

## به کارگیری روش‌های تصفیه فیزیکی و زیستی برای حذف سموم کشاورزی دیازینون و مالاتیون در آب

نوشین جعفرزاده<sup>۱</sup>، آرش جوانشیر خویی<sup>۲\*</sup>، هادی پورباقر<sup>۱</sup>، کیادخت رضایی<sup>۱</sup>

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

۲. دانشیار گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۴/۱۴ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۱۱/۱۵

### چکیده

مطالعه حاضر با هدف حذف سموم ارگانوفسفره دیازینون و مالاتیون در مدت زمان کوتاه با استفاده از جاذب‌های معدنی رس و زغال فعال در سیستم تله ذره‌گیر، و جاذب جلبکی در سیستم تصفیه زیستی از پساب مصنوعی انجام گرفت. سیستم تصفیه فیزیکی، تله ذره‌گیر، شامل دو مخزن مجزای پیوسته بوده که حاوی مدیای پوشالی برای به دام انداختن مواد اضافی بود، و روزانه مقدار مشخصی رس مونت‌موریلونیت و زغال فعال به آنها اضافه می‌گردید. سیستم تصفیه زیستی نیز به جلبک سیانوفیسه بر مدیای پوشالی مجهز گردید. سموم در دو غلظت متفاوت (۱۰ و ۱۰۰۰ mg/L) در تصفیه فیزیکی، و ۶ و ۶۰۰ mg/L در تصفیه زیستی) به سیستم‌های تصفیه اضافه شدند. دوره آزمایش ۱۰ روز در نظر گرفته شده و نمونه‌برداری از آب به صورت روزانه برای تعیین غلظت سموم و pH انجام گرفت. نتایج نشان داد که سیستم تصفیه فیزیکی در کاهش غلظت سموم موفق عمل کرده و راندمان کاهش ۶۴ و ۴۸، و ۶۸/۷ و ۴۱/۳ به ترتیب برای غلظت‌های ۱۰ و ۱۰۰۰ mg/L دیازینون و مالاتیون ثبت گردید. طی مدت زمان ۱۰ روز، سیستم تصفیه زیستی نیز باعث کاهش سطوح سموم شده و راندمان کاهش ۶۸/۳ و ۷۱/۶، و ۴۰/۵ و ۶۷/۸ درصد به ترتیب برای غلظت‌های ۶ و ۶۰۰ mg/L دیازینون و مالاتیون اندازه‌گیری شد. در هر دو سیستم تصفیه‌ای، همگام با حذف ماده آلاینده، مقدار pH به صورت تدریجی افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهند که سیستم تله ذره‌گیر بستر مناسبی برای عملکرد جاذب‌ها فراهم نموده و منجر به حذف بخش زیادی از آلاینده شده است. همچنین، نتایج این مطالعه پشتیبان قابل اتکایی از نقش میکروجلبک‌ها در تصفیه آب ارائه دادند.

**واژگان کلیدی:** آفت‌کش‌های ارگانوفسفره، تله ذره‌گیر، تصفیه با جلبک، مواد جاذب سموم.

## ۱. مقدمه

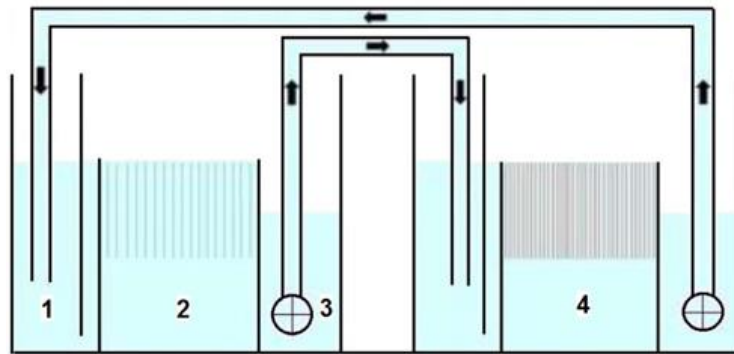
حشرات آفت نسبت به سایر روش‌ها برتری دارد که به دلیل تأثیر سریع و کارایی بالای آنها می‌باشد. بنابراین، به روش‌هایی مناسب برای تصفیه آب‌های سطحی و زیرزمینی از آفت‌کش‌ها نیاز است.

تکنیک‌های مختلفی برای حذف آفت‌کش‌ها از منابع آبی آلوده استفاده شده‌اند که شامل جذب سطحی، فرآیندهای اکسیداسیون، لخته‌سازی/رسوب-گذاری، فیلتراسیون و تجمع زیستی می‌باشند (Moussavi *et al.*, 2013). جذب در کربن فعال یکی از بهترین روش‌های تصفیه آب‌های آلوده به آلاینده‌های آلی است (Foo and Hameed, 2010). کربن فعال جاذبی است که به دلیل مساحت داخلی قابل توجه، ظرفیت جذب بسیار زیاد، قابلیت فعال-سازی مجدد و قیمت پایین، گزینه بسیار مطلوبی برای جذب آلاینده‌ها به شمار می‌رود (Jadhav *et al.*, 2015). غشاهای پلی‌مری در حال حاضر به عنوان یکی از بهترین نوع غشاها برای تصفیه آب کاربرد دارند که به دلیل مکانیزم حذف مستقیم، انعطاف زیاد، نصب آسان و هزینه پایین آنها در مقایسه با دیگر غشاها می‌باشد (Ng *et al.*, 2013). مونت‌موریلونیت یک نانو ذره رسی با ابعاد حدود  $10 \text{ \AA}$  است که عمده‌ترین فاز موجود در بنتونیت را تشکیل می‌دهد. این ماده به دلیل پتانسیل بالای جذب و بار منفی در سطح و در نتیجه قابلیت تبادل یونی می‌تواند کاتیون‌های آلی (آفت‌کش-ها، فنول‌ها و غیره) و کاتیون‌های غیر آلی همانند فلزات سنگین را جذب نماید (Yin and Deng, 2015). از طرف دیگر، به خوبی مشخص شده است که جلبک‌ها و بسیاری از میکروارگانیسم‌ها می‌توانند آلاینده‌های آب را از طریق جذب زیستی مصرف نموده و در پیکره خود تجمع دهند (Ibrahim *et al.*, 2014). میکروارگانیسم‌های فتواتوتروف از قبیل جلبک‌های سبز-آبی می‌توانند ترکیبات ارگانوفسفره را تجزیه کنند چرا که از این مواد به عنوان منابع فسفر و کربن استفاده می‌کنند (Salman and Abdul-Adel, 2015). به عنوان مثال، مطالعات مختلف نشان داده‌اند که گیاهان آبی (Favas *et al.*, 2012; Jasrotia *et al.*, 2017) و به خصوص جلبک‌های سبز-آبی (Yin *et al.*, 2012) می‌توانند در حذف آلودگی‌ها مؤثر باشند.

