

بررسی کارایی فرایند فراصوت/فرات در اکسیداسیون هورمون بتا استرادیول ۱۷ (E2) در محلول‌های آبی: بررسی تشکیل کلروفورم به‌عنوان یک محصول جانبی گندزدایی

نظیر فتاحی^۱، کیومرث شرفی^۱، مسعود مرادی^{۱*}

^۱ مرکز تحقیقات عوامل محیطی تأثیرگذار بر سلامت، پژوهشکده سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه، کرمانشاه، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۳/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۳/۲۳

چکیده

زمینه و هدف: هورمون‌ها مواد شیمیایی هستند که سلامت انسان و حیوانات را از طریق تأثیرگذاری بر فرایندها و عملکردهای سیستم غدد درون‌ریز به خطر می‌اندازند. هدف این مطالعه اکسیداسیون هورمون بتا استرادیول ۱۷ (E2) به‌وسیله فرایند فراصوت-فرات از محلول‌های آبی و بررسی پتانسیل تشکیل کلروفورم به‌عنوان محصول جانبی گندزدایی است.

مواد و روش‌ها: همه آزمایش‌ها در ظرف شیشه‌ای با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام شد. سپس از دستگاه فراصوت ۲۴ تا ۸۰ کیلوهرتز با توان حداکثر ۲۰۰ وات به‌عنوان منبع فراصوت و پتاسیم فرات به‌عنوان عامل اکسنده استفاده شد. سپس تأثیر پارامترهای بهره‌برداری شامل زمان واکنش، pH، غلظت هورمون E2، غلظت فرات و شدت فراصوت مورد ارزیابی قرار گرفتند. در پایان فرایند اکسیداسیون، نمونه جهت بررسی پتانسیل تشکیل کلروفورم به‌عنوان محصول جانبی گندزدایی تحت تابش فرابنفش-کلر قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که بیشترین راندمان حذف آلاینده به ترتیب مربوط به سیستم فرات - فراصوت ($0/0123 \text{ min}^{-1}$)، فراصوت ($0/0103 \text{ min}^{-1}$) و فرات ($0/0076 \text{ min}^{-1}$) می‌باشد. همچنین بیشترین میزان حذف هورمون E2 (۱۰۰٪) در شرایط بهینه: pH=۳، دوز فرات: ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، شدت فرکانس فراصوت: ۸۰ کیلوهرتز، غلظت هورمون E2: ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. یافته‌های این تحقیق نشان داد که بیشترین میزان کلروفورم تشکیل‌شده به ترتیب مربوط به سیستم‌های فراصوت، فرات و فرات-فراصوت است و پتانسیل تشکیل کلروفورم در شرایط فرابنفش-کلر در مقایسه با کلر تنها بیشتر بود.

نتیجه‌گیری: نتایج تحقیق حاضر بیانگر مؤثر بودن اکسیداسیون هورمون E2 به روش فراصوت-فرات است و این روش قادر به کنترل مؤثر تشکیل محصولات جانبی گندزدایی می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: هورمون بتا استرادیول ۱۷ (E2)، فراصوت-فرات، اکسیداسیون پیشرفته

مقدمه

در دهه‌های اخیر حضور ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز بدن (EDC1) در منابع آبی موجب نگرانی فراوانی شده است. مطالعات بیانگر بروز بیماری‌های مختلف از قبیل انواع سرطان، اختلالات عصبی و غیره در اثر مواجهه با EDC است^۱. از بین EDC ها، هورمون E2 دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد، زیرا این هورمون ماده اصلی تشکیل‌دهنده قرص‌های ضدبارداری بوده و در مقایسه با هورمون‌های طبیعی ترشح‌شده از پایداری و قدرت استروژنی بیشتری برخوردار می‌باشد^۲. تحقیقات نشان داده است که این هورمون در حد نانوگرم در لیتر ——— تأثیر منفی بر غدد درون‌ریز بدن دارد به طوری که فعالیت استروژنی هورمون E2 برای گیرنده‌های استروژن انسانی در ۴۰ نانوگرم در لیتر است. همچنین می‌تواند باعث تولید vitellogenin در ماهی نر در غلظت ۱ نانوگرم در لیتر شود^۳.

میزان دفع این هورمون‌ها از بدن انسان به‌طور طبیعی روزانه از ۳/۵ تا ۸ میکروگرم است که وارد سیستم فاضلاب شهری و بیمارستانی می‌شود. از آنجایی که سیستم‌های متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به حذف مناسب این مواد نمی‌باشند، لذا این ترکیبات خطرناک وارد منابع آبی می‌شوند که عواقب بسیار خطرناکی برای موجودات در معرض (از قبیل آبزیان) و مصرف‌کنندگان (جوامع انسانی) را در پی دارد^۴. مطالعه کومبال برت و همکاران نشان داده است که گستره وسیعی از مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز در محیط‌زیست حضور دارند، بنابراین ارزیابی تأثیر هورمون‌ها بر انسان‌ها دشوار است؛ باوجوداین، سیر افزایش سرطان‌ها و روند کاهش تعداد و کیفیت اسپرم‌ها می‌تواند نتیجه تأثیر استروژن‌ها به‌تنهایی یا در تلفیق با سایر ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز باشد. از این‌رو نیاز به استفاده از تکنیک‌های مؤثر برای حذف این آلاینده دارای اهمیت زیادی است^۵.

