15(1) 245-252, Spring 2023

Journal of Animal Environment
(AEJ)
Journal homepage: http://www.aejournal.ir

Original Research Paper

Purification of chlorpyriphos organophosphate pesticide from Aquatic environment by using carbon nanoparticles media in a Bit Trap Filter equipped with a bioDrOF

Mahboobeh Mirzaei, Arash Javanshir Khoei *, Kiadokht Rezaei

Department of Fisheries, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Key Words

Pesticide
Chloriprifos
Activated carbon
Bit Trap Filter
Purification

Abstract

Introduction: Organophosphate pesticides are widely used today to increase the yield and efficiency of agricultural products and to control diseases transmitted by disease-carrying arthropods. These toxins enter water sources extensively through agricultural wastewater and cause irreparable damage to water resources. The aim of the present study was to purify the chlorpyriphos organophosphate pesticide from the Aquatic environment using adsorbents of carbon nanoparticles in the bioDrOF system. Among the many reasons that make activated carbon potential adsorbent for the removal of contaminants from the aquatic environment, can point to the large microscopic structure, the large surface area and chemical nature, the adsorption efficiency of organic pollutants in the environment also depends on activated carbon microspores.

Materials & Methods: Sampling was performed over a period of twelve days. The factors evaluated in this study were to determine the reduction of toxins in the water, including the amount of pesticide concentration in the water, light absorption and water ph. Nanocarbon adsorbent was instslled at the entrance of the Bit Trap Filter equipped with bioDrOf. The adsorption of light was measured by spectrophotometry. The standard pesticide curve used in this experiment was plotted using different concentration and then measured through this pesticide in each sample. A digital pH meter was used to measure the pH of the water.

Results: With an initial concentration of 60 mg per one pesticide, the pesticide concentration at the end of the experiment decreased to 2.07±0.075 and its reduction efficiency was estimated to be 96.55%. The amount of light absorption at the end of the experiment decreased to 0.008±0.005, which was estimated to reduce 96.32%. There was an increasing trend of water pH and at the end of the period it reached 8.25. Significant differences were found between changes in pesticide concentration and also between changes in light absorption from the beginning to the end of the experiment ($P<0.05$).

Conclusion: It can be concluded based on the present study that activated carbon had a good performance to create alkaline conditions and remove pesticides at the concentration used by chloriprifos in this study (60 mg / l). Therefore, due to the effectiveness and low cost of this method for the treatment of organophosphate Pesticide Chloriprifus and similar compounds is recommended.

* Corresponding Author's email: arashjavanshir@ut.ac.ir
Received: 28 December 2021; Reviewed: 3 February 2022; Revised: 6 April 2022; Accepted: 9 May 2022
(DOI): 10.22034/AEJ.2022.338586.2792

مقاله پژوهشی

پاکسازی آفت‌کش ارگانوفسفره کلرپیریفوس از محیط آبی با استفاده از مدیای نانو ذرات‌کربن در سیستم تله ذره‌گیر مجهز به بیودراف

محبوبه میرزائی، آرش جواشیرخوئی، کیادخت رضایی*

گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

کلمات کلیدی

آفت‌کش
کلرپیریفوس
کربن فعال
تله ذره‌گیر
تصفیه

چکیده

مقدمه: امروزه از سموم ارگانوفسفره به‌طور گسترده‌ای برای افزایش بازدهی و کارآیی محصولات کشاورزی و کنترل بیماری‌های منتقله توسط بندپایان ناقل بیماری‌ها استفاده می‌شود. این سموم به‌طور وسیع از طریق فاضلاب‌های کشاورزی به منابع آبی واردگردیده و خسارات جبران‌ناپذیری در محیط‌های آبی برجای می‌گذارند. برهمین اساس هدف از انجام پژوهش حاضر، اجرای پاکسازی آفت‌کش ارگانوفسفره کلرپیریفوس از محیط آبی با استفاده از جاذب نانو ذرات‌کربن در سیستم بیودراف می‌باشد. از جمله دلایل متعددی که کربن فعال را به جاذب بالقوه‌ای برای حذف آلودگی‌ها از محیط آبی تبدیل کرده است می‌توان به ناحیه سطحی بزرگ، ساختار میکروسکوپی و ماهیت شیمیایی آن اشاره نمود، هم‌چنین کارایی جذب سطحی آلودگی‌های آلی موجود در محیط آبی به میکروسپورهای کربن‌فعال بستگی دارد.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر، نمونه‌برداری‌ها در یک بازه زمانی دوازده روزه صورت‌گرفت. فاکتورهای مورد ارزیابی در این مطالعه جهت تعیین کاهش میزان سم در آب میزان غلظت آفت‌کش در آب، میزان جذب‌نور و pH آب بودند. جاذب نانو ذرات‌کربن در ورودی سیستم تله ذره‌گیر مجهز به بیودراف تعبیه‌گردید. میزان جذب‌نور با دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد. منحنی استاندارد آفت‌کش مورد استفاده در این آزمایش با استفاده از غلظت‌های مختلفی از آن رسم‌گردید و سپس از این طریق غلظت آفت‌کش موجود درهرنمونه اندازه‌گیری شد. جهت اندازه‌گیری pH آب از pH سنج دیجیتالی استفاده گردید.

نتایج: با داشتن غلظت اولیه ۶۰ میلی‌گرم در لیتر آفت‌کش غلظت آفت‌کش در پایان آزمایش به ۰/۰۷۵±۲/۰۷ کاهش یافت و راندمان کاهش آن ۹۶/۵۵ درصد برآوردشد. میزان جذب نور در پایان آزمایش به ۰/۰۰۵±۰/۰۰۸ کاهش یافت و راندمان کاهش آن ۹۶/۳۲ درصد محاسبه گردید. میزان pH آب روندی افزایشی داشت و در پایان دوره به ۸/۲۵ رسید. بین تغییرات غلظلت آفت‌کش و هم‌چنین تغییرات میزان جذب نور از آغاز تا پایان آزمایش اختلافات معنی‌داری یافت شد ($P<0/05$).

