

## بررسی میزان سمیت پرکلرواتیلن و محصولات میانی حاصل از اکسیداسیون پیشرفته به روش زیست آزمونی توسط دافنیا مگنا

مهدی صادقی<sup>۱</sup>، کاظم ندافی<sup>۲</sup>، رامین نبی زاده<sup>۲</sup>

پذیرش: ۹۲/۱۰/۲۸

دریافت: ۹۲/۰۷/۳۰

### چکیده

زمینه و هدف: پرکلرواتیلن یک هیدروکربن کلرینه است که به عنوان حلال دارای مصارف متعددی است. لذا این مطالعه با هدف تعیین اثرات اکولوژیکی و سمیت پرکلرواتیلن قبل و بعد از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته استفاده شده جهت حذف پرکلرواتیلن، (فرایند اولتراسونیک، تابش فرابنفش و پراکسید هیدروژن)، به وسیله آزمایشات زیست آزمونی توسط دافنیا مگنا انجام شد.

روش بررسی: با توجه به حساسیت دافنیا و گزارش‌های موجود در مورد اینکه دافنیا مگنا حساس‌ترین آبی بی‌مه‌ره به ترکیبات آلی مختلف است، سمیت پرکلرواتیلن و محصولات حاصل از تخریب پرکلرواتیلن در فرایندهای مختلف توسط دافنیا مگنا انجام شد. میزان غلظت کشنده ۵۰ درصد ( $LC_{50}$ ) و واحد سمیت (Tu) تعیین شدند. جهت تعیین سمیت پرکلرواتیلن ابتدا محلول مادر آن با غلظت ۱۰۰ mg/L تهیه شد، پس از آن ۹ نمونه که هریک به ترتیب حاوی ۰ (بلانک)، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد حجمی از محلول مادر اولیه بودند جهت استفاده در مراحل بعدی تهیه گردید. جهت تعیین سمیت محصولات حاصل از تجزیه پرکلرواتیلن توسط فرایندهای اولتراسونیک، فتولیز، فتولیز به همراه پراکسید هیدروژن و فتوسونیک، نمونه‌های اولیه جهت آزمایشات، از محلول خروجی هریک از راکتورها که غلظت اولیه پرکلرواتیلن آنها ۱۰۰ mg/L بود، تهیه گردید. کلیه آزمایشات در آزمایشگاه میکروبیولوژی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران انجام گردید. یافته‌ها: نتایج نشان داد که  $LC_{24}$  ساعته پرکلرواتیلن بر روی دافنیا مگنا برابر با ۳۵/۵۱ mg/L است.  $LC_{48}$  ساعته، ۷۲ ساعته و ۹۶ ساعته پرکلرواتیلن نیز به ترتیب برابر ۲۸/۰۵۸، ۲۱/۰۳۳ و ۱۹/۲۷ mg/L بود. میزان سمیت در فرایندهای اکسیداسیون به کاربرده شده جهت تجزیه پرکلرواتیلن کاهش یافت.

نتیجه‌گیری: میزان سمیت در فرایندهای هیبریدی (کاربرد چند روش اکسیداسیون با هم) کمتر از فرایندهایی با یک روش اکسیداسیون (مثلا اولتراسونیک به تنهایی) بود. توالی کاهش سمیت در مورد تمام دوره زمانی مشابه بود. لذا فرضیه کاهش سمیت محصولات حاصل از تجزیه پرکلرواتیلن بعد از انجام فرایندهای ذکر شده قابل قبول است. لازم به ذکر است اگرچه در محلول خروجی از فرایندهای مختلف اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات بینابینی مختلفی وجود دارد ولی سمیت آنها کمتر از سمیت اولیه پرکلرواتیلن است علت این امر ممکن است جزیی بودن غلظت محصولات بینابینی باشد که باعث کاهش مقدار سمیت می‌شود.

واژگان کلیدی: پرکلرواتیلن، اولتراسونیک، فرابنفش، پراکسید هیدروژن، زیست آزمونی، دافنیا مگنا

