

Investigation of Advanced Oxidation Processes Based on Ultraviolet Radiation for the Removal of Phthalate Compounds from Aquatic Environments

Received: 24 September , Accepted: 25 November 2024

Fatemeh Shirvani^{1,2}, Saeedeh Morad-Alizadeh^{1,2}, Mahdi Rezaei^{1,2*}

¹ Environmental Health Engineering Research Center, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

² Environmental Health Engineering Department, Faculty of Public Health, Kerman University of Medical Sciences, Kerman, Iran

*Corresponding Author:
 mahdirezaei1274@gmail.com

How to Cite This Article:
 Shirvani F, Morad-Alizadeh S, Rezaei M. Investigation of Advanced Oxidation Processes Based on Ultraviolet Radiation for the Removal of Phthalate Compounds from Aquatic Environments. Journal of Environmental Health Engineering. 2025; 12(2):137-51.

DOI:
[10.61186/jehe.12.2.137](https://doi.org/10.61186/jehe.12.2.137)

ABSTRACT

Background: Phthalates are among the most significant industrial pollutants that endanger human health. These endocrine-disrupting compounds are commonly used in the manufacture of furniture and plastic containers, which can easily enter water sources through wastewater flow. Photochemical advanced oxidation processes have attracted considerable attention among the methods for removing these pollutants from aquatic environments. Therefore, the aim of this study was to investigate and compare advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation for the removal of phthalate compounds from aquatic environments.

Materials and Methods: For the current study, after searching the keywords in the databases “ScienceDirect, PubMed, Wiley, Springer, SID, Magiran” from January 2013 to December 2024, a total of 693 articles were found, which after screening and full review of the articles, finally 54 articles were registered and used in the study. The criterion for the entry of articles was their relevance of the content to the subject matter.

Results: Ultraviolet radiation alone can partially degrade phthalate compounds. However, this radiation is ineffective against many of these compounds; thus, effective removal of phthalate compounds with this method requires combining ultraviolet radiation with oxidants. Various advanced oxidation processes based on ultraviolet radiation exist, mainly including UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe⁺², UV/H₂O₂/Fe⁺³, UV/Cl⁻, UV/persulfate, UV/H₂O₂/Fe⁺²-oxalate, UV/TiO₂, UV/Cl⁻/TiO₂, and UV/O₃. Generally, the UV/Cl⁻ cyanurate process is recognized as the most cost-effective advanced oxidation process based on ultraviolet radiation.

Conclusion: After examining the characteristics and performance of these processes for removing phthalate compounds from aquatic environments, the UV/Cl⁻-cyanurates process was ultimately recommended due to its lower energy consumption, cost-effectiveness, and particularly its ability for nearly 100% removal efficiency.

Keywords: Advanced Oxidation Process, Phthalate, Ultraviolet Radiation

بررسی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش جهت حذف ترکیبات فتالات از محیط‌های آبی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۷/۰۳ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۰۵

فاطمه شیروانی^۱، سعیده مرادعلی‌زاده^۲، مهدی رضایی^{۲*}

^۱ مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کرمان، کرمان، ایران

چکیده

زمینه و هدف: فتالات‌ها از جمله مهم‌ترین آلاینده‌های صنعتی بوده که سلامت انسان را به خطر می‌اندازند. این ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز، معمولاً در ساخت اثاثیه و ظروف پلاستیکی کاربرد دارند که از طریق جریان فاضلاب، به راحتی وارد منابع آب می‌شوند. از میان روش‌های حذف این نوع آلاینده از محیط‌های آبی، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته فتوشیمیایی، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است؛ لذا هدف از انجام مطالعه حاضر، بررسی و مقایسه روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش جهت حذف ترکیبات فتالات از محیط‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها: برای انجام مطالعه مروری حاضر، پس از جست‌وجوی کلیدواژه‌ها در پایگاه‌های داده «ScienceDirect, SID, Magiran, PubMed, Wiley, Springer»، از ژانویه سال ۲۰۱۳ تا دسامبر ۲۰۲۴ میلادی، جمعاً ۶۹۳ مقاله یافت شد که پس از انجام مراحل غربالگری و بررسی کامل مقالات، در نهایت تعداد ۵۴ مقاله ثبت و در مطالعه استفاده شد. معیار ورود مقالات به مطالعه؛ شامل بررسی نحوه ورود ترکیبات فتالات به محیط زیست، اثرات بهداشتی و نیز تشریح فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در کنار بررسی مزایا و معایب این فرایندها بود.