بنابراین، مطالعه حاضر به منظور حذف و رسوب

آفت‌کش‌های ارگانوفسفره از قبیل کلرپیریفوس، دیازینون، مالاتیون، پاراتیون، متیل پیریمیفوس، متیل آزینفوس و غیره از جمله آلاینده‌های اصلی آب‌های سطحی و زیرزمینی محسوب می‌شوند (Real *et al.*, 2007). سالانه بیش از ۶۰۰۰ تن دیازینون در کشور آمریکا استفاده می‌شود، و مالاتیون نیز یکی از پرمصرف‌ترین آفت‌کش‌ها (۳۲-۴۴ درصد از کل استفاده آفت‌کش‌های ارگانوفسفره) به شمار می‌رود (Zang and Pagilla, 2010). در ایران، تجمع دیازینون در آب سطحی رودخانه بابلرود دامنه‌ای از  $77/6 \mu\text{g/L}$  تا  $10/6 \mu\text{g/L}$  با میزان حداکثر  $768/9 \mu\text{g/L}$  داشته، و این مقدار برای سم مالاتیون  $506/6 \mu\text{g/L}$  گزارش شده است (Fadaei *et al.*, 2012). استفاده از این نوع مواد در مناطق کشاورزی و روستایی منجر به آلودگی منابع آب طبیعی همچون آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است (Gilliom, 2007). سموم ارگانوفسفره از طریق پساب‌های صنعتی، شستشوی مستقیم، جاری شدن آب باران بر مناطق سم‌پاشی شده، وزش باد، زهکشی کشاورزی و آبیاری از محل-های آلوده به این سموم به منابع آبی وارد می‌شوند (Vaezzadeh *et al.*, 2008).

غیرفعال‌شدن مواد شیمیایی ارگانوفسفره از خاک و آب به کندی انجام شده که موجب افزایش غلظت آنها می‌شود. تجمع برخی از آفت‌کش‌ها در آب تأثیرات منفی بر بو، مزه، فرآیند فتوسنتز توسط فیتوپلانکتون‌ها و زندگی آبزیان داشته و همچنین باعث اختلال در چرخه غذایی می‌شوند (Hasani *et al.*, 2012). آفت‌کش‌های ارگانوکلره و ارگانوفسفره از مهمترین دلایل آلودگی آب‌های آشامیدنی هستند (Pedersen *et al.*, 2006). به طور کلی، عوارض بهداشتی مهم ناشی از ورود سموم آفت‌کش به بدن انسان شامل عوارض کوتاه مدت از قبیل درد در ناحیه شکمی، سرگیجه، سردرد، دوبینی، حالت تهوع و مشکلات چشمس و پوستی است، و از عوارض بلند مدت می‌توان به افزایش احتمال بروز مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه‌ای، افسردگی، ناهنجاری‌های عصبی، سرطان و عقیمی اشاره نمود (Khodadadi *et al.*, 2010). با تمام موارد ذکر شده، مبارزه شیمیایی با



شکل ۱ - نمای شماتیک از تله ذره‌گیر مورد استفاده در این مطالعه. ۱: بخش ورود آب، ۲: بخش مرکزی تانک اول - ذره‌گیر اولیه، ۳: بخش انتهایی و پمپ آب به تانک دوم و ۴: بخش مرکزی تانک دوم - ذره‌گیر ذرات ریز.

راه‌اندازی شد. هر آزمایش در سه تکرار انجام گرفت. به منظور اطلاع از غلظت واقعی سموم، مقدار ۱۰۰ ml از آب تانک پس از گذشت اندکی از راه‌اندازی سیستم و اختلاط کامل سم با آب، نمونه‌برداری گردید. دوره نمونه‌برداری ۱۰ روز در نظر گرفته شد، به این صورت که هر ۲۴ ساعت یک مرتبه مقدار ۱۰۰ ml از آب مخزن برداشت گردید. هر روز و پس از نمونه‌برداری، مخلوطی از رس مونت‌موریلونیت (۱۱ g) و پودر زغال فعال (۱۱ g) (حداکثر قطر  $500 \mu\text{m}$ ، شرکت پاسارگاد نوین، تهران) به مخازن هر سیستم اضافه گردید (مقدار کل این دو جاذب در انتهای روز دهم بیشتر از  $10 \text{ g/L}$  نبود).

## ۲.۲. آزمایش تصفیه زیستی

سیستم تصفیه زیستی مورد استفاده در این تحقیق شامل مخزنی به ابعاد  $30 \times 20 \times 25 \text{ cm}$  (ارتفاع  $\times$  عرض  $\times$  طول) با سه بخش پیوسته بود که در سه تکرار فراهم گردید. آب از بخش اول وارد شده و پس از عبور از مدیای پوشالی از جنس PVC وارد بخش دوم می‌شد. ارتفاع آب در این بخش همواره ثابت بود. سپس آب به بخش سوم مخزن وارد شده که در آنجا با استفاده از یک پمپ الکتریکی با قدرت ۷۰۰ لیتر در ساعت دوباره به بخش اول جریان می‌یافت (شکل ۲). مدیای پوشالی شامل نوارهایی به ابعاد  $20 \times 4$  بوده که جلبک سیانوفیسه ( $100 \text{ g}$ )؛ تهیه شده از استوک‌های جلبکی موجود در آزمایشگاه لیمنولوژی گروه شیلات دانشگاه تهران) به‌منظور ایجاد مدیای زیستی بر روی آنها قرار داده شد. از یک لامپ فلوروسنت ۴۰ وات با فاصله  $15 \text{ cm}$  از سطح مدیا به عنوان منبع نوری برای فتوسنتز جلبکی نصب گردید.