مقدمه

در حال حاضر با توجه به گسترش روزافزون صنایع پتروشیمی به ویژه بر پایه موادنفی نیاز به فرآورده های نفتی بیشتر شده است. در بین محصولات پتروشیمی تتراکلرواتیلن یا پرکلرواتیلن (کربن دی کلراید یا پرک یا PCE) با فرمول شیمیایی  $C_2Cl_4$  به عنوان حلال در بسیاری از فرایندهای خدماتی و صنعتی از جمله خشک شویی ها و صنایع خودروسازی به عنوان چربی زدا استفاده می شود (۲ و ۱). در آب ها و خاک های آلوده شده به محصولات هیدروکربن کلرینه، تتراکلرواتیلن و تری کلرواتیلن به بیشترین مقدار یافت می شود. این مواد می تواند از طریق بی هوای کلرزایی شوند و تبدیل به دی کلرواتیلن و وینیل کلراید شود که این ترکیبات سرطانزا هستند، بنابراین تکنولوژی موثر باید جهت تصفیه آب و خاک به ترکیبات هیدروکربن کلرینه مورد بررسی قرار گیرد (۳ و ۴). مهمترین اثرات بهداشتی PCE بر انسان تاثیر روی سیستم عصبی مرکزی و اثر بر کلیه و ریه ها در تماس حاد و مزمن است. همچنین می تواند ریسک ابتلا به سرطان های ریه، کلیه، مثانه، مری، پانکراس و سرطان دهانه رحم را افزایش دهد. موسسه بین المللی تحقیقات سرطان پرکلرواتیلن را جزء گروه ۲A و سرطانزای محتمل تقسیم بندی می کند (۵ و ۶). حداکثر غلظت مجاز این هیدروکربن کلرینه (غلظت پایه ریزی شده بر اساس قانون آب آشامیدنی سالم به عنوان حفاظت سلامت انسان و محیط زیست) طبق استاندارد EPA برابر  $5 \mu g/L$  و حداکثر غلظت مجاز هدف، برابر صفر است. رهنمود سازمان جهانی بهداشت  $0.04 \text{ mg/L}$  است (۲). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مثل ترکیبی از فرایندهای اولتراسونیک، تابش فرابنفش و پراکسید هیدروژن قادر به تجزیه مواد سمی از جمله پرکلرواتیلن هستند که آن را به ترکیبات با سمیت کمتر تبدیل می کنند (۱ و ۲). زیست آزمونی یکی از روش های مورد استفاده برای تعیین اثرات بالقوه مواد شیمیایی و سموم است. در بین موجودات مورد استفاده برای این آزمون، دافنیا مگنا به دلیل سازگاری بالای آن در آب های نرم، حساسیت بالا و کشت آسان گونه ای مناسب است (۷ و ۸). در بین موجودات سخت پوست، این موجود یکی از موجوداتی است که بیشترین استفاده را جهت

آزمایشات سمیت حاد دارد. همچنین از آنجایی که این موجود یکی از اولین موجودات زنجیره غذایی در محیط های آبی است، می تواند نقش مهمی را در تجمع زیستی مواد سمی ایفا کند (۹).

استفاده از دافنیا در مطالعات زیست آزمونی سابقه طولانی دارد. شاید بتوان گفت مزایای استفاده از دافنیا برای ارزیابی کیفیت پساب هایی که به آب های پذیرنده تخلیه می شوند، از همه روش های زیست آزمونی بیشتر است همین امر باعث توسعه روزافزون این روش در مقایسه با سایر روش های زیست آزمونی گردیده است (۱۰-۱۲).

دافنیا مگنا بزرگترین گروه دافنیا است که اندازه آن به  $5 \text{ mm}$  می رسد. تعداد زیادی از آنها را می توان در یک فضای نسبتا کوچک پرورش داد. نوزادهای دافنیا مگنا  $0.8$  تا  $1 \text{ mm}$  طول دارند با چشم غیر مسلح دیده می شوند. دافنیا مگنا در این مرحله از سیکل زندگی اهمیت زیادی در آزمایش های زیست آزمونی دارند (۷).

هیچ مطالعه ای جهت بررسی سمیت پرکلرواتیلن و محصولات میانی تولید شده توسط فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته وجود ندارد اما مطالعات زیادی در خصوص زیست آزمونی با دافنیا جهت تعیین سمیت ترکیبات مختلف مثل فنل، نانوذرات، رنگ های مصنوعی و ترکیبات آلی مختلف انجام شده است (۱۳-۱۵).

با توجه به عدم وجود مطالعه در خصوص ارزیابی سمیت پرکلرواتیلن پس از تصفیه با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، لذا این مطالعه با هدف تعیین اثرات اکولوژیکی پساب حاصل از فرایندهای تصفیه به کار گرفته شده در این پژوهش در حذف پرکلرواتیلن، (فرایند اولتراسونیک، تابش فرابنفش و پراکسید هیدروژن)، همچنین تعیین سمیت پرکلرواتیلن توسط زیست آزمونی با دافنیا مگنا انجام شد.

