

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته UV/H_2O_2 و UV/S_2O_8 در حذف دگزامتازون از محلول های آبی

رضاشکوهی^۱، مهدی سالاری^۲، ابوالفضل عرب کوهسار^۳، حسین فرجی^{۲*}

- ۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۲- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
 ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

چکیده

مقدمه

آلودگی های دارویی که به محیط های آبی رها می شوند می توانند باعث ایجاد مشکلات بهداشتی در انسان ها و سایر موجودات شوند. در مطالعه حاضر به بررسی حذف دگزامتازون از محلول های آبی سنتتیک با استفاده از روش UV/H_2O_2 و UV/S_2O_8 پرداخته شد.

مواد و روش ها

این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور با جریان منقطع انجام شده است. در این مطالعه تاثیر فاکتورهای زمان (۵-۶۰ دقیقه)، pH (۳-۱۱)، دوز S_2O_8 (۰/۱-۷/۵ میلی مول)، دوز H_2O_2 (۰/۱-۷/۵ میلی مول) و غلظت دگزامتازون (۵-۲۰ میلی گرم در لیتر) در میزان حذف، مورد آزمایش قرار گرفت. غلظت باقی مانده دگزامتازون با استفاده از اسپکتروفتومتر DR (مدل ۵۰۰۰) در طول موج ۲۴۱ نانومتر سنجیده شد.

یافته ها

نتایج نشان داد پارامترهای pH، زمان تماس و دوز S_2O_8 و H_2O_2 با افزایش و غلظت دگزامتازون با کاهش، منجر به افزایش راندمان می شود. حذف دگزامتازون در شرایط بهینه در زمان ۴۰ دقیقه، pH=۳، غلظت دگزامتازون ۵ میلی گرم در لیتر برای دوزهای ۰/۱، ۰/۵، ۱/۵، ۷/۵ میلی مول اکسید کننده UV/S_2O_8 به ترتیب ۴۷، ۵۹، ۸۲، ۹۱ و ۹۸ درصد و برای اکسید کننده UV/H_2O_2 به ترتیب ۱۹، ۴۹، ۶۱، ۶۵ و ۷۲ درصد بدست آمد.

نتیجه گیری

با توجه به راندمان های بالاتر در روش UV/S_2O_8 نسبت UV/H_2O_2 و ذخیره آسان و پایداری متوسط S_2O_8 و توانایی اکسیداسیون بالاتر SO_4^- نسبت به OH° ، بهتر است که از روش UV/S_2O_8 جهت حذف دگزامتازون بهره جست.

کلیدواژه ها

آلودگی های دارویی، دگزامتازون، محلول های آبی، راندمان حذف

مقاله پژوهشی اصیل

تاریخ دریافت: ۹۶/۵/۳۱

تاریخ پذیرش: ۹۷/۲/۲۳

*نویسنده مسئول: حسین فرجی، گروه

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده

بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان،

همدان، ایران

تلفن:

پست الکترونیک:

Faraji_hoseyn@yahoo.com



مقدمه

امروزه مقادیر زیادی از آلودگی‌های دارویی به محیط آبی وارد می‌شود که قابل شناسایی می‌باشند (۲۰). بطور مثال در مطالعه‌ای حدود ۳۱ گونه از محصولات دارویی، مراقبت شخصی و مواد شیمیایی مختل کننده غدد درون ریز در رودخانه‌ای در سئول شناسایی شدند (۱). منابع متفاوتی بعنوان منشا آلودگی منابع آبی به ترکیبات دارویی شناخته شده است و بطور یقین خروجی سیستم‌های تصفیه فاضلاب عامل اصلی پخش این نوع آلودگی به محیط می‌باشد (۲، ۳). علت حضور آلودگی‌های دارویی در فاضلاب‌ها می‌تواند به دلایل مختلفی باشد. بطور مثال مصرف دارو توسط انسان باعث تولید یکسری مولکول‌ها و متابولیت‌ها در بدن شده و با دفع آنها از طریق ادرار و مدفوع وارد فاضلاب‌ها می‌شود (۴).

مسیرهای دیگر ورود ترکیبات دارویی به محیط می‌تواند بعلت استفاده داروها در پرورش حیوانات و یا دفع ناصحیح داروهای تاریخ گذشته و غیر قابل مصرف باشد (۵، ۶). عوارض آلودگی‌های دارویی می‌تواند جانداران موجود در محیط‌های آبی و انسان‌ها را تهدید کند. بطور مثال مشاهده شده است که آلودگی‌های دارویی مختل کننده غدد درون ریز باعث اختلالات جنسی در ماهیان و موتاژن زایی در موجودات زنده می‌شود (۷، ۸). از طرفی حضور این ترکیبات دارویی می‌تواند باعث مقاوم شدن پاتوژن‌ها در پاسخ به درمان شوند (۹). بنابراین حذف این آلودگی‌ها قبل از ورود به منابع آبی امری ضروری و مهمی می‌باشد.

دگزامتازون یک نوع دارو استروئیدی با خصوصیات ضد التهاب و سرکوب کنندگی ایمنی است که برای بیماری‌های پوستی، آلرژی‌های شدید، آسم، بیماری‌های انسداد مزمن ریوی و غیره کاربرد دارد و گزارشاتی از آلودگی منابع آبی سطحی و زیر

زمینی به این دارو شده است (۱۰). تاکنون برای جداسازی مواد دارویی از فاضلاب روش‌های مختلفی بکار گرفته شده که از جمله آنها می‌توان به بکارگیری بیوراکتورهای غشائی (۱۱)، راکتورهای بی‌هوازی جهت حذف آنتی بیوتیک و به طور اختصاصی برای حذف دگزامتازون (۱۲)، فرایند سونوشیمیایی (۱۰)، انعقاد الکتریکی (۱۳) و فرایند جذب سطحی با ژئولیت (۱۴) اشاره نمود.