فناوری اکسیداسیون پیشرفته در دهه اخیر پیشرفت قابل‌ملاحظه‌ای داشته و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پساب‌های صنعتی به دست آورده است، به‌ویژه پساب‌های حاوی مواد مقاوم که روش‌های متداول تصفیه قادر به حذف این ترکیبات نیستند. مزایای این فناوری‌ها عبارت‌اند از تجزیه اکثر ترکیبات آلی به مواد معدنی مانند آب، دی‌اکسید کربن و اسیدهای معدنی، نداشتن ضایعات دوریختی و پسماند، قابلیت انجام در درجه حرارت محیط و فشار اتمسفر. به‌طور کلی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته دربرگیرنده کلیه فرآیندهایی هستند که در آن‌ها با روش‌های مختلف، رادیکال‌های فعال به‌ویژه هیدروکسیل (OH^\bullet) تولید می‌گردد^۶. مطالعات قبلی بیانگر مؤثر بودن روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در حذف این آلاینده بوده است. به طوری که مطالعه ژائو (۲۰۱۳) نشان داد که سیستم پلاسمای غیرحرارتی تخلیه سد دی‌الکترونیک قادر به حذف ۱۰۰٪ هورمون E2 (۱۰۰ میکروگرم در لیتر) در حداکثر ولتاژ ۱۲ کیلووات، $\text{pH} = 6/5$ و زمان ۳۰ دقیقه می‌باشد^۷. مطالعات قبلی نشان داده است که ترکیب پتاسیم فرات به دلیل تشکیل یون FeO_4^{2-} دارای قدرت اکسیداسیون بالایی در مقایسه با کلر، دی‌اکسید کلر، ازن و پراکسید هیدروژن است^۸. همچنین در مقایسه با دیگر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته از جمله فتوکاتالیست‌ها که از فلزاتی نظیر نقره، کروم، کبالت و غیره که دارای سمیت بالا هستند استفاده می‌شود و این فلزات می‌توانند به محیط‌های آبی راه یابند، استفاده از فرات هرچند موجب افزایش یون آهن در محیط می‌شود اما باید توجه داشت آهن جزء عناصر دوستدار محیط‌زیست می‌باشد و دارای استاندارد مجاز بالا در تخلیه به محیط‌زیست می‌باشد^۹. علاوه بر این، فرات از نظر تولید محصولات جانبی بر برخی دیگر از اکسیدان‌ها ارجحیت دارد. به‌طور نمونه، فرات برخلاف ازن با یون‌های برومید داخل آب واکنش نمی‌دهد از این‌رو از تشکیل یون

1 Endocrine-disrupting compounds

E2 انجام شده است و از طرف دیگر پتانسیل تشکیل کلروفورم به‌عنوان اصلی‌ترین تری‌هالومتان تحت پیش اکسیداسیون این فرایند مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

همه آزمایش‌ها در ظرف شیشه‌ای با حجم ۲۵۰ میلی‌لیتر انجام شد. سپس این ظرف در استوانه شیشه‌ای بزرگ‌تر که آب به‌صورت گردشی از آن عبور می‌کند قرار داده شد تا دمای ظرف واکنش ثابت نگه‌داشته شود. برای انجام پیش اکسیداسیون هورمون E2 از دستگاه فراصوت ۲۴ تا ۸۰ کیلوهرتز با توان متغیر حداکثر ۲۰۰ وات به‌عنوان منبع فراصوت استفاده شد. همچنین در فرایند پتانسیل تشکیل کلروفورم از یک لامپ UV-C با حداکثر طول‌موج ۲۵۴ نانومتر به توان ۱۵ وات به‌عنوان منبع نور بافاصله ۱۰ سانتی‌متر بر بالای راکتور استفاده شد^{۱۹،۱۸}.

بررسی تأثیر پارامترهای بهره‌برداری بر

راندمان حذف هورمون

برای بررسی تأثیر زمان، راندمان حذف هورمون E2 (۲۰۰ میکروگرم در لیتر) در مدت‌زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه تحت فرآیند فرایند فراصوت-فراوات مشخص گردید. سپس برای بررسی تأثیر pH و انتخاب مقدار بهینه آن، محدوده‌های اسیدی، خنثی و قلیایی (۱۱، ۹، ۷، ۵ و ۳) در نظر گرفته شدند. برای این منظور غلظت مشخصی از هورمون E2 (۲۰۰ میکروگرم در لیتر) تهیه و به راکتور اضافه گردید، سپس غلظت مشخصی از فراوات (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) نیز اضافه و در حضور فراصوت (۱۰۰ وات) مقادیر حذف هورمون در مدت‌زمان بهینه بررسی شد. برای بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف فراوات، هورمون E2 (۲۰۰ میکروگرم در لیتر) در حضور غلظت‌های مختلف فراوات (۲۵۰، ۲۰۰، ۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر) در شدت فراصوت (۱۰۰ وات) در pH و مدت‌زمان بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت. پس از تعیین مقدار بهینه

برومات که خاصیت کارسینوژنیک دارد جلوگیری می‌کند^{۱۰}. از طرف دیگر فراوات در غلظت‌های پایین موجب غیرفعال‌سازی میکروارگانیسم‌های مقاوم به کلر می‌شود و از این‌رو از جنبه‌های دیگر نیز برای تصفیه محلول‌های آبی مؤثر است^{۱۱}. در این میان فراصوت به‌طور گسترده‌ای در بهبود انجام واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته و نشان داده است که در بعد عملی دارای انعطاف بالایی در ترکیب شدن با روش‌های دیگر تصفیه می‌باشد^{۱۲}. علاوه بر این در اثر واکنش امواج صوتی و مولکول‌های آب، رادیکال هیدروکسیل تشکیل می‌شود که منجر به افزایش راندمان حذف آلاینده‌های آلی می‌شود. قدرت فراصوت از پارامترهای تعیین‌کننده در پیشبرد واکنش‌های شیمیایی است. در یک توان مناسب حباب کاویتاسیون شکل می‌گیرند، رشد می‌کنند و به‌اندازه مقاومت می‌رسند. به دنبال آن فروپاشی روی می‌دهد و رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل می‌شوند که خود این رادیکال‌ها نیز منجر به افزایش تجزیه آلاینده خواهند شد^{۱۳}. این مکانیسم علاوه بر اکسیداسیون آلاینده توسط فراوات می‌باشد. همچنین فراصوت از طریق افزایش انتقال جرم امکان دسترسی رادیکال‌ها و اکسیدان را به آلاینده بیشتر کرده و از این طریق نیز راندمان تجزیه را بهبود خواهد بخشید^{۱۴}. از آنجایی که هورمون‌ها به‌عنوان مواد آلی در نظر گرفته می‌شوند، لذا وجود مواد آلی در آب باعث به وجود آمدن مشکلات عدیده‌ای در فرایند کلر زنی می‌شود که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به تشکیل تری‌هالومتان‌ها اشاره کرد که خود این ترکیبات نیز بر سلامت عمومی مصرف‌کنندگان تأثیر سوء دارند^{۱۵}. روش‌های مختلفی برای کاهش پتانسیل تشکیل تری‌هالومتان‌ها پیشنهاد شده‌اند که هر کدام دارای معایب و مزایای مربوط به خود هستند. در این میان روش اکسیداسیون پیشرفته یک گزینه مناسب برای پیش اکسیداسیون مواد آلی و کاهش پتانسیل تشکیل تری‌هالومتان‌ها می‌باشد^{۱۶، ۱۷}. لذا این مطالعه به‌منظور ارزیابی کارایی فرایند فراصوت-فراوات در حذف هورمون