یافته‌ها: تابش اشعه فرابنفش می‌تواند به تنهایی ترکیبات فتالات را تا حدودی از بین ببرد. با این حال، این تابش در برابر حذف بسیاری از این ترکیبات بی‌اثر است؛ بنابراین، حذف مؤثر ترکیبات فتالات با این روش، مستلزم ترکیب تابش اشعه ماوراء بنفش با اکسیدان‌ها است. روش‌های مختلفی از فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش وجود دارد که عمدتاً شامل UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe³⁺, UV/Cl⁻, UV/persulfate, UV/Cl⁻cyanurates, oxalate, UV/TiO₂, UV/Cl⁻/TiO₂, UV/O₃ UV/H₂O₂/Fe²⁺ می‌شوند؛ اما به طور کلی، می‌توان گفت که فرایند «فرابنفش/کلر-سیانورات» به عنوان اقتصادی‌ترین فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش شناخته می‌شود.

نتیجه‌گیری: پس از بررسی خصوصیات و عملکرد فرایندهای مذکور برای حذف ترکیبات فتالات از محیط‌های آبی، در نهایت فرایند «فرابنفش/کلر-سیانورات» به دلیل مصرف انرژی کمتر، مقرون‌به‌صرفه اقتصادی بودن و خصوصاً راندمان حذف تقریباً ۱۰۰ درصد پیشنهاد گردید.

واژه‌های کلیدی: اشعه فرابنفش، فتالات، فرایند اکسیداسیون پیشرفته

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

mahdirezaei1274@gmail.com

نحوه استناد به این مقاله:

Shirvani F, Morad-Alizadeh S, Rezaei M. Investigation of Advanced Oxidation Processes Based on Ultraviolet Radiation for the Removal of Phthalate Compounds from Aquatic Environments. Journal of Environmental Health Engineering. 2025; 12(2):137-51.

DOI:

10.61186/jehe.12.2.137

مقدمه

کیفیت آب با سلامتی انسان ارتباط نزدیکی دارد.^۱ امروزه به دنبال فعالیت‌های انسانی، آلاینده‌های مقاوم دائماً تولید و به منابع آبی وارد می‌شوند.^۲ این آلاینده‌ها با داشتن ویژگی‌هایی از جمله ماندگاری و سمیت بالا، سلامت انسان و محیط زیست را به خطر می‌اندازند؛ بطوری که در سرتاسر جهان روزانه ۱۴,۰۰۰ نفر جان خود را به دلیل آلودگی منابع آب از دست می‌دهند.^۳

از جمله مهم‌ترین مواد آلوده‌کننده منابع آب، فتالات‌ها هستند. این ترکیبات سرطان‌زا که به نوعی مختل‌کننده غدد درون‌ریز نیز هستند، منجر به ایجاد اثرات بهداشتی؛ مانند ناهنجاری‌های تولیدمثلی و ژنتیکی، بروز عوارض بارداری و مشکلات سقط جنین می‌شوند.^۴

فتالات‌ها، دسته‌ای از مواد شیمیایی پایدار، بی‌طعم، بی‌رنگ و بدون بوی صنعتی هستند و در حالت مایع در گستره دمایی ۲۵ تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد یافت می‌شوند.^۵ فتالات‌های دارای جرم اتمی بالا، عمدتاً در ساخت اسباب و اثاثیه مورد استفاده قرار می‌گیرند. دسته دیگر از این مواد که جرم اتمی پایینی دارند؛ در ظروف پلاستیکی، بسته‌بندی مواد، محصولات بهداشتی، حلال‌ها، چسب‌ها، روان‌کننده‌ها، لاک‌ها و محصولات مراقبت پوستی استفاده می‌شوند.^{۶،۸}

