

# بررسی و ارزیابی استفاده از فرایند ازن زنی در حذف باقیمانده سم کاربندازیم از محیط‌های آبی

سعیده طلوعی<sup>۱</sup>، داود کاه‌فروشان<sup>۲\*</sup>، میلاد محمدی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۲- دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی سهند

۳- کارشناس ارشد مهندسی سیستم‌های انرژی، دانشگاه صنعتی سهند

پیام‌نگار: kahforoushan@sut.ac.ir

## چکیده

در این مقاله از روش ازن‌اسیون برای حذف قارچ‌کش کاربندازیم از محیط آبی استفاده شده است؛ این روش این‌گونه است که گاز ازن تولیدشده پس از عبور از یک تزریق‌کننده و سپس تبدیل آن به حباب‌های ریز، به فاضلاب هم‌نهشتی (سنتری) تزریق می‌شود. برای اندازه‌گیری غلظت کاربندازیم از طیف‌نورسنج (اسپکتروفوتومتر) استفاده شد. برای طراحی آزمایش از روش فاکتوریل کامل استفاده گردید. این طراحی با ۲ بار تکرار برای مؤلفه‌های زمان در پنج سطح ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ برحسب دقیقه، pH در سه سطح ۵، ۶/۷۳ و ۹ و غلظت اولیه کاربندازیم در سه سطح ۲، ۶ و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شده است؛ نتایج نشان داد حداکثر بازده حذف کاربندازیم در زمان ۱۵ دقیقه، pH برابر با ۹، غلظت ۱۰ ppm به میزان ۹۱٪ بوده و مؤثرترین مؤلفه‌ها بر روی بازده حذف کاربندازیم به ترتیب غلظت اولیه کاربندازیم، pH اولیه فاضلاب و زمان ازن‌اسیون بوده است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۱۷

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۲/۰۶

شماره صفحات: ۵۲ تا ۶۴

**کلیدواژه‌ها:** سموم شیمیایی،

ازناسیون، کاربندازیم،

طیف‌نورسنجی، آلودگی

## ۱. مقدمه

سم‌ها شیمیایی کشاورزی، باعث به‌وجود آمدن مشکلات زیست‌محیطی و مسومیت در انسان و سایر موجودات زنده می‌شود [۲]؛ بنابراین حذف سم‌های شیمیایی کشاورزی از آب یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های امروزی است. مشکلات زیست‌محیطی مربوط به استفاده از آفت‌کش‌ها موضوع نگران‌کننده‌ای است، زیرا آفت‌کش‌ها می‌توانند از طریق هوا حرکت کنند و در نهایت در سایر نقاط محیط مانند خاک یا آب قرار گیرند. در مطالعات پیشین تخمین زده شده است که تنها ۸۰٪ از آفت‌کش‌های مورد استفاده در مناطق هدف، قرار می‌گیرند. راه‌های مختلف انتشار آفت‌کش‌ها در

در طی ۲۰ سال گذشته، با توجه به وجود سم‌های شیمیایی کشاورزی در محیط و تهدید طبیعت و بشریت نگرانی‌ها افزایش یافته است [۱]. استفاده از سم‌های شیمیایی کشاورزی مانند شمشیر دولبه است؛ این سم‌ها برای درمان طیف وسیعی از بیماری‌های گیاهان، استفاده می‌شوند، در نتیجه باعث افزایش تولید محصولات کشاورزی می‌گردند. از سویی استفاده بیش از حد و نادرست از

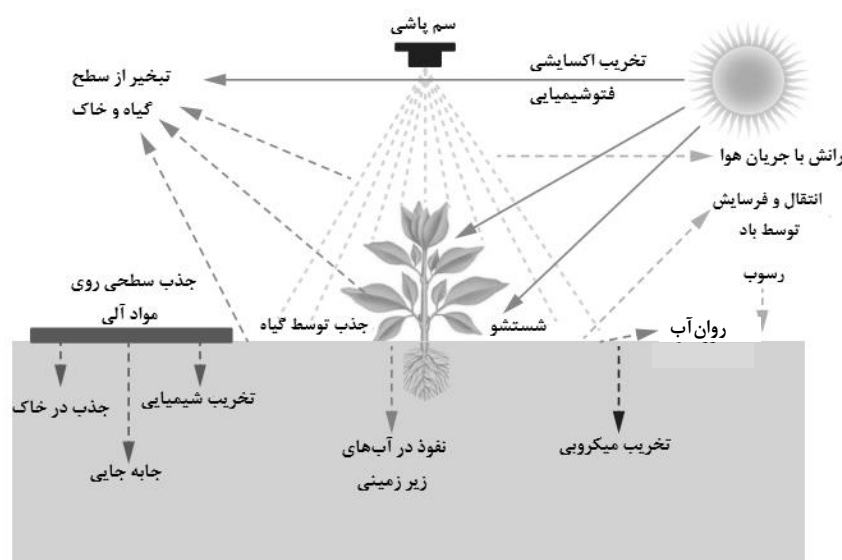
\* تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی محیط‌زیست

کشاورزی و افت کیفیت و بازده شوند [۱۱]. کاربندازیم<sup>۲</sup> (متیل ۲- بنزیمیدازول کاربامات) یک قارچ‌کش سیستمیک است که به‌طور گسترده برای کنترل قارچ‌ها در میوه‌ها، سبزیجات، غلات، پنبه، چمنزار و محصولات زراعی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲ و ۱۳]. میزان سمیت (LD<sub>50</sub>)<sup>۳</sup> کاربندازیم برای پستانداران ۶۴۰۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم است [۱۴]. کاربندازیم به دلیل داشتن حلقهٔ بنزیمیدازول در ساختار خود، به‌سختی شکسته می‌شود، بنابراین به مدت طولانی در طبیعت مقاوم [۱۵] و نیمهٔ عمر آن در آب و خاک از چندین روز تا چند ماه متغیر است [۱۶] و اثر زیان‌آوری برای سلول‌های جفت و خطر بالقوه‌ای برای تولید مثل انسان دارد [۱۷]. اکنون به‌برخی از بررسی‌های انجام‌شده در این زمینه اشاره خواهیم کرد.

در مطالعه‌ای تخریب چهار آفت‌کش (دیازینون، پارتیون، سپیرترین و متیل پاراتیون) با غلظت پایین، ازن حل‌شده را به‌منظور یافتن تأثیر مؤلفه‌های عملیاتی (دما، غلظت گاز ازن اعمال شده و ازن حل‌شده) بررسی کردند. نتایج نشان داد که سطح ازن حل‌شده تأثیر بسیار زیادی روی بازده حذف دارد و دمای بالاتر نیز باعث افزایش بازده حذف آفت‌کش‌ها می‌شود؛ در این صورت، حلالیت ازن در آب کاهش می‌یابد [۱۸].

محیط در شکل (۱) نشان داده شده است. یکی از نگرانی‌های عمده در مورد استفاده از این ترکیبات آلی در کشاورزی و باغبانی، توانایی آن‌ها در نفوذ به آب‌های زیرزمینی است [۳ و ۴].