یافته‌ها

شکل ۱ تأثیر زمان و سیستیک واکنش حذف هورمون E2 در حضور فرات، فراصوت و فرات-فراصوت را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که نرخ تجزیه هورمون E2 برای سیستم‌های فرات-فراصوت، فراصوت و فرات به ترتیب 0.123 min^{-1} ، 0.103 min^{-1} و 0.076 min^{-1} می‌باشد. همچنین یافته‌ها بیانگر راندمان حذف E2 به میزان ۶۰٪، ۸۰/۵۳٪ و ۱۰۰٪ به ترتیب توسط سیستم‌های فرات، فراصوت و فرات-فراصوت به در مدت زمان ۷۵ دقیقه است

برای pH، فرات و زمان تماس، تأثیر غلظت هورمون E2 در غلظت‌های مختلف ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰ میکروگرم در لیتر در مدت زمان ۶۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت.

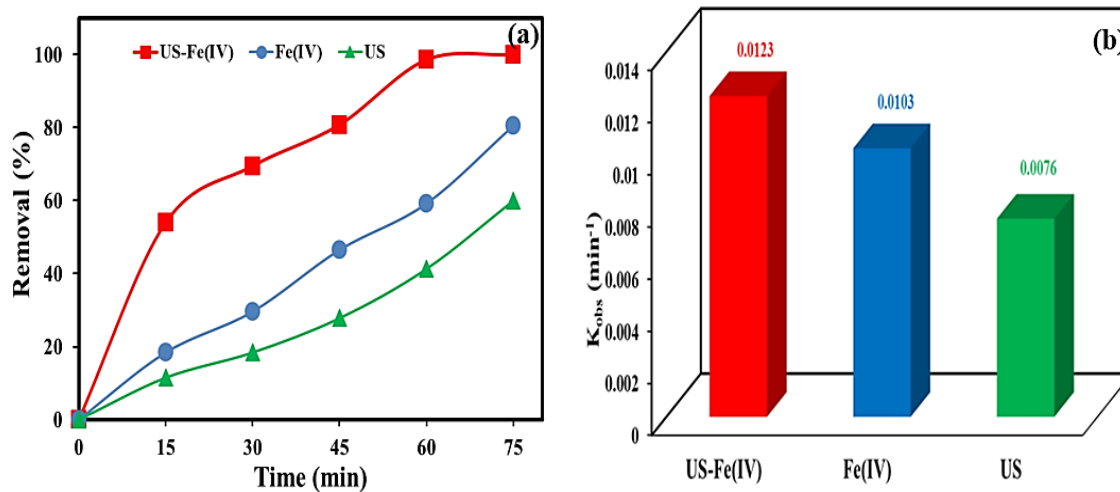
اندازه‌گیری باقیمانده در محلول هورمون E2:

برای اندازه‌گیری غلظت باقیمانده در محلول هورمون E2 از روش HPLC^۱ به شرح زیر استفاده شد: ابتدا دستگاه HPLC (مدل Knauer) تجهیز شده با دکتور UV (Smartline-UV-2500 (Berlin, Germany) در طول موج ۲۰۵ نانومتر تنظیم شد. سپس آنالیز هورمون با استفاده از ستون فاز - معکوس C18 (۵ μm ، ۱۵۰ mm \times ۴/۶) در ۲۵ درجه سانتی‌گراد با حجم نمونه تزریق ۵۰ ی ۵۰ میکرو لیتر انجام شد. مخلوط استونیتریل و آب دیونیزه در نسبت ۴۵:۵۵ به‌عنوان فاز متحرک در سرعت جریان $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ استفاده گردید^{۲۰}.

پتانسیل تشکیل محصول جانبی گندزدایی (کلروفرم): برای این کار قبل از انجام فرایند اکسیداسیون هورمون E2، مقادیر مشخصی پرکلرین (۵، ۴، ۳، ۲ و ۱ $\times 10^{-2}$ میلی‌گرم در لیتر) به محلول اضافه گردید و مقادیر تشکیل کلروفرم اندازه‌گیری شد. علاوه بر این، مقادیر تشکیل کلروفرم پس از فرایند اکسیداسیون در حضور پرکلرین در غلظت‌های فوق و تحت تابش فرابنفش با شدت ۱۵ وات نیز تعیین شد.

1 High-performance liquid chromatography

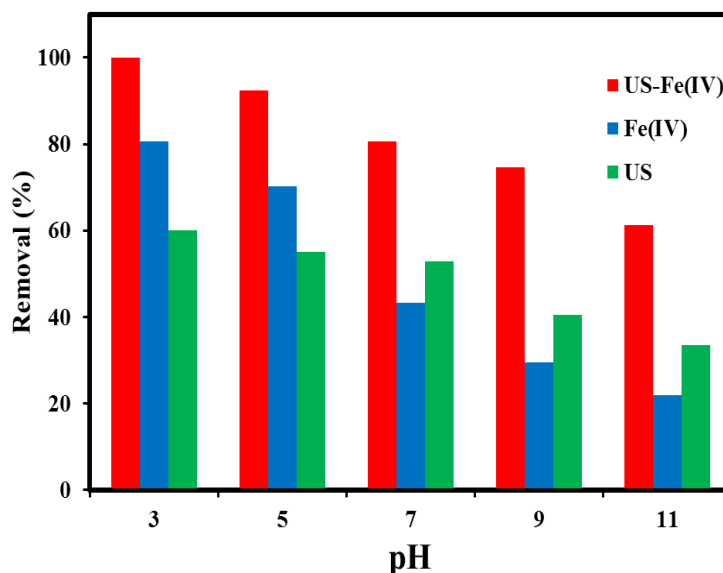
بررسی کارایی فرایند فراصوت/فرات در اکسیداسیون هورمون بتا استرادیول 17 (E2) در محلول‌های آبی: بررسی تشکیل کلروفرم به‌عنوان یک محصول جانبی گندزایی



شکل ۱. تأثیر زمان تماس و سینتیک واکنش حذف هورمون E2 در حضور فرات، فراصوت و فرات-فراصوت

سه سیستم در pH برابر با ۳ به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد راندمان حذف آلاینده در pH بالای ۷، برای فراصوت تنها بیشتر از فرات تنها بود.