مواد و روش ها

الف) راکتورهای اکسیداسیون شیمیایی

راکتورهای مورد استفاده در این پژوهش شامل راکتور اولتراسونیک، راکتور فرابنفش و پراکسید هیدروژن بود که

مجهول بودن غلظت محصولات مختلف موجود در نمونه‌ها، نمونه‌های مورد نیاز جهت آزمایش زیست آزمون بر اساس میلی گرم بر لیتر به تعداد ۹ نمونه که هر یک به ترتیب حاوی ۰ (شاهد)، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ mg/L از نمونه اولیه (محلول خروجی از هر راکتور) بود تهیه گردید و جهت انجام آزمایشات زیست آزمون به کار گرفته شد. کلیه آزمایشات زیست آزمون در pH خنثی انجام گردید. آزمایشات در مدت زمان ۵ ماه انجام شد.

### ج) تهیه و کشت دافنیا

با توجه به حساسیت دافنیا و گزارش‌های موجود در مورد اینکه دافنیا مگنا حساس‌ترین آبی بی‌مهره به ترکیبات آلی مختلف است (۷). جهت تعیین اثربخشی فرایندهای به کار گرفته شده در این مطالعه، از دافنیا مگنا به عنوان بیواندیکاتور آزمایشات زیست آزمون استفاده شد و سمیت پرکلرواتیلن و محصولات حاصل از تخریب پرکلرواتیلن توسط فرایندهای مختلف به کار گرفته شده در این پژوهش  $LC_{50}$  و واحد سمیت (Tu) تعیین شد. میزان (Tu) نیز از طریق رابطه (۱) محاسبه شد (۱۷):

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

ویژگی‌های فنی و مشخصات آن در ذیل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. راکتور اولتراسونیک مورد استفاده در پژوهش جهت انجام پیش تصفیه استفاده شد. از فرکانس ۱۳۰ kHz اولتراسونیک در مدت ۵ تا ۶۰ min در تجزیه پرکلرواتیلن استفاده شد. مشخصات فنی دستگاه اولتراسونیک در جدول ۱ نشان داده شده است. راکتور پرتو فرابنفش و پراکسید هیدروژن به شکل استوانه و از جنس پلکسی گلاس بوده که سه لامپ فرابنفش به همراه پوشش کوارتزی در وسط آن قرار گرفته است. میزان غلظت پراکسید هیدروژن اضافه شده به راکتور ۱۰۰ mg/L بود. ویژگی‌های فنی لامپ‌های فرابنفش مورد استفاده در پژوهش در جدول ۲ مشخص شده است.

ب) تهیه نمونه‌های شیمیایی جهت آزمایش زیست آزمون جهت تعیین سمیت پرکلرواتیلن ابتدا محلول مادر آن با غلظت ۱۰۰ mg/L تهیه شد، پس از آن ۹ نمونه که هر یک به ترتیب حاوی ۰ (شاهد)، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ mg/L از محلول مادر اولیه بودند جهت استفاده در مراحل بعدی تهیه شد. جهت تعیین سمیت محصولات حاصل از تجزیه پرکلرواتیلن توسط فرایندهای اولتراسونیک، فتولیز، فتولیز به همراه پراکسید هیدروژن و فتوسونیک، نمونه‌های اولیه جهت آزمایشات، از محلول خروجی هر یک از راکتورها که غلظت اولیه پرکلرواتیلن آنها ۱۰۰ mg/L بود، تهیه گردید. با توجه به

جدول ۱- مشخصات راکتور مولد امواج فراصوت

| مشخصه                     | پارامتر                       |
|---------------------------|-------------------------------|
| TI-H-5                    | نوع دستگاه                    |
| آلمان                     | کشور سازنده                   |
| الما                      | شرکت سازنده                   |
| ۳/۷                       | حجم راکتور (L)                |
| طول=۳۰، عرض=۲۵، ارتفاع=۳۲ | ابعاد دستگاه (cm)             |
| ۵۰۰                       | توان ورودی دستگاه (W)         |
| ۲/۵                       | شدت خروجی دستگاه ( $W/cm^2$ ) |
| ۱۳۰                       | فرکانس (kHz)                  |
| ناپيوسته                  | نوع جریان                     |
| استیل                     | جنس مخزن                      |

جدول ۲- ویژگی‌های فنی لامپ‌های فرابنفش

| UVA    | UVA  | UVC     | مشخصات               |
|--------|------|---------|----------------------|
| T9     | T5   | TUV     | مدل                  |
| Schwan | Arso | Philips | شرکت سازنده          |
| ۳۶۰    | ۳۶۰  | ۲۵۳/۷   | طول موج (nm)         |
| ۲۰     | ۴    | ۵۵      | توان (W)             |
| ۳۶     | ۹/۸  | ۵۲      | شدت تابش ( $W/m^2$ ) |
| ۲۵     | ۱۰   | ۲۰      | قطر (mm)             |
| ۶۱     | ۱۵   | ۹۰      | طول کل (cm)          |
| ۵۶     | ۱۱   | ۸۵      | طول مفید (cm)        |

ثبت گردید.

