

بررسی کارایی کربن فعال گرانولی در حذف سم ۴-۲ دی کلرو فنوکسی استیک اسید از محیط‌های آبی

مقداد پیر صاحب، کیوثر شرفی، عبدال... در گاهی

نویسنده مسئول: کرمانشاه، میدان ایثار، دانشکده پزشکی، گروه بهداشت محیط kio.sharafi@gmail.com

دریافت: ۹۰/۰۷/۲۶ پذیرش: ۹۰/۱۰/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: ۴-۲ دی کلرو فنوکسی استیک اسید یک علف‌کش سمی بوده که سلامت انسان‌ها و حیوانات را می‌تواند از طرق مختلف به خطر بیندازد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی کربن فعال گرانولی در حذف ۴-۲ دی از محیط‌های آبی و همبستگی بین COD با غلظت این سم است.

روش بررسی: این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. ابتدا اقدام به تهیه غلاظت‌های مختلف سم از محلول استرک ۱۰۰۰ mg/L سم شد و سپس COD این نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. pH بهینه حذف سم توسط کربن فعال گرانولی مشخص گردیده و میزان جذب سم در غلاظت‌های متغیر سم اولیه و مقادیر متفاوت کربن فعال گرانولی در pH بهینه به دست آمد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که ارتباط مستقیمی بین COD و غلاظت سم وجود دارد. با افزایش زمان تماس در غلاظت‌های متغیر سم، میزان حذف COD افزایش یافته است، به نحوی که حد اکثر میزان حذف سم به ترتیب ۹۰٪ و ۸۴٪ در غلاظت‌های اولیه ۵۰ mg/L و ۱۰۰ mg/L در زمان تماس ۵۰ دقیقه حاصل شد.

نتیجه‌گیری: نتیجه این بررسی نشان داد که کربن فعال گرانولی قابلیت حذف سم ۴-۲ دی تا حدود ۶۹٪ را در محیط‌های آبی دارد. همچنین بین COD و غلاظت سم ۴-۲ دی ارتباط معنی‌داری برقرار بوده به طوری که می‌توان از اندازه‌گیری COD به جای اندازه‌گیری مستقیم سم استفاده نمود.

واژگان کلیدی: کربن فعال گرانولی، سم ۴-۲ دی، جذب سطحی، محیط آبی

- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت و عضو مرکز تحقیقات اپدمیولوژی محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
- کارشناس ارشد بهداشت محیط، مریبی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه
- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه

مقدمه

آب) بایستی تمهداتی برای حذف این سم در صورتی که مقادیر آن بیش از حداکثر مجاز برای شرب باشد مد نظر قرار گیرد که در اکثر مواقع کربن فعال به عنوان یک گزینه مهم جداسازی سم در روش جذب سطحی می‌تواند مطرح باشد. در خصوص کارایی کربن فعال در جداسازی این سم به طور اختصاصی تحقیقات کمی در سطح جهانی صورت گرفته است و در مطالعات انجام شده فقط برخی از عوامل موثر عملی در فرایند حذف سم ۲-۴-دی و بدون توجه به استفاده از آب تصفیه شده برای اهداف شرب، بررسی شده است (۴ و ۵). از طرفی دیگر در کشور ما تاکنون تحقیقات متumerکزی در این خصوص صورت نگرفته است. در این پژوهش سعی بر این است که کارایی کربن فعال گرانولی در حذف سم ۲-۴-دی از محیط‌های آبی با در نظر گرفتن عوامل موثر عملی (از قبیل اثر pH، غلظت سم، مقدار ماده جاذب و زمان تماس) بر فرایند جذب سطحی به منظور استفاده از آب تصفیه شده برای اهداف شرب مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه به صورت توصیفی - مقطوعی است. برای انجام این تحقیق ابتدا اقدام به تهیه غلظت 1000 mg/L سم ۴-۲-دی با استفاده از محلول ۹۸٪ خالص سم با چگالی $1/2 \text{ gr/cm}^3$ ساخت شرکت سیگما امریکا گردید. کربن فعال مور استفاده از شرکت مرک آلمان خریداری شده که دارای اندازه $2/5 \text{ میلی‌متر}$ و فوق العاده خالص بود. سپس از محلول استوک، غلظت‌های $1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150$ و 200 mg/L COD این نمونه‌ها به دست آمد. pH بهینه جذب سم توسط کربن فعال گرانولی در pHهای $5, 6, 7, 8$ و 9 و غلظت‌های 100 و 150 mg/L سم و نیز افزودن $5/0$ ، $1/5$ ، 2 و 3 گرم از کربن فعال گرانولی و قرار دادن نمونه‌ها بر روی شیکر اندازه‌گیری گردید. در مراحل بعدی غلظت‌های متغیر سم و مقادیر مختلف کربن فعال گرانولی در pH بهینه حاصل از مراحل قبلی برای دستیابی به حداکثر جذب سطحی