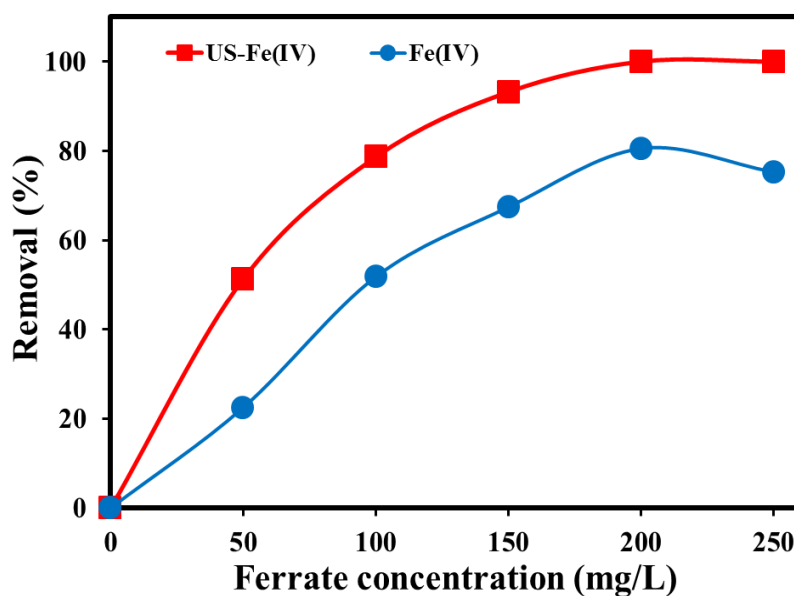
شکل ۲ تأثیر pH بر کارایی حذف هورمون E2 توسط سیستم‌های فرات، فراصوت و فرات-فراصوت را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد بالاترین راندمان حذف E2 در هر



شکل ۲. تأثیر pH بر کارایی حذف هورمون E2 توسط سیستم‌های فرات، فراصوت و فرات-فراصوت

می‌باشد که با افزایش غلظت فرات تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

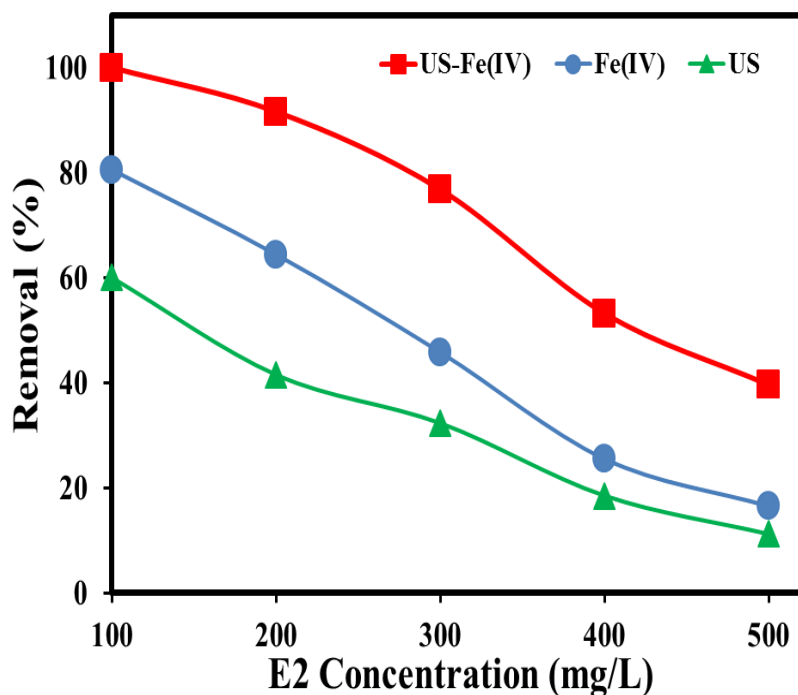
شکل ۳ تأثیر غلظت‌های مختلف فرات بر راندمان حذف هورمون E2 را نشان می‌دهد. نتایج بیانگر این نکته



شکل ۳. تأثیر غلظت مختلف فرات بر راندمان حذف هورمون E2

به طوری که با افزایش غلظت E2 از ۱۰۰ به ۵۰۰ میکروگرم در لیتر، راندمان حذف در سیستم‌های فرات، فراصوت و فرات-فراصوت به ترتیب ۶۰٪، ۶۴٪ و ۴۸٪ کاهش یافته است.

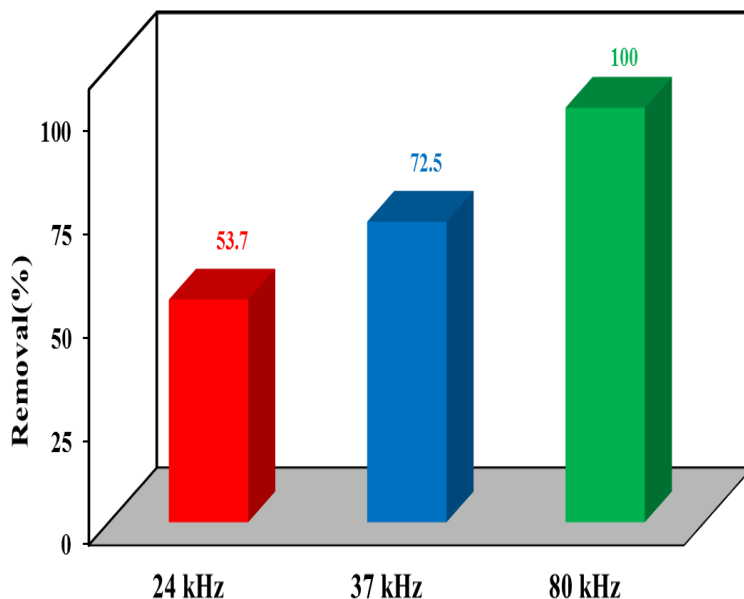
شکل ۴ تأثیر غلظت مختلف هورمون E2 بر راندمان حذف در حضور فرات، فراصوت و فرات-فراصوت را نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد راندمان حذف آلاینده با افزایش غلظت آن کاهش یافته است.