### ج) روش آنالیز نتایج

جهت تعیین ارتباط بین میزان سمیت و غلظت، ضریب همبستگی پیرسن با استفاده از نرم افزار SPSS تعیین شد. همچنین 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  $100\%$  مرگ و میر به ترتیب از طریق محاسبه غلظتی که در آن مرگ و میر  $10\%$  و بیش از  $99\%$  بود تعیین شد.

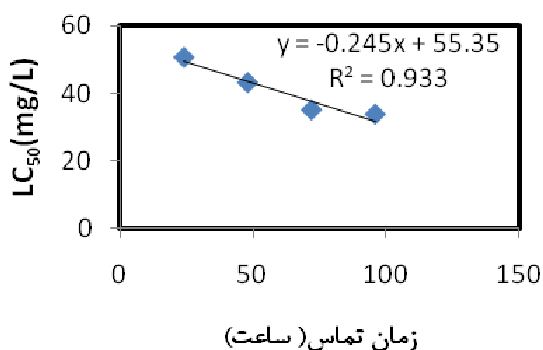
### یافته‌ها

یافته‌های حاصل از پژوهش در جدول ۳ و نمودارهای ۱ تا ۵ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از آزمایشات زیست‌آزمونی محصولات حاصل از تجزیه پرکلرواتیلن توسط فرایندهای اولتراسونیک، فرایند فتولیز (UVC)، فرایند اولتراسونیک همراه پراکسید هیدروژن ( $UVC/H_2O_2$ ) و فرایند اولتراسونیک و فتولیز به همراه پراکسید هیدروژن ( $US/UVC/H_2O_2$ ) به ترتیب در نمودارهای ۲ تا ۵ نشان داده شده است. همچنین  $LC_{50}$  و واحد سمیت در دوره‌های زمانی ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ h برای این فرایندها در جدول ۳ ارائه شده است.

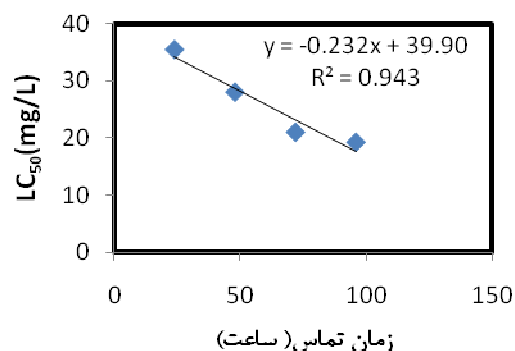
$LC_{50}$  و حدود بالا و پایین  $LC_{50}$  آن باتوجه به آنالیز آماری پروبیت مشخص شدند و واحد سمیت با توجه به مقادیر  $LC_{50}$  محاسبه شد. در این مطالعه از دافنیا با همانندی ژنتیکی یکسان که از مطالعات قبلی در آزمایشگاه میکروبیولوژی گروه مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران موجود بود استفاده شد. آماده سازی و پرورش دافنیا مگنا براساس استاندارد شماره ۸۷۱۱ از روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب انجام شد (۷). پس از تهیه محلول‌های آزمایش، نوزادانی که طی ۲۴ h گذشته و در دمای  $25-20^\circ C$  از کیسه‌های مادری آزاد شدند، در هر ظرف به یک تعداد (حداقل ۱۰ عدد) تلقیح شدند (۷). از یک پیپت شیشه‌ای ۱۰ mL جهت جمع‌آوری و انتقال دافنی‌ها استفاده شد. جهت تعیین سمیت حاد با استفاده از دافنیا مواجهه ۴۸ ساعته یک مدت زمان قابل قبول است (۱۶). اما در این تحقیق جهت بررسی اثر زمان مواجهه ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعته مورد بررسی قرار گرفت. بعد از تماس دافنی‌ها با غلظت‌های مورد نظر، دافنی‌های غیرمتحرک به عنوان دافنی‌های مرده شمارش شدند. گفتنی است موجوداتی بدون حرکت در نظر گرفته می‌شدند که حتی پس از تحریک به وسیله پیپت نیز هیچ تحرکی نداشتند. پس از انجام مشاهدات تعداد دافنی‌های مرده در فرم مخصوص