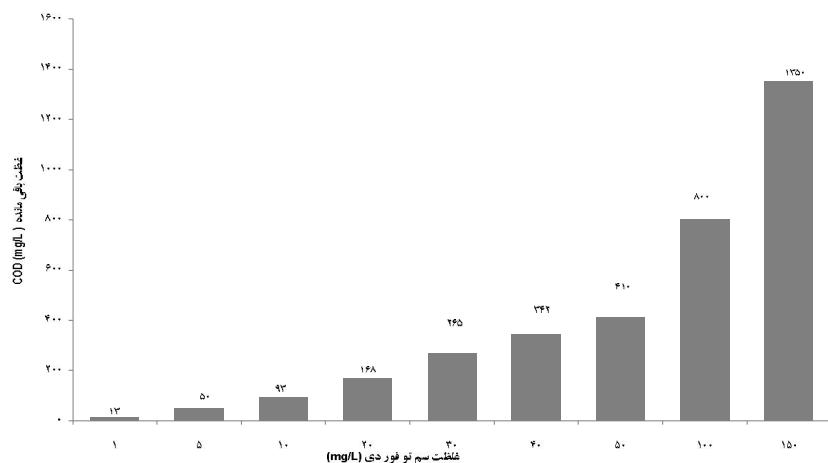
امروزه مصرف زیاد سموم و کودهای شیمیایی در جهت افزایش میزان محصولات کشاورزی در تمامی نقاط جهان، یک معضل عمده زیست محیطی و بهداشتی به حساب می‌آید که از راههای مختلف از جمله دفع فاضلاب‌ها، شست‌وشوی مستقیم آفت‌کش استفاده شده، زهکش فعالیت‌های کشاورزی و غیره می‌تواند وارد خاک شده و از آن طریق به دیگر بخش‌های محیط زیست منتقل شود. جذب توسط گیاهان و ورود به زنجیره غذایی، انتقال توسط باد یا قطرات حاصل از اسپری آن به مسافت‌های طولانی‌تر از منبع استفاده و ورود به بدنه آب‌های سطحی و زیرزمینی از موارد انتقال محسوب می‌شود (۱).

ورود سموم به منابع تامین آب شرب می‌تواند اثرات زیان‌بار بر سلامت انسان داشته باشد که میزان بروز اثرات زیان‌بار بستگی به نوع سم، زمان استفاده، مدت مواجهه، غلظت سم ورودی و میزان سمیت آن دارد (۲). ۴-۲-دی کلرو فنوکسی استیک اسید (۴-۲-دی) یک علف‌کش معروف و سمی از گروه فنوکسی استیک اسیدها با ویژگی‌های آروماتیک ضعیف بوده که از مشتقهای محلول آن معمولاً در سرتاسر جهان به طور گسترده برای از بین بردن علف‌های هرز پهنه برگ در کشاورزی و همچنین در پارک‌ها و مراتع استفاده می‌شود، به طوری که براساس آمار و ارقام وزارت کشاورزی در رتبه‌های اول مصرف قرار دارد. مطالعات مختلف نشان می‌دهد که سم ۴-۲-دی، سلامت انسان‌ها و حیوانات را می‌تواند از طریق مواجهه با هوا، خاک، مواد غذایی و آب آشامیدنی آلوهه به خطربیاندازد (۳). بنابراین ضرورت دارد باقی‌مانده این سم در محیط زیست با روش‌های مناسب حذف و زدایش شود. مطالعاتی در خصوص حذف سم ۴-۲-دی در منابع آبی با استفاده از روش جذب سطحی (۴ و ۵)، فرایند‌های گوناگون اکسیداسیون پیشرفت‌های شامل واکنش فنتون (۶)، فوتوفتتون (۷)، فرایند UV/ H_2O (۸)، UV/TiO_2 (۹) و آندیک فنتون (۱۱) انجام شده است. در سیستم‌های تامین آب (خصوصاً تصفیه خانه‌های

$pH = 6$ در یک غلظت مشخص سم و یا در مقدار مشخص جاذب) سه مرتبه مورد بررسی قرار گرفته که نتیجه آن به صورت میانگین ارایه شده است. روش اندازه‌گیری COD HACH به روش رفلکس بسته و توسط راکتور COD مدل meter انجام شد و همچنین برای اندازه‌گیری pH از دستگاه pH طبق روش‌های استاندارد استفاده گردید(۱۲).