سموم آفت‌کش دیازینون و مالاتیون با استفاده از سیستم تله ذره‌گیر در حضور رس مونت‌موریلونیت و کربن فعال انجام شده، و از طرف دیگر به قابلیت جلبک‌های سبز-آبی سیانوفیسه را در حذف این سموم پرداخته است. این مطالعه راهکار مناسبی برای حذف کوتاه مدت سموم کشاورزی در آب را فراهم نموده است.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۱.۲. آزمایش تصفیه فیزیکی - تله ذره‌گیر

تصفیه فیزیکی سموم کشاورزی با استفاد از سیستم تله ذره‌گیر انجام گردید. این سیستم حاوی دو مخزن شیشه‌ای مجزا به ابعاد  $30 \times 20 \times 25 \text{ cm}$  (ارتفاع  $\times$  عرض  $\times$  طول) بوده که هر یک به سه بخش تقسیم شدند؛ به صورتی که عمق آب در بخش‌های مرکزی همواره ثابت بود. مخزن اول، ذره‌گیر اولیه، برای به دام انداختن و حذف ذراتی با قطر بیش از  $50 \mu\text{g}$  بوده، و مخزن دوم، ذره‌گیر ذرات ریز، برای حذف ذرات کوچک‌تر از  $50 \mu\text{g}$  مناسب بودند. حذف ذرات عمدتاً با تعبیه مجموعه‌ای از مدیای پوشالی از جنس PVC انجام می‌گرفت. مکانیزم فعالیت و نحوه جریان آب در سیستم تله ذره‌گیر در شکل ۱ نمایش داده شده است. مخزن اولیه به میزان ۹ لیتر و مخزن دوم با ۱۰ لیتر از آب مقطر پر گردیدند.

سموم دیازینون و مالاتیون (خلوص ۶۰٪، شرکت صنعتی رجا شیمی (رجا پخش البرز، کرج) در دو غلظت  $10 \text{ mg}$  و  $1000$  در لیتر تهیه شده و به مخزن اولیه اضافه شدند. به این صورت، حجم آب هر دو مخزن ۱۰ لیتر بود (۲۰ لیتر در مجموع). سپس، سیستم با روشن کردن پمپ الکتریکی و گردش آب

شد. تمامی مواد مصرفی دارای درجه آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

#### ۴.۲. آنالیز آماری

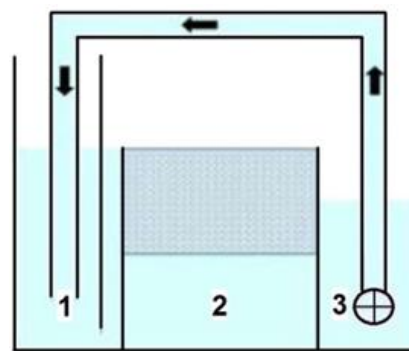
نرمال بودن توزیع داده‌ها با استفاده از آزمون Kolmogorov-Smirnov صورت گرفت. از آزمون آنالیز واریانس چند طرفه برای بررسی اثر معنی‌دار فاکتورهای اصلی شامل مدت زمان مواجهه سموم با جاذب‌ها و جلبک، غلظت بیشینه و کمینه، و نوع سم انجام گردید. از آزمون همبستگی پیرسون نیز برای بررسی ارتباط بین روزهای نمونه‌برداری و غلظت سموم استفاده شد. تمامی آزمون‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS ورژن ۲۲ انجام شده و سطح معنی‌دار در  $\alpha < 0.05$  برآورد شد.

### ۳. نتایج

#### ۱.۳. تصفیه فیزیکی با تله ذره‌گیر

نتایج آنالیز واریانس چند طرفه برای سیستم تله ذره‌گیر نشان داد که غلظت اولیه آلاینده‌ها (۱۰) و  $1000 \text{ mg/L}$  در آب ( $P < 0.001$ ) و مدت زمان مواجهه با جاذب‌ها ( $P < 0.001$ ) تأثیر معنی‌داری بر مقدار تصفیه آن‌ها داشته، اما اثر نوع سم (دیازینون یا مالاتیون) معنی‌دار نبوده است ( $P = 0.084$ ). همچنین، اثر متقابل غلظت اولیه  $\times$  مدت زمان مواجهه ( $P < 0.01$ )، غلظت اولیه  $\times$  نوع سم ( $P < 0.05$ )، و غلظت اولیه  $\times$  مدت زمان مواجهه  $\times$  نوع سم ( $P < 0.05$ ) از لحاظ آماری معنی‌دار بوده، اما مدت زمان مواجهه  $\times$  نوع سم تأثیری بر میزان تصفیه سموم نداشته است ( $P = 0.072$ ). همبستگی بین مدت زمان تصفیه و غلظت‌های اندازه‌گیری شده حاکی از وجود ارتباط معنی‌دار برای هر دو سم دیازینون ( $r = 0.079$ )، مالاتیون ( $P < 0.05$ ) و  $r = 0.073$ ) در غلظت ابتدایی  $10 \text{ mg/L}$  و به ترتیب  $r = 0.082$  و  $P < 0.05$  و  $r = 0.086$  با غلظت ابتدایی  $1000 \text{ mg/L}$  بود.