جدول ۳: نتایج آزمون سمیت پرکلرواتیلن و فرایندهای تصفیه بر دافنیا مگنا

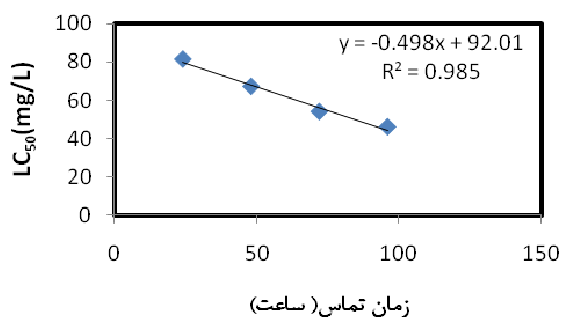
| زمان (h) |       |        |       | معیار                            | محصول مورد آزمایش / فرایند مورد نظر  |
|----------|-------|--------|-------|----------------------------------|--|
| ۹۶       | ۷۲    | ۴۸     | ۲۴    |                                  |  |
| ۱۹/۲۷    | ۲۱/۰۳ | ۲۸/۰۶  | ۳۵/۰۱ | LC <sub>50</sub> (mg/L)          | پرکلرواتیلن  |
| ۲۵/۹۷    | ۳۳/۱۴ | ۴۰/۴۷  | ۵۱/۳۳ | حد بالای LC <sub>50</sub> (mg/L) |  |
| ۷/۶۶     | ۳/۰۲  | ۴/۲۷   | ۷/۸۸  | حد پایین LC <sub>50</sub> (mg/L) |  |
| ۵/۱۹     | ۴/۷۵  | ۳/۵۶   | ۲/۸۷  | واحد سمیت (Tu)                   | فرایند اولتراسونیک   |
| ۲۷/۲۱    | ۳۳/۷۲ | ۳۷/۷۳  | ۴۶/۵  | LC <sub>50</sub> (mg/L)          |  |
| ۳۵/۶۸    | ۴۳/۵۹ | ۶۳/۲۱  | ۷۳/۴۸ | حد بالای LC <sub>50</sub> (mg/L) |  |
| ۸/۲۶     | ۷/۱۹  | ۱۱/۳   | ۲۱/۹۵ | حد پایین LC <sub>50</sub> (mg/L) | فرایند فتولیز (UVC)  |
| ۳/۶۷     | ۲/۹۶  | ۲/۶۵   | ۲/۱۵  | واحد سمیت (Tu)                   |  |
| ۳۳/۷۲    | ۳۵/۰۱ | ۴۳/۱۵  | ۵۰/۶۴ | LC <sub>50</sub> (mg/L)          |  |
| ۴۳/۶۰    | ۵۱/۳۳ | ۶۷/۰۹  | ۸۱/۰۴ | حد بالای LC <sub>50</sub> (mg/L) | فرایند فتولیز به همراه پراکسید هیدروژن (UVC/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )                 |
| ۷/۱۹     | ۷/۸۸  | ۷/۹۱   | ۲۷/۱۸ | حد پایین LC <sub>50</sub> (mg/L) |  |
| ۲/۹۶     | ۲/۸۵  | ۲/۳۲   | ۱/۹۷  | واحد سمیت (Tu)                   |  |
| ۴۵/۶     | ۴۸/۱۳ | ۵۷/۲۲  | ۷۰/۸۷ | LC <sub>50</sub> (mg/L)          | فرایند اولتراسونیک، فتولیز به همراه پراکسید هیدروژن (US/UVC/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) |
| ۵۹/۸     | ۷۲/۱۲ | ۹۳/۳۶  | ۱۳۶/۲ | حد بالای LC <sub>50</sub> (mg/L) |  |
| ۲۶/۳۷    | ۲۵/۹۷ | ۲۹/۰۱  | ۳۷/۶۵ | حد پایین LC <sub>50</sub> (mg/L) |  |
| ۲/۱۹     | ۲/۰۷  | ۱/۷۵   | ۱/۴۱  | واحد سمیت (Tu)                   | فرایند اولتراسونیک، فتولیز به همراه پراکسید هیدروژن (US/UVC/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) |
| ۴۵/۹۶    | ۵۳/۹۶ | ۶۷/۱۴  | ۸۱/۴۲ | LC <sub>50</sub> (mg/L)          |  |
| ۶۵/۳۹    | ۸۱/۵۴ | ۱۱۱/۲۸ | ۱۴۴/۸ | حد بالای LC <sub>50</sub> (mg/L) |  |
| ۲۴/۰۱    | ۲۶/۷۲ | ۲۶/۰۳  | ۴۹/۶۱ | حد پایین LC <sub>50</sub> (mg/L) |  |
| ۲/۱۷     | ۱/۸۵  | ۱/۴    | ۱/۲۳  | واحد سمیت (Tu)                   |  |