برای تعیین میزان همبستگی بین COD و غلظت سم از آزمون تعیین ضریب همبستگی پیرسون و برای نشان دادن اختلاف معنی داری بین راندمان‌های حاصل در حذف سم براساس مقادیر مختلف هر متغیر (pH ، زمان تماس، غلظت اولیه سم و مقدار جاذب) از آزمون ANOVA یک طرفه با استناد به سطح معنی‌داری $0.05 \alpha =$ استفاده شد.

سم و مقدار بهینه افزایش کربن فعال گرانولی مورد سنجش قرار گرفت. برای تعیین مدت زمان بهینه به 6 mg/L ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ سم ۴-۲-دی و ۳ گرم کربن فعال گرانولی در زمان‌های تماس به ترتیب ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ دقیقه اضافه گردید و توسط شیکر محتويات بشرها کاملاً به هم زده شد. در مرحله بعد به 5 mg/L ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ سم ۴-۲-دی و ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۱۰ گرم کربن فعال در $pH = 6$ اضافه گردیده و مقدار COD آنها اندازه‌گیری شد. جهت تنظیم pH نمونه‌ها از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم 1% نرمال استفاده شد. تعداد کل نمونه‌های انجام شده در این مطالعه ۳۷۵ نمونه بوده که پس از انجام هر آزمایش، COD نمونه‌ها اندازه‌گیری گردید. هر متغیر در هر شرایط آزمایش (مثلاً

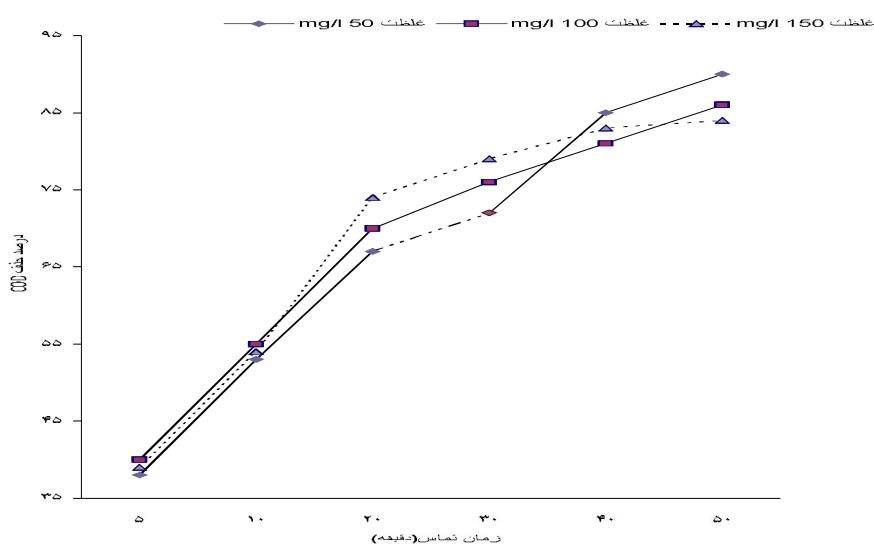


شکل ۱: ارتباط غلظت سم ۴-۲-دی با میزان COD آنها

یافته ها

COD حذف شده در pH های ۶ و ۷ با مقادیر متفاوت کربن فعال و غلظت سم 150 mg/L ، شکل ۱ میزان COD حذف شده با مقادیر متفاوت کربن فعال و سم را ارایه می‌نمایند. نتایج آزمون آماری ANOVA یک طرفه با استناد به سطح معنی‌داری $0.05 \alpha =$ نشان می‌دهد که بین میزان راندمان‌های حاصل برای مقادیر مختلف هر یک از متغیرهای بررسی شده

نتایج آزمایشات انجام گرفته به طور خلاصه در شکل‌های ۱-۵ نشان داده شده است. شکل ۱ ارتباط بین COD و غلظت سم ۴-۲-دی، شکل ۲ اثر زمان تماس بر میزان حذف COD با استفاده از کربن فعال گرانولی در غلظت‌های مختلف سم، شکل ۳ میزان COD حذف شده در pH های مختلف با مقادیر متفاوت کربن فعال و غلظت سم 100 mg/L ، شکل ۴ میزان