غلظت سم دیازینون به دنبال ۱۰ روز تصفیه فیزیکی آب با محتوای اولیه  $1000 \text{ mg/L}$  سم، به  $360 \pm 0.03 \text{ mg/L}$  کاهش یافت. این غلظت به‌عنوان سطح کمینه در این آزمایش ثبت گردید و راندمان این

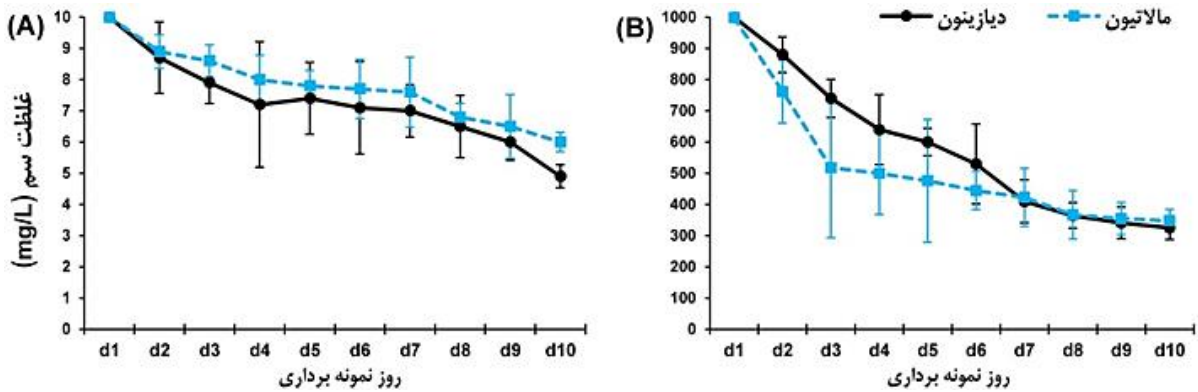


شکل ۲ - نمای شماتیک مخزن سیستم تصفیه زیستی مورد استفاده در این مطالعه. ۱: بخش ورود آب، ۲: بخش مرکزی و حاوی پوشال-بسترهای جلبکی، ۳: بخش خروجی تانک و حاوی پمپ آب.

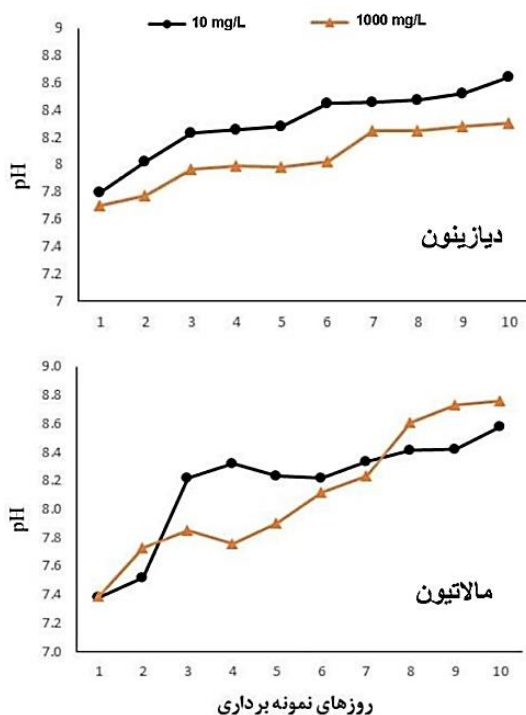
سموم دیازینون و مالاتیون در دو غلظت  $10 \text{ mg}$  و  $1000$  در لیتر تهیه شده و به مخزن اضافه گردید. برای اطلاع از غلظت واقعی، نمونه‌ای  $100 \text{ ml}$  از آب پس از گذشت مدت زمان اندک و اختلاط کامل سم با آب مخزن اتخاذ شد. همانند آزمایش تصفیه فیزیکی، نمونه‌برداری‌ها به صورت ۲۴ ساعته در طول ۱۰ روز انجام گرفت.

#### ۳.۲. برآورد pH و غلظت سموم در آب

در هر مرتبه نمونه‌برداری، مقدار pH آب با استفاده از دستگاه pH متر (Hanna instruments، ایتالیا)، و غلظت سم‌های دیازینون و مالاتیون با دستگاه اسپکتروفتومتر (نوع UV/Vis مدل ۲۱۰۰، Unico، آمریکا) اندازه‌گیری شدند. از روش ارائه شده توسط Venugopal و همکاران (۲۰۱۲) به منظور اجرای روش رنگ‌سنجی و آماده‌شدن نمونه‌ها برای قرائت مقادیر سموم در اسپکتروفتومتر استفاده شد. ابتدا مقدار  $1 \text{ ml}$  پتاسیم هیدروکسید الکلی ۱ نرمال به  $1 \text{ ml}$  نمونه آب مخازن اضافه گردیده و سپس  $10$  پتاسیم برومات  $0.1$  نرمال به مجموع آنها اضافه شد. سپس برای ظاهر شدن رنگ زرد-نارنجی در محلول،  $0.5 \text{ ml}$  اسید نیتریک ۱ نرمال و  $2 \text{ ml}$  آب مقطر دو بار تقطیر به محتویات قبلی اضافه شد. در انتها، جذب نور محلول حاصل پس از گذشت ۵ دقیقه در طول موج  $415 \text{ nm}$  اندازه‌گیری گردید. منحنی استاندارد برای هر یک از سموم با استفاده از غلظت‌های مشخص آنها ترسیم شده و سپس از این طریق مقدار سم در هر نمونه از آب مخازن محاسبه



شکل ۳ - تغییرات غلظت آفت‌کش‌های دیازینون و مالاتیون در دو غلظت اولیه متفاوت (A: 10 mg/L; B: 1000 mg/L) طی ۱۰ روز تیمار در سیستم تصفیه فیزیکی - تله ذره‌گیر با استفاده از رس مونت‌موریلونیت و زغال فعال به عنوان مواد جاذب. مقادیر سم به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار در هر نمونه‌برداری ارائه شده است.