مطالعات نشان داده است که روش‌های متداول تصفیه توانایی حذف موثر و قابل قبول آلودگی‌های دارویی و رساندن غلظت‌های خروجی این آلودگی‌ها به مقادیر استاندارد را ندارد (۱۳). بطور مثال روش‌های بیولوژیکی در حذف این آلودگی‌ها ضعیف عمل کرده‌اند که می‌تواند بدلیل سمیت‌زایی این نوع آلودگی‌ها برای میکروارگانیسم‌ها باشد. از طرفی روش‌های بیولوژیکی نیازمند زمان طولانی جهت تجزیه زیستی این آلاینده‌ها می‌باشد (۱۵). روش‌های انعقاد و لخته‌سازی و جذب دارای راندمان پایین در حذف ترکیبات آلی بدلیل انحلال‌پذیری بالا و وزن مولکولی پایین این ترکیبات می‌باشند (۱۶، ۱۷). همچنین سیستم‌های غشایی دارای معایبی مانند هزینه انرژی بالا و نیاز به پیش تصفیه می‌باشند (۱۸). اما امروزه کاربرد فرایند اکسیداسیون پیشرفته^۱ بعنوان یک انتخاب جایگزین و موثر برای تصفیه آلودگی خطرناک و سخت تجزیه‌پذیر گسترش چشمگیری داشته است.

در طی چند دهه اخیر فرآیندهای فنتون، شبه فنتون و فرآیندهای فتوشیمیایی همچون UV/H₂O₂ و UV/S₂O₈ بعنوان فرآیندهای AOP توسعه سریعی داشته‌اند. مطالعات گسترده‌ای در ارتباط با کاربرد روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در حذف آلاینده‌ها انجام شده است.

^۱ Advanced Oxidation Process: APO



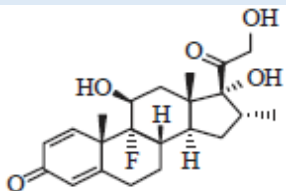
استفاده از روش UV/S₂O₈ و UV/H₂O₂ که جز روش‌های اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی قرار می‌گیرد پرداخته شد و اثر فاکتورهای pH، زمان تماس، غلظت دگزامتازون و دوز H₂O₂ و S₂O₈ بعنوان اهداف فرعی پژوهش مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد کاربردی

این مطالعه آزمایشگاهی جهت بررسی توانایی UV/H₂O₂ و UV/S₂O₈ در حذف دگزامتازون از محیط‌های آبی سنتتیک انجام گردید. مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل S₂O₈ (۹۹ درصد)، H₂O₂ (۳۰ درصد) هیدروکسید سدیم (NaOH) (۱ نرمال) و اسید سولفوریک (H₂SO₄) (۱ نرمال) بود که از نمایندگی شرکت Merck آلمان خریداری شد. جهت آماده‌سازی نمونه‌ها سنتتیک از آمپول دگزامتازون سدیم فسفات (۴۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) استفاده گردید و در مجموع ۱۰۰ نمونه در طی این مطالعه آماده گردید. مشخصات دگزامتازون در جدول ۱ نشان داده شد.

جدول ۱- مشخصات دگزامتازون

فرمول شیمیایی	C ₂₂ H ₂₉ FO ₅
λ _{max}	251 nm
جرم مولی	392.461 g mol ⁻¹
ساختار شیمیایی	

مشخصات فتوراکتور و آماده‌سازی نمونه‌ها

جهت انجام آزمایشات اکسیداسیون از یک راکتور با جریان ناپیوسته که دارای حجم ۲ لیتر بود، استفاده شد (شکل ۱). این راکتور دارای دیواره‌ای از جنس استیل می‌باشد و در محور افقی

در مطالعه ساین^۱ و همکاران، حذف اسید سالیسیلیک با دو روش UV/KPS و UV/H₂O₂ مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که UV/KPS در pH برابر با ۶ و غلظت KPS برابر با ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر و UV/H₂O₂ در pH برابر با ۴ و غلظت H₂O₂ برابر با ۱۴۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب دارای راندمان حذف ۹۴ و ۹۸ درصدی در زمان ۶۰ می‌باشند (۱۹).

در مطالعه ژانگ^۲ و همکاران که به بررسی حذف داروها و متابولیت‌ها در ادرار سنتتیک انسان توسط UV، UV/H₂O₂ و UV/PDS پرداختند، مشاهده شد که ثابت سرعت حذف سولفامتوکسازول ۲۵، تریموتیپریم و N4-استیل سولفامتوکسازول در روش UV/H₂O₂ در بازه ۶/۰۹×۱۰^{-۹} M⁻¹.S⁻¹ تا ۸/۵۳×۱۰^{-۹} M⁻¹.S⁻¹ و در روش UV/PDS در بازه ۲/۳۵×۱۰^{-۹} M⁻¹.S⁻¹ تا ۱۶/۱×۱۰^{-۹} M⁻¹.S⁻¹ می‌باشد (۲۰). ژانگ و همکاران مشاهده نمودند که در حالت‌های کاربرد UV، UV/H₂O₂ و UV/PDS، راندمان حذف آزاتیوپرین به ترتیب مقادیر ۱۰، ۶۸ و ۸۷ درصد بدست آمد و ثابت سرعت تجزیه ناشی از حضور HO• و SO₄⁻ مقادیر ۱/۸۶×۱۰^{-۹} M⁻¹.S⁻¹ و ۲/۱۶×۱۰^{-۹} M⁻¹.S⁻¹ حاصل گشت (۲۱).