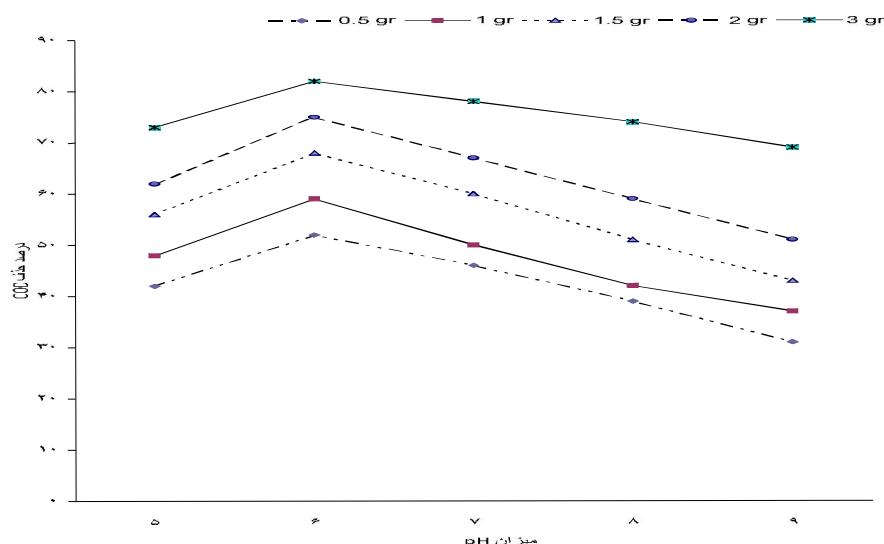


شکل ۲: اثر زمان تماس بر میزان حذف COD در غلظت‌های مختلف سم با استفاده از ۳ گرم کربن فعال گرانولی

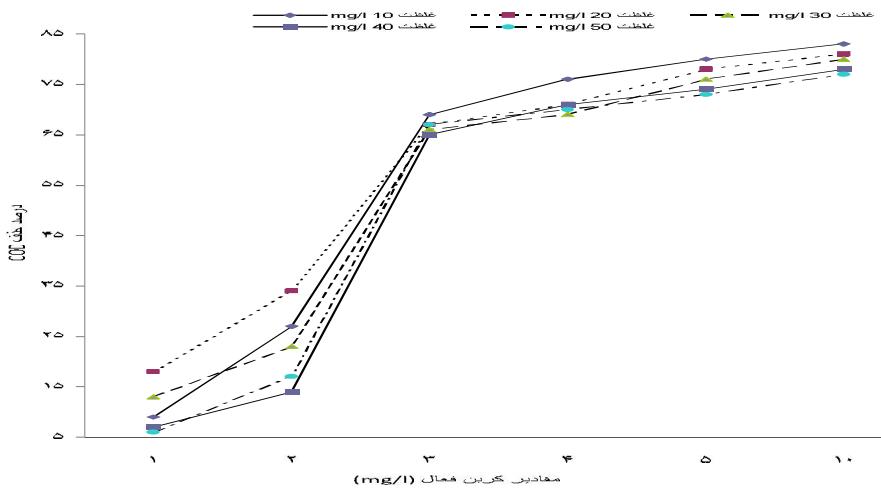
بحث

نتایج بیانگر آن است که با افزایش میزان سم ۲-۴ دی، غلظت COD افزایش یافته، به طوری که همبستگی کامل مستقیمی بین COD و غلظت سم وجود دارد و نتایج آزمون آماری نیز

براساس شرایط آزمایش مربوط به هریک از آنها (pH، غلظت سم، مقدار ماده جاذب و زمان تماس) اختلاف معناداری وجود دارد ($P < 0.05$) و ضریب همبستگی پیرسون، بین غلظت سم و مقدار COD، ۹۹٪ حاصل شد.



