سمیت این دو ترکیب نیز مشابه فنل است. در صورت تداوم واکنش نهایتاً تمامی محصولات میانی به ترکیبات ساده و بی خطر تبدیل خواهند شد. بنابراین براساس آزمون سمیت حاد توسط *دافنیا مگنا*، فرایندهای فتوسونیک و فتولیز قادر هستند که سمیت محصولات حاصل از تجزیه فنل را کاهش دهند و لذا امکان استفاده از فرایندهای فتوسونیک و فتولیز به عنوان یک گزینه برای تصفیه فاضلابهای حاوی ترکیبات فنلی قابل بررسی است.

#### ۵- مراجع

- 1- Sawyer, C. N., McCarty, P. L., and Parkin, G. E. (2000). *Chemistry for environmental engineering*, 4<sup>th</sup> Ed., Tata McGraw-Hill, New Delhi.
- 2- Nemerow, N. L. (1991). *Industrial and hazardous waste treatment*, 2<sup>nd</sup> Ed., Van Nostrand Reinhol, New York.
- 3- Blinova, I. (2000). "Use of bioassay for toxicity assessment of polluted water." Proc., *Symposium dedicated to the 40th Anniversary of Institute of Environmental Engineering at Tallinn Technology University*, Tallinn, 149-154.
- 4- Villegas-Navarro, A., Gonzalez, M.C. R., Lopez, E. R., Aguilar, R. D., and Marcal, W. S. (1999). "Evaluation of *daphnia magna* as an indicator of toxicity and treatment efficacy of textile wastewaters." *Environ. Int.*, 25(5), 619-624.
- 5- Jin, H., Yang, X., Yin, D., and Yu, H. (1999). "A case study on identifying the toxicant in effluent discharged from a chemical plant." *Mar. Pollut. Bull.*, 39(1-12), 122-125.
- 6- Cairns, J., Buikema, A. L., Heath, A. G., and Parker, B. C. (1978). "Effects of temperature on aquatic organism sensitivity to selected chemicals." *Bulletin 106*, A publication of Virginia Water Resources Research Center, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia 24060.
- 7- Guerra, R. (2001). "Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents." *Chemosphere*, 44, 1737-1747.
- 8- Minister of Public Works and Government Services Canadian. (2000). *Priority substances list assessment report: Phenol*, Environmental Protection Act, Environment Health Canada.
- 9- APHA, AWWA, and WEF. (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19<sup>th</sup> Ed., Washington, D.C.
- 10- Munzinger, A., and Monicelli, F. (1994). "A comparison of the sensitivity of three *daphnia magna* populations under chronic heavy metal stress." *Ecotox. Environ. Safe.*, 22(1), 435-440.
- 11- Lavens, P., and Sorgeloos, P. (1996). *Manual on the protection and use of live food for acuacultrue*, FAO Fisheries Technical Paper, 361.
- 12- U.S. Environmental Protection Agency. (2002). *Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms*, 5<sup>th</sup> Ed., EPA-821-R-02-012.
- 13- Wu, C., Liu, X., Wei, D., Fan, J., and Wang, L. (2001). "Photosonochemical degradation of phenol in water." *Water, Res.*, 35(16), 3927-3933.
- 14- Warrington, P. (2002). *Ambient working water quality guidelines for phenols, water, air and climate change branch*, Ministry of Water, Land and Air Protection, British Colombia, Canada.
- 15- Sollmann, T. (2005). "Correlation of the aquarium goldfish toxicities of some phenols, quinones, and other benzene derivatives with their inhibition of autooxidative reactions." *J. Gen. Physiol.*, 32, 671-679.