سازمان حفاظت محیط‌زیست<sup>۱</sup> آفت‌کش را به‌عنوان ماده‌ای که برای جلوگیری، تخریب، دفع یا کاهش آفات استفاده می‌شود، تعریف می‌کند [۵]. این ترکیبات به شکل‌هایی نظیر اسپری و نامیزه (امولسیون) در دسترس است و استفاده می‌شود که اغلب آن‌ها دارای سمیت بالا، پایدار و متحرک در محیط هستند [۶-۸]. آفت‌کش‌ها به‌طور گسترده‌ای در مراحل مختلف کشت و برای محافظت از محصولات استفاده می‌شوند؛ سم‌ها کشاورزی قادرند تا از راه آبیاری محل‌های مصرف یا شستشوی مستقیم، به منابع آب وارد شوند [۹]. هم‌چنین به‌وسیلهٔ باد، فرسایش خاک و آب باران به منابع آب سطحی وارد گردیده، باعث آلودگی شدید آن‌ها شوند [۱۰]. پژوهش‌های انجام‌شده نشان می‌دهد که قرار گرفتن در معرض آفت‌کش‌ها باعث به‌وجود آمدن بیماری‌هایی همچون انواع سرطان، آلزایمر، پارکینسون، اختلالات تولید مثل، اختلالات تنفسی، آسیب‌های ژنتیکی و بیماری‌های دیگر می‌شود [۵]. قارچ‌کش‌ها عوامل زیست‌شناختی یا شیمیایی هستند که مانع رشد قارچ‌ها و هاگ‌های قارچی می‌شوند. قارچ‌ها می‌توانند باعث آسیب جدی در



شکل ۱. راه‌های انتشار سم‌های شیمیایی کشاورزی در محیط‌زیست [۳].

1. Environmental Protection Agency

2. Carbenazim

۳. عبارت است از مقدار معینی از یک‌سم که اگر بر روی تعدادی از حیوانات آزمایشگاهی مصرف گردد، به‌طور متوسط ۵۰ درصد آنان را از بین می‌برد. هرچه مقدار LD<sub>50</sub> بزرگتر باشد، سمیت ماده کمتر است.

در جدول (۲)، مشخصات کاربندازیم مورد استفاده در این مطالعه نمایش داده شده است.

جدول ۲. مشخصات کاربندازیم مورد استفاده در این مطالعه.

نام	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (گرم بر مول)	شکل ظاهری	حلالیت در آب (ppm)
کاربندازیم	C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	۱۹۱/۱۸۷	پودر سفید مایل به خاکستری	۸

برای انجام آزمایش، فاضلاب‌هایی در غلظت‌های مختلف تهیه شد، ابتدا محلول مادر کاربندازیم با غلظت ۸ ppm تهیه گردید، سپس مقدار ۷<sub>۱</sub> میلی‌لیتر از محلول مادر به کمک پیپت برداشته و به اندازه‌ای آب مقطر به آن اضافه شد تا حجم محلول به ۲۵۰ mL برسد، در نهایت فاضلاب با غلظت مطلوب (C<sub>2</sub>) طبق معادله (۱) به دست خواهد آمد.

$$10 \times V_1 = C_2 \times 250 \quad (1)$$

در شکل (۲)، نمای کلی از سیستم ازناسیون مورد استفاده نشان داده شده است. ابتدا گاز اکسیژن با بده (دبی) مشخص به داخل مولد تولید ازن فرستاده می‌شود، سپس ازن خروجی از مولد به داخل واکنشگاهی به حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر فرستاده می‌شود. واکنشگاه حاوی آلایندۀ آفت‌کش کاربندازیم با غلظت معین است. ازن ورودی به واکنشگاه توسط یک اسپارژر به حباب‌های ریز تبدیل می‌شود (این کار باعث بالا رفتن حلالیت ازن در آب می‌گردد). به‌منظور اختلاط بهتر ازن و فاضلاب از یک همزن مغناطیسی با دور ۳۰۰ rpm استفاده شده است. شایان‌ذکر است که واکنش در دمای محیط صورت می‌گیرد؛ برای نمونه‌گیری از محلول داخل واکنشگاه از یک سرنگ در فواصل زمانی مختلف استفاده شده است.

در مطالعه دیگری، حذف باقیمانده آفت‌کش فنیتروتیون<sup>۱</sup> از سبزیجات، با غوطه‌وری در محلول حباب‌ریز ازن آزمایش شد. در این محلول، ازن به‌صورت حباب‌های ریزی در حد میکرو و میلی، وارد آب می‌شود؛ نتایج نشان داد که محلول میکرو حباب ازن بسیار مؤثرتر از محلول میلی حباب ازن در حذف آفت‌کش است [۱۹].

در پژوهشی که در سال ۲۰۱۳ انجام شد، به بررسی کاهش آفت‌کش‌های ایمیداکلوپراید<sup>۲</sup> و بیترتانول<sup>۳</sup> بر روی بذرهای بارگیری شده به‌وسیله ازناسیون پرداخته شد. در این آزمایش ابتدا دانه‌های گندم و ذرت حاوی آفت‌کش رطوبت‌زنی می‌شوند، سپس در واکنشگاه لوله‌ای شیشه‌ای، به‌شکل بستر ثابت قرار می‌گیرند، جریان ازن از میان واکنشگاه می‌گذرد، واکنشگاه در فشار ۴۰۰ میلی‌بار نگه داشته می‌شود تا انحلال ازن در لایه آبپوشیده اطراف دانه افزایش یابد. در شرایط بهینه، آفت‌کش‌های ایمیداکلوپراید و بیترتانول به‌ترتیب ۹۹٪ و ۹۰٪ کاهش یافتند [۲۰].

شایان‌ذکر است که تاکنون مطالعات اندکی با روش ازناسیون در حذف آفت‌کش کاربندازیم از محیط‌های آبی ارائه شده است. هدف از انجام این پژوهش، مطالعه و بررسی چگونگی حذف آفت‌کش کاربندازیم - به‌عنوان یکی از سم‌های شیمیایی کشاورزی پرمصرف - از محیط آبی با استفاده از روش ازناسیون است.

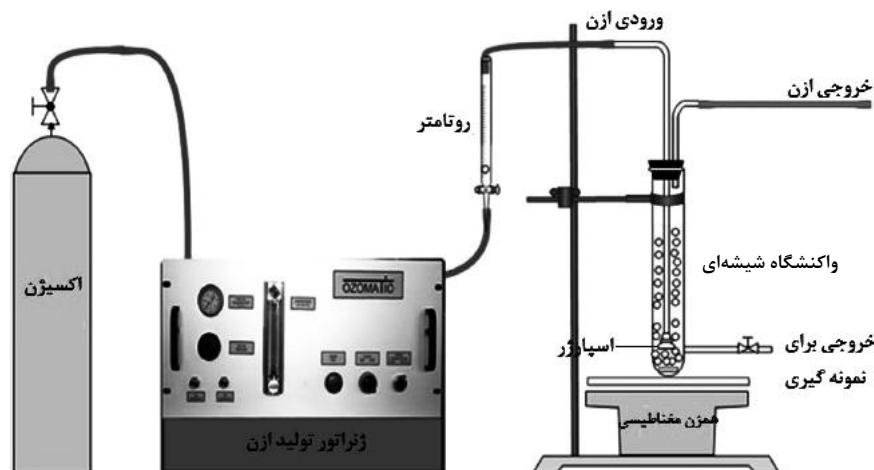
## ۲. مواد و روش‌ها

عملگرها، تعداد سطح و مقادیر سطح برای طراحی آزمایش در جدول (۱) نمایش داده شده است.

جدول ۱. عملگرها، تعداد سطح و مقادیر سطح برای طراحی آزمایش.

عملگرها (مؤلفه‌های تأثیرگذار)	تعداد سطح	مقادیر سطح
pH	۳	۵، ۶/۷۳، ۹
زمان ازناسیون	۵	۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵
غلظت اولیه کاربندازیم (C <sub>0</sub> )	۳	۲، ۶، ۱۰

1. Fenitrothion
2. Imidacloprid
3. Bitertanol



شکل ۲. پایلوت فرایند ازن‌ناسیون.