بحث و نتیجه‌گیری: براساس مطالعه حاضر می‌توان نتیجه گرفت که کربن فعال عملکرد مناسبی در ایجاد شرایط قلیایی و حذف آفت‌کش در غلظت مورد استفاده از آفت‌کش کلرپیریفوس، در این مطالعه (۶۰ میلی‌گرم در لیتر) داشته است، بنابراین به‌علت موثر بودن و کم‌هزینه بودن، این روش جهت تصفیه آفت‌کش ارگانوفسفره کلرپیریفوس و ترکیبات مشابه پیشنهاد می‌گردد.

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول: arashjavanshir@ut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۷ دی ۱۴۰۰؛ تاریخ داوری: ۱۴ بهمن ۱۴۰۰؛ تاریخ اصلاح: ۱۷ فروردین ۱۴۰۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۹ اردیبهشت ۱۴۰۱
(DOI): 10.22034/AEJ.2022.338586.2792

مقدمه

یکی از زیان‌آورترین فاکتورهای تهدیدکننده سلامتی انسان و محیط‌زیست که در حال حاضر می‌توان به آن اشاره کرد انتقال آفت‌کش‌ها به‌وسیله آب می‌باشد. عبور آب از زمین‌های کشاورزی سم‌پاشی شده اثرات جدی بر روی جمعیت‌های آب‌های سطحی و زیرزمینی دارد (۱). ازجمله آلاینده‌های آلی که اخیرا در سطح جهانی مورد توجهات بسیار زیادی، جهت انجام مطالعات تحقیقاتی مورد توجه قرار گرفته‌اند، آفت‌کش‌های ارگانوفسفره می‌باشند (۲). آلاینده‌های آلی ازجمله آفت‌کش‌ها از طریق روش‌های متفاوتی می‌توانند وارد منابع آبی شوند که ازجمله آن‌ها می‌توان به تخلیه پساب تصفیه‌شده ضعیف از تصفیه‌خانه‌های فاضلاب‌ها، روان‌آب‌های زمینی و شیرابه‌های زباله‌های شهری دفن‌شده اشاره‌کرد (۳). آفت‌کش‌ها علی‌رغم این‌که توانایی از بین بردن آفات را دارند به‌دلیل مدت زمان طولانی پایدار ماندن در طبیعت برای انسان و سایر موجودات ازجمله آبزیان می‌توانند اثرات نامطلوبی را برجای گذارند و خطراتی را ایجاد کنند (۴). آفت‌کش‌ها قادر به ایجاد عوارضی هستند که به دو دسته عوارض کوتاه‌مدت و بلندمدت طبقه‌بندی می‌شوند ازجمله این عوارض می‌توان به سردرد، سرگیجه، تهوع، استفراغ، مشکلات پوستی، مشکلات حاد تنفسی و انواع سرطان‌ها اشاره‌کرد (۵). یکی از سموم شیمیایی غیرسیستمیک ارگانوفسفره دورسبان یا کلرپیریفوس با فرمول شیمیایی (O,O Diethyl-O-3,5,6-trichlor-pyridyl-phosphorthioate) می‌باشد. این سم دارای رنگ سفید کهربایی، ماهیت جامد کریستالی، و بویی ملایم مثل گوگرد می‌باشد، در باغ‌ها و مزارع کشاورزی برای کنترل و از بین حشرات و آفت میوه به‌طورگسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد و مدت زمان ماندگاری این سم در خاک، آب و حتی گیاهان ممکن است ماه‌ها ادامه یابد (۶). براساس مطالعات انجام گرفته بر روی آبزیان غلظت‌هایی از کلرپریفوس می‌تواند برای ماهیان آب شیرین مانند کپورماهیان (۷) و قزل‌آلای رنگین‌کمان سمی و حتی کشنده باشد (۸). هم‌چنین این آفت‌کش می‌تواند در بدن موجودات آبزی تجمع یابد (۹). در مطالعه‌ای Fekri و همکاران، نشان دادند، زمانی که بچه‌ماهیان، ماهی سفید دریای خزر در معرض آفت‌کش دیازینون قرار می‌گیرند، میزان گلوکز و هورمون کورتیزول به‌عنوان فاکتورهای استرس در بچه ماهیان افزایش می‌یابد (۱۰)، هم‌چنین Imanpoor و Moosavi، نشان داده‌اند که افزایش آفت‌کش کلرپریفوس باعث کاهش هورمون‌های جنسی و کیفیت گنادی در ماهی قرمز نر می‌شود (۱۱). امروزه جهت حذف آفت‌کش‌ها از منابع آبی روش‌های مختلفی مورد استفاده‌قرار می‌گیرد (۱۲). یکی از روش‌های اصلی که به‌طور گسترده جهت پاکسازی آفت‌کش‌ها از منابع آبی مورد استفاده قرار می‌گیرد، حذف آفت‌کش‌ها با استفاده از روش جذب به‌وسیله مواد گوناگون می‌باشد (۱۳). از جمله روش‌های جذب و حذف آفت‌کش‌ها از منابع آبی جذب با روش‌هایی است که براساس کربن می‌باشند (۱۴). کربن فعال جهت تصفیه آب‌ها هم قبل از توزیع و هم قبل از تخلیه پساب استفاده می‌گردد. هم‌چنین کربن‌های فعال گرانولی به طور گسترده در فرآیند تصفیه‌خانه‌های آب آشامیدنی کاربرد دارند (۱۵). کربن فعال قادر است مواد آلی و غیرآلی موجود در آب و فاضلاب را جذب نماید. مواد آلی شیمیایی مورداستفاده ازجمله آفت‌کش‌ها قادر هستند، مشکلاتی از قبیل تغییرات مربوط به رنگ، بو و طعم ایجاد کنند، که براساس مطالعات انجام گرفته جذب با کربن فعال می‌تواند تا حدودی موجب بهبود و اصلاح چنین شرایطی گردد (۱۶). فرآیند جذب با کربن فعال در حال حاضر یک فرآیند مهمی جهت تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و تصفیه آب آشامیدنی به‌شمار می‌رود (۱۶). در پدیده جذب سطحی با کربن فعال نیروهای واندروالس موجود در ساختار کربن باعث می‌شوند که ماده جذب‌شده روی سطح کربن فعال نگه داشته شوند و در یک مرکز تعادل به‌صورت اشباع درآیند (۱۶). یکی از دلایل مهم و پایه‌ای استفاده جاذب‌های سطحی مانند کربن‌فعال، کم‌هزینه بودن آن‌ها و عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه می‌باشد (۱۷). از جمله جاذب‌هایی که به‌دلیل داشتن خصوصیات منحصر به‌فرد ازجمله سطح ویژه بسیار بالا، نفوذپذیری زیاد و پایداری حرارتی و مکانیکی، قادر به جذب مواد آلی و غیرآلی هستند، نانو لوله‌های کربنی می‌باشند. قابلیت جذب بالای این نانو لوله‌ها به‌دلیل ساختار لایه‌لایه و توخالی و سطح بسیار زیاد این جاذب‌ها می‌باشد (۱۸). در مطالعه‌ای Jusoh و همکاران، جهت حذف مالاتیون از پساب کشاورزی از کربن فعال استفاده کردند. در این مطالعه محلول حاوی ۷ میکروگرم در لیتر مالاتیون از بالا به‌درون ستونی عمودی وارد گردید. در این ستون یک بستر کربنی به‌عنوان جاذب تعبیه شده‌بود و سپس به کمک نیروی گرانش از پایین به بیرون جریان می‌یافت. راندمان کاهش حذف مالاتیون توسط کربن فعال در این مطالعه ۸۳/۹ درصد برآورد شد (۱۹). Mohseni-Bandpei و همکاران، طی آزمایشی از نانو لوله‌های کربنی مغناطیس شده با Fe_3O_4 جهت جذب دیازینون استفاده کردند. طبق این آزمایش شرایط بهینه جهت جذب دیازینون در مدت زمان تماس ۱۰ دقیقه، pH برابر ۶ و دوز جاذب ۰/۶ گرم بر لیتر برآورد شد (۲۰). Moussavi و همکاران، نیز گزارش‌دادند که حداکثر جذب دیازینون با استفاده از کربن‌فعال حاوی NH_4CL از آب آلوده در مدت زمان ۳۰ دقیقه و در pH خنثی با داشتن غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم دیازینون ۹۷/۵ درصد می‌باشد (۲۱).

مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر از نوع توصیفی- تحلیلی بوده و کلیه مراحل آن در آزمایشگاه لیمنولوژی و هیدروبیولوژی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران انجام گرفت. شایان ذکر است که جاذب کربن‌فعال و سیستم بیودراف هر دو در آزمایشگاه لیمنولوژی و هیدروبیولوژی طراحی و ساخته شدند.

تهیه آفت‌کش: برای انجام این آزمایش آفت‌کش کلرپیریفوس مایع با وزن مولکولی ۳۵۰/۸۹ گرم بر مول با ماده موثر ۴۰۸ گرم بر لیتر با درصد خلوص ۹۹/۵ درصد از نمایندگی‌های شرکت کشاورزی الوند تهیه‌گردید. این آفت‌کش در ردیف سموم ارگانوفسفره دارای هالوژن قرار دارد و دلیل انتخاب این نوع از آفت‌کش‌ها میزان مصرف بالای آن توسط کشاورزان می‌باشد (۲۲). براساس مطالعات قبلی صورت گرفته و تعیین غلظت کشنده این آفت‌کش برای آبزیان در این آزمایش از غلظت ۶۰ میلی‌گرم در لیتر آفت‌کش استفاده شد (۹).

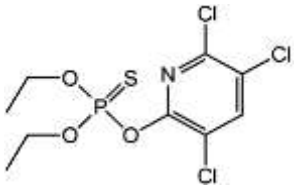
تهیه کربن فعال: جهت تهیه کربن‌فعال بیولوژیکی در ابتدا پوست خشک شده پسته جمع‌آوری گردید، سپس جهت حذف آلودگی‌های سطحی به‌طور مکرر توسط آب مقطر دو بار تقطیر شست و شو داده شدند، سپس به‌مدت ۲۴ ساعت داخل آون با درجه حرارت ۱۰۰ درجه سلسیوس قرارداده‌شد تا رطوبت آن گرفته شود در مرحله بعد پوست‌های خشک شده به‌وسیله آسیاب پودر گردیدند و پودر حاصل در بوته‌های چینی ریخته‌شد. بوته‌های چینی حاوی پودر کربن به منظور سوزاندن به مدت ۲ ساعت در داخل کوره با دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند، بلافاصله پس از سرد شدن کربن‌فعال به‌منظور جلوگیری از جذب رطوبت کربن‌فعال به‌درون ظروف مخصوصی انتقال یافت (۲۳).

عملکرد بیودراف و نمونه‌برداری‌ها: سیستم تصفیه کننده بیودراف یک جسم شیشه‌ای است با گنجایش ۶۰ لیتر آب در درون آن، که دائماً در حال گردش است. از سه قسمت ورودی، محفظه اصلی که آب از طریق یک صفحه شیشه‌ای به درون آن سرریز می‌شود و ذخیره‌گاه که آب تجمع‌یافته در آن‌جا پمپاژ می‌گردد و مجدداً وارد سیستم می‌شود تشکیل شده‌است. گردش آب توسط پمپ آکواریومی با دبی ۷۰۰ لیتر در ساعت تضمین می‌گردد. شکل ساختار گردشی طوری تنظیم شده‌است که آب آلوده به آفت‌کش دائماً از داخل جاذب طراحی شده عبور نماید. در این آزمایش که نوعی تصفیه فیزیکی می‌باشد، جاذب حاوی ذرات کربن (اندازه ذرات ۵۰۰ میکرون) با وزن ۴۵۰ گرم در ناحیه ورودی سیستم بیودراف تعبیه‌گردید. آفت‌کش کلرپیریفوس با غلظت ۶۰ میلی‌گرم در لیتر وارد سیستم بیودراف شد و بعد از یک دوره گردش و اختلاط کامل آفت‌کش با آب محیط نمونه‌برداری‌ها آغاز گردید. این نمونه‌برداری‌ها در طی بازه زمانی ۱۲ روزه صورت گرفت البته شایان ذکر است که در طی روز اول نمونه‌برداری‌ها در یک بازه زمانی ۱۲ ساعته به فاصله هر نیم ساعت یک‌بار انجام شد. انتخاب این بازه زمانی براساس مدت زمان پایداری آفت‌کش در شرایط طبیعی صورت‌گرفت (۹). در طی این نمونه‌برداری‌ها غلظت آفت‌کش کلرپیرفوس، مقدار pH آب و جذب‌نور به‌عنوان شاخصی جهت تعیین کاهش مقدار آفت‌کش در آب اندازه‌گیری شدند.