در مطالعه عبدالمطلب و همکاران مشاهده شد که فرایند US/H₂O₂/Fe⁺² در غلظت‌های بهینه H₂O₂ و FeSO₄ (به ترتیب ۲/۵ و ۰/۰۵ میلی مولار)، حذف ۹۳/۵ درصدی را برای غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر رنگ اسید بلو ۱۱۳ داشته است، درحالی‌که در همین شرایط، فرایند US/S₂O₈/Fe⁺² راندمان ۹۴/۳ درصدی را به همراه داشته است (۲۲). تاکنون مطالعه‌ای انجام نشده است که از اکسیدان‌های S₂O₈ و H₂O₂ به همراه امواج فرابنفش جهت حذف دگزامتازون استفاده کند. بنابراین انجام مطالعه‌ای جهت شناخت نحوه اثر این روش از اکسیداسیون در حذف دگزامتازون از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشد. در این مطالعه به بررسی حذف دگزامتازون از محلول‌های سنتتیک با

^۱Saien

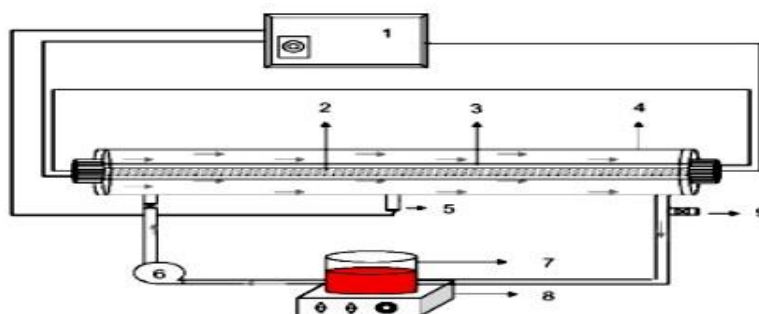
^۲Zhang



جهت تنظیم pH در نمونه‌ها از دستگاه pH متر دیجیتالی ساخت شرکت HACH استفاده شد و پس از هر آزمایش برای اندازه گیری غلظت دگزامتازون باقی مانده در نمونه از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل DR-5000 ساخت کشور آمریکا در طول موج ۲۴۱ نانومتر استفاده شد. تمام نمودارها و محاسبات انجام شده در این مطالعه در نرم افزار Excel 2013 انجام گردید. محاسبه راندمان حذف با استفاده از رابطه ۱ انجام شد و نسبت غلظت خروجی با عکس نمودن درصد حذف بدست آمد. در معادله ۱، C_0 غلظت اولیه و C_e غلظت دگزامتازون در زمان t را برحسب mg/L نشان می‌دهند. همچنین E راندمان حذف برحسب درصد می باشد. از نرم‌افزار SPSS V.16 و از آزمون ناپارامتریک من ویتنی به منظور مقایسه راندمان‌های حذف استفاده شد.

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \rightarrow \frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{E} \quad (1)$$

این راکتور یک لامپ کم فشار ۵۵ وات ساخت شرکت فیلیپس هلند تعبیه شده که با شیشه‌ای از جنس کوارتز پوشیده شده است. لامپ UV دارای طول موج تابش ۲۵۴ نانومتر و شدت تابش ۵۱۰ میلی ژول بر سانتیمتر مربع می‌باشد. جهت اختلاط کامل و مطمئن نمونه از یک پمپ وکیوم استفاده گردید تا سبب گردش پیوسته محتویات راکتور گردد. برای ساخت نمونه‌ها با غلظت‌های مختلف، از محلول استوک ۱۰۰ میلی گرم در لیتر دگزامتازون استفاده گردید که ساخت این محلول با به حجم رساندن ۲۵ میلی لیتر از آمپول دگزامتازون سدیم فسفات به ۱ لیتر با آب مقطر انجام شد. با توجه به سایر مطالعات از نظر نوع فاکتورها موثر بر حذف و محدوده هر پارامتر، در این مطالعه تاثیر فاکتورهای زمان (۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ دقیقه)، pH (۳، ۷ و ۱۱)، دوز پرسولفات (۰/۱، ۰/۵، ۱/۵، ۵ و ۷/۵ میلی مول)، دوز H_2O_2 (۰/۱، ۰/۵، ۱/۵، ۵ و ۷/۵ میلی مول) و غلظت دگزامتازون (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم در لیتر) در میزان حذف دگزامتازون از محلول‌های سنتتیک مورد آزمایش قرار گرفت.



شکل ۱- شماتیک اجزای تشکیل دهنده فتوراکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر (۱-ترانسفورماتور، ۲-لامپ UV جیوه‌ای کم فشار، ۳-روپوش کوارتز، ۴-محفظه استیل ضد زنگ، ۵-فتوسل، ۶-لامپ، ۷-بشر، ۸-شیکر، ۹-لوله نمونه‌گیری)



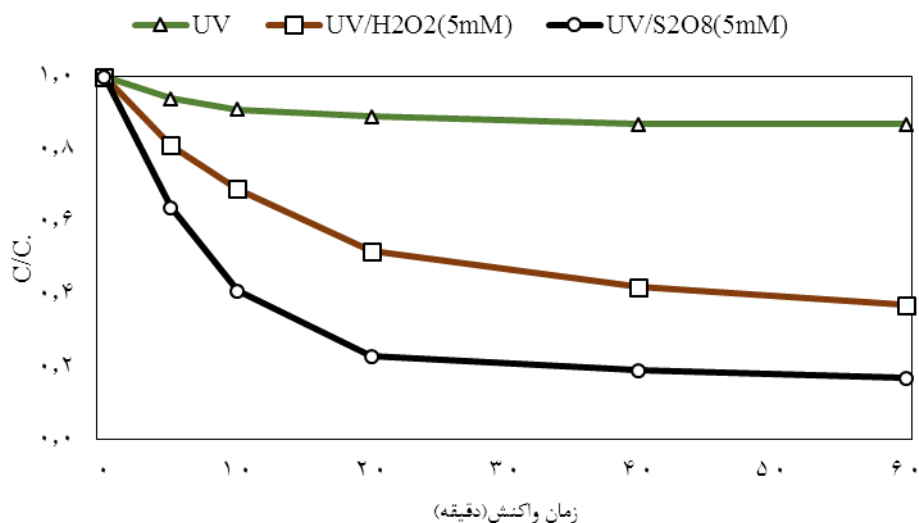
یافته‌ها

مقایسه راندمان روش‌های UV، UV/H₂O₂، UV/S₂O₈ بر

کارایی فرآیند حذف

در بررسی اثر UV به تنهایی و کاربرد هم‌زمانش با H₂O₂ و S₂O₈ مشاهده شد که راندمان حذف دگزامتازون در تمام زمان های آزمایش در حالت تلفیقی بالاتر از کاربرد UV به تنهایی می‌باشد. در زمان ۲۰ دقیقه راندمان حذف آلاینده در حالت های

کاربرد UV، UV/H₂O₂، UV/S₂O₈ به ترتیب مقادیر ۱۱، ۴۸ و ۷۷ درصد حاصل گردید بطوریکه کاربرد H₂O₂ و S₂O₈ با پرتو UV به ترتیب منجر به افزایش ۳۷ و ۶۶ درصد راندمان حذف گردیده است (شکل ۱). شیب حذف پس از زمان ۲۰ دقیقه کاهش یافت، بطوریکه آزمون من ویتنی اختلاف معنی‌داری را بین زمان‌های ۴۰ و ۶۰ دقیقه نشان نداد ($P=0/695$).