این ترکیبات، از طریق خروجی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب می‌توانند به دریاچه‌ها و رودخانه‌های اطراف مناطق صنعتی راه پیدا کرده، در بدن آبزیان تجمع پیدا کرده و در نهایت به شبکه غذایی وارد شوند و سلامت انسان و سایر موجودات را به خطر بیندازند.^{۹،۱۰} مطالعات نشان داده است که غلظت ترکیبات فتالات موجود در پساب‌ها، در تابستان بین ۳۳/۳۹-۱۷/۵۱ میکروگرم در لیتر و در زمستان‌ها بین ۲۴/۰۸-۱۰/۱۴ میکروگرم در لیتر می‌باشد. در رابطه با آب شرب مصرفی جوامع نیز مشخص شده است که آلودگی فتالات در آب‌های لوله‌کشی، عمدتاً ناشی از آلودگی اولیه (منابع آب خام) می‌باشد.^{۱۱}

به عنوان مثال، «ابطحی» و همکاران در سال ۲۰۱۹ میلادی مشاهده کردند که غلظت فتالات‌ها در آب شرب شهر تهران؛ در سیستم انتقال و توزیع آب به میزان 0.76 ± 0.19 میکروگرم بر لیتر، در آب‌های بطری‌شده 0.96 ± 0.10 آب‌های سطحی 0.23 ± 0.106 ، و در آب‌های زیرزمینی به میزان 0.06 ± 0.077 میکروگرم بر لیتر می‌باشد.^{۱۲} لازم به ذکر است که در مقیاس جهانی، غلظت فتالات‌ها در آب بطور میانگین به میزان $35/6$ میکروگرم بر لیتر می‌باشد.^{۱۱}

مصادق بارز افزایش تولید فتالات‌ها، مطالعه‌ای است که در سال ۲۰۱۸ اشاره کرده که تولید این ماده در سراسر جهان از سال ۲۰۰۷ تا ۲۰۱۷ میلادی، از $2/7$ به تقریباً ۶ میلیون تن در سال افزایش یافته است.^۵ در این رابطه، باید گفت که تصفیه‌خانه‌های فاضلاب به عنوان منبع اصلی گسترش فتالات به آب‌های پذیرنده در نظر گرفته می‌شوند.^{۱۳،۱۴} مسیرهای بالقوه قرار گرفتن در معرض ترکیبات فتالات؛ شامل مصرف آب و مواد غذایی آلوده، استنشاق یا تماس پوستی با ترکیبات فتالات مورد استفاده در محصولات آرایشی-بهداشتی و غیره می‌باشد که تمام مسیرهای مواجهه (بلع، استنشاق و تماس پوستی) توانایی آلوده کردن بدن انسان و موجودات زنده به این ترکیبات را دارد.

خوشبختانه، این مواد مقاوم را می‌توان با روش‌های فیزیکوشیمیایی مرسوم (انعقاد، لخته‌سازی و جذب سطحی) و روش‌های بیولوژیکی، تا حدودی از منابع آب حذف کرد؛ اما به طور کلی، استفاده از این روش‌ها برای حذف ترکیبات فتالات آنچنان رضایت‌بخش نیز نمی‌باشد. از دلایل آن می‌توان به معضلات دفع مواد جذب‌شده، تولید مقادیر زیادی لجن و ترکیبات غیرقابل تجزیه زیستی، راندمان حذف پایین و دیگر موانع اشاره کرد.^{۱۵}

اما یکی دیگر از روش‌های تصفیه ترکیبات فتالات، استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته؛ شامل فوتوکاتالیز، فوتولیز، اوزوناسیون، فرایند فنتون، روش‌های مبتنی بر اشعه فرابنفش، روش‌های الکتروشیمیایی، سونولیز و مکانیسم

جهت کنترل آلاینده‌های آنتی بیوتیکی و شیمیایی در فاضلاب را نشان می‌دهند^{24,23}.

نتایج مطالعات متعددی نشان داد که فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف فتالات‌ها از محیط‌های آبی می‌تولند بسیار مؤثر باشد^{21,26-25}؛ لذا هدف از انجام مطالعه حاضر، بررسی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش جهت حذف ترکیبات فتالات از محیط‌های آبی بود.