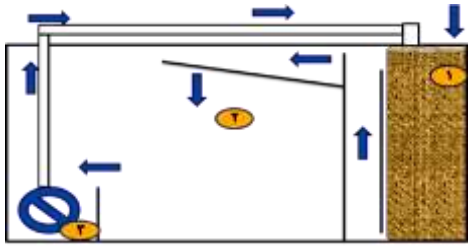
اندازه‌گیری غلظت باقی‌مانده آفت‌کش موجود در نمونه‌های آب و تعیین میزان جذب نور در نمونه‌ها: برای این کار از روش رنگ‌سنجی و دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis مدل ۲۱۰۰ ساخت UNICO آمریکا با کووت از جنس کوارتز استفاده شد. برای انجام این کار ابتدا ۱ میلی‌لیتر پتاسیم هیدروکسید الکلی ۱ نرمال به ۱ میلی‌لیتر نمونه آب حاوی مقدار نامشخصی از آفت‌کش کلرپیریفوس اضافه‌شد. سپس ۱۰ میلی‌لیتر پتاسیم برومات ۱/ ۰ نرمال به‌آن اضافه شد. سپس ۵/ ۰ میلی‌لیتر اسیدنیتریک ۱ نرمال و ۲ میلی‌لیتر آب مقطر دو بار تقطیر نیز به محتویات قبلی اضافه شد، با گذشت زمان رنگ زرد متمایل به نارنجی به‌دست می‌آید. جذب محلول مذکور پس گذشت ۵ دقیقه در طول موج ۴۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد و بعد از تعیین جذب نور غلظت مربوط به هر میزان جذب نور از روی یک نمودار استاندار (شکل ۲) مشخص گردید (۲۴).

اندازه‌گیری میزان pH آب: از pH سنج دیجیتال (Hanna instruments made in Italy) استفاده گردید.

تجزیه و تحلیل آماری: تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS صورت گرفت. ابتدا پارامتریک بودن داده‌ها با استفاده از آزمون کولموگروف- اسمیرنوف تایید گردید، سپس با استفاده از آزمون t معنی‌دار بودن اختلاف میانگین‌های به‌دست آمده از ورودی و خروجی سیستم مورد مقایسه قرارگرفتند.



شکل ۱: ساختار مولکولی کلرپیریفوس (۲۵)

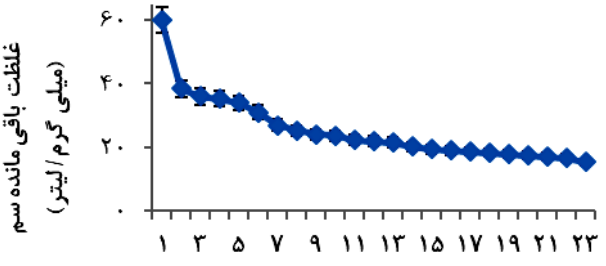


شکل ۲: شمای کلی سیستم بیودراف و جاذب کربنی تعبیه شده در آن: ۱. فیلتر جاذب کربنی در ورودی سیستم بیودراف. ۲-هوادهی طبیعی از طریق سرریز شدن آب. ۳- ذخیره گاه آب که مجدداً وارد سیستم گردش آب می‌شود.

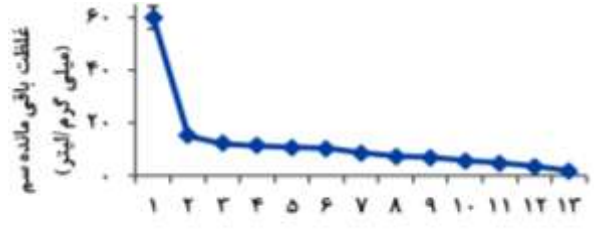
نتایج

در این آزمایش به‌منظور بررسی کاهش آفت‌کش در محیط آب سه پارامتر غلظت آفت‌کش، جذب نور و pH آب اندازه‌گیری شد که نتایج حاصله به‌شرح زیر می‌باشد:

اندازه‌گیری غلظت آفت‌کش: در این مطالعه، در طول دوازده روز دوره آزمایش، با داشتن غلظت اولیه ۶۰ میلی‌گرم در لیتر کلرپیریفوس، غلظت در طول روز اول به میزان ۱۵/۳۱±۰/۰۲۰ میلی‌گرم در لیتر کاهش پیدا کرد که به‌عنوان غلظت کمینه در طول یک روز ثبت گردید و راندمان این کاهش غلظت ۷۴/۴۸ درصد برآورد شد و میانگین غلظت ۲۵/۲۰±۰/۰۹۰ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. روند تغییرات آفت‌کش کلرپیریفوس در طول دوره یک‌روز در شکل ۳ نشان داده شده است. در طول دوازده روز دوره آزمایش غلظت در روز دوازدهم به‌میزان ۲/۰۷±۰/۰۷۵ میلی‌گرم در لیتر کاهش پیدا کرد که به‌عنوان غلظت کمینه در طول این دوره آزمایش ثبت گردید و راندمان کاهش غلظت ۹۶/۵۵ درصد برآورد شد. هم‌چنین میانگین غلظت ۱۲/۳۲±۰/۰۲۵ میلی‌گرم در لیتر مشاهده شد. روند تغییرات کلرپیریفوس در طول دوازده روز در شکل ۴ نشان داده شده است. براساس نتایج بین میزان ورودی آفت‌کش به سیستم تصفیه و غلظت آن هم در روز اول و هم در کل دوره آزمایش تفاوت معنی‌داری مشاهده‌شد ($P< ۰/۰۵$). در شکل ۴ زمان یک نشان‌دهنده غلظت اولیه در ابتدای آزمایش زمان دو نشان‌دهنده غلظت در روز اول و از زمان سه به بعد نشان‌دهنده غلظت در بقیه روزهای نمونه‌برداری است.