بیر- لامبرت، میزان نوری که در چنین طول موجی جذب می‌شود، به‌طور مستقیم با غلظت آن نمونه شیمیایی متناسب است. این موضوع در معادلات (۲) و (۳) نمایش داده شده است [۲۲].

$$\log(I_0/I) = A \quad (۲)$$

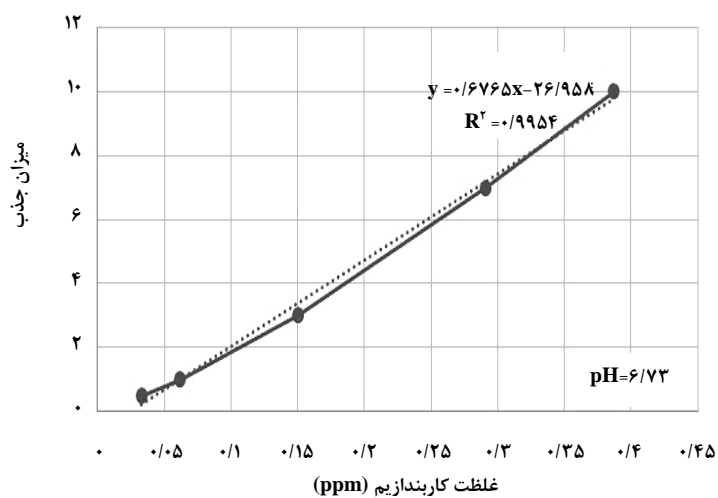
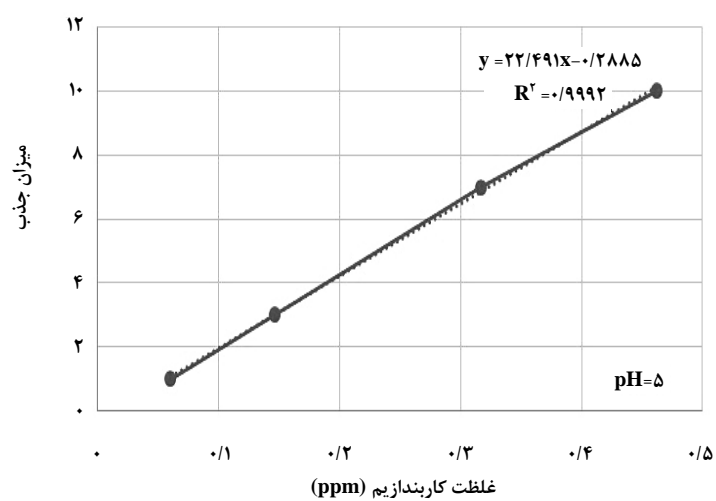
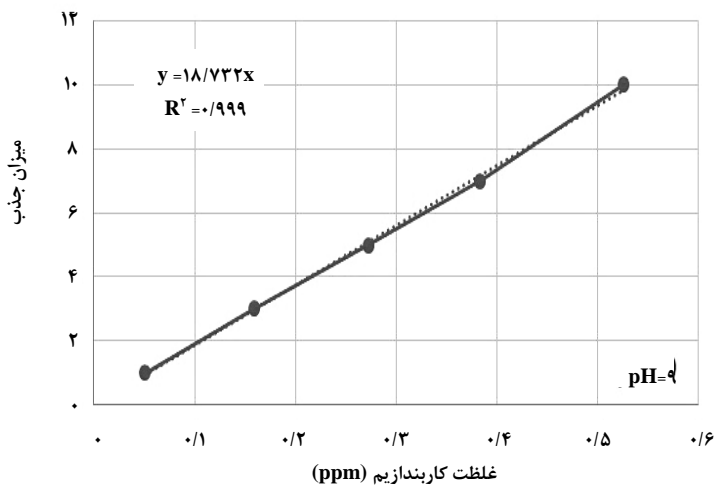
$$c.l.A = \epsilon \quad (۳)$$

در این‌بخش، طول موج بیشینه آفت‌کش کاربندازیم مورد محاسبه قرار گرفت. این مقادیر در pH های ۵، ۶/۷۳ و ۹ به‌ترتیب ۲۸۰، ۲۸۴ و ۲۸۷ نانومتر بوده است. بعد از محاسبه طول موج بیشینه، محلول‌هایی که دارای غلظت مشخص از کاربندازیم بود، مشخص شد و جذب آن‌ها در طول موج بیشینه، اندازه‌گیری گردید؛ سپس نمودار واسنجی کاربندازیم در pH های مختلف رسم شد که در شکل (۳) این نمودارها نمایش داده شده است.

در این‌مقاله از دستگاه GC-MS (مدل Thermo Finnigan، ساخت آمریکا) برای تعیین ترکیبات بوجود آمده حین فرایند ازن‌ناسیون استفاده شده است. نحوه تهیه محلول برای آنالیز GC-MS به این صورت است که ابتدا ۱۰۰ mL از محلول حاوی کاربندازیم که ازن‌زنی شده است، داخل دکانتور ریخته می‌شود. سپس در سه نوبت مقدار ۲۰ mL دی‌کلرومتان به آن اضافه شده و پس از هم‌زدن، فاز پایینی به بشر منتقل گردید.

ابتدا فاضلاب هم‌نهنستی مورد نظر از آفت‌کش کاربندازیم تهیه و برای انجام واکنش وارد واکنشگاه گردید، سپس جریان گاز حاوی ازن به‌داخل واکنشگاه فرستاده شد که این گاز با اسپارژری که در قسمت انتهای واکنشگاه نصب شده است به حباب‌های ریزتر تبدیل می‌شود. برای افزایش انتقال جرم، محلول با استفاده از مغناطیس مناسب در حین انجام واکنش هم‌زده شد. جریان ازن ورودی به واکنشگاه، پس از عبور از فاز مایع، از قسمت بالای سیستم خارج شد و سپس با عبور از محفظه کربنی (جهت تخریب ازن) به بیرون فرستاده شد. بازه زمانی انجام فرایند ۴۵-۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در پایان هر واکنش، ۱۰ میلی‌لیتر اتانول برای توقف فرایند ازن‌ناسیون به محلول افزوده و در پایان به کمک دستگاه طیف‌نورسنج، میزان جذب کاربندازیم اندازه‌گیری شد.

در این‌مقاله از دستگاه طیف‌نورسنج (مدل UV/Vis ۲۱۰۰ با ولتاژ ۱۲۰ ولت، ساخت کشور چین) به‌منظور اندازه‌گیری غلظت آلاینده سم، در فاز مایع و با توجه به مشخصات جذب سم شیمیایی در ناحیه UV استفاده شد. برای تعیین طول موج، بیشینه غلظت به میزان ۱۰ ppm از کاربندازیم تهیه شد. شایان‌ذکر است که ساختار سم کاربندازیم در pH های مختلف دچار تغییر می‌گردد، گرفتن یا از دست دادن پروتون از تأثیرات تغییر pH بر روی سم کاربندازیم است؛ با قلیایی شدن محیط کاربندازیم و از دست دادن پروتون تشکیل گروه ۲-آمینوبنزامیدازول می‌دهد. از سوی دیگر در محیط‌های اسیدی، کاربندازیم تمایل به جذب پروتون دارد [۲۱]. برطبق قانون



شکل ۳. نمودار واسنجی مربوط به دستگاه طیف نورسنج در سه pH: ۹، ۵ و ۶/۷۳.