مواد و روش‌ها

برای انجام مطالعه مروری حاضر با استفاده از روش جستجوی «P.R.I.S.M.A.»، کلیدواژه‌های اصلی «Advanced Oxidation Process»، «Phthalate»، «Aquatic Environment»، «Photocatalysis» و «Health Risk» در قالب جستجوی پیشرفته در پایگاه‌های اطلاعاتی ScienceDirect, PubMed, Wiley, Springer, SID, Magiran، پس از عمل جستجو، جمعاً ۶۹۳ مقاله از ژانویه سال ۲۰۱۳ تا دسامبر ۲۰۲۴ میلادی یافت شد که پس از حذف موارد تکراری، این تعداد به ۴۴۸ رسید. سپس در مرحله غربالگری، عنوان و چکیده مقالات مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت، ۱۱۰ مقاله باقی ماند. در نهایت به جهت بررسی شایستگی مقالات، متن کامل آن‌ها بررسی شد و در نهایت از داده‌های کمی و کیفی ۵۴ مقاله در رابطه با اثرات زیست محیطی ترکیبات آنها، روش‌های حذف آنها با فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و راندمان حذف هر کدام، به همراه محدودیت‌ها و چالش‌ها باقی ماند که در مطالعه حاضر استفاده شد (شکل ۱). همچنین در تدوین استراتژی جستجو، از معادلات کلیدی در «MeSH» استفاده و داده‌ها به منظور استناددهی به طور کامل ثبت و از آن‌ها یادداشت‌برداری شد.

لازم به ذکر است که معیار ورود مقالات به مطالعه حاضر؛ شامل توضیح گویا در مورد خصوصیات، کاربرد و نحوه

کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که از رادیکال‌های هیدروکسیل و سولفات به عنوان ماده اکسیدکننده استفاده می‌کنند، برای تصفیه انواع فاضلاب مورد استفاده قرار می‌گیرند؛ چرا که اکسیدکننده‌های قوی آن به آسانی آلاینده‌های آلی مقاوم و معدنی خاص را تخریب کرده و در نتیجه، از فاضلاب حذف کنند^{۱۷,5,18}.

امروزه، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر اشعه فرابنفش، به عنوان فرایندهای مؤثر در حذف مواد شیمیایی مقاوم و آلاینده‌های بیولوژیکی در آب آشامیدنی مورد توجه قرار دارند؛ بطوری که این فرایندها منجر به ایجاد تغییراتی در خواص مواد آلی شده و «محصولات جانبی گندزدایی» تولید می‌کنند. بنابراین، بر روی فرایند گندزدایی آب نیز تأثیر مثبتی دارند^{۱۹}. اثربخشی این دسته از فرایندها در حذف فتالات‌ها، حدود ۴۰/۳ تا ۱۰۰ درصد می‌باشد. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، انواع مختلفی از اکسیدان‌ها استفاده می‌شوند. این ترکیبات؛ شامل رادیکال‌های هیدروکسیل، رادیکال سولفات، آنیون‌های رادیکال سوپراکسید، رادیکال‌های هیدروپروکسیل و هیدروژن پروکسید می‌باشند^{۲۰}.

از این بین، به طور عمده رادیکال‌های هیدروکسیل از عملکرد بهتری برخوردار است؛ بطوری که این رادیکال‌ها حلقه‌های معطر فتالات را از بین برده و مواد واسطه‌ای همچون فتالیک اسید، بنزوئیک اسید اتیل، ۲-۵ دی هیدروبنزوئیک اسید، فورمیک اسید، استیک اسید و اگزالیک اسید را به وجود می‌آورد^{22,21}.