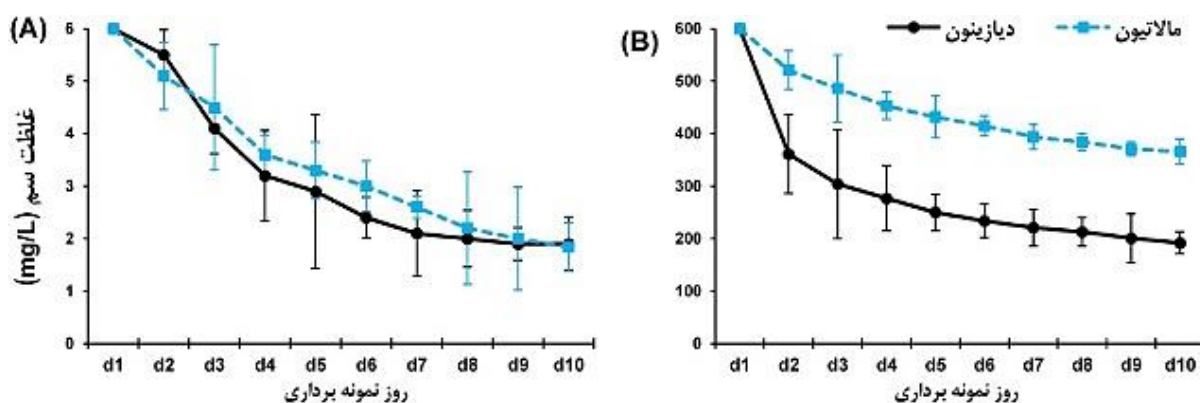
شکل ۴ - تغییرات pH پساب حاوی سموم ارگانوفسفره در دو غلظت متفاوت طی ۱۰ روز تیمار در سیستم تصفیه فیزیکی - تله ذره‌گیر با استفاده از رس مونت‌موریلونیت و زغال فعال به عنوان مواد جاذب.

### ۲.۳. تصفیه زیستی با جلبک

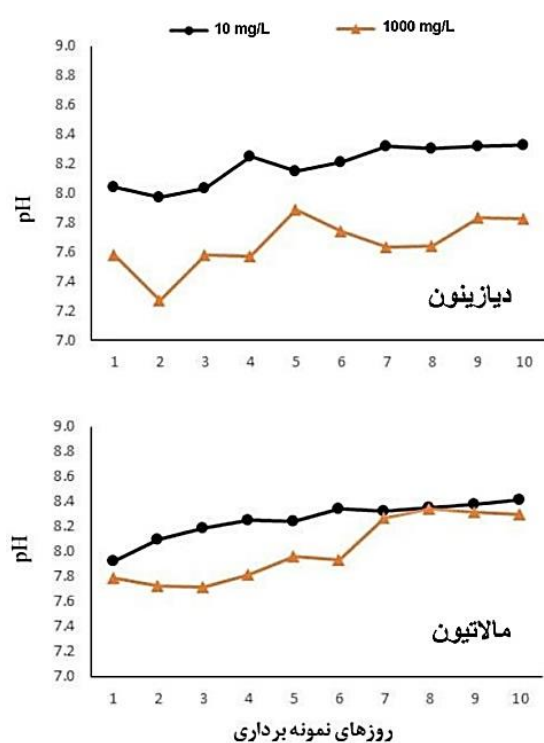
در سیستم تصفیه زیستی، آنالیزهای آماری نشان داد که هر سه فاکتور مستقل غلظت اولیه سموم (۶ و ۶۰۰ mg/L) ( $P < 0.001$ )، دوره زمانی آزمایش (۱۰ روز) ( $P < 0.001$ ) و نوع سم (دیازینون یا مالاتیون) ( $P < 0.001$ ) تأثیر معنی‌داری بر کاهش سطوح سموم داشتند. تمامی روابط متقابل بین

کاهش غلظت نیز ۶۴ درصد محاسبه شد (شکل ۳). روند کاهش تقریباً مشابهی برای سم دیازینون با غلظت اولیه 10 mg/L مشاهده گردید، به صورتی که غلظت این ماده در انتهای روز دهم به 0.1 mg/L رسیده بود، که کمترین مقدار اندازه‌گیری شده در طول آزمایش بود (شکل ۳). راندمان عملکرد سیستم تله ذره‌گیر در حذف سم دیازینون با غلظت اولیه 10 mg/L به میزان ۴۸ درصد محاسبه شد. تصفیه آب حاوی غلظت اولیه 1000 mg/L مالاتیون در طول ۱۰ روز با سیستم تله ذره‌گیر منجر به کاهش غلظت این سم شده و در انتهای روز دهم به 0.2 mg/L رسید (شکل ۳)، که راندمان این کاهش به میزان ۶۸/۷ درصد اندازه‌گیری شد. همچنین، غلظت سم مالاتیون در انتهای روز دهم آزمایش، با مقدار اولیه 10 mg/L، به سطح 0.1 mg/L رسید (شکل ۳)، که راندمان کاهش ۴۱/۳ درصد را به دنبال داشت (شکل ۳).

تغییرات pH آب در طول دوره ۱۰ روز مواجهه با غلظت‌های مختلف سموم دیازینون و مالاتیون در سیستم تله ذره‌گیر در شکل ۴ ارائه شده است. مقدار pH در طول زمان و به دنبال فعالیت جاذب‌ها افزایش یافت؛ به این صورت که دوره زمانی مواجهه ( $P < 0.01$ )، غلظت سم ( $P < 0.05$ ) و رابطه متقابل این دو فاکتور در تصفیه سم مالاتیون معنی‌دار بودند. به استثنای تأثیر معنی‌دار دوره زمانی بر pH آب حاوی 10 mg/L دیازینون ( $P < 0.05$ )، غلظت دیگر این سم و رابطه متقابل غلظت  $\times$  دوره زمانی مواجهه بر pH آب حاوی دیازینون معنی‌دار نبودند.



شکل ۴ - تغییرات غلظت آفت‌کش دیازینون در دو غلظت اولیه متفاوت (A: ۶ mg/L; B: ۶۰۰ mg/L) طی ۱۰ روز تیمار در سیستم تصفیه زیستی با استفاده از جلبک سیانوفیسه به عنوان ماده جاذب. مقادیر سم به صورت میانگین  $\pm$  انحراف معیار در هر نمونه - برداری ارائه شده است.



شکل ۵ - تغییرات pH پساب حاوی سموم ارگانوفسفره در دو غلظت متفاوت طی ۱۰ روز تیمار در سیستم تصفیه زیستی با استفاده از بستر جلبکی سیانوفیسه به عنوان جاذب.

pH نداشته، اما اثر دوره زمانی مواجهه بر این فاکتور معنی‌دار بود ( $P < 0.05$ ). رابطه متقابل دو فاکتور غلظت سم  $\times$  دوره زمانی مواجهه بر تغییرات pH معنی‌دار نبود.