به‌کار رود. در شکل (۴)، نمودار توزیع نرمال به همراه مقادیر باقیمانده از الگو، نشان داده شده‌است. مقایسه همزمان نمودار پیشینه‌نما (ت) و منحنی توزیع بهنجار باقیمانده‌ها (ب) به خوبی نشان می‌دهد که توزیع داده‌ها به‌صورت طبیعی می‌باشد، همچنین همان‌گونه که روشن است، نمودار (الف) مربوط به شکل (۴)، تصادفی بودن توزیع مقادیر باقیمانده را نشان می‌دهد و نیز الگوی خطی بودن توزیع مقادیر باقیمانده داده‌ها (نمودار (پ) از شکل (۴)) حاکی از این است که الگو استخراج شده، دارای دقت مناسبی در پیش‌بینی نتایج آزمایشگاهی است.

در این‌بخش، طراحی آزمایش به‌کمک نرم‌افزار مینی‌تَب<sup>۱</sup> انجام گردید و از روش فاکتوریل کامل برای طراحی آزمایش استفاده شد. مفهوم طراحی آزمایش به‌معنای تغییرات در مؤلفه‌های ورودی و یا فاکتورهای مربوط به یک فرایند، در راستای مشاهده تغییرات ایجاد شده در مؤلفه خروجی یا پاسخ می‌باشد. به بیان دیگر، علمی است که با استفاده از آن می‌توان مقادیر اثرپذیری هر یک از موارد مؤثر  $(x_1, x_2, x_3, \dots)$  بر مؤلفه‌های خروجی  $(y_1, y_2, y_3, \dots)$  را به شکل یک معادله  $y_i = f(x_i)$  بیان نمود. شایان‌ذکر است که بهبود تابع هدف (درصد حذف کاربن‌دازیم) یکی از مطمئن‌ترین روش‌های آماری به‌شمار می‌رود [۲۳].

در جدول (۳)، نتایج تجزیه و تحلیل آماری پادش (وارینانس) الگوی به‌دست آمده برای پاسخ، ثبت شده‌است. با دقت به نتایج بیان شده در جدول (۳) مشخص می‌شود که تمامی مؤلفه‌های در نظر گرفته شده، دارای اهمیت مناسبی بوده‌اند؛ مؤلفه تأثیرگذار مؤلفه‌ای است که مقدار P آن کوچک‌تر از ۰/۰۵ باشد؛ هرچه این مقدار به عدد صفر نزدیک‌تر شود، تأثیر اثر مربوطه بیشتر خواهد بود. همچنین مؤلفه‌هایی که مقدار P آن‌ها یکسان یا نزدیک به هم است، مؤلفه‌ای که مقدار F آن بزرگتر باشد، مؤثرتر واقع می‌شود. با دقت به مقادیر F و P مشهود است که مؤثرترین مؤلفه‌ها بر روی بازده حذف کاربن‌دازیم با استفاده از فرایند ازن‌زنی به‌ترتیب شامل: غلظت اولیه کاربن‌دازیم ( $C_0$ )، pH اولیه فاضلاب و زمان ازن‌زنی بوده‌است. همچنین مشاهده می‌شود که تمامی برهمکنش‌های دوتایی و برهمکنش سه‌تایی دارای اهمیت قابل توجهی بوده‌اند.

ترکیبات حاصل از واکنش ازن با کاربن‌دازیم، استخراج شده و دوباره داخل یک دکانتور ریخته می‌شود و در نهایت با محلول پتاسیم کربنات ۲۰٪ شسته می‌گردد، سپس محلول به‌دست آمده روی سدیم سولفات خشک می‌شود [۱۲]. لازم به‌ذکر است که از محلول NaOH غلیظ، جهت تنظیم pH در محدوده‌ی بازی و از محلول HCl غلیظ، جهت تنظیم pH در محدوده‌ی اسیدی استفاده شده‌است.

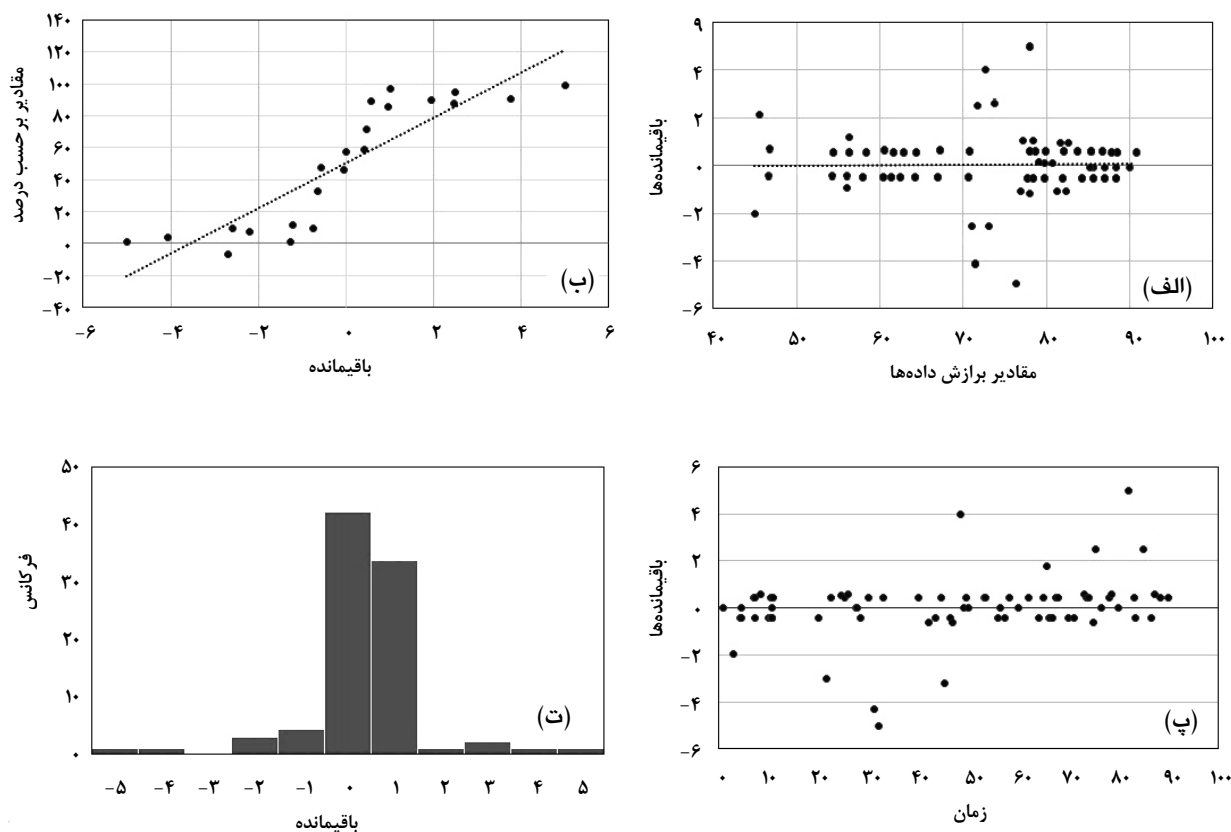
### ۳. بحث و نتایج

در این مقاله از روش فاکتوریل کامل برای بررسی و تحلیل تأثیر مؤلفه‌های عملیاتی فرایند ازن‌زنی استفاده شده‌است. فاکتورها، شامل: زمان ازن‌زنی، pH محلول و غلظت اولیه کاربن‌دازیم بوده است. شایان‌ذکر است که از درصد حذف کاربن‌دازیم در فرایند ازن‌زنی به‌عنوان پاسخ فرایند استفاده شده‌است. با استفاده از نرم‌افزار Minitab version 16، آزمایش‌های طراحی شده که شامل ۹۰ آزمایش بوده، به‌صورت کاملاً تصادفی الگوسازی گردیده، همچنین الگوسازی انجام شده با استفاده از الگوی ریاضی استخراج شده (معادله (۴)) از نرم‌افزار Minitab میسر گردیده‌است.