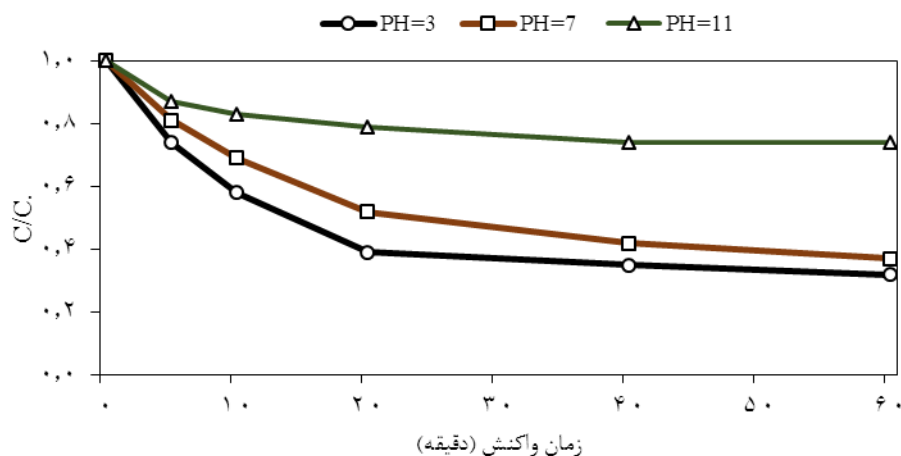


شکل ۱- تاثیر UV، UV/H₂O₂، UV/S₂O₈ بر راندمان حذف دگزامتازون در زمان‌های مختلف (pH=۷، غلظت دگزامتازون=۵mg/L)

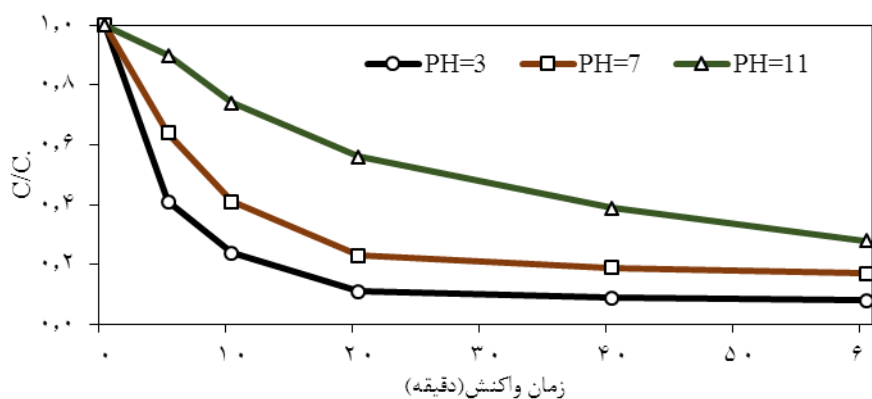
برابر با ۲۱، ۴۸ و ۶۱ درصد و حذف این آلاینده با UV/S₂O₈ در pH های مذکور به ترتیب مقادیر ۴۴، ۷۷ و ۸۹ درصد حاصل گردید. آزمون من ویتنی، عدم معنی‌داری را برای راندمان‌های حذف در زمان‌های ۴۰ و ۶۰ نشان داد. مقدار سطح معنی‌داری P -value برای UV/H₂O₂ و UV/S₂O₈ به ترتیب مقادیر ۰/۵۲۸ و ۶۷۰ حاصل گردید.

تاثیر تغییرات pH بر کارایی فرآیند حذف

در بررسی اثر تغییرات pH، نتایج راندمان حذف بالاتر دگزامتازون را در pH های اسیدی نسبت به pH های بازی برای دو اکسید کننده پرسولفات و پراکسید هیدروژن نشان داد. همانطور که در نمودار ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان راندمان حذف افزایش یافته بطوریکه در زمان ۲۰ دقیقه حذف دگزامتازون توسط UV/H₂O₂ در pH های ۱۱، ۷ و ۳ به ترتیب



نمودار ۲- تاثیر pH بر راندمان حذف دگزامتازون در زمان‌های مختلف (UV/ H₂O₂ = ۵ mM/L ، غلظت دگزامتازون = ۵ mg/L)

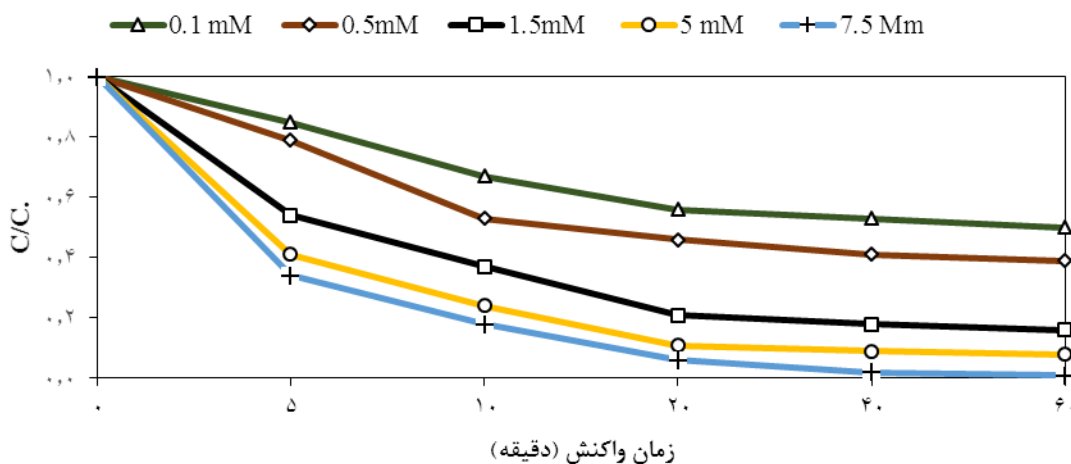


نمودار ۳- تاثیر pH بر راندمان حذف دگزامتازون در زمان‌های مختلف (UV/ S₂O₈ = ۵ mM/L ، غلظت دگزامتازون = ۵ mg/L)