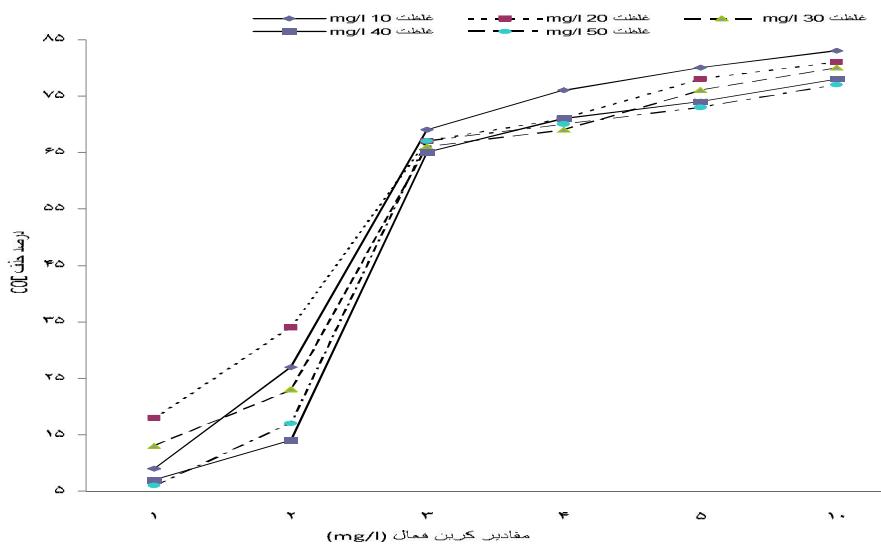
شکل ۳: میزان COD حذف شده در pH های مختلف با مقادیر متفاوت کربن فعال و غلظت سم ۱۰۰ mg/L



شکل ۴: میزان COD حذف شده در pH ثابت ۶ و ۷ با مقادیر ثابت کرین فعال و غلظت سم ۱۵۰ mg/L

Buenrostro غلظت ۱۰۰ mg/L معادل ۸۴٪ می‌باشد. مطالعه و همکاران نشان داد که میزان حذف سم ۴-۲-دی توسط بیوراکتور غشایی با افزایش زمان تماس، افزایش یافته که با نتایج این مطالعه مطابقت دارد(۱۳). نتایج تحلیل حاصل از آزمون آماری ANOVA یک طرفه نشان داد که میزان کارایی جاذب در حذف سم در غلظت ثابت سم اولیه ۱۰۰ mg/L

میان این موضوع است. بنابراین می‌توان از آزمایش COD برای اندازه‌گیری باقیمانده سم در این تحقیق استفاده نمود. با افزایش زمان تماس در تمامی غلظت‌های سم ۴-۲-دی، میزان حذف سم افزایش یافته است. بیشترین میزان حذف در زمان تماس ۵۰ دقیقه بوده به طوری که در این زمان تماس میزان حذف سم در غلظت L ۵۰ mg/L حدود ۹۰٪ و در



شکل ۵: میزان COD حذف شده با مقادیر متفاوت کرین فعال و غلظت‌های مختلف سم

تشکر و قدر دانی

مولفین این مقاله بر خود لازم می‌داند از خدمات تمامی همکاران آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت تشکر و قدردانی نمایند.

ودر pH های مختلف و مقادیر متفاوت کربن فعال یکسان نبوده و اختلاف معناداری را نشان می دهد ($P < 0.05$) به طوری که pH بهینه برای حذف سم ۴-۲-۴-۲ دی در تمامی مقادیر متفاوت کربن فعال گرانولی اضافه شده، $pH = 6$ بوده که بیشترین میزان حذف در pH مذکور معادل ۸۲ درصد و در ۳ گرم جاذب حاصل شد. مطالعه Diaz-Flores و همکاران در خصوص حذف سم ۴-۲-۴-۲ دی توسط کربن فعال پارچه‌ای pH های ۴، ۶، ۸ و ۱۰ نشان داد که بیشترین حذف سم در pH برابر ۴ می‌باشد (۱۴). مطالعه Buenrostro و همکاران در خصوص حذف سم ۴-۲-۴-۲ دی توسط بیو راکتور غشایی با بستر آکنده از کربن فعال گرانوله در pH های ۶، ۷، ۸ نشان داد که بیشترین حذف سم در pH برابر ۸ می‌باشد (۱۳). دلیل عدمه اختلاف در این پژوهش‌ها به روش حذف سم برمی‌گردد، به طوری که در مطالعه بیوراکتور غشایی حذف سم به طریق بیولوژیکی بوده و میکروب‌ها در pH خشی و تا حد کمی قلیایی بیشترین تجزیه مواد آلی را انجام می‌دهند.