شکل ۴. تأثیر غلظت مختلف هورمون E2 بر راندمان حذف در حضور فرات، فراصوت و فرات-فراصوت

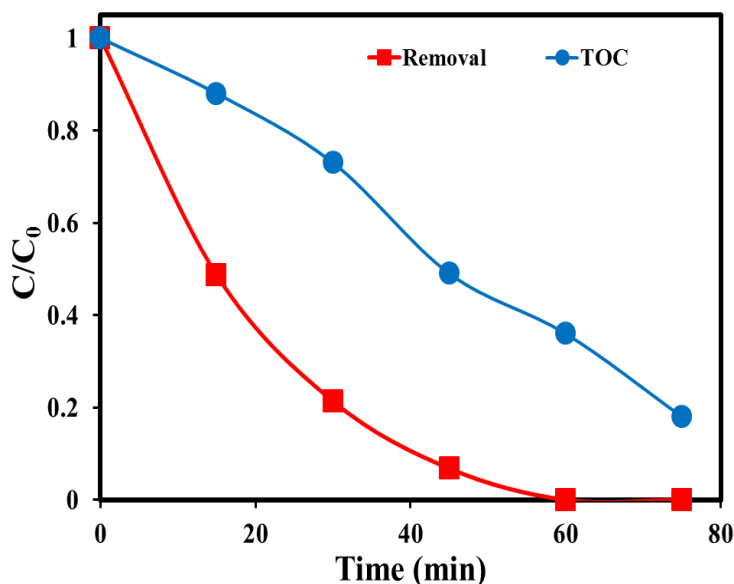
بررسی کارایی فرایند فراصوت/فراوات در اکسیداسیون هورمون بتا استرادیول 17 (E2) در محلول‌های آبی: بررسی تشکیل کلروفورم به‌عنوان یک محصول جانبی گندزدایی

شکل ۵ تأثیر شدت‌های مختلف فراصوت در حذف هورمون E2 را نشان می‌دهد. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد با افزایش شدت فراصوت از ۲۴ kHz به ۸۰ kHz راندمان حذف آلاینده از ۵۳/۷٪ به ۱۰۰٪ افزایش یافته است.



شکل ۵. تأثیر شدت‌های مختلف فراصوت بر راندمان حذف هورمون E2 در فرآیند فراوات-فراصوت

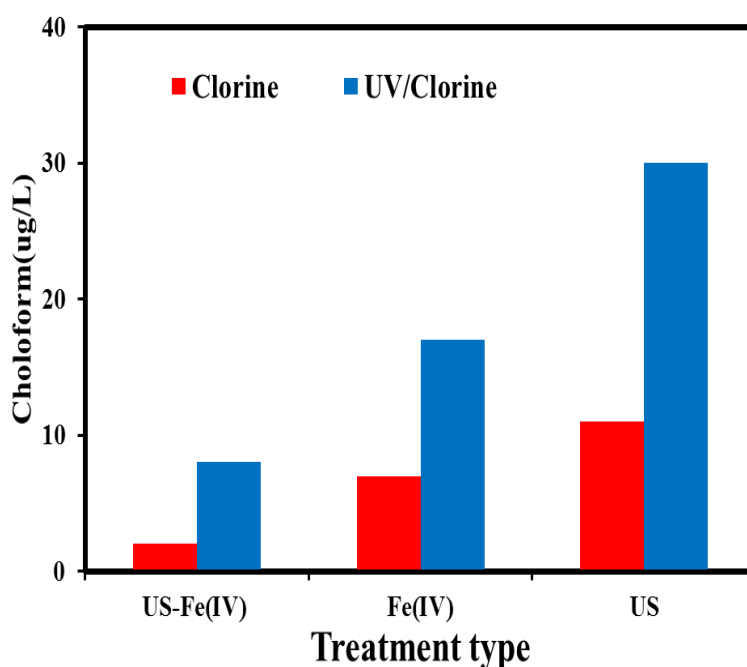
شکل ۶ کارایی تخریب هورمون E2 در مقابل میزان معدنی سازی آن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود بعد از مدت زمان ۶۰ دقیقه راندمان حذف ۱۰۰٪ آلاینده به‌دست آمده است.



شکل ۶. مقدار معدنی سازی هورمون E2 در فرآیند فراوات-فراصوت

شکل ۷ تشکیل محصول جانبی گندزدایی (کلروفورم) بعد از مواجه با عامل گندزدا در دو شرایط فرابنفش-کلر و کلر را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار در سیستم‌های مختلف فراوات-فراصوت، فراوات و فراصوت

تشکیل کلروفرم به ترتیب در سیستم‌های فراصوت، فرات و فرات-فراصوت اتفاق افتاده است. علاوه بر این، نتایج نشان داد مقدار تشکیل کلروفرم در شرایط کلر تنها کمتر از فرابنفش-کلر است.



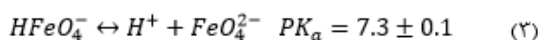
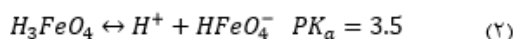
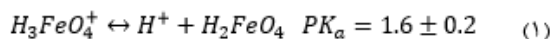
شکل ۷. تشکیل محصول جانبی گندزدایی (کلروفرم) در سیستم‌های مختلف فرات-فراصوت، فرات و فراصوت بعد از مواجهه با عامل گندزدا در دو شرایط کلر-فرابنفش و کلر

pH به دلیل تأثیر بر واکنش پذیری و پایداری فرات (VI) و همچنین تأثیر بر ساختار مولکولی آلایندگی‌های آلی، بر راندمان حذف E2 تأثیر دارد. نتایج این مطالعه نشان داد که فرات در محیط اسیدی در مقایسه با محیط قلیایی برای حذف آلایندگی عملکرد بهتری داشته است. در حالی که راندمان حذف برای فراصوت تنها در محیط قلیایی بیشتر از محیط اسیدی بوده است. دلیل این موضوع می‌تواند کاهش قدرت اکسیدکنندگی فرات در محیط قلیایی باشد؛ زیرا فرات در شرایط اسیدی دارای پتانسیل ردوکس بالاتر (۲/۲ الکترون‌ولت) می‌باشد. علاوه بر این، در محیط‌های اسیدی فرات به Fe(III) تبدیل شده و در این حالت منجر به تولید گونه‌های فعال اکسیژن با قدرت اکسیدکننده بالا می‌شود. همچنین در شرایط اسیدی (pH=۳)، گونه‌های اصلی فرات به شکل $H_3FeO_4^+$ ، H_3FeO_4 و $HFeO_4^-$ هستند که به راحتی تجزیه می‌شوند و نتیجه آن تخریب بالاتر آلایندگی را در پی دارد که در معادلات ۳-۱ نشان داده شده است.^{۳۳}