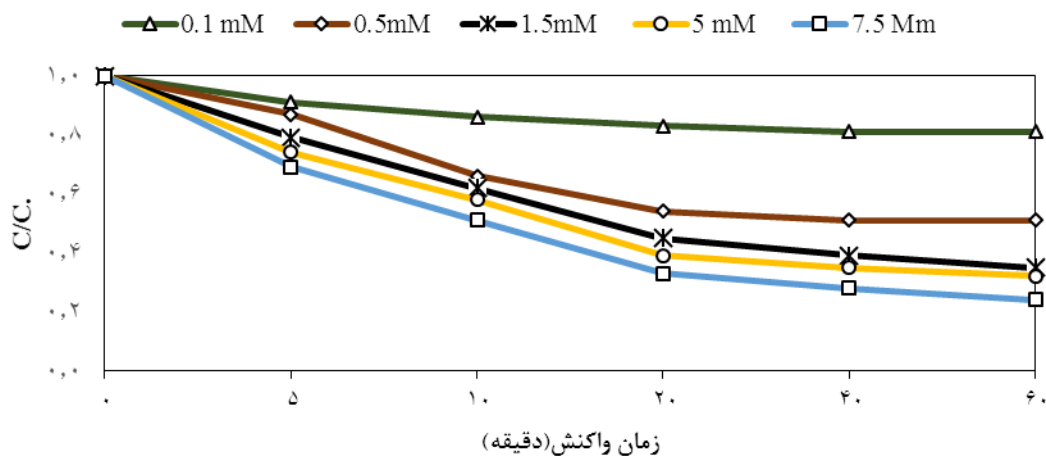
درصد می باشد. همچنین مشاهده شد که حذف دگزامتازون با افزایش دوز H₂O₂ دارای سیر صعودی می باشد بطوریکه راندمان حذف در دوز های ۰/۱، ۰/۵، ۱/۵، ۵ و ۷/۵ میلی مول اکسید کننده H₂O₂ در زمان ۴۰ دقیقه به ترتیب مقادیر ۱۹، ۴۹، ۶۱، ۶۵ و ۷۲ درصد بدست آمد. آزمون من ویتنی نشان داد که اختلاف راندمان حذف در زمان های ۴۰ و ۶۰ معنی دار نیست و مقدار p-value در دو روش UV/H₂O₂ و UV/S₂O₈ به ترتیب مقادیر ۰/۴۳۸ و ۰/۵۲۱ بدست آمد.

تاثیر تغییرات دوز H₂O₂ و S₂O₈ بر کارایی فرآیند حذف

نمودار ۴ و ۵ اثر تغییرات دوز اکسید کننده های H₂O₂ و S₂O₈ بر میزان حذف دگزامتازون از محلول آبی در زمان های مختلف را نشان می دهد. در بررسی اثر دوز S₂O₈ بر میزان حذف آلاینده، مشاهده شد که با افزایش دوز این اکسیدکننده، راندمان حذف افزایش می یابد. نتایج نشان داد که راندمان حذف دگزامتازون در زمان ۴۰ دقیقه در دوزهای ۰/۱، ۰/۵، ۱/۵، ۵ و ۷/۵ میلی مول اکسید کننده S₂O₈ به ترتیب مقادیر ۴۷، ۵۹، ۸۲، ۹۱ و ۹۸



نمودار ۳: تاثیر دوز S₂O₈ بر راندمان حذف دگزامتازون در زمان‌های مختلف (pH=۳، غلظت دگزامتازون=۵mg/L)



نمودار ۴- تاثیر دوز H₂O₂ بر راندمان حذف دگزامتازون در زمان‌های مختلف (pH=۳، غلظت دگزامتازون=۵mg/L)

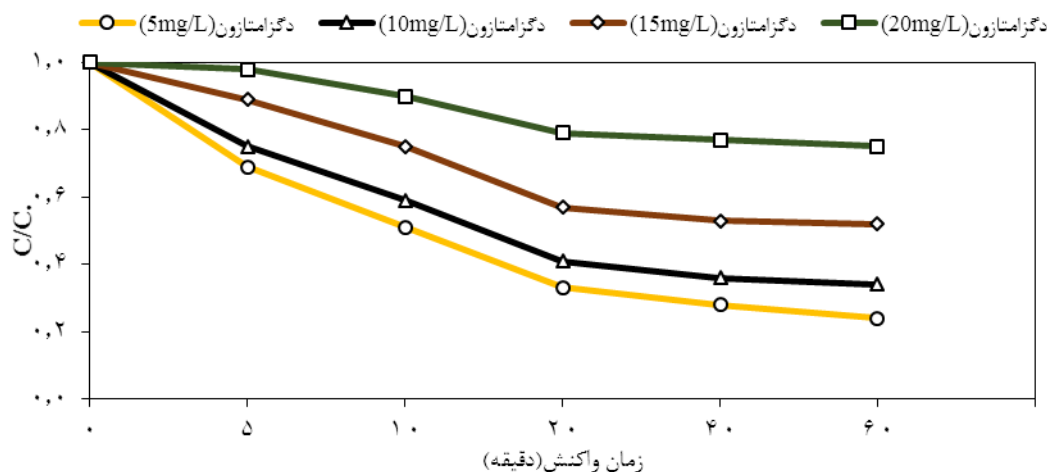
میلی گرم در لیتر دگزامتازون در زمان ۲۰ دقیقه به ترتیب مقادیر ۶۷، ۵۹، ۴۳ و ۲۱ درصد بدست آمد (نمودار ۶). همچنین در حالت کاربرد S₂O₈، راندمان حذف دگزامتازون در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم در لیتر در زمان ۲۰ دقیقه به ترتیب مقادیر ۹۴، ۷۹، ۶۲ و ۵۳ درصد بدست آمد. اختلاف راندمان