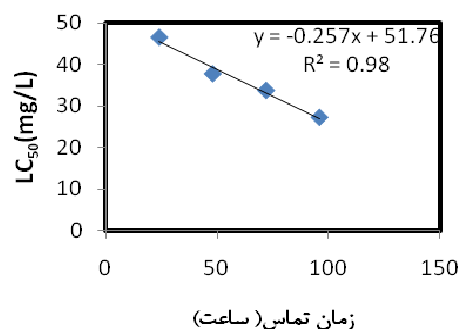
نمودار ۲: LC<sub>50</sub> حاصل از سمیت محصول حاصل از فرایند اولتراسونیک بر مرگ و میر دافنیا مگنا در طول زمان



نمودار ۱: LC<sub>50</sub> حاصل از سمیت پرکلرواتیلن بر مرگ و میر دافنیا مگنا در طول زمان



نمودار ۵: LC<sub>50</sub> حاصل از سمیت محصول حاصل از فرایند اولتراسونیک، فتولیز به همراه پراکسید هیدروژن بر مرگ و میر دافنیا مگنا در طول زمان



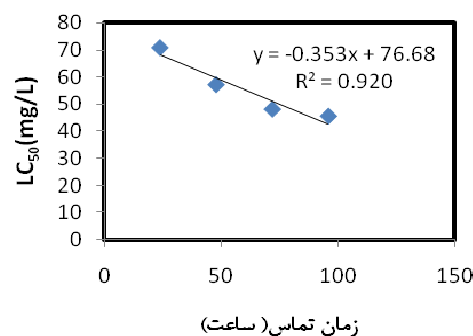
نمودار ۳: LC<sub>50</sub> حاصل از سمیت محصول حاصل از فرایند فتولیز بر مرگ و میر دافنیا مگنا در طول زمان

گسترده‌ای از آلاینده‌های مختلف در فاضلاب‌ها حضور دارند که از طریق روش‌های معمول موجود قابل شناسایی نیستند و علاوه بر آن در صورت شناسایی و تعیین میزان آنها، حفاظت حیات آبریان در آب‌های پذیرنده تضمین شده نیست. به همین دلیل سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا یک روش جامع برای شناسایی آلاینده‌های سمی و اثرات آنها در محیط زیست پیشنهاد کرده است. زیست آزمونی می‌تواند یک روش عینی برای ارزیابی اثربخشی روش‌های تصفیه مورد استفاده قرار گیرد.

#### الف) سمیت پروکلرواتیلن

بر اساس روش آماری پروبیت، فاکتورهای سمیت پروکلرواتیلن (LC<sub>50</sub> و Tu) در دوره‌های زمانی ۲۴، ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعته تعیین شد. با توجه به نمودار ۱ مشخص می‌شود که مرگ و میر دافنیا و میزان سمیت از سینتیک واکنش درجه اول پیروی می‌کند. هرچه زمان بیشتر باشد میزان LC<sub>50</sub> کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان سمیت افزایش می‌یابد.

نتایج این مطالعه با گزارشات سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا هم‌خوانی دارد. پروکلرواتیلن سمیت حاد متوسط برای ارگانسیم‌های آبری دارد، مقادیر سمیت به طور معمول در محدوده بین ۱ تا ۱۰۰ mg/L است. براساس گزارش سازمان حفاظت محیط زیست (EPA) مقدار LC<sub>50</sub> در مدت ۹۶ h شامل ۱۳ mg/L برای ماهی کپور، ۲۱/۴-۱۳/۴ mg/L برای ماهی بزرگ دریایی و ۵/۸-۵ mg/L برای قزل‌آلا است. EC<sub>50</sub> ۹۶ ساعته برای بی حرکت ساختن ماهی کپور ۱۴/۴ mg/L است. LC<sub>50</sub> و EC<sub>50</sub> ۴۸ ساعته برای دافنی مگنا به ترتیب برابر



نمودار ۴: LC<sub>50</sub> حاصل از سمیت محصول حاصل از فرایند فتولیز به همراه پراکسید هیدروژن بر مرگ و میر دافنیا مگنا در طول زمان

با توجه به داده‌های به دست آمده، آنالیز آماری و جدول ۱ مشخص می‌شود که میزان سمیت پروکلرواتیلن بیشتر از محلول‌های خروجی هر فرایند است. میزان سمیت در فرایندهای هیبریدی (چند روش اکسیداسیون با هم) کمتر از فرایندها با یک روش اکسیداسیون به تنهایی است. همچنین با توجه به نمودارهای ۲ تا ۵ مشخص می‌شود که مرگ و میر دافنیا و میزان سمیت پس از فرایندهای مختلف تصفیه از سینتیک واکنش درجه اول پیروی می‌کند و هرچه زمان بیشتر باشد میزان LC<sub>50</sub> کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان سمیت افزایش می‌یابد.