بحث

نتایج نشان داد که بیشترین راندمان حذف به ترتیب برای سیستم‌های فرات-فراصوت، فراصوت و فرات به دست آمده است. دلیل این موضوع تشکیل مقادیر بالای رادیکال‌های هیدروکسیل و به تبع آن تجزیه بیشتر آلایندگی در سیستم فرات-فراصوت است؛ زیرا در حضور فراصوت به دلیل پدیده کاویتاسیون آکوستیک مقادیر بیشتری رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شوند. همچنین حباب کاویتاسیون در فصل مشترک گاز-مایع، مرکز فعال واکنش شیمیایی اولتراسونیک تشکیل می‌شود که منجر به تولید مقادیر بالایی از رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود.^{۲۱} نتایج نشان داد که سرعت حذف آلایندگی در ۱۵ دقیقه اول بیشتر بوده است و با افزایش زمان واکنش حذف آلایندگی با سرعت کمتری صورت گرفته است. مطالعه ساهین کایا و همکاران نیز نشان داد که فراصوت تأثیر سینرژیستی بر حذف آلایندگی توسط فرات دارد.^{۲۲}

بررسی کارایی فرایند فراصوت/فراوات در اکسیداسیون هورمون بتا استرادیول 17 (E2) در محلول‌های آبی: بررسی تشکیل کلروفورم به‌عنوان یک محصول جانبی گندزدایی



بیشتری اتفاق می‌افتد که منجر به تولید رادیکال‌های فعال بیشتری می‌شود. از این‌رو راندمان حذف افزایش خواهد یافت. مطالعه ژانگ و همکاران (۲۰۱۵) نیز نشان داده است که با افزایش شدت فراصوت، تعداد رادیکال‌های فعال ناشی از فرایند کاویتاسیون فراصوت افزایش خواهد یافت که در نهایت منجر به تجزیه بیشتر آلاینده می‌شود^{۲۴}.

در بررسی فرایند معدنی سازی نتایج نشان داد که مدت‌زمان ۶۰ دقیقه علی‌رغم دست یافتن به راندمان حذف ۱۰۰٪، اما تنها ۶۴٪ معدنی سازی روی داده است؛ بنابراین مقدار ۳۶٪ از آلاینده به محصولات جانبی ناشی از تجزیه هورمون تبدیل شده است. این نتایج نشان می‌دهد که برای تکمیل فرایند معدنی سازی نیاز به زمان واکنش بیشتری است^{۲۶}.

در این مطالعه به دلیل اینکه کلروفورم بالغ‌بر ۷۰٪ تری‌هالومتان‌ها را تشکیل می‌دهد، به‌عنوان عامل اصلی محصولات جانبی گندزدایی در فرایند اکسیداسیون فراصوت-فراصوت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین مقدار تشکیل کلروفورم به ترتیب در سیستم‌های فراصوت، فرات و فرات-فراصوت اتفاق افتاده است. دلیل پایین بودن میزان تشکیل محصول جانبی کلروفورم در فرایند فرات-فراصوت به دلیل تجزیه بالای هورمون E2 و معدنی سازی بالای آن است. علاوه بر این در فرایند کلر و فرابنفش-کلر نیز فرایند تجزیه و معدنی سازی بیشتری اتفاق می‌افتد که در نهایت موجب می‌شود تا کربن آلی در دسترس برای واکنش با کلر محدود شده و در نهایت مقادیر کمتری کلروفورم تشکیل شود^{۲۵}. در حالی که فرایندهای فراصوت و فرات، میزان معدنی سازی کم بوده و مقادیر محصولات جانبی دارای تک حلقه بنزنی یا خطی بیشتر بوده‌اند؛ بنابراین در مواجهه با کلر موجب تشکیل کلروفورم شده است. همچنین در فرایند کلر و فرابنفش-کلر نیز فرایند تجزیه هورمون E2 باقیمانده افزایش یافته و میزان مولکول‌های پیش ساز تشکیل کلروفورم افزایش خواهند یافت. دلیل بالا بودن پتانسیل تشکیل کلروفورم در شرایط

بررسی غلظت فرات نیز یکی از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر هزینه و کارایی فرایند تصفیه است؛ زیرا با افزایش دوز فرات، مقدار لجن شیمیایی افزایش می‌یابد، مدیریت و دفع لجن منجر به مشکلات مدیریتی اضافی در تصفیه‌خانه‌ها می‌شود. از این‌رو تعیین دوز بهینه می‌تواند در این خصوص راهگشا باشد. بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف فرات بیانگر پایین بودن راندمان حذف هورمون در غلظت‌های پایین بود. این موضوع می‌تواند به دلیل ناکافی بودن مقدار اکسیدان (فراوات) در مقابل با غلظت آلاینده باشد؛ اما دلیل کاهش راندمان حذف هورمون در غلظت‌های بالاتر از ۲۰۰ mg/L، به تغییر pH و افزایش آن و ایجاد شرایط قلیا نسبت داده شده است که نهایتاً منجر به کاهش قدرت اکسیداسیون فرات می‌شود^{۲۴}.

بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف هورمون E2 بر راندمان حذف آن در حضور فرات، فراصوت و فرات - فراصوت نشان داد که راندمان حذف آلاینده با افزایش غلظت رابطه معکوس دارد. دلیل پایین بودن راندمان در غلظت‌های بالا می‌تواند محدودیت تعداد مول‌های رادیکال در مقابل مول‌های آلاینده باشد؛ زیرا در غلظت ثابت عامل اکسنده با افزایش غلظت آلاینده، مقدار رادیکال مورد نیاز برای واکنش محدود است. علاوه بر این، در غلظت‌های بالای آلاینده، به دلیل رقابت بالای محصولات جانبی با آلاینده اصلی در واکنش با رادیکال‌های فعال، باعث عدم تجزیه مولکول‌های E2 می‌شود^{۲۵}.