نتیجه گیری

بررسی اثر همزمان تغییر غلظت سم و کربن فعال گرانولی بر کارایی حذف سم توسط سیستم جذب سطحی نشان داد که با افزایش غلظت سم، میزان جذب در یک مقدار مشخص کربن فعال اضافه شده تغییر زیادی نداشته ولی چنانچه مقدار کربن فعال گرانولی نیز افزایش یابد، میزان جذب سم و در نتیجه حذف آن روند افزایشی پیدا می‌کند. طبق مطالعات Chingombe و همکاران، kabaskal Aksu و همچنین Diaz-Flores و همکاران که از کربن فعال برای جذب سم ۴-۲ دی از آب استفاده کرده بودند، مشاهده گردید که کربن فعال برای جذب این سم کارایی مناسبی دارد (۴، ۵ و ۱۴).

منابع

- Hicham E H, Bakouri Morillo J, Ouassini A. Potential use of organic waste substances as an ecological technique to reduce pesticide ground water contamination. *Journal of Hydrology*. 2008; 353: 335–342.
- Fireston J A, smith-weller T, Fraklin G S, Wanson P. Pesticides and risk of Parkinson disease: A population-based case-control study. *Archives of Neurology*. 2005; 62: 91–95.
- Balague C E, Ruiz C S , Rey R. Effect of herbicide 2,4- dichlorophenoxyacetic acid on uropathogenic Escherichia coli virulence factors, *Journal of Toxicology*. 2002; 177:143–155.
- Aksu Z, Kabasakal E. Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenoxy-acetic acid (2, 4-D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Journal of separation and purification*. 2008; 35: 223-240.
- Chingombe P, Saha B, Wakeman R J. Effect of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water. *Journal of colloid and interface science*. 2006; 297: 434-442.
- Pignatello J. Dark and Photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Journal of Environmental science & Technology*. 1992; 26: 944–951.
- Sun Y F, Pignatello J. Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/H₂O₂ /UV. *Journal of colloid and interface science*. 1993; 27: 304–310.
- Alfano O M., Brandi R J and Cassano A E. Degradation kinetics of 2, 4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Journal of Chemical Engineering*. 2001; 82: 209–218 .
- Chu W. Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H₂O₂ process. *Journal of Chemosphere*. 2000; 44: 935–941.
- Robert A N. *The Wiley Encyclopedia of Environmental pollution and clean up*. 3th ed. New York:John Wiley & Sons; 1999.
- Brillas E, Calpe J C, Casado J. Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Journal of Water Research*. 2000; 34: 2253–2262.
- APHA, AWWA, WPCF. Standard method for the examination of water and wastewater.19thEd, Washington. D.C, 2005.
- Buenrostro-Zagal J F, Ramírez-Oliva A, Caffarel-Méndez S. Treatment of a 2,4 dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) contaminated wastewater in a membrane bioreactor. *Journal of Water Science and Technology*. 2000; 42:185–192.
- Diaz-Flores P E, Leyva-Ramos R, Rangel-Mendez J R, Michel Ortiz M, Guerrero-Coronado R M, Mendoza-Barron J. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution on activated carbon cloth. *Journal of Environmental Engineering and Management*. 2006; 16: 249-257 .

Performance of Granular Activated Carbon to 2,4-Dichlorophenoxy Acetic Acid Removal from Aqueous Environments

Meghdad Pirsahab, *Kiumars Sharafi, Abdollah Dargahi

Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

Received: 18 October 2011

Accepted: 15 January 2012

ABSTRACT

Background and Objectives: 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid is a well-known herbicide which can be dangerous for both human and animal health in different ways such as its presence in drinking water. This study aimed at Performance of granular activated carbon to 2-4-D removal from aqueous solution and assessing the relationship between COD and 2-4-D concentration

Materials and Methods: This study is a lab-scale study. Firstly, different 2-4-D concentrations were prepared from Stock solution (1000 mg/L), and then their CODs were measured. Optimum pH for 2-4-D removal was determined and its absorption rate at different concentrations was measured.

Results: Results showed a clear relationship between COD and 2-4-D concentration. On the other hand, COD removal increased as time elapsed, so that maximum removal 90% and 84% at initial 2-4-D concentrations of 50 and 100 mg/L were observed at contact time of 50 min respectively. Optimum pH for all concentrations was determined as 6.

Conclusion: According to present study it can be concluded that activated carbon have be up to 90% of 2-4-D removal from water environment. In addition, a significant relationship was observed between COD and 2-4-D concentration, so that direct measurement of COD can be used instead of 2-4-D measurement.

Keywords: Granular activated carbon, Toxin 2-4-D, Adsorption, Aqueous environment

*Corresponding Author: : *kio.shara@kums.ac.ir*
Tel: +98 831 8262052, Fax: +98 831 8263048