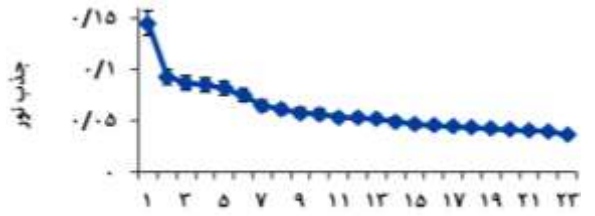


شکل ۳: تغییرات غلظت کلرپیریفوس در طی روز اول نمونه‌برداری

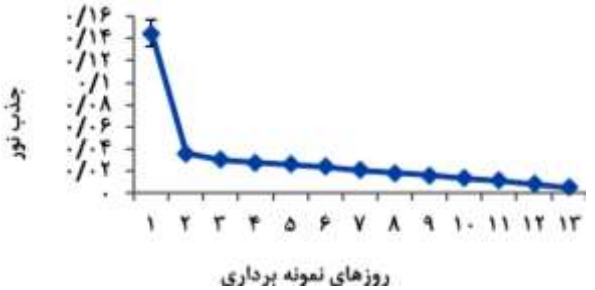


شکل ۴: تغییرات غلظت کلرپیریفوس در طی ۱۲ روز نمونه‌برداری

اندازه‌گیری میزان جذب‌نور: میزان جذب نور در طول روز اول آزمایش به‌میزان ۰/۰۳۶±۰/۰۰۱ کاهش پیدا کرد که به‌عنوان جذب نور کمینه در طی روز اول ثبت شد و راندمان کاهش آن ۷۴/۹۴ درصد برآورد شد. و بیشینه جذب نور در روز اول ۰/۱۴۵±۰/۰۰۲ محاسبه گردید و میانگین جذب نور ۰/۰۶۷±۰/۰۰۲ ثبت شد. روند تغییرات جذب نور در روز اول در شکل ۵ نشان داده شده است. هم‌چنین میزان جذب‌نور در طول دوره آزمایش (روز آخر) به‌میزان ۰/۰۰۸±۰/۰۰۵ کاهش پیداکرد که به‌عنوان جذب‌نور کمینه در روز آخر ثبت شد و راندمان کاهش آن ۹۶/۳۲ درصد برآورد شد. میانگین جذب نور ۰/۰۳۰±۰/۰۰۲ ثبت شد. روند تغییرات جذب نور در طی دوازده روز آزمایش در شکل ۶ نشان داده شده‌است. براساس نتایج بین تغییرات جذب‌نور هم در روز اول و هم در کل دوره آزمایش اختلاف معنی‌داری یافت شد ($P<۰/۰۵$). در شکل ۶ زمان یک مربوط به جذب نور اولیه زمان دو مربوط به جذب‌نور روز اول و از زمان سوم به بعد جذب‌نور در بقیه روزهای نمونه‌برداری می‌باشد.



شکل ۵: تغییرات جذب نور در طی روز اول نمونه‌برداری



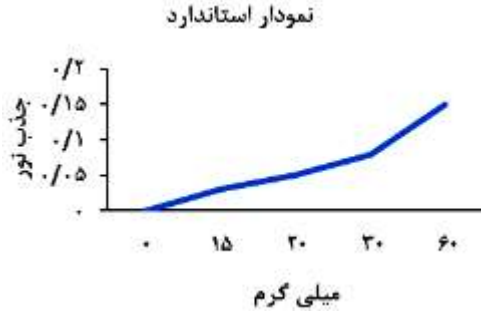
شکل ۶: تغییرات جذب نور در طی دوازده روز نمونه‌برداری

اندازگیری pH آب: میزان pH در روز اول به‌میزان ۷/۷۷ افزایش پیدا کرد که این میزان به‌عنوان pH بیشینه در طول یک روز ثبت گردید و میزان کمینه pH در طی روز اول ۶/۹۵ بود. هم‌چنین در طی بقیه روزهای نمونه‌برداری (۱۱ روز) میزان pH به‌میزان ۸/۲۵ افزایش پیداکرد که این میزان به‌عنوان بیشینه pH در پایان دوره آزمایش یعنی در روز دوازدهم ثبت گردید. شکل ۷ و ۸ به‌ترتیب روند تغییرات pH را طول دوره آزمایش در روز اول و در بقیه روزهای نمونه‌برداری (۱۱ روز) نشان می‌دهد. براساس نتایج روند

تغییرات pH در هر دو نمودار افزایشی می‌باشد. دامنه تغییرات pH در این آزمایش (۲۵/۹۵-۸/۶) ثبت شد. در شکل ۸ زمان یک مربوط به pH در ابتدای آزمایش زمان دو مربوط به pH روز اول و از زمان سوم به بعد pH نشان‌دهنده در بقیه روزهای نمونه‌برداری می‌باشد.