شدت‌های مختلف فراصوت در حذف هورمون E2 مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد با افزایش شدت فراصوت از ۲۴ به ۸۰ کیلوهرتز راندمان حذف آلاینده از ۵۳/۷٪ به ۱۰۰٪ افزایش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش تولید رادیکال‌های فعال در شدت‌های بالای فراصوت باشد؛ زیرا در شدت‌های بالا میزان کاویتاسیون

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر فرایند تلفیقی اکسیداسیون پیشرفته فراصوت/فراوات به منظور حذف مؤثر هورمون E2 و پتانسیل تشکیل کلروفورم به عنوان محصول جانبی گندزدایی مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این منظور، تأثیر پارامترهای عملیاتی نظیر pH، غلظت آلاینده، غلظت فراوات و غیره بر فرایند حذف مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرایند تلفیقی اکسیداسیون پیشرفته فراصوت-فراوات می تواند هورمون E2 را در شرایط بهینه: pH=3، دوز فراوات: 200 میلی گرم در لیتر، شدت فرکانس فراصوت: 80 کیلوهرتز، غلظت هورمون E2: 100 میلی گرم در لیتر به میزان 100٪ حذف نماید. همچنین نتایج نشان داد بیشترین نرخ حذف هورمون E2 به ترتیب برای فرایندهای فراوات-فراصوت (1 min-1/0/0123)، فراوات (1 min-1/0/0103) و فراصوت (1 min-1/0/0076) به دست آمد. یافته های این مطالعه بیانگر تأثیر مناسب پیش اکسیداسیون فرآیند تلفیقی فراصوت-فراوات بر حذف مؤثر هورمون E2 و کنترل تشکیل محصول جانبی گندزدایی (کلروفورم) بود به طوری که در مقایسه با فراوات و فراصوت، مقادیر بسیار کمتری از کلروفورم تشکیل شد.

تشکر و قدردانی

این مطالعه تحت حمایت معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کرمانشاه - با شماره طرح: 981031 و کد اخلاق: IR.KUMS.REC.1398.1160 انجام شده است.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافی از طرف نویسندگان وجود ندارد.

فراپنفش-کلر در مقایسه با کلر نیز به این خاطر بوده است که جایگزینی کلر بر روی حلقه های آروماتیک هورمون E2 غالب می شود و سپس یک محصول E2 کلرینه تولید می شود؛ بنابراین کلر به عنوان یک اکسیدان می تواند منجر به باز شدن حلقه فنل E2 کلرینه شود که نهایتاً باعث تولید واسطه های کتون کلر می شود. سرانجام تشکیل محصول جانبی کلروفورم پس از هیدرولیز کتون های کلر شده اتفاق می افتد.²⁷

علاوه بر این کلر می تواند منجر به شکست پیوند اتری در هورمون شود و 2،4-دی کلروفنل تولید کند. با این حال، این مرحله در تشکیل کلروفورم خیلی مهم نیست زیرا تشکیل کلروفورم از 2،4-دی کلروفنل تحت کلرزی آزاد محدود می باشد.²⁸ فیس و همکاران (2007) نشان دادند که اکثر کلروفورم تولید شده با کلرزی تری کلوزان از طریق اکسیداسیون و برش حلقه ای قسمت فنلی تری کلوزان می باشد نه از واکنش های مربوط به محصول 2،4-دی کلروفنل.²⁹ این در حالی است که در شرایط ترکیب کلر با اشعه فراپنفش، کلریناسیون، دکلریناسیون و هیدروکسیلاسیون در ابتدای واکنش با هورمون E2 رخ می دهند. از این رو به دلیل فتولیز ناشی از اشعه فراپنفش، هیدروکسیلاسیون منجر به باز شدن حلقه و شکاف پیوند اتری در سیستم ترکیبی فراپنفش-کلر در مقایسه با کلرزی تنها بیشتر می شود. در نتیجه، مجموعه ای از ساختارهای کلروفنول و رزورسینول (کلردار) تولید می شوند و این ساختارها پتانسیل سرعت تشکیل سریع و بازده بالای کلروفورم را دارا می باشند. لذا پتانسیل تشکیل کلروفورم در سیستم ترکیبی فراپنفش-کلر بیشتر از کلر تنها به دست آمده است.³⁰ علاوه بر این، سیستم ترکیبی فراپنفش-کلر می تواند موجب باز شدن حلقه های آروماتیک هورمون شده و آن ها را به واسطه های کتون کلردار تبدیل کند که در نهایت از طریق فرایند هیدرولیز موجب تشکیل کلروفورم می شود.³¹