#### ۴. بحث و نتیجه گیری

مطالعه حاضر به خوبی نشان داد که سموم

فاکتورهای مستقل، به استثنای مدت زمان مواجهه  $\times$  نوع سم ( $P = 0.095$ )، از لحاظ آماری معنی‌دار بودند ( $P < 0.01$  و  $P < 0.001$ ). همبستگی معناداری بین روزهای نمونه‌برداری و غلظت دیازینون ( $r = 0.84$ )، اولیه ۶۰ mg/L و مالاتیون ( $P < 0.01$ ) در غلظت اولیه ۶۰ mg/L و  $r = 0.86$  و  $P < 0.01$  و  $r = 0.75$  در غلظت اولیه ۶۰۰ mg/L مشاهده گردید. غلظت اولیه ۶۰۰ mg/L دیازینون پس از ۱۰ روز تصفیه در سیستم تصفیه زیستی با استفاده از جلبک سیانوفیسه به  $190 \pm 0.05$  mg/L کاهش یافت (شکل ۵)، که راندمان ۶۸/۳ درصد برای آن محاسبه گردید. راندمان تصفیه دیازینون در سیستم تصفیه زیستی با غلظت اولیه ۶ mg/L نیز ۷۱/۶ درصد بود، که در اینجا غلظت نهایی سم به  $3/1 \pm 0.02$  mg/L کاهش یافته بود (شکل ۵).

در ارتباط با سم مالاتیون، غلظت اولیه mg/L ۶۰۰ پس از ۱۰ روز به  $356/8 \pm 0.04$  mg/L کاهش یافت. مقدار این کاهش برای غلظت اولیه ۶ mg/L پس از دوره ۱۰ روز آزمایشی،  $1/93 \pm 0.02$  mg/L اندازه‌گیری شد (شکل ۵). راندمان تصفیه برای غلظت‌های ابتدایی ۶۰۰ mg/L و ۶ mg/L به ترتیب ۴۰/۵ و ۶۷/۸ درصد برآورد شد.

غلظت اولیه دیازینون تا تأثیر معناداری بر مقدار pH سیستم تصفیه زیستی داشت ( $P < 0.01$ )، به صورتی که pH آب حاوی ۶۰۰ mg/L همواره کمتر از غلظت دیگر بود (شکل ۶). بهر حال، دوره زمانی مواجهه و رابطه متقابل دو فاکتور اصلی بر میزان pH سیستم تصفیه‌ای دیازینون معنی‌دار نبودند. در سیستم تصفیه‌ای مالاتیون، غلظت‌های مختلف سم تا تأثیر معنی‌دار بر

با کاهش غلظت‌های مختلف سموم آفت کش همراه بود. ذکر شده است که جلبک‌ها مقادیر قابل توجهی از مواد غذایی را جذب می‌کنند چرا که نیازهای نیتروژنی و فسفوری بسیار زیادی برای سنتز پروتئین‌ها (۴۰-۶۰ درصد وزن خشک جلبک)، اسیدهای نوکلئیک و فسفولیپیدها دارند (Munoz and Guieysse, 2006). به علاوه، تصفیه آب به وسیله میکروجلبک‌ها یک فرآیند دوست‌دار محیط زیست بوده که آلودگی ثانویه نداشته و بیوماس تولیدی برای جذب بیشتر مواد مغذی استفاده شود (Mulbry et al., 2008).

مدت زمان مواجهه ماده آلاینده با مواد جاذب از مهمترین عوامل اثرگذار بر راندمان تصفیه است. برای مثال، نشان داده شده است که مقدار جذب با افزایش مدت زمان مواجهه سم مالاتیون با جاذب خاکستر بادی افزایش می‌یابد (Singh et al., 2010). افزایش مدت زمان مواجهه زغال چوب فعال با مالاتیون از ۳۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه باعث افزایش جذب آلاینده از ۱۰۲/۷ mg به ۱۱۶/۶ mg سم در هر گرم جاذب شده است (Sharma and Forster, 1996). در مطالعه حاضر، مدت زمان مواجهه سموم با مواد جاذب ۱۰ روز در نظر گرفته شد که دوره مناسبی برای برآورد راندمان تصفیه می‌باشد نکته قابل توجه این است که نمونه-برداری‌ها در انتهای هر ۲۴ ساعت صورت گرفت؛ از این رو، همچنین، نتایج این مطالعه بیانگر حذف تدریجی سموم در دوره زمانی ده روز می‌باشد. همچنین، مقدار استفاده از مواد جاذب نیز در میزان حذف سموم مؤثر است. در این رابطه نشان داده شده است که افزایش غلظت کربن فعال ارتباط معنی‌دار مستقیمی با شدت حذف دیازینون (Moussavi et al., 2013) و مالاتیون (Jusoh et al., 2011) داشته است. در این مطالعه، روزانه مقدار ۱/۱ g از هر ماده جاذب به سیستم اضافه شد؛ این مقدار در مقایسه با دیگر مطالعات (برای مثال، Moussavi et al., 2013) که مقادیر ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ g کربن فعال در لیتر استفاده کرده بودند) کافی بوده است که منجر به بهبود عملکرد تصفیه گردید.

نتایج این آزمایش نشان داد که افزایش غلظت سموم ارگانوفسفره در آب باعث افزایش راندمان جذب آنها توسط جاذب‌ها شد. علت این افزایش را می‌توان به بیشتر شدن برخورد ذرات رس و کربن فعال با ذرات

ارگانوفسفره دیازینون و مالاتیون را می‌توان با روش تصفیه فیزیکی یعنی استفاده از سیستم تله ذره‌گیر به همراه کاربرد رس مونت‌موریلونیت و زغال فعال، و روش تصفیه زیستی با استفاده از بستر جلبکی از آب در مدت زمان کوتاه حذف نمود. نقطه عطف این نتایج آن است که کارایی سیستم‌های تصفیه‌ای را در دو سطح بسیار زیاد و کم سموم نشان داد. در هر دو سیستم تصفیه‌ای مشخص شد که مدت زمان مواجهه آب آلوده با مواد تصفیه‌ای در کارایی تصفیه تأثیر داشته و کمترین غلظت سموم در انتهای ۱۰ روز فعالیت سیستم‌ها اندازه‌گیری شد.