$$R = (17/7211 + 1/0.39270 C_0 + 1/113996 \text{ pH}) - (1/170.053 t + 1/29157 C_0 \times \text{pH} + 1/512211 C_0 \times t + 1/1132776 \text{ pH} \times t) - (1/1525117 C_0 \times \text{pH} \times t) \quad (4)$$

در معادله بالا R، میزان درصد حذف آلاینده،  $C_0$ ، غلظت اولیه و t، زمان واکنش ازن‌زنی بوده‌است. در پیوست این مقاله، مؤلفه‌های عددی و تجربی شامل؛ pH، t، C، درصد حذفی که پس از هر بار آزمایش به‌دست آمده ( $R_C$ ) و درصد حذف محاسبه شده به‌وسیله الگوی (R) برای ۹۰ آزمایش نمایش داده شده‌است. با مقایسه اعداد  $R_C$  و R مشخص می‌شود که الگوی تولیدی قادر است تا با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را الگوسازی نماید و برای پیش‌بینی متغیر خروجی (درصد حذف کاربن‌دازیم در فرایند ازن‌زنی) در شرایط دیگر

1. Minitab



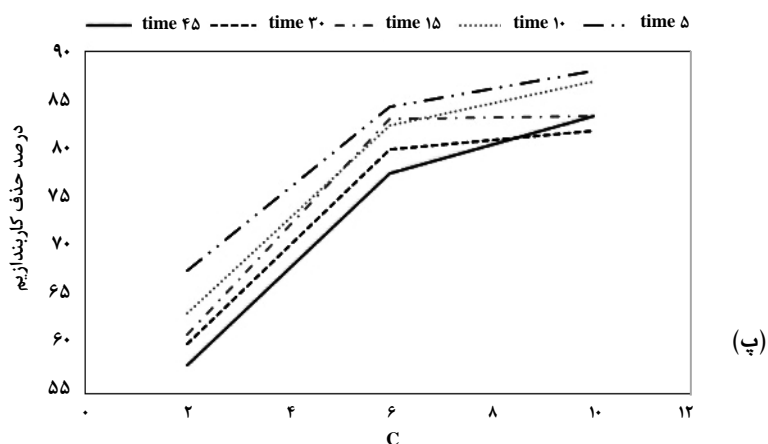
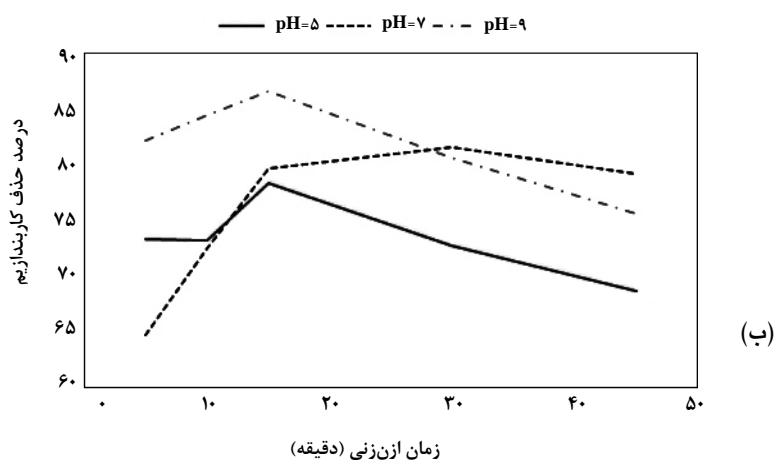
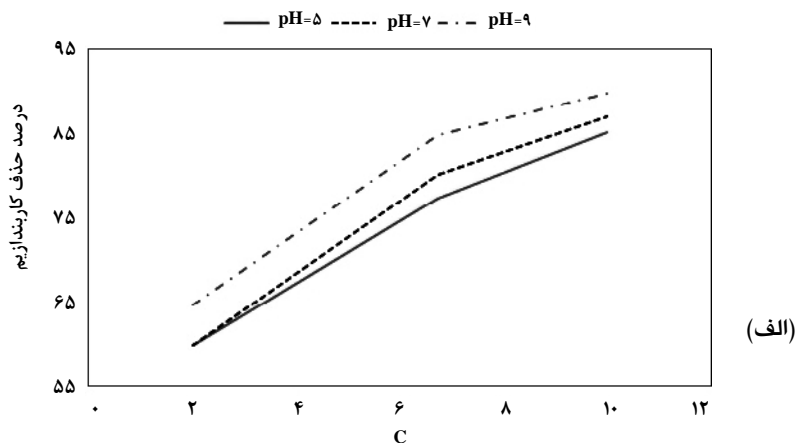
شکل ۴. مقایسه نتایج تجربی بازده حذف کاربن‌دایکسید با نتایج حاصل از الگو فاکتوریل کامل. (الف) نمودار باقی‌مانده‌ها به همراه مقادیر برآزش داده‌ها، (ب) نمودار توزیع بهنجار باقیمانده‌ها، (پ) نمودار باقی‌مانده‌ها در برابر زمان، (ت) پیشینه‌نمای باقی‌مانده‌ها.

جدول ۳. آنالیز پادش مربوط به طراحی آزمایش با استفاده از روش فاکتوریل کامل.

P	F	مقادیر میانگین مربعات	مقادیر مجموع مربعات	میزان درجه آزادی	منبع تغییر پذیری
۰/۰۰۰	۱۱۹/۶۴	۳۶۹/۵۴	۷۳۹/۰۹	۲	pH
۰/۰۰۰	۳۸/۰۳	۱۱۷/۴۶	۴۶۹/۸۴	۴	Time
۰/۰۰۰	۱۴۹۸/۱۳	۴۶۲۷/۵۴	۹۲۵۵/۰۹	۲	C <sub>0</sub>
۰/۰۰۰	۲۸/۰۰	۸۶/۵۰	۶۹۲/۰۲	۸	time*pH
۰/۰۰۲	۵/۲۲	۱۶/۱۱	۶۴/۴۴	۴	C <sub>0</sub> *pH
۰/۰۰۱	۳/۹۴	۱۲/۱۷	۹۷/۳۶	۸	time*C <sub>0</sub>
۰/۰۰۰	۶/۳۵	۱۹/۶۱	۳۱۳/۷۸	۱۶	pH*time*C <sub>0</sub>
		۳/۰۹	۱۳۹/۰۰	۴۵	خطا
			۱۱۷۷۰/۶۲	۸۹	کل
		$R^2 = ٪۹۸/۸۲$	$R^2(\text{adj}) = ٪۹۷/۶۶$		ضریب همبستگی

خواهد یافت، اما در مورد زمان ازن‌زنی (نمودار (ب) از شکل (۵)) روند افزایشی و سپس تا حدی کاهش در حذف آلاینده، مشاهده می‌شود که این امر لزوم بهینه‌سازی را برای دستیابی به زمان بهینه ازن‌زنی به منظور رسیدن به بالاترین بازده حذف نشان می‌دهد.