تاثیر تغییرات غلظت دگزامتازون بر کارایی فرآیند حذف

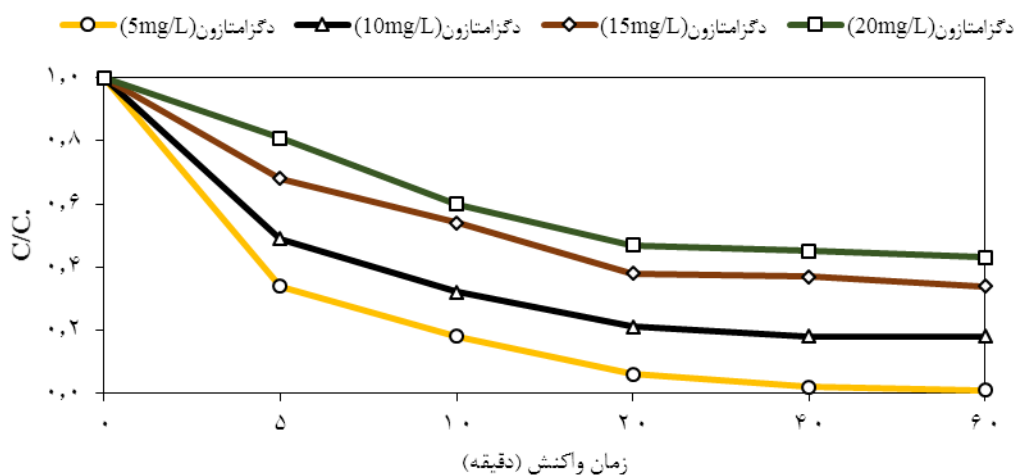
در بررسی تغییرات غلظت دگزامتازون بر میزان حذف مشاهده شد که با افزایش غلظت این ترکیب راندمان حذف در دو حالت کاربرد H₂O₂ و S₂O₈ دارای سیر نزولی می باشد. در هنگام کاربرد H₂O₂ راندمان حذف در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰



حذف در زمان های ۴۰ و ۶۰ معنی دار بدست نیامد، بطوریکه در آزمون من ویتنی مشاهده شد که مقدار P -value در دو روش باشد.



نمودار ۵- تاثیر غلظت اولیه دگزامتازون بر راندمان حذف در زمان های مختلف (pH=۳، میلی مول ۷/۵ دوز H₂O₂)



نمودار ۶- تاثیر غلظت اولیه دگزامتازون بر راندمان حذف در زمان های مختلف (pH=۳، میلی مول ۷/۵ دوز S₂O₈)

بحث

ترکیبات آلی منجر به تخریب باندهای شیمیایی در ترکیب آلاینده شده و با شکستن پیوندها در واکنش های بعدی باعث تجزیه ترکیبات آلی می شود (۲۳). تابش UV باعث تولید فوتون های پر انرژی می شود که توسط ترکیبات آلی جذب می شوند. این فوتون ها باعث تحریک الکترون ها شده و به نحوی باعث

در این پژوهش حذف دگزامتازون توسط UV/H₂O₂، UV/S₂O₈ مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که کاربرد UV به تنهایی دارای راندمان حذف پایین تری نسبت به کاربرد همزمان با H₂O₂، S₂O₈ می باشد. کاربرد پرتو UV به تنهایی در تجزیه



میزان حذف دگزامتازون مشاهده شد که در هر دو روش UV/H₂O₂، UV/S₂O₈ بیشترین راندمان در pH های اسید حاصل می‌گردد.

بطور کلی رادیکال SO₄⁻ با افزایش pH تمایل به تولید رادیکال-های OH[°] دارد که در نتیجه واکنش با H₂O و یا OH⁻ تولید می‌شود. ثابت سرعت واکنش این رادیکال با H₂O بسیار پایین می‌باشد. ($1.0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) می‌باشد. اما سرعت واکنش SO₄⁻ با OH⁻ در pH > 9 جهت تولید رادیکال OH[°] بصورت تدریجی افزایش می‌یابد. سرعت این واکنش در pH > 11 در بالاترین سطح قرار می‌گیرد ($(6/5 \pm 1) \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) و تمام SO₄⁻ به OH[°] تبدیل می‌شود (27). از طرفی پتانسیل رادیکال OH[°] در میزان اکسیداسیون با افزایش pH کاهش می‌یابد (27). همانطور که قبلاً ذکر شد پتانسیل اکسیداسیون SO₄⁻ نسبت به OH[°] بالاتر می‌باشد در نتیجه بدلیل افزایش رادیکال‌های OH[°] نسبت SO₄⁻ در pH های بالاتر می‌توان انتظار کاهش راندمان حذف را در روش UV/S₂O₈ داشت (28). کاهش راندمان حذف در روش UV/H₂O₂ در محیط‌های قلیائی می‌تواند بعثت واکنش H₂O₂ با قلیائیت و تولید O₂ و H₂O باشد و در نتیجه میزان تولید رادیکال‌های OH[°] کاهش یابد. از طرفی در pH های قلیائی فرایند UV/H₂O₂ به مداخله کننده‌هایی مانند کربنات حساس‌تر می‌باشد و در نتیجه منجر به کاهش کارایی اکسیداسیون در این شرایط می‌شود (29). در مطالعه موحیدیان و همکاران بیشترین حذف P-کلروفنل در pH های 3 و 7 و زمان 40 دقیقه مشاهده شد که راندمان حذف 90 درصدی حاصل گردید (30). نتایج نشان داد که با افزایش دوز S₂O₈ و H₂O₂ راندمان حذف افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان را می‌توان به این گونه تفسیر کرد که افزایش دوز S₂O₈ و H₂O₂ منجر به افزایش فوتولیز ناشی از تابش UV و در نتیجه باعث افزایش غلظت رادیکال‌های SO₄⁻ و OH[°] خواهد شد. البته باید به این نکته توجه کرد که افزایش

ناپایداری ترکیب و تبدیل آن به سایر ترکیبات ساده‌تر می‌شود. اما روش کاربرد پرتو UV جهت تجزیه ترکیبات آلی معمولاً دارای سرعت کم و راندمان پایین می‌باشد و ممکن است که برای بعضی از ترکیبات آلی سخت تجزیه‌پذیر ناکارآمد باشد (23).