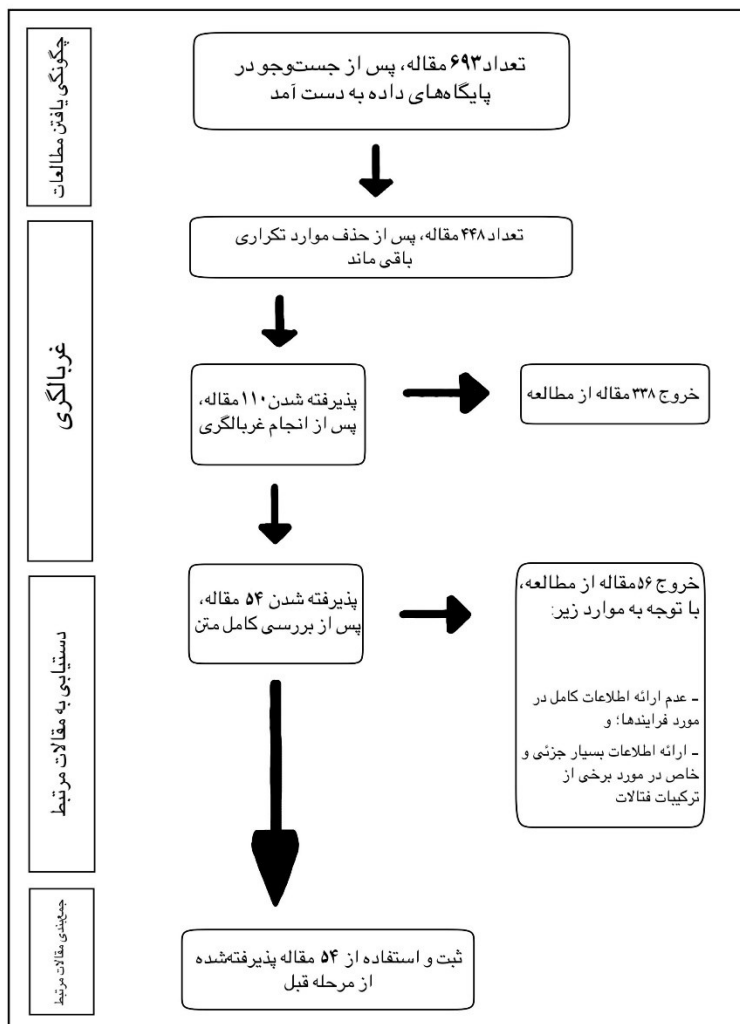
فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش، عمدتاً شامل $UV//H_2O_2$, $UV//H_2O_2/Fe^{+2}$

$UV//H_2O_2/Fe^{+3}$, $UV//H_2O_2/Fe^{+2}$ -oxalate, UV/Cl , $UV/persulfate$, UV/TiO_2 , $UV/Cl/TiO_2$, UV/O_3 می‌باشند.

در این فرایندها، اشعه فرابنفش توانسته هیدروژن پراکسید را فعال کند تا منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل شود. این دسته از فرایندها، ظرفیت و چشم انداز زیادی

پیشرفته در کنار بررسی مزایا و معایب این فرایندها بود. معیار خروج مقالات نیز نداشتن معیارهای ورود فوق و نیز عدم دسترسی به متن کامل آن‌ها بود.

ورود ترکیبات فتالات به محیط زیست و اثرات بهداشتی و محیطی ناشی از آن‌ها، بررسی روش‌های حذف این ترکیبات از منابع آب و تشریح فرایندهای اکسیداسیون



شکل ۱ فلوجارت جستجوی «پریسما»

اشعه ماوراء بنفش با اکسیدان‌ها (مانند کلر، هیدروژن پروکسید، ازن، پرسولفات و غیره) برای تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل، سولفات و کلر می‌باشد^{۲۹،۳۰}.

۱) فرایندهای «UV/Cl, UV/Cl/TiO₂, UV/Cl-cyanurates»

امروزه فرایند اشعه فرابنفش/کلر برای کاهش آلاینده‌های مقاوم، توجه زیادی را به خود جلب کرده است، خصوصاً

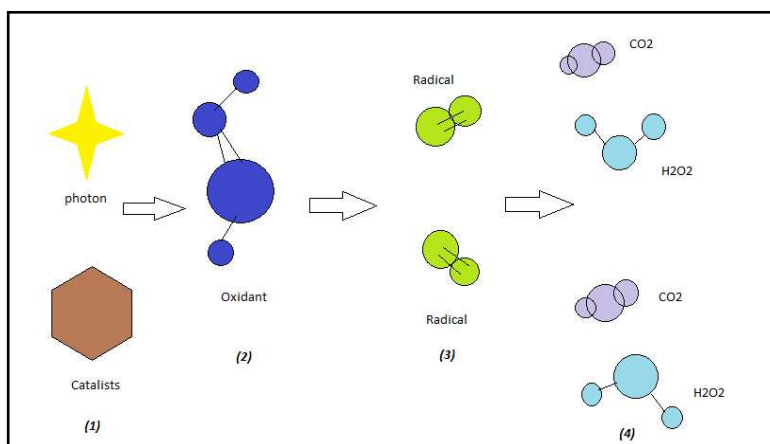
یافته‌ها

تابش اشعه فرابنفش می‌تواند به تنهایی ترکیبات فتالات را از بین ببرد. با این حال، این تابش در برابر حذف بسیاری از این ترکیبات بی‌اثر است؛ بطوری که مطالعات نشان داده است در فوتولیز ترکیبات فتالات با تابش مستقیم اشعه فرابنفش پس از حدود سه ساعت تابش، تنها هفت درصد از این ترکیبات در آب حذف می‌شوند. بنابراین، حذف مؤثر ترکیبات فتالات با این روش، مستلزم ترکیب تابش