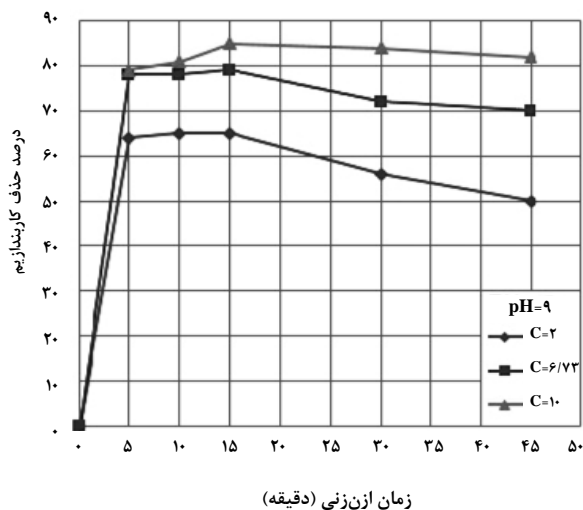
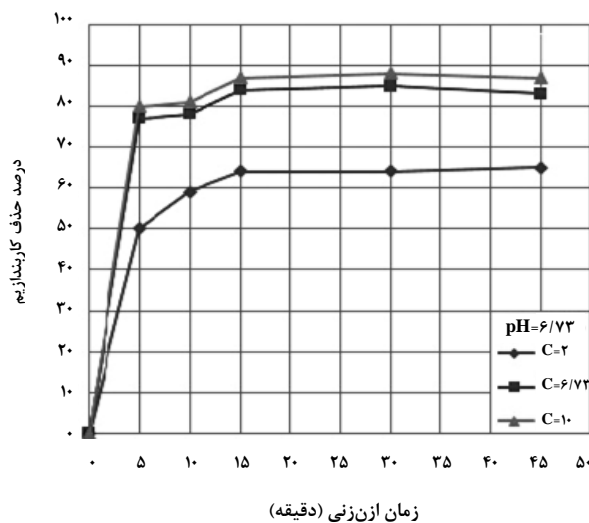
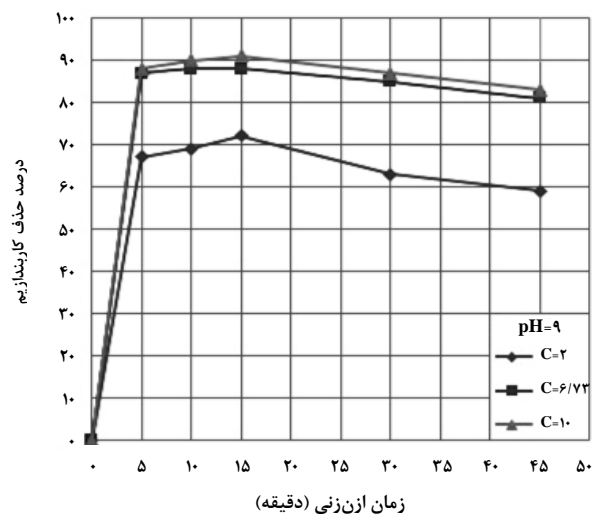
همچنین در شکل (۵) که نشان‌دهنده اثرات متقابل مؤلفه‌ها است، مشهود است که تمامی آن‌ها بر روی بازده حذف کاربندازیم مؤثرند. روند نمودار (الف) و (پ) مربوط به شکل (۵) نشان می‌دهد که دو مؤلفه pH و غلظت کاربندازیم بر روی میزان حذف کاربندازیم تقریباً روند ثابتی دارد و با افزایش آن‌ها درصد حذف افزایش



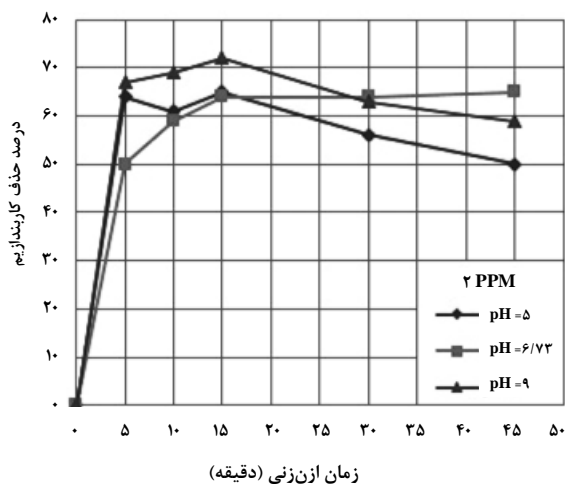
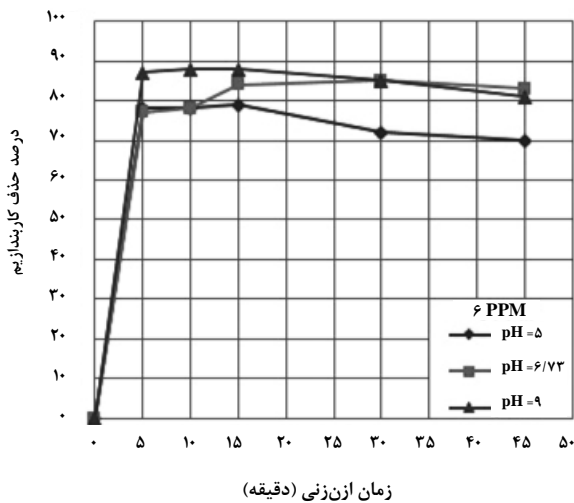
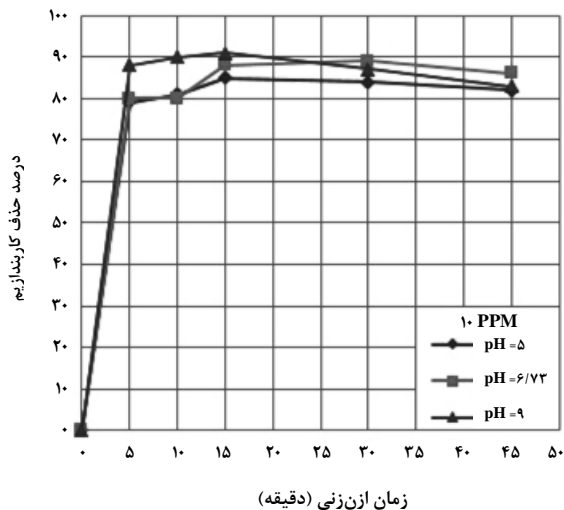
شکل ۵. منحنی اثرهای متقابل بر درصد حذف کاربندازیم بر اساس مقادیر متوسط.



همان گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کاربندازیم، میزان حذف آن نیز افزایش یافته است.



شکل ۶. تأثیر تغییرات غلظت بر بازده حذف کاربندازیم در سه pH: ۹، ۶/۷۳ و ۵.



شکل ۷. تأثیر تغییرات pH بر بازده حذف کاربندازیم در سه غلظت ۱۰، ۶ و ۲ (PPM).

علت بالا رفتن حذف، در اثر افزایش غلظت کاربندازیم را می توان چنین دانست که با افزایش غلظت کاربندازیم، تعداد مولکول های آن در محلول افزایش می یابد و به این ترتیب تماس میان مولکول های اکسند و مولکول های کاربندازیم بیشتر می شود و واکنش می دهند. با افزایش pH، بازدهی افزایش می یابد؛ دلیل آن را می توان چنین توجیه نمود که در فرایند ازن زنی، افزایش pH باعث افزایش تجزیه ازن به رادیکال های هیدروکسیل می شود؛ در نتیجه مکانیزم واکنش به سمت واکنش غیر مستقیم رادیکالی سوق داده می شود و باعث حذف بیشتر مولکول های کاربندازیم در محیط آبی می شود. همچنین در شکل (۷) مشاهده می گردد که قبل از زمان ۵ دقیقه، شیب نمودار تند بوده و بعد از آن شیب کاملاً ملایمی مشاهده می شود. علت این امر می تواند این باشد که در زمان های ابتدایی واکنش، فقط مولکول های کاربندازیم در محلول آبی وجود دارند و اکسند های موجود در محیط آبی (ازن مولکولی و رادیکال هیدروکسیل) به آن ها حمله می کنند و میزان حذف بیشتری انجام می شود، ولی با گذشت زمان، محصولات جانبی و مواد واسطه تشکیل شده به وسیله فرایند اکسایش نیز در محیط حضور خواهند داشت و با مولکول های کاربندازیم برای واکنش با اجزای اکسند رقابت خواهند نمود و در نتیجه میزان حذف کاربندازیم با سرعت کمتری پیش خواهد رفت.