#### بحث

توجه گسترده به اثرات آلاینده‌های موجود در فاضلاب‌های خروجی از صنایع بر روی اکوسیستم، محدودیت‌هایی را در روند توسعه صنایع در پی داشته است. به دلیل اینکه طیف

۱۸-۹/۱ و ۷/۵-۸/۵ mg/L است، کاهش رشد و تولید مثل در ۱/۱ mg/L در مدت ۲۸ h اتفاق می افتد. کاهش فتوسنتز در دیاتومه‌های دریایی در ۲ mg/L در مدت زمان ۴۸ h اتفاق می افتد. نتایج به دست آمده با استانداردها و مطالعات مشابه هم‌خوانی دارد (۱۸).

### ب) سمیت محصولات حاصل از تجزیه پرکلرواتیلن

میزان سمیت در فرایندهای مختلف به صورت زیر است:



با توجه به نمودارهای ۲ تا ۵ مشخص می‌شود که مرگ و میر دافنیا و میزان سمیت از سینتیک واکنش درجه اول پیروی می‌کند. هرچه زمان بیشتر باشد میزان  $LC_{50}$  کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان سمیت افزایش می‌یابد.

سمیت ایجاد شده توسط محلول غلیظ پرکلرواتیلن زیاد است و زمانی که در معرض روش‌های اکسیداسیون پیشرفته قرار می‌گیرد تجزیه شده و این سمیت کاهش می‌یابد. کاربرد چند روش اکسیداسیون باهم (روش هیبریدی) باعث تجزیه بیشتر پرکلرواتیلن شده و میزان سمیت را نسبت به فرایند با یک روش اکسیداسیون بیشتر کاهش می‌دهد و این می‌تواند به دلیل تولید رادیکال‌های بیشتر هیدروکسیل و تجزیه بیشتر پرکلرواتیلن باشد.

### نتیجه گیری

سمیت پرکلرواتیلن به تنهایی و قبل از کاربرد فرایندهای تصفیه بالا است و پس از کاربرد فرایند تصفیه به صورت اکسیداسیون پیشرفته کاهش می یابد. میزان سمیت در فرایندهای هیبریدی (کاربرد چند روش اکسیداسیون با هم) کمتر از فرایندهایی با یک روش اکسیداسیون (مثلا اولتراسونیک به تنهایی) بود. توالی کاهش سمیت در مورد تمام دوره زمانی مشابه بود. لذا فرضیه کاهش سمیت محصولات حاصل از تجزیه پرکلرواتیلن بعد از انجام فرایندهای ذکر شده قابل قبول است. لازم به ذکر است اگرچه در محلول خروجی از فرایندهای مختلف اکسیداسیون شیمیایی ترکیبات بینابینی مختلفی وجود دارد ولی سمیت آنها کمتر از سمیت اولیه پرکلرواتیلن است علت این امر ممکن است جزئی بودن غلظت محصولات بینابینی باشد که باعث کاهش مقدار سمیت می شود.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان نامه با عنوان بررسی پتانسیل فناوری های تلفیقی اکسیداسیون شیمیایی و بیولوژیکی در حذف پر کلرواتیلن در مقطع دکترای تخصصی در سال ۱۳۹۰ و کد ۱۳۴۲۸ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی تهران اجرا شده است.