دلیل افزایش راندمان در حالت کاربرد UV/H₂O₂، UV/S₂O₈ ناشی از تابش UV و فوتولیز H₂O₂، S₂O₈ می‌باشد که منجر به تولید رادیکال‌های فعال OH[°] و SO₄⁻ می‌شود (19، 24). این رادیکال‌ها توانایی بالایی در اکسیداسیون ترکیبات آلی و حذف این آلاینده‌ها دارند. از طرفی روش UV/S₂O₈ نسبت به روش UV/H₂O₂ دارای 29 درصد راندمان بالاتر بود. عامل این تفاوت می‌تواند بدلیل تفاوت انرژی باند O-O باشد.

انرژی این باند برای S₂O₈ حدود 33/5 کیلوکالری بر مول می‌باشد درحالی‌که این انرژی برای H₂O₂ حدود 51 کیلوکالری بر مول می‌باشد. از طرفی فاصله باند O-O برای H₂O₂ حدود 1/453A° و برای S₂O₈ حدود 1/497A° می‌باشد. این شرایط باعث می‌شود S₂O₈ نسبت به H₂O₂ راحت شکسته شود و منجر به تولید بیشتری از رادیکال‌های فعال گردد (25).

ژانگ و همکاران راندمان حذف آزاتیوپرین برای UV/H₂O₂، UV/S₂O₈ را به ترتیب مقادیر 10، 68 و 87 درصد بدست آوردند (21). افزایش راندمان حذف با افزایش زمان تماس می‌تواند به این دلیل باشد که فرصت کافی برای تماس بین عوامل اکسید کننده با آلاینده فراهم می‌گردد. البته شیب نمودار که همان سرعت تجزیه می‌باشد با گذر زمان کاهش یافته است چراکه با گذر زمان، غلظت آلاینده و اکسید کننده‌ها کاهش یافته و منجر به کاهش تماس و در نتیجه کاهش سرعت حذف می‌شود.

کریمی و همکاران مشاهده نمودند که راندمان حذف ترکیب نفتالین توسط UV/H₂O₂ از 15 به 73 درصد در اثر افزایش زمان از 5 به 100 دقیقه می‌رسد (26). در بررسی اثر pH بر



نتایج حاصل از تحقیق نشان داد که در فرآیند حذف دگزامتازون با روش‌های UV/H₂O₂ و UV/S₂O₈، راندمان حذف می‌تواند تحت تاثیر زمان تماس، pH، دوز S₂O₈ و H₂O₂ و غلظت دگزامتازون قرار می‌گیرد. همچنین مشاهده شد که راندمان حذف دگزامتازون در روش‌های مطالعه شده بصورت UV/S₂O₈ < UV/H₂O₂ < UV می‌باشد. با توجه به راندمان‌های حداکثری در روش‌های UV/H₂O₂ و UV/S₂O₈ که مقادیر ۷۲ و ۹۸ درصد در زمان ۴۰ دقیقه بدست آمد و با توجه به ذخیره آسان و پایداری متوسط S₂O₈ و توانایی اکسیداسیون بالاتر SO₄⁻ نسبت به OH[°] می‌توان از روش UV/S₂O₈ جهت حذف دگزامتازون بهره بالاتری را برد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند از دانشگاه علوم پزشکی همدان به دلیل پشتیبانی مالی از این پژوهش در قالب طرح تحقیقاتی مصوب مرکز پژوهش دانشجویان با شماره طرح ۹۵۰۵۱۲۲۷۱۱ و کارشناسان آزمایشگاه آب و فاضلاب گروه مهندسی بهداشت محیط صمیمانه قدردانی نمایند.

بیش از حد تراکم H₂O₂ باعث می‌گردد که بخشی OH[°] مهار شود و باعث تولید HO₂[°] گردد که پتانسیل اکسیداسیون پایین‌تری نسبت به OH[°] دارد. از طرفی این کاهش راندمان می‌تواند بدلیل تجزیه خودکار H₂O₂ به اکسیژن و آب بوجود آید (۳۱). این خصوصیت مهار شدگی OH[°] توسط H₂O₂ نسبت به مهار شدگی SO₄⁻ توسط S₂O₈ بسیار بالاتر می‌باشد که چیزی حدود ۴۰ برابر گزارش شده است (۳۲).

در مطالعه حاضر نیز سرعت افزایش راندمان دگزامتازون با افزایش غلظت S₂O₈ نسبت به H₂O₂ بالاتر بود که می‌تواند بدلیل کمتر بودن خصوصیت مهارکنندگی S₂O₈ باشد. افزایش غلظت دگزامتازون منجر به کاهش راندمان حذف برای هر دو روش UV/H₂O₂ و UV/S₂O₈ گردید. این نتیجه پر واضح می‌باشد چرا که افزایش غلظت آلاینده و ثابت بودن غلظت ترکیبات اکسید کننده باعث می‌گردد که مقدار لازم ترکیبات اکسید کننده و رادیکال‌های اکساینده جهت حذف آلاینده فراهم نباشد و بخش قابل توجهی از آلاینده بدون حذف باقی بماند. از طرفی غلظت‌های بالا دگزامتازون می‌تواند منجر به جذب پرتو UV گردد و در نتیجه کاهش فوتولیز ترکیبات S₂O₈ و H₂O₂ را به همراه داشته باشد (۳۳).