کلرینات سیانورها که معمولاً برای گندزدایی به کار می‌روند، از نظر ساختاری شبیه به آمیدهای کلردار هستند که واکنش‌پذیری کمی با رادیکال‌ها دارند. این ترکیبات، جذب مولی بالایی در طول موج ۲۵۴ نانو متر دارند. همین خواص فیزیکوشیمیایی، باعث می‌شود تا سرعت فوتولیز اکسیدان و نرخ مهار رادیکال‌ها کاهش پیدا کرده و در نتیجه، غلظت رادیکال‌ها در حالت پایدار افزایش یابد ۳۲-۳۴.

۲) فرایند «UV/H₂O₂»

فرایند اشعه فرابنفش/هیدروژن پراکسید، متداول‌ترین روش اکسیداسیون پیشرفته است^{37,36} که با اکسیدان‌های متنوعی بهره‌برداری می‌شود که عمدتاً شامل فرایندهای «UV/H₂O₂/Fe⁺²», UV/H₂O₂/Fe⁺³, UV/H₂O₂/Fe⁺²-oxalate می‌باشد. شکل «۲»، فرایند فعال‌سازی هیدروژن پراکسید توسط اشعه فرابنفش برای ایجاد رادیکال‌ها را نشان می‌دهد^{31,35}:



شکل ۲ فعال‌سازی هیدروژن پراکسید توسط اشعه فرابنفش جهت آزادسازی رادیکال‌ها

ترکیبات موجود در محیط واکنش داده و محصولات نهایی مانند CO₂ و H₂O₂ تولید می‌کنند.

فرایند «فتون» نوعی از فرایند اشعه فرابنفش/هیدروژن پراکسید می‌باشد. در فرایند فتون که از یون آهن به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود، در هنگام انجام فرایند، کاتالیزور آهن شکسته شده و رادیکال‌های هیدروکسیل را تولید

زمانی که یکی از مزایای این فرایند، تولید رادیکال‌های ثانویه «ClO⁻, Cl₂⁻» باشد. از جمله عوامل اثرگذار بر روی بازدهی این فرایند، میزان اسیدیته محلول می‌باشد؛ بطوری که با تغییر اسیدیته از ۶ به ۸، کارایی و تأثیر گونه‌های کلر از ۵۷/۷ درصد به ۷۵/۱ درصد افزایش پیدا می‌کند^{31,22}.

تیتانیوم دی‌اکسید نیز یکی دیگر از عوامل اکسیدکننده است که به طور قابل توجهی باعث تخریب دی‌متیل فتالات در فرایند اشعه فرابنفش/کلر (از ۱۹ درصد به ۸۴ درصد) می‌شود. رادیکال‌های کلر و هیدروکسیل، گونه‌های واکنشی غالب برای تخریب دی‌متیل فتالات در فرایند اشعه فرابنفش/کلر/تیتانیوم دی‌اکسید هستند. لازم به ذکر است که غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل و کلر در فرایند فرابنفش/کلر/تیتانیوم دی‌اکسید، تا ۱۰ برابر بیشتر از فرایند فرابنفش/کلر است که منجر به حذف بیشتر فتالات‌ها و اثربخشی بیشتر فرایند می‌شود^{۳۳-۳۵}.

نوع دیگری از اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش با مشتقات کلر، فرایند «اشعه فرابنفش/سیانورات» است.

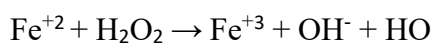
همانطور که در شکل فوق نشان داده شده‌است، فوتون به اکسیدان برخورد کرده و آن را تحریک می‌کند. این تحریک سبب شده تا اکسیدان الکترون از دست بدهد و یک رادیکال تشکیل شود. این رادیکال، با مولکول‌های دیگر واکنش داده و رادیکال‌های جدیدی را تولید می‌کند. در نهایت، رادیکال‌های تولید شده با یکدیگر و با سایر

۳ فرایند «VUV/UV/Peroxydisulfate»