در تطابق با نتایج این مطالعه، Habila و همکاران (۲۰۱۵) گزارش نمودند که اولاً کربن فعال گزینه مطلوبی در کاهش غلظت‌های مالاتیون بوده، و ثانیاً با افزایش مدت زمان مواجهه، مقدار جذب مالاتیون نیز بیشتر می‌شود. به علاوه، آن‌ها مشاهده کردند که سرعت جذب در روزهای ابتدایی بیشتر بوده ولی به تدریج کاهش یافته تا به نقطه ثابت/تعادل برسد (Habila et al., 2015). ظرفیت بالای کربن فعال در جذب و نگهداری مالاتیون در محلول‌های آبی توسط Jusoh و همکاران (۲۰۱۱) نیز نشان داده شده است. به هر حال، کاهش ظرفیت جذب آلاینده‌ها در طول زمان از خصوصیات کربن فعال بوده و از محدودیت‌های استفاده از آن است (Foo and Hameed, 2010). به منظور جلوگیری از بروز این محدودیت، در مطالعه حاضر، روزانه مقدار جدیدی از جاذب زغال فعال به سیستم اضافه شد؛ این عمل منجر به افزایش راندمان حذف سموم در سیستم تله ذره‌گیر شد. همچنین، همگام با نتایج حاصل از تصفیه فیزیکی در این تحقیق، مطالعات مختلف نشان داده‌اند که رس مونت‌موریلونیت کارایی بالایی در حذف آلاینده‌های مختلف دارد (Jiang and Jiang and Kim, 2008) (Ashkuzzaman, 2012). پیشنهاد شده است که بهترین کارایی تصفیه آلاینده‌ها با مونت‌موریلونیت در زمانی حادث می‌شود که اندازه ذرات جاذب و آلاینده یکسان باشد (Jiang and Kim, 2008). در مطالعه ما از ذرات مونت‌موریلونیت با اندازه حداکثر ۵۰۰ μm استفاده شد، اما به علت عدم اطلاع از اندازه ذرات سموم نمی‌توان کارایی دقیق حذف آلاینده‌ها توسط دانه‌های رس را بحث نمود. سیستم تصفیه مبتنی بر جلبک نیز



بر این اساس می‌توان ذکر کرد که در آزمایش حاضر افزایش pH ناشی از تبادلات یونی دانه‌های رس بسیار قوی‌تر از فرآیندهای کاهشی ذرات کربن عمل نموده‌اند. تغییرات pH در سیستم تصفیه زیستی نیز با گذشت زمان روند افزایشی داشت. فتوسنتز جلبکی به واسطه مصرف CO<sub>2</sub> باعث افزایش pH محیط می‌شود؛ این امر نشان می‌دهد که سیستم تصفیه جلبکی در حداکثر کارایی بوده و عملکرد مناسبی در حذف سموم داشته است (Molleda et al., 2008).

به طور کلی، نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که به کارگیری مقدار ۱۰ g در لیتر مخلوط رس مونت‌موریلونیت و کربن فعال در سیستم تله ذره‌گیر برای جداسازی دو غلظت ۱۰ و ۱۰۰۰ mg/L سموم دیازینون و مالاتیون از آب طی ۱۰ روز به ترتیب باعث کاهش ۶۴ و ۴۸، و ۶۸/۷ و ۴۱/۳ درصد این سموم شد. راندمان کاهش جذب نور نیز در دو غلظت ذکر شده از هر دو سم به ترتیب ۹۸/۸ و ۹۸/۲ درصد برای دیازینون و ۹۸ و ۹۸/۳ درصد برای مالاتیون اندازه‌گیری شد. نتایج تصفیه جلبکی نیز نشان داد که راندمان استفاده از ۱۰۰ g جلبک سیانوفیسه برای حذف غلظت‌های ۶۰ و ۶۰۰ mg/L سموم دیازینون و مالاتیون از آب طی ۱۰ روز به ترتیب ۶۸/۳ و ۷۱/۶ و ۴۰/۵ و ۶۷/۸ درصد بوده است. بر این اساس می‌توان ذکر کرد که تصفیه جلبکی برای سطوح کمتر، و تصفیه فیزیکی در غلظت‌های بالای سموم دیازینون و مالاتیون عملکرد بهتری دارند.

سم در غلظت‌های بالاتر مربوط دانست. نتایج مشابهی در مطالعه دیگری بر جذب مالاتیون توسط کربن فعال گزارش شده است (Habla et al., 2015). اما به‌رحال نتایج بالعکسی در سیستم تصفیه زیستی مشاهده گردید؛ افزایش غلظت هر دو سم با کاهش راندمان جذب همراه بود. علت این امر را می‌توان به اشباع شدن سریع سلول‌های جلبکی از سموم در غلظت‌های بالاتر دانست (Salman and Abdul-Adel, 2015). بنابراین، پیشنهاد می‌شود که برای حذف مقادیر بالای سموم آفت‌کش به مقادیر زیادی از جلبک‌های سیانوفیسه نیاز است. لازم به ذکر است که میکروجلبک‌ها حساسیت بسیار زیادی به آلاینده‌های محیطی دارند (Safonova et al., 2004)، و بنابراین کاهش عملکرد سیستم زیستی در غلظت‌های زیاد سموم می‌تواند به دلیل مرگ تدریجی سلول‌های جلبکی نیز باشد.