References

1. Thouennon E, Delfosse V, Bailly R, et al. Insights into the activation mechanism of human estrogen-related receptor γ by environmental endocrine disruptors. *Cellular and molecular life sciences* 2019;76: 4769-81.
2. De Mes T, Zeeman G, Lettinga G. Occurrence and fate of estrone, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. *Reviews in environmental science and bio/technology* 2005;4: 275-311.
3. Yaping Z, Jiangyong H. Photo-Fenton degradation of 17 β -estradiol in presence of α -FeOOHR and H₂O₂. *Applied Catalysis B: Environmental* 2008;78(3-4): 250-8.
4. An J, Choi K, Yang S, Nam K. Estimation of human-origin estrone and 17 β -estradiol concentrations in the Han River, Seoul, South Korea and its uncertainty-based ecological risk characterization. *Science of the total environment* 2018;633: 1148-55.
5. Combalbert S, Hernandez-Raquet G. Occurrence, fate, and biodegradation of estrogens in sewage and manure. *Applied microbiology and biotechnology* 2010;86: 1671-92.
6. Ribeiro ARL, Moreira NF, Puma GL, Silva AM. Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies. *Chemical Engineering Journal* 2019;363: 155-73.
7. Gao L, Sun L, Wan S, et al. Degradation kinetics and mechanism of emerging contaminants in water by dielectric barrier discharge non-thermal plasma: The case of 17 β -Estradiol. *Chemical engineering journal* 2013;228: 790-8.
8. Sharma VK. Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research* 2002;6(2): 143-56.
9. Sharma VK, Li X, Graham N, Doong R-a. Ferrate (VI) oxidation of endocrine disruptors and antimicrobials in water. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 2008;57(6): 419-26.
10. Sharma VK, Mishra SK, Nesnas N. Oxidation of sulfonamide antimicrobials by ferrate (VI)[FeVIO₄2-]. *Environmental Science & Technology* 2006;40(23): 7222-7.
11. Sharma V. Disinfection performance of Fe (VI) in water and wastewater: a review. *Water science and Technology* 2007;55(1-2): 225-32.
12. Li H, Li S, Srinivasakannan C, et al. Microwave regeneration of spent catalyst coupled with ultrasound augmented copper impregnation as a potential adsorbent photocatalyst. *Materials Research Express* 2019;6(4): 045608.
13. Zhao T, Li P, Tai C, et al. Efficient decolorization of typical azo dyes using low-frequency ultrasound in presence of carbonate and hydrogen peroxide. *Journal of hazardous materials* 2018;346: 42-51.
14. Choi AES, Roces S, Dugos N, et al. Optimization of ultrasound-assisted oxidative desulfurization of model sulfur compounds using commercial ferrate (VI). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2014;45(6): 2935-42.
15. Dong F, Li C, Ma X, et al. Degradation of estriol by chlorination in a pilot-scale water distribution system: Kinetics, pathway and DFT studies. *Chemical Engineering Journal* 2020;383: 123187.
16. Tak S, Vellanki BP. Applicability of advanced oxidation processes in removing anthropogenically influenced chlorination disinfection byproduct precursors in a developing country. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2019;186: 109768.
17. Gao Y-q, Gao N-y, Chu W-h, et al. UV-activated persulfate oxidation of sulfamethoxypyridazine: Kinetics, degradation pathways and impact on DBP formation during subsequent chlorination. *Chemical Engineering Journal* 2019;370: 706-15.
18. Jyothi K, Yesodharan S, Yesodharan E. Ultrasound (US), Ultraviolet light (UV) and combination (US+UV) assisted semiconductor catalysed degradation of organic pollutants in water: Oscillation in the concentration of hydrogen peroxide formed in situ. *Ultrasonics sonochemistry* 2014;21(5): 1787-96.
19. Bahrami H, Eslami A, Nabizadeh R, et al. Degradation of trichloroethylene by sonophotolytic-activated persulfate processes: Optimization using response surface methodology. *Journal of cleaner production* 2018;198: 1210-8.
20. Han J, Liu Y, Singhal N, et al. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UVA and solar irradiation. *Chemical Engineering Journal* 2012;213: 150-62.
21. Manousaki E, Psillakis E, Kalogerakis N, Mantzavinos D. Degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate in water by ultrasonic irradiation. *Water Research* 2004;38(17): 3751-9.
22. Şahinkaya S. Decolorization of reactive orange 16 via ferrate (VI) oxidation assisted by sonication. *Turkish Journal of Chemistry* 2017;41(4): 577-86.
23. Wang H, Liu Y, Jiang J-Q. Reaction kinetics and oxidation product formation in the degradation of acetaminophen by ferrate (VI). *Chemosphere* 2016;155: 583-90.
24. Zhang K, Luo Z, Zhang T, et al. Degradation Effect of Sulfa Antibiotics by Potassium Ferrate Combined with Ultrasound (Fe (VI)-US). *BioMed Research International* 2015;2015(1): 169215.
25. He G, Li C, Dong F, et al. Chloramines in a pilot-scale water distribution system: Transformation of 17 β -estradiol and formation of disinfection byproducts. *Water Research* 2016;106: 41-50.
26. Moradi M, Vasseghian Y, Khataee A, et al. Ultrasound-assisted synthesis of FeTiO₃/GO nanocomposite for photocatalytic degradation of phenol under visible light irradiation. *Separation and Purification Technology* 2021;261: 118274.
27. Arnold WA, Bolotin J, Gunten Uv, Hofstetter TB. Evaluation of functional groups responsible for chloroform formation during water chlorination using compound specific isotope analysis. *Environmental science & technology* 2008;42(21): 7778-85.
28. Deng L, Huang C-H, Wang Y-L. Effects of combined UV and chlorine treatment on the formation of trichloronitromethane from amine precursors. *Environmental science & technology* 2014;48(5): 2697-705.
29. Fiss EM, Rule KL, Vikesland PJ. Formation of chloroform and other chlorinated byproducts by chlorination of triclosan-containing antibacterial products. *Environmental science & technology* 2007;41(7): 2387-94.

30. Gallard H, Von Gunten U. Chlorination of phenols: kinetics and formation of chloroform. Environmental Science & Technology 2002;36(5): 884-90.
31. Jin J, El-Din MG, Bolton JR. Assessment of the UV/chlorine process as an advanced oxidation process. Water research 2011;45(4): 1890-6.

The survey of Ultrasound/Ferrate Process efficiency towards Beta-Estradiol 17 (E2) Oxidation in Aqueous Solutions: Investigating Chloroform Formation as a Disinfection Byproduct

Nazir Fattahi , Kiomars Sharfi¹, Masoud Moradi*¹

1. Research Center for Environmental determinants of Health, Health Institute, Kermanshah University of Medical Sciences, Kermanshah, Iran

Email: mahfooz60@gmail.com

Received: 8 June 2024, Accepted: 12 June 2024

ABSTRACT

Background: Hormones are chemical substances that can disrupt the processes and functions of the endocrine system in both humans and animals. The objective of this study is to examine the degradation of beta-estradiol 17 (E2) hormone through the ultrasound/ferrate process in aqueous solutions and the possibility of chloroform formation as a disinfection byproduct.

Methods: The experiments were conducted using a 250 mL glass container. An ultrasound device operating at frequencies between 24 kHz and 80 kHz, with a maximum power of 200 W, was used as the ultrasound source. Potassium ferrate was employed as the oxidizing agent. The effects of various operating parameters, including reaction time, pH, E2 hormone concentration, ferrate concentration, and ultrasound intensity, were evaluated. After the oxidation process, the sample underwent ultraviolet/chlorine radiation to examine the potential formation of chloroform as a disinfection byproduct.

Results: The results indicate that the ferrate-ultrasound system exhibited the highest pollutant removal efficiency, followed by ultrasound and ferrate individually. Specifically, the rates of removal were 0.123 min⁻¹ for the ferrate-ultrasound system, 0.103 min⁻¹ for ultrasound, and 0.0076 min⁻¹ for ferrate. Furthermore, the optimal conditions for E2 hormone removal were found to be pH 3, a ferrate dose of 200 mg/L, an ultrasound frequency intensity of 80 kHz, and an E2 hormone concentration of 100 mg/L, resulting in 100% removal. The study also found that the highest amount of chloroform formed was associated with the ultrasound, ferrate, and ferrate-ultrasound systems, respectively. Additionally, the potential for chloroform formation was higher in ultraviolet/chlorine conditions compared to chlorine alone.

Conclusion: The findings of this study demonstrate the efficacy of the ultrasound-ferrate method in oxidizing E2 hormones and its potential to mitigate the formation of disinfection byproducts.

Keywords: Beta-estradiol 17 (E2) hormone, ultrasound - ferrate, advanced oxidation