منابع

- 1- Kargar M, Naddafi K, Nabizadeh R, Nasseri S, Mesdaghinia A, Mahvi AH, et al. Survey of hazardous organic compounds in the groundwater, air and wastewater effluents near the Tehran automobile industry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2013;90(2):155-59.
- 2- Kargar M, Nabizadeh R, Naddafi K, Nasseri S, Mesdaghinia A, Mahvi AH, et al. Modeling perchloroethylene degradation under ultrasonic irradiation and photochemical oxidation in aqueous solution. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2012;9(1):32.
- 3- Naffrechoux E, Chanoux S, Petrier C, Suptil J. Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2000;7(4):255-59.
- 4- Wu W, Kitagawa M, Taniguchi S, Jain MK. Anaerobic dechlorination of perchloroethylene (PCE) in soil by a dechlorinating microbial consortium. *Journal of Fermentation and Bioengineering*. 1998;86(6):588-94.
- 5- United States, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Clement International Corporation. Toxicological profile for tetrachloroethylene (update). Atlanta (GA): United States Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. 1993 Apr. Report No.: 127-18-4.
- 6- WHO. Air quality guidelines for Europe. Second Edition. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe; 2000.
- 7- APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 8- Roux D, Kempster P, Truter E, Van der Merwe L. Effect of cadmium and copper on survival and reproduction of *Daphnia pulex*. *Water SA*. 1993;19(4):269-74.
- 9- Adams LK, Lyon DY, Alvarez PJ. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. *Water Research*. 2006;40(19):3527-32.
- 10- 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.
- 11- Lavens P, Sorgeloos P. Manual of the protection and use of live food for aquaculture. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, United Nations Pubns; 1997 Jun. Report No.: Fisheries Technical Papers No. 361.
- 12- USEPA. Method for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater marine organisms. Fifth Edition. Washington (DC): United States Environmental Protection Agency Office of Water Programs; 2002 Oct. Report No.: EPA-821-R-02-012.
- 13- Lee S-W, Kim S-M, Choi J. Genotoxicity and ecotoxicity assays using the freshwater crustacean *Daphnia magna* and the larva of the aquatic midge *Chironomus riparius* to screen the ecological risks of nanoparticle exposure. *Environmental Toxicology and Pharmacology*. 2009;28(1):86-91.
- 14- Naddafi K, Zare MR, Younesian M, Alimohammadi 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).
- 15- Maleki A, Mahvi AH, Naddafi K. Bioassay of phenol and its intermediate products using *Daphnia magna*. *Water and Wastewater*. 2008;19(2):19-24 (in Persian).
- 16- Mahmoodi NM, Arami M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2009;94(1):20-24.
- 17- Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life, Chlorinated Ethenes. Ottawa: Canadian environmental quality guidelines, Canadian Council of Ministers of the Environment; 1999.
- 18- USEPA. Chemical Summary For Perchloroethylene. Washington (DC): Office Of Pollution Prevention And Toxics. U.S. Environmental Protection Agency; 1994 Aug. Report No.: EPA 749-F-94-020a.

# Toxicity Assessment of Perchloroethylene and Intermediate Products after Advanced Oxidation Process by *Daphnia Magna* Bioassay

Mahdi Sadeghi<sup>1\*</sup>, Kazem Naddafi<sup>2</sup>, Ramin Nabizadeh<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Assistant Professor of Environmental Health Research Center, Faculty of Health, Golstan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran.

<sup>2</sup>Professor of Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Received; 19 June 2013

Accepted; 17 September 2013

## Abstract

**Background and objective:** Perchloroethylene is a chlorinated hydrocarbon used as a solvent in many industries and services activities such as dry cleaning and auto industry as degreasing. We carried out a bioassay using *Daphnia Magna* in order to determine the ecological effects of wastewater treatment through applying advanced oxidation processes (ultrasonic, ultraviolet irradiation and hydrogen peroxide processes) for removal of perchloroethylene.

**Materials and Methods:** Due to the sensitivity of *Daphnia* and reports indicating this species is the most sensitive aquatic invertebrate to a variety of organic compounds, toxicity of perchloroethylene and its intermediate degradation products during applying different processes was tested using *Daphnia*. Lethal concentration (LC50) and toxic units (TU) were determined. In to determine toxicity of perchloroethylene, its stock solution was prepared at a concentration of 100 mg/L. Then, nine samples each containing 0 (control), 5, 10, 20, 30, 40, 50, 75, and 100% by volume of the primary stock solution were prepared. To determine the toxicity of the intermediate products of perchloroethylene by ultrasonic, photolysis, photolysis with hydrogen peroxide and photosonic processes, an initial concentration of perchloroethylene for each reactor (100 mg/L) was taken. All experiments were carried out at the Laboratory of Microbiology, Faculty of Health, Tehran University of Medical Sciences, Iran.

**Results:** It was found that the 24 h LC50 for perchloroethylene on *Daphnia Magna* was 35.51 mg /L. The 48 h, 72 h and 96 h LC50 of perchloroethylene were 28.058, 21.033, and 19.27 mg/L respectively. Toxicity of perchloroethylene was decreased after oxidation processes.

**Conclusion:** The toxicity after hybrid processes was lower than the single processes. The toxicity reduction was the same during all time period. Hence, the hypothesis of reducing toxicity of the intermediate products of perchloroethylene degradation after the abovementioned processes is acceptable. It is noteworthy that although there are different intermediate compounds in the effluent of various chemical oxidation processes, , but they are less toxic compared with the original perchloroethylene; this may be due to the partially concentration of intermediate products that will decrease toxicity.

**Keywords:** Perchloroethylene, ultrasonic, ultraviolet, hydrogen peroxide, Bioassay, *Daphnia Magna*

---

\*Corresponding Author: mahdikargar1@gmail.com

Tel: +98 1714421663