همچنین، مشاهده گردید که pH آب به دنبال افزایش ورود مواد جاذب در طول ۱۰ روز آزمایش، روند افزایشی داشت. این نتیجه به وضوح نشان می‌دهد که تبادلات کاتیونی در بین لایه‌های ذرات رس مونت‌موریلونیت صورت گرفته و این ماده جاذب نقش فعالی در جذب سموم داشته است. افزایش مقادیر pH به دنبال استفاده از کربن فعال برای حذف مالاتیون در مطالعه دیگری نیز گزارش شده است (Hassan et al., 2009). به‌رحال، برخی مطالعات نشان داده‌اند که کربن فعال باعث کاهش میزان pH آب شده و در این حالت راندمان حذف آفت‌کش‌ها بیشتر است (Foo

## References

- Carrasquillo, A.J., Bruland, G.L., MacKay, A.A., Vasudevan, D., 2008. Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: influence of compound structure. *Environmental Science and Technology* 42, 7634-7642.
- Fadaei, A., Dehghani, M.H., Nasser, S., Mahvi, A.H., Rastkari, N., Shayeghi, M., 2012. Organophosphorous pesticides in surface water of Iran. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 867-869.
- Favas, P., Pratas, J., Prasad, M.N.V., 2012. Accumulation of arsenic by aquatic plants in large-scale field conditions: opportunities for phytoremediation and bioindication. *Science of the Total Environment*, 433, 390-397.
- Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2010. Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 1-11.
- Gilliom, R.J., 2007. Pesticides in US streams and groundwater. *Environmental Science and Technology*, 41, 3408-3414.
- Gupta, V.K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., Nayak, A., 2011. Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Research*, 45, 4047-4055.
- Habila, M.A., AlOthman, Z.A., Al-Tamrah, S.A., Ghafar, A.A., Soyak, M., 2015. Activated carbon from waste as an efficient adsorbent for malathion for detection and removal purposes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 32, 336-344.



- Hasani, A.H., Sayadi, M., Jafari, S., 2012. Investigation of Pesticides Effect on Groundwater Quality of Shemiranat Villages. *Journal of Water and Wastewater*, 23, 119-129.
- Hassan, A., Abed, M., Ismael, A., 2009. Removal of lindane and melathion from wastewater by activated carbon prepared from apricot stone. *Assiut University Bulletin for Environmental Researches*, 12, 1-8.
- Ibrahim, W.M., Karam, M.A., El-Shahat, R.M., and Adway, A.A., 2014. Biodegradation and utilization of organophosphorus pesticide malathion by cyanobacteria. *BioMed Research International*, 392682, 1-6.
- Jadhav, S.V., Bringas, E., Yadav, G.D., Rathod, V. K., Ortiz, I., Marathe, K.V., 2015. Arsenic and fluoride contaminated groundwaters: a review of current technologies for contaminants removal. *Journal of Environmental Management*, 162, 306-325.
- Jasrotia, S., Kansal, A., Mehra, A., 2017. Performance of aquatic plant species for phytoremediation of arsenic-contaminated water. *Applied Water Science*, 7, 889-896.
- Jiang, J.Q., Ashekuzzaman, S.M., 2012. Development of novel inorganic adsorbent for water treatment. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 1, 191-199.
- Jiang, J.Q., Kim, C.G., 2008. Comparison of algal removal by coagulation with clays and Al-based coagulants. *Separation Science and Technology* 43, 1677-1686.
- Jusoh, A., Hartini, W.J.H., Endut, A., 2011. Study on the removal of pesticide in agricultural runoff by granular activated carbon. *Bioresource Technology*, 102, 5312-5318.
- Khodadadi, M., Samadi, M.T., Rahmani, A.R., Maleki, R., Allahresani, A., Shahidi, R., 2010. Determination of organophosphorous and carbamate pesticides residue in drinking water resources of Hamadan in 2007. *Iranian Journal of Health and Environment*, 2, 250-257.
- Molleda, P., Blanco, I., Ansola, G., de Luis, E., 2008. Removal of wastewater pathogen indicators in a constructed wetland in Leon, Spain. *Ecological Engineering* 33, 252-257.
- Moussavi, G., Hosseini, H., Alahabadi, A., (2013). The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH<sub>4</sub>Cl-induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 214, 172-179.
- Mulbry, W., Kondrad, S., Pizarro, C., Kebede-Westhead, E., 2008. Treatment of dairy manure effluent using freshwater algae: algal productivity and recovery of manure nutrients using pilot-scale algal turf scrubbers. *Bioresource Technology*, 99, 8137-8142.
- Munoz, R., and Guieysse, B., 2006. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. *Water Research*, 40, 2799-2815.
- Ng, L.Y., Mohammad, A.W., Leo, C.P., Hilal, N., 2013. Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: a comprehensive review. *Desalination*, 308, 15-33.
- Pedersen, J.A., Yeager, M.A., Suffet, I.H., 2006. Organophosphorus insecticides in agricultural and residential runoff: Field observations and implications for total maximum daily load development. *Environmental Science and Technology*, 40, 2120-2127.
- Real, F.J., Benitez, F.J., Acero, J.L., Gonzalez, M., 2007. Removal of diazinon by various advanced oxidation processes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 566-574.
- Safonova, E., Kvitko, K.V., Iankevitch, M.I., Surgko, L.F., Afti, I.A., Reisser, W., 2004. Biotreatment of Industrial Wastewater by Selected Algal-Bacterial Consortia. *Engineering in Life Sciences*, 4, 347-353.
- Salman, J.M., Abdul-Adel, E., 2015. Potential use of cyanophyta species *Oscillatoria limnetica* in bioremediation of organophosphorus herbicide glyphosate. *Mesopotamia Environmental Journal*, 1, 15-26.
- Sharma, D.C., Forster, C.F., 1996. Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. *Water South Africa*, 22, 153-160.
- Singh, V.K., Singh, R.S., Tiwari, P.N., Singh, J.K., Gode, F., Sharma, Y.C., 2010. Removal of malathion from aqueous solutions and waste water using fly ash. *Journal of Water Resource and Protection*, 2, 322-330.
- Vaezzadeh, V., Mashinchian Moradi, A., Esmaili Sari, A., Fatemi, M.R., 2008. Study of organochlorine pesticides in muscle tissue of two commercial fish species (*Cyprinus carpio* & *Rutilus frisii kutum*) in south west of the Caspian Sea. *Environmental Sciences*, 5, 33-40.
- Venugopal, N.V.S., Sumalatha, B., Bonthula, S., 2012. Spectrophotometric determination of Malathion (an organophosphorous insecticide) with Potassium bromate. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 8, 131-135.
- Yin, J., Deng, B., 2015. Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment. *Journal of Membrane Science*, 479, 256-275.
- Yin, X.X., Wang, L.H., Bai, R., Huang, H., Sun, G.X., 2012. Accumulation and transformation of arsenic in the blue-green alga *Synechocystis* sp. PCC6803. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223, 1183-1190.
- Zhang, Y., Pagilla, K., 2010. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. *Desalination*, 263, 36-44.