با افزایش زمان واکنش، میزان حذف کاربندازیم در فرایند ازن زنی به دلیل تشکیل میزان بالاتری از رادیکال های آزاد هیدروکسیل و افزایش احتمال حمله آن ها به مولکول های کاربندازیم، افزایش می یابد، اما پس از ۱۵ دقیقه شیب آن به منفی میل می کند؛ زیرا پس از گذشت زمان در طول فرایند ازن زنی ترکیباتی تولید می شود که طول موج بیشینه آن ها بر طول موج بیشینه کاربندازیم مطابق است [۲۴]. با استفاده از تجزیه GC-MS می توان ترکیباتی را که پس از زمان ۱۵ دقیقه تشکیل می شوند، شناسایی کرد. ترکیبات شناسایی شده با توجه به داده های کامپیوتری موجود در حافظه GC-MS می تواند شامل: ترفتالیک اسید و گونه های بنزوئیک اسید باشد که تشکیل آن ها در زمان های پس از ۱۵ دقیقه در فرایند ازن زنی باعث می شود تا هنگام اندازه گیری غلظت محلول با UV در آن تداخل ایجاد شود و میزان حذف کاربندازیم را کمتر نشان دهد.

## ۴. نتیجه‌گیری کلی

نتایج پژوهش پیش‌رو نشان می‌دهد که با مشاهده ارزیابی تأثیر فرایند ازن‌زنی بر درصد حذف آلاینده کاربندازیم، می‌توان چنین اعلام کرد که ازن‌زنی، تأثیر مثبتی بر روند حذف کاربندازیم از محیط‌های آبی داشته است. در این مقاله از روش فاکتوریل کامل برای بررسی و تحلیل تأثیر مؤلفه‌های عملیاتی فرایند ازن‌زنی استفاده شده است. مؤثرترین مؤلفه‌ها بر روی بازده حذف کاربندازیم با استفاده از فرایند ازن‌زنی، به ترتیب شامل: غلظت اولیه کاربندازیم ( $C_0$ )، pH اولیه فاضلاب و زمان ازن‌زنی بوده است. با افزایش غلظت کاربندازیم، میزان حذف آن نیز افزایش یافته است. افزایش pH از ۵ به ۹ باعث افزایش بازده حذف کاربندازیم می‌شود. که این امر می‌تواند به دلیل افزایش تجزیه ازن به رادیکال‌های هیدروکسیل باشد. با افزایش زمان واکنش، میزان حذف کاربندازیم در فرایند ازن‌زنی به دلیل تشکیل میزان بالاتری از رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و افزایش احتمال حمله آن‌ها به مولکول‌های کاربندازیم، افزایش می‌یابد، اما پس از ۱۵ دقیقه شیب آن به منفی میل می‌کند.

## پیوست

R	R <sub>c</sub>	C	time	pH	Run order
۶۳/۵	۶۳	۲	۱۵	۷	۱۷
۴۹/۵	۴۹	۲	۴۵	۵	۱۸
۶۶/۵	۶۷	۲	۵	۹	۱۹
۶۶/۵	۶۶	۲	۵	۹	۲۰
۷۲/۵	۷۰	۶	۴۵	۵	۲۱
۶۳/۵	۶۴	۲	۳۰	۷	۲۲
۸۲	۸۱	۱۰	۴۵	۹	۲۳
۷۱/۵	۷۱	۲	۱۵	۹	۲۴
۷۹	۸۰	۶	۱۰	۷	۲۵
۸۸	۸۸	۶	۱۵	۹	۲۶
۸۷	۸۷	۶	۵	۹	۲۷
۸۲/۵	۸۲	۱۰	۴۵	۵	۲۸
۶۵/۵	۶۶	۲	۱۵	۵	۲۹
۷۳	۶۹	۶	۵	۷	۳۰
۷۸	۷۳	۶	۴۵	۷	۳۱
۷۸/۵	۷۹	۶	۵	۵	۳۲
۷۸/۵	۷۹	۶	۱۰	۵	۳۳
۸۰/۵	۸۱	۱۰	۱۰	۷	۳۴
۷۸	۷۷	۱۰	۵	۵	۳۵
۶۴/۵	۶۴	۲	۴۵	۷	۳۶
۶۵/۵	۶۶	۲	۵	۵	۳۷
۸۸	۸۸	۶	۱۵	۹	۳۸
۸۶/۵	۸۶	۱۰	۴۵	۷	۳۹
۸۵	۸۵	۶	۳۰	۹	۴۰
۸۳	۸۲	۶	۱۵	۷	۴۱
۸۴/۵	۸۴	۱۰	۳۰	۵	۴۲
۷۱/۵	۷۲	۲	۲	۹	۴۳
۷۴/۵	۷۲	۶	۳۰	۵	۴۴
۹۰/۵	۹۰	۱۰	۱۵	۹	۴۵
۷۹	۷۸	۶	۱۰	۷	۴۶
۷۳	۷۷	۶	۵	۷	۴۷
۸۸	۸۸	۶	۱۰	۹	۴۸
۶۸/۵	۶۹	۲	۱۰	۹	۴۹
۹۰	۹۰	۱۰	۱۰	۹	۵۰
۸۰	۸۰	۱۰	۵	۷	۵۱
۸۸/۵	۸۹	۱۰	۳۰	۷	۵۲
۷۹/۵	۸۰	۶	۱۵	۵	۵۳
۸۴/۵	۸۵	۶	۳۰	۷	۵۴
۶۰/۵	۶۰	۲	۱۰	۵	۵۵

R	R <sub>c</sub>	C	time	pH	Run order
۸۵	۸۵	۶	۳۰	۹	۱
۴۸	۴۶	۲	۵	۷	۲
۶۲/۵	۶۲	۲	۳۰	۹	۳
۸۸	۸۸	۶	۱۰	۹	۴
۶۸/۵	۶۸	۲	۱۰	۹	۵
۶۰/۵	۶۱	۲	۱۰	۵	۶
۸۶/۵	۸۶	۱۰	۳۰	۹	۷
۸۶/۵	۸۷	۱۰	۳۰	۹	۸
۷۸	۷۹	۱۰	۵	۵	۹
۷۸/۵	۷۸	۶	۵	۵	۱۰
۸۰/۵	۸۰	۱۰	۱۰	۷	۱۱
۷۸/۵	۷۸	۶	۱۰	۵	۱۲
۸۸/۵	۸۹	۱۰	۵	۹	۱۳
۶۳/۵	۶۳	۲	۳۰	۷	۱۴
۸۰	۸۰	۱۰	۵	۷	۱۵
۸۸/۵	۸۸	۱۰	۵	۹	۱۶