نتیجه‌گیری

References

1. Yoon Y, Ryu J, Oh J, Choi B-G, Snyder SA. Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Sci Total Environ*. 2010;408(3):636-43.
2. Boyd GR, Reemtsma H, Grimm DA, Mitra S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci Total Environ*. 2003;311(1):135-49.
3. Mohle E, Kempter C, Kern A, Metzger J. Examination of the degradation of drugs in municipal sewage plants using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Acta Hydrochim Hydrobiol*. 1999;27(6):430-6.
4. Heberer T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J Hydrol*. 2002;266(3):175-89.
5. Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, et al. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: A national reconnaissance. *Environ Sci Technol*. 2002;36(6):1202-11.

6. Calamari D, Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environ Sci Technol*. 2003;37(7):1241-8.
7. Kümmerer K. Effects of antibiotics and virustatics in the environment. *Pharmaceuticals in the Environment*: Springer; 2008. p. 223-44.
8. Bagatini M, Vasconcelos T, Laughinghouse H, Martins A, Tedesco S. Biomonitoring hospital effluents by the *Allium cepa* L. test. *B ENVIRON CONTAM TOX*. 2009;82(5):590.
9. Hektoen H, Berge JA, Hormazabal V, Yndestad M. Persistence of antibacterial agents in marine sediments. *Aquaculture*. 1995;133(3):175-84.
10. Rahmani H, Rahmani K, Rahmani A, Zare M-R. Removal of Dexamethasone from Aqueous Solutions using Sono-Nanocatalysis Process. *J Environ Sci* 2015;9(7):320.
11. Wen X, Ding H, Huang X, Liu R. Treatment of hospital wastewater using a submerged membrane bioreactor. *Process biochem*. 2004;39(11):1427-31.
12. Chelliapan S, Wilby T, Yuzir A, Sallis PJ. Influence of organic loading on the performance and microbial community structure of an anaerobic stage reactor treating pharmaceutical wastewater. *Desalination*. 2011;271(1):257-64.
13. Arsand DR, Kümmerer K, Martins AF. Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation. *Sci Total Environ*. 2013;443:351-7.
14. Amooey AA, Amouei A, Tashakkorian H, Mohseni SN. Performance of Clinoptilolite Zeolite in Removal of Dexamethasone from Aqueous Solutions. *JMUMS*. 2016;25(133):128-37.
15. Arslan-Alaton I, Dogruel S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. *J Hazard Mater*. 2004;112(1):105-13.
16. Tyagi VK, Lo S-L. Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: an up to date review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2011;10(3):215.
17. Daneshvar N, Khataee A. Removal of azo dye CI Acid Red 14 from contaminated water using Fenton, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe (II), UV/H₂O₂/Fe (III) and UV/H₂O₂/Fe (III)/oxalate processes: a comparative study. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 2006;41(3):315-28.
18. Azari A, Salari M, Dehghani MH, Alimohammadi M, Ghaffari H, Sharafi K, et al. Efficiency of Magnitized Graphene Oxide Nanoparticles in Removal of 2, 4-Dichlorophenol from Aqueous Solution. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2017;26(144):265-81.
19. Saïen J, Osali M, Soleymani A. UV/persulfate and UV/hydrogen peroxide processes for the treatment of salicylic acid: effect of operating parameters, kinetic, and energy consumption. *DESALIN WATER TREAT*. 2015;56(11):3087-95.
20. Zhang R, Sun P, Boyer TH, Zhao L, Huang C-H. Degradation of pharmaceuticals and metabolite in synthetic human urine by UV, UV/H₂O₂, and UV/PDS. *Environ Sci Technol*. 2015;49(5):3056-66.
21. Zhang Y, Zhang J, Xiao Y, Chang VW, Lim T-T. Kinetic and mechanistic investigation of azathioprine degradation in water by UV, UV/H₂O₂ and UV/persulfate. *Chem Eng*. 2016;302:526-34.
22. Abdolmotalieb SM, Asgari G, mehrilipoor J, Shabanlo A, Almasi H, Firoze z. Sono-chemical oxidation of acid blue 113 in aqueous solution by using peroxide hydrogen and persulfate actived by Fe²⁺. *water and wastewater journal*. 2016;27(2):2-13.
23. Yuan F, Hu C, Hu X, Wei D, Chen Y, Qu J. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. *J Hazard Mater*. 2011;185(2):1256-63.
24. Weiner E. A Dictionary of inorganic water quality parameters and pollutants. *Applications of environmental chemistry, A practical guide for environmental professionals*. 2000;27.
25. Raharinirina D, Ramanantsizehena G, Razafindramisa FL, Leitner NKV, editors. Comparison of UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈ 2-processes for the decoloration of azo dyes Congo Red in various kinds of water. *Fourth High-Energy Phys Int Conf*; 2009.
26. Karimi B, Rajaei M, Habibi M, Esvand M, Abdollahy M. Effect of UV/H₂O₂ advanced oxidation processes for the removal of naphthalene from the water solution. 2013.
27. Xu Z, Shan C, Xie B, Liu Y, Pan B. Decomplexation of Cu (II)-EDTA by UV/persulfate and UV/H₂O₂: Efficiency and mechanism. *APPL CATAL B ENVIRON*. 2017;200:439-47.



28. Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$ in aqueous solution. J Phys Chem Ref Data 1988;17(2):513-886.
29. Kalra SS, Mohan S, Sinha A, Singh G, editors. Advanced oxidation processes for treatment of textile and dye wastewater: a review. 2nd International conference on environmental science and development; 2011: IACSIT Press Singapore.
30. Movahedyan H, Mohammadi AS, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. J Environ Health Sci Eng. 2009;6(3):153-60.
31. Oppenländer T. Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts: John Wiley & Sons; 2003.
32. Neta P, Madhavan V, Zemel H, Fessenden RW. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. J Am Chem Soc 1977;99(1):163-4.
33. Elmorsi TM, Riyad YM, Mohamed ZH, Abd El Bary HMM. Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment. J Hazard Mater. 2010;174(1):352-8.