شکل ۷: تغییرات pH در سیستم بیودراف در طی روز اول نمونه‌برداری

شکل ۸: تغییرات pH در سیستم بیودراف در طی دوازده روز نمونه‌برداری



شکل ۹: نمودار استاندارد جذب نور در غلظت های معین سم کلرپیریفوس

بحث

با به‌کار بردن ۶۰ میلی‌گرم در لیتر غلظت اولیه آفت‌کش کلرپیریفوس و با به‌کار بردن جاذب معدنی کربن فعال، راندمان کاهش غلظت ۹۶/۵۵ برآورد شد. این نتیجه بیانگر این است که سیستم بیودراف در زمانی که جاذب معدنی کربن فعال در آن تعبیه شده بود کارایی خوبی داشته است. علت آن احتمالاً ظرفیت بالای جاذب مورد استفاده (۲۶) به‌علت ساختار میکروسکوبی و سطح بسیار بزرگ ذرات کربن می‌باشد (۱۹). Pirsaheb و Dargahi، بیان کرده‌اند که عمل جذب سطحی در کربن‌فعال بر روی یک سطح هموار انجام نمی‌شود، بلکه داخل کربن‌فعال دیواره‌ای با حفره‌های باریک توزیع شده‌است که فرایند جذب سطحی در این حفره‌ها صورت می‌گیرد. درحدود ۳ ساعت اول میزان سم به ۱/۲ میزان اولیه یعنی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر و پس از گذشت ۷ ساعت به ۱/۳ میزان اولیه یعنی ۲۰ میلی‌گرم و پس از ۱۱:۳۰ ساعت از ابتدا به ۱/۴ میزان اولیه یعنی حدود ۱۵ میلی‌گرم در لیتر رسیده است. به‌نظر می‌رسد که اگر میزان جاذب حاوی ذرات کربن دو یا سه برابر می‌گردید این کاهش با سرعت بیش‌تری صورت می‌گرفت. Jusoh و همکاران، ظرفیت بالای کربن فعال برای جذب و نگه‌داری آفت‌کش مالاتیون موجود در محلول‌های آبی را بررسی کردند و نتایج نشان داد که با افزایش مقدار جاذب کربن‌فعال، زمان تصفیه مالانیون و زمان رسیدن به بیشینه جذب کوتاه‌تر می‌شود (۱۹). در آزمایشی که بر روی حذف آرسنیک با استفاده از جاذب معدنی مطالعه داشتند، Maji و همکاران، نشان دادند که با افزایش دوز جاذب از میزان ۰/۶ گرم به ۰/۹ گرم میزان جذب از ۹۸ درصد به ۱۰۰ درصد افزایش می‌یابد (۲۸). در این مطالعه بررسی روند تغییرات غلظت این آفت‌کش نشان می‌دهد که با گذشت زمان و افزایش مدت‌زمان مواجهه شدن آفت‌کش با جاذب حاوی ذرات کربن، راندمان کاهش این آفت‌کش در آب و به‌عبارتی میزان جذب شدن آن توسط جاذب افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که در انتهای نمونه‌برداری‌ها به کم‌ترین میزان خود رسیده‌است. دلیل این مسئله احتمالاً ظرفیت بالای ذرات کربن مورد استفاده در نتیجه مساحت سطحی بالای آن‌ها می‌باشد که به‌تدریج آفت‌کش را جذب نموده‌است. در نتیجه با افزایش مدت زمان مواجهه شدن آفت‌کش با جاذب حاوی ذرات کربن میزان جذب آن افزایش یافته است. نتایج آزمایش انجام گرفته توسط Singh و همکاران، نیز این‌مسئله‌را تایید کرده است (۲۹). در آزمایشی که توسط Sharma و Forster، انجام گرفت نشان دادند که افزایش مدت زمان مواجهه شدن مالاتیون با ذغال چوب فعال از ۳۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه موجب افزایش جذب آلاینده از ۱۰۲/۷ میلی‌گرم به ۱۱۶/۶میلی‌گرم آفت‌کش در هر گرم ماده جاذب می‌شود (۳۰). نتایج Moussav و همکاران، نشان داد که با افزایش غلظت کربن فعال شده با آمونیوم‌کلرید، میزان کاهش دیازینون افزایش می‌یابد، به‌طوری‌که در مدت زمان ۲ دقیقه، میزان درصد کاهش دیازینون برای غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۳ گرم در لیتر کربن فعال شده با آمونیوم‌کلرید به‌ترتیب ۳۳/۸ درصد، ۶۹/۹ درصد و ۷۸/۶ درصد و درمدت‌زمان ۳۰دقیقه به‌ترتیب ۶۳/۶ درصد، ۸۹/۷ درصد و ۹۶/۴ درصد می‌باشد (۲۱)، هم‌چنین در مطالعه‌ای Jafarzadeh، نشان داد که با ثابت نگه‌داشتن دوز جاذب و با افزایش غلظت اولیه هر دو سم دیازینون و مالاتیون به مخزن ورودی از ۱۰