### مراجع

- [1] Part, H., Carcinogenesis, C. E., Ahmad, T., "Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews Removal of Pesticides from Water and Wastewater by Different Adsorbents: A Review", Journal of Environmental Science and Health, No. October (2014).
- [2] Khammas, Z. A., Ahmad, S. S., "Cloud Point Extraction of Carbendazim Pesticide in Foods and Environmental Matrices Prior to Visible Spectrophotometric Determination", Vol. 4, No. 3, pp. 30-41, (2016).
- [3] Smedt, C. D., Ferrer, F., Leus, K., Spanoghe, P., "Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents", Adsorpt. Sci. Technol, Vol. 33, No. 5, pp. 457-485, (2015).
- [4] Erol, K., Yıldız, E., Alacabey, İ., Karabörk, M., Uzun, L., "Magnetic diatomite for pesticide removal from aqueous solution via hydrophobic interactions", Environmental Science and Pollution Research, Vol. 26, No. 32, pp. 33631-33641, (2019).
- [5] Sabarwal, A., Kumar, K., Singh, R. P., "Hazardous effects of chemical pesticides on human health-Cancer and other associated disorders", Environ. Toxicol. Pharmacol, Vol. 63, pp. 103-114, September (2018).
- [6] Fenik, J., Tankiewicz, M., Biziuk, M., "Properties and determination of pesticides in fruits and vegetables", Trend Anal Chem, Vol. 814, pp. 20-26, (2011).
- [7] Badr, A. N., Ahmed, M. B. M., Amer, M. M., Thang, V. N., Fouzy, A. S., "Pesticides Evaluation in Egyptian Fruits and Vegetables: A Safety Assessment Study", Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 12, pp. 81-91, (2019).
- [8] Oellig, C., Schmid, S., "Polyethyleneimine as weak anionic exchanger adsorbent for clean-up in pesticide residue analysis of fruits and vegetables", Journal of Chromatography A, Vol. 1597, pp. 9-17, (2019).
- [9] خدادادی، م.، صمدی، م. ت.، رحمانی، ع.، ملکی، ر.، رسانی، ع. ا.، شهیدی، ر.، "بررسی غلظت باقی‌مانده سموم آفت‌کش ارگانوفسفره و کاربامات در منابع تأمین آب آشامیدنی شهر همدان در سال ۱۳۸۶"، مجله سلامت و محیط‌زیست، دوره دوم، شماره چهارم، ص ۲۵۰-۲۵۷، (۱۳۸۸).

R	R <sub>C</sub>	C	time	pH	Run order
۹۰	۹۰	۱۰	۱۰	۹	۵۶
۸۵/۵	۸۵	۱۰	۱۵	۵	۵۷
۴۹/۵	۵۰	۲	۴۵	۵	۵۸
۸۴/۵	۸۵	۱۰	۳۰	۵	۵۹
۸۱	۸۱	۶	۴۵	۹	۶۰
۶۴/۵	۶۵	۲	۴۵	۷	۶۱
۵۸/۵	۵۸	۲	۱۰	۷	۶۲
۶۳/۵	۶۴	۲	۱۵	۷	۶۳
۴۸	۵۰	۲	۵	۷	۶۴
۶۵/۵	۶۵	۲	۱۵	۵	۶۵
۵۶/۵	۵۶	۲	۳۰	۵	۶۶
۶۵/۵	۶۵	۲	۵	۵	۶۷
۸۷/۵	۸۷	۱۰	۱۵	۷	۶۸
۵۶/۵	۵۷	۲	۳۰	۵	۶۹
۸۰/۵	۸۱	۱۰	۱۰	۵	۷۰
۸۴/۵	۸۴	۶	۳۰	۷	۷۱
۸۸/۵	۸۸	۱۰	۳۰	۷	۷۲
۸۳	۸۴	۶	۱۵	۷	۷۳
۶۲/۵	۶۳	۲	۳۰	۹	۷۴
۸۵/۵	۸۶	۱۰	۱۵	۵	۷۵
۵۸	۵۷	۲	۴۵	۹	۷۶
۷۴/۵	۷۷	۶	۳۰	۵	۷۷
۸۱	۸۱	۶	۴۵	۹	۷۸
۸۷/۵	۸۸	۱۰	۱۵	۷	۷۹
۸۲	۸۳	۱۰	۴۵	۹	۸۰
۸۷	۸۷	۶	۵	۹	۸۱
۸۷	۸۳	۶	۴۵	۷	۸۲
۸۰/۵	۸۰	۱۰	۱۰	۵	۸۳
۹۰/۵	۹۱	۱۰	۱۵	۹	۸۴
۷۲/۵	۷۵	۶	۴۵	۵	۸۵
۷۹/۵	۷۹	۶	۱۵	۵	۸۶
۵۸	۵۹	۲	۴۵	۹	۸۷
۸۲/۵	۸۳	۱۰	۴۵	۵	۸۸
۸۶/۵	۸۷	۱۰	۴۵	۷	۸۹
۵۸/۵	۵۹	۲	۱۰	۷	۹۰

- [10] Casey, T. J., "Unit treatment processes in water and wastewater engineering", Wiley Ser. Water Resour. Eng, p. 280, October (1997).
- [11] Kaur, T., Toor, A. P., Wanchoo, R. K., "Parametric study on degradation of fungicide carbendazim in dilute aqueous solutions using nano TiO<sub>2</sub>", Desalin. Water Treat, Vol. 54, No. 1, pp. 122–131, (2015).
- [12] Purushotham, N. K., Niranjana, T., Naidu, N. V. S., "Spectrophotometric determination of carbendazim in its formulations and environmental samples", Int. J. ChemTech Res, Vol. 3, No. 4, pp. 1728–1733, (2011).
- [13] İlktaç, R., Aksuner, N., Henden, E., "Selective and sensitive fluorimetric determination of carbendazim in apple and orange after preconcentration with magnetite-molecularly imprinted polymer", Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc, Vol. 174, pp. 86–93, (2017).
- [14] عبدالعلی زاده، م.، بویاغچی، م.، آ.، آچاچلویی، م. م.، بهره‌مندی پورفرد، ر.، "ارزیابی تأثیر قارچ‌کش‌های تیوفانات متیل و کاربندازیم بر ساختار کاغذ با استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه"، مجله باستان‌سنجی، سال دوم، شماره اول، بهار و تابستان (۱۳۹۵).
- [15] Coutinho, U. F. B., Galli, A., Mazo, L. H., Machado, S. A. S., "carbendazim omeio ambiente: degradacao e toxidez", pp. 63–70, (2006).
- [16] Bodian, E., "Spectrophotometric Method for the Determination of Carbendazim in Orange Juice Samples Marketed in Senegal", Chem. Sci. Int. J, Vol. 21, No. 1, (2017).
- [17] Zhou, J., Xiong, K., Yang, Y., Ye, X., Liu, J., Li, F., "Deleterious effects of benomyl and carbendazim on human placental trophoblast cells", Reprod. Toxicol, Vol. 51, pp. 64–71, (2015).
- [18] Wu, J. G., Luan, T. G., Lan, C. Y., Lo, W. H., Chan, G. Y. S., "Efficacy evaluation of low-concentration of ozonated water in removal of residual diazinon, parathion, methyl-parathion and cypermethrin on vegetable", Vol. 79, pp. 803–809, (2007).
- [19] Ikeura, H., Kobayashi, F., Tamaki, M., "Removal of residual pesticides in vegetables using ozone microbubbles", J. Hazard. Mater, Vol. 186, No. 1, pp. 956–959, (2011).
- [20] Bourgin, M., "Study of the degradation of pesticides on loaded seeds by ozonation", Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 1, pp. 1004–1012, (2013).
- [21] مهدوی، و.، "اندازه‌گیری باقیمانده سم کاربندازیم در خیار به روش اسپکتروفتومتریو مقایسه آن با HPLC"، مجله آفات و بیماری‌های گیاهی، جلد ۷۷، شماره ۱، ۲۲–۶۳، شهریور (۱۳۸۸).
- [22] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. A., "Introduction to spectroscopy", Cengage Learning, (2008).
- [23] اولادی، ب.، بایزیدی، ا.، عباسی، ن.، آفریدون، خ.، "تحلیل آماری با مینی تب ۱۵"، انتشارات عابد، چاپ دوم، ص ۲۶۰–۲۷۰، تهران، (۱۳۸۸).
- [24] Lide, D. R., Milne, G. W. A., "Handbook of data on common organic compounds", CRC press, (1995).