میلی‌گرم در لیتر به ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان جذب در دیازینون از ۴۸ درصد به ۶۴ درصد و در مالاتیون از ۱۴/۳ درصد به ۶۸/۷ درصد افزایش یافت (۳۱). نتایج آزمایش حاضر نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان مواجهه شدن آفت‌کش با ماده جاذب میزان جذب آفت‌کش بیش‌تر می‌شود، این پدیده را می‌توان در افزایش احتمال برخورد ذرات کربن‌فعال با آفت‌کش هنگامی که غلظت آفت‌کش بالا باشد جستجو کرد (۳۲). مقدار جذب‌نور در این مطالعه به‌عنوان شاخصی جهت نشان دادن کاهش کدورت آب استفاده شد. در این آزمایش جذب‌نور روندی کاهشی داشت. این روند نشان‌دهنده این است که سیستم تله‌ذره‌گیر مجهز به بیودراف زمانی‌که جاذب حاوی ذرات کربن در آن تعبیه شده‌بود کارایی خود را با راندمان کاهش ۹۶/۳۲ درصد اعمال کرده‌است و در شفاف‌سازی آب تاثیر بسیاری داشته‌است. Jafarzadeh، در آزمایش تصفیه فیزیکی با ذغال فعال کاهش میزان جذب نور سم ارگانوفسفره دیازینون را با درصد راندمان کاهش ۹۸/۸ درصد دیازینون ارائه کرد (۳۱). Momit و همکاران، بیان کرده‌اند که با کاهش غلظت آفت‌کش در محیط آبی میزان جذب نور افزایش و عبور نور کاهش می‌یابد (۳۳). در طی روزهای آزمایش روندی افزایشی در میزان pH آب مشاهده شد. در مطالعه‌ای که Hassan و همکاران، جهت حذف مالاتیون با کربن‌فعال انجام دادند افزایش میزان pH آب را گزارش دادند (۲۶)، که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت داشته‌است و نتایج پژوهش انجام‌گرفته توسط Sefidkar و همکاران، تاییدکننده این موضوع می‌باشد، که در این پژوهش از کاه و کلش و سبوس برنج، کربن‌های‌فعال با استفاده از اسیدفسفریک و سولفویک تهیه‌گردید (۳۴). سپس کارایی آن در حذف دیازینون از آب آشامیدنی مورد بررسی قرارگرفت. نشان داده شده که بین همه کربن‌ها و در همه غلظت‌ها و پارامترها با هم ارتباط معنی‌داری وجود دارد و با افزایش pH و افزایش دما میزان جذب افزایش می‌یابد. آفت‌کش‌ها اغلب دستخوش تغییرات قلیایی قرار می‌گیرند که در آن pH بالاتر از ۷ موجب تجزیه شیمیایی ترکیبات اصلی آفت‌کش می‌شوند (۳۵). آب‌های قلیایی ذرات آفت‌کش را می‌شکنند در نتیجه واکنش‌های ناخواسته‌ای انجام می‌شود که ممکن است ترکیبات ایجاد شده جدید خاصیت حشره‌کشی یا کنه‌کشی مفید را نداشته باشند. بر این اساس آفت‌کش کلرپیریفوس در قلیاهای قوی هیدرولیز می‌شود (۳۵). بنابراین می‌توان گفت افزایش pH در این آزمایش نشان‌دهنده کاهش، جذب و یا شکسته شدن آفت‌کش به ترکیبات بی‌اثر می‌باشد. سازمان حفظ نباتات، بیان داشته است که براساس بررسی‌های انجام گرفته افزایش pH آب موجب شکسته شدن فرمولاسیون آفت‌کش‌ها می‌شود و در pHهای قلیایی بیش‌تر از ۷ تاثیر بسیاری از آفت‌کش‌های ارگانوفسفره کاهش پیدا می‌کنند (۳۶).

بنابراین می‌توان نتیجه‌گرفت که کربن‌فعال عملکرد مناسبی در ایجاد شرایط قلیایی و حذف آفت‌کش داشته‌است. در مطالعه‌ای Budinova و همکاران، نشان دادند که pH بهینه جهت حذف سم آرسنیک pH حدود ۸می‌باشد (۳۷). به‌طورکلی براساس نتایج حاصل از متغییرهای مورد بررسی در این آزمایش می‌توان نتیجه گرفت که مدیای نانو ذرات کربن کارایی مناسبی جهت کاهش غلظت آفت‌کش کلرپیریفوس از محیط‌های آبی دارد. با توجه به این‌که تصفیه با کربن‌فعال ازجمله روش‌های حذفی به‌شمار می‌رود، که به‌دلیل محدودیت‌های تکنولوژیکی تصفیه با سایر روش‌ها، نسبت با سایر روش‌ها ارجحیت دارند (۳۸)، استفاده از مدیای نانو ذرات کربن به‌علت ظرفیت جذب بالا، کم‌هزینه بودن فرآیند تولید و عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه جهت پاکسازی محیط‌های آبی از آفت‌کش کلرپیریفوس توصیه می‌گردد.

منابع

1. **Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J.C. and García-Río, L., 2008.** The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources, Agric. Ecosyst. Environ. 123: 226-247.
2. **Gusmaroli, L., Insa, S. and Petrovic, M., 2018.** Development of an online SPEUHPLC- MS/MS method for the multiresidue analysis of the 17 compounds from the EU "Watch List. Anal Bioanal Chem. 410(17): 4165-4176. https://doi.org/10.1007/s00216-018-1069.
3. **Sibiya, I., Olukunle, O. and Okonkwo, O., 2017.** Seasonal variations and the influence of geomembrane liners on the levels of PBDEs in landfill leachates, sediment and groundwater in Gauteng Province, South Africa. Emerg Contam. 3(2): 76-84.
4. **Dehghani, R., 2010.** Environmental toxicology.1th ed. Publications of Tak Derakhat and Kashan University of Medical Sciences. 172-206.
5. **Osman, K.A. and Al-Rehiayani, S., 2003.** Risk assessment of pesticide to human and the environment Saudi. J Biol Sci. 10: 81-106.
6. **Bharati, P., Reddy, A.G., Reddy, A.R. and Alpharei, M., 2011.** A study of ceertaiu urherds Agaiut cholirprriphos induce changes in lipid and pritein profile in poulfry. Toxicol. 16: 44-46.
7. **Xing, H., Wang, X., Sun, G., Gao, X., Xu, S. and Wang, X., 2012.** Effects of atrazine and chlorpyrifos on activity and transcription of glutathione S-transferase in common carp (*Cyprinus carpio* L.). Environ Toxicol Pharmacol. 33(2): 233-244. doi:10.1016/j. etap.2011.12.014.

8. **Tomlin, C.D.S., 2009.** The pesticide manual: a world compendium. British Crop Production Council, Alton.
9. **Mary John, E. and Manakulam Shaike, J., 2015.** Chlorpyrifos: pollution and remediation. Springer International Publishing Switzerland. Environ Chem Lett. 13: 269-291.
10. **Fekri, N., Jamili, Sh., Ehteshami, F., Valipoor, A. and Zamini, A., 2013.** Effects of diazinon on Hematological factors of Caspian White fish (*Rutilus frisii kutum*). Journal of Animal Environment. 4(4): 155-162. (In Persian)
11. **Imanpoor, M.R. and Moosavi, M., 2020.** Effect of chlorpyrifos (Doresban) agricultural poison on sex hormones and gonadal quality of goldfish (*Carassius auratus*). Journal of Animal Environment. 11(4): 265-270. (In Persian)
12. **Benitz, F.J., Acero, J.L. and Real, F.J., 2002.** Degradation of carbofuran by using ozone, UV, radiation and advanced processes. J of Hazardous Materials. 89(1): 51-65.
13. **Simeonidis, K., Mourdikoudis, S., Kaprara, E., Mitrakas, M. and Polavarapu, L., 2016.** Inorganic engineered nanoparticles in drinking water treatment: a critical Revie. Environmental Science: Water Research & Technology. 2(1): 43-70.
14. **Lazarevi´c-Pa˘sti, D., Pa˘sti, T.L.A., Joki´c, M.B., Babi´c, B.M. and Vasi´c, V.M., 2016.** Heteroatom-doped mesoporous carbons as efficient adsorbents for removal of dimethoate and omethoate from water. RSC Advances. 6(67): 62128-62139.
15. **Park, J.E., Lee, G.B., Hong, B.U. and Hwang, S.Y., 2019.** Regeneration of Activated Carbons Spent by Waste Water Treatment Using KOH Chemical Activation Appl. Sci. 9: 5132. doi:10.3390/app9235132.
16. **Acharya, J., Sahub, J.N., Sahoob, B.K., Mohantyc, C.R. and Meikapb, B.C., 2009.** Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood activated with zinc chloride. Chemical Engineering Journal. 150: 25-39.
17. **Han, R., Ding, D., Xu, Y., Zou, W., Wang, Y., Li, Y. and Zou, L., 2008.** Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. Bio Tec. 99: 2938-2946.
18. **Zazouli, M.Y.Z., Taghavi, M., Akbari-adergani, B. and Yazdani Cherati, J., 2013.** Removing Cadmium from Aqueous Environments using L-cysteine Functionalized Single- Walled Carbon Nanotubes. J Mazandaran Univ Med Sc. 23(98): 37-47.
19. **Jusoh, A., Hartini, W.J.H. and Endut, A., 2011.** Study on the removal of pesticide in agricultural run off by granular activated carbon. Bioresource Technology. 102: 5312-5318.
20. **Mohseni-Bandpei, A., Fattahzadeh, M., Rezaei Kalantary, R. and Eslami, A., 2016.** Evaluation of Diazinon Adsorption from Water Solutions Using Magnetic Carbon Nano-Tubes with Fe3O4. Journal of Environmental Health Engineering. 2(4): 283-293. (In Persian)
21. **Moussavi, G., Hosseini, H. and Alahabadi, A., 2013.** The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH 4 Cl-induced activated carbon. Chemical Engineering Journal. 214: 172-179.
22. **Kazemi, M., Tahmasbi, A.M., Valizadeh, R., Naserian, A.A. and Soni, A., 2012.** Organophosphate pesticides: A general review Agricultural Science Research Journals. 2(9): 512- 522.
23. **Kezemi Balgehshiri, M.J., Alighardashi, A. and Khaksar, A., 2015.** Arsenic Removal from Synthetic Water Using Activated Carbon Derived from Walnut Shell. Journal of Water Reuse. 2(1): 49-58. (In Persian)
24. **Venugopal, N.V.S., Sumalatha, B. and Bonthula, S., 2012.** Spectrophotometric determination of Malathion (an organophosphorous insecticide) with Potassium bromate. Eurasian Journal of Analytical Chemistry. 8: 131-135.
25. **Francisco Claudio, F., Allen, L., Marcos Antônio, A. and Ronaldo, F., 2013.** Use of Microwave-Assisted Oxidation for Removal of the Pesticide Chlorpyrifos from Aqueous Media, International Journal of Civil & Environmental Engineering IJCEE-IJENS.
26. **Hassan, A., Abed, M. and Ismael, A., 2009.** Removal of lindane and melathion from wastewater by activated carbon prepeared from apricot stone. Assiut University Bulletin for Environmental Researches. 12: 1-8.
27. **Pirsaheb, M. and Dargahi, A., 2016.** Performance of granular activated carbon to diazinon removal from aqueous solutions. Journal of Environmental Science and Technology. 18(3): 117-126. (In Persian)
28. **Maji, S.K., Pal, A. and Pal, T., 2008.** Arsenic removal from real-life groundwater by adsorption on laterite soil. Journal of Hazardous Materials. 151(2-3): 811-820.
29. **Singh, V.K., Singh, R.S., Tiwari, P.N., Singh, J.K., Gode, F. and 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.
30. **Sharma, D.C. and Forster, C.F., 1996.** Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by granular activated carbon. Water South Afric. 22: 153-160.
31. **Jafarzadeh, N., 2015.** Feasibility of gradual removal of malathion and Diazinon agricultural toxins in the particle trap structure. Master's thesis in the field of Trap Filter

equipped. University of Tehran. Faculty of Agriculture and Natural Resources. 80 p. (In Persian)

32. **Habila, M.A., ALOthman, Z.A., Al-Tamrah, S.A., Ghafar, A.A. and Soylak, 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.

33. **Momi, T., Lazarevi Pašti, T., Bogdanovi, U., Vodnik, V., Mrakovi, A.; RakoIevi, Z., Vladimir B.P. and Vasi, V., 2016.** Adsorption of Organophosphate Pesticide Dimethoate on Gold Nanospheres and Nanorods. Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials. 11 p. https://doi.org/10.1155/2016/8910271.

34. **Sefidkar, A., Ghadamyari, M. and Najafpour, A., 2013.** A comparative study of the effectiveness of activated carbons prepared from straw, stubble and rice bran and commercial activated carbons in reducing the residual amount of Diazinon from drinking water. National Conference on Environmental Health of Iran. Number 16. (In Persian)

35. **Raymond, A., 2008.** Cloyd How does water and spray solation PH impact pesticide activity, Kansas university.

36. **Plant Protection Organization. 2019.** Water quality and its effect on the performance of pesticides. 16 p. (In Persian)

37. **Budinova, T., Savova, D., Tsyntsarski, B., Ania, C.O., Cabal, B., Parra, J.B. and Petrov, N., 2009.** Biomass waste-derived activated carbon for the removal of arsenic and manganese ions from aqueous solutions. Applied Surface Science. 255(8): 4650-4657.

38. **Nethaji, S., Sivasamy, A. and Mandal, A., 2013.** Preparation and characterization of corncob activated carbon coated with nano sized magnetite particles for theremovalof Cr (VI). J. Bioresource Technol. 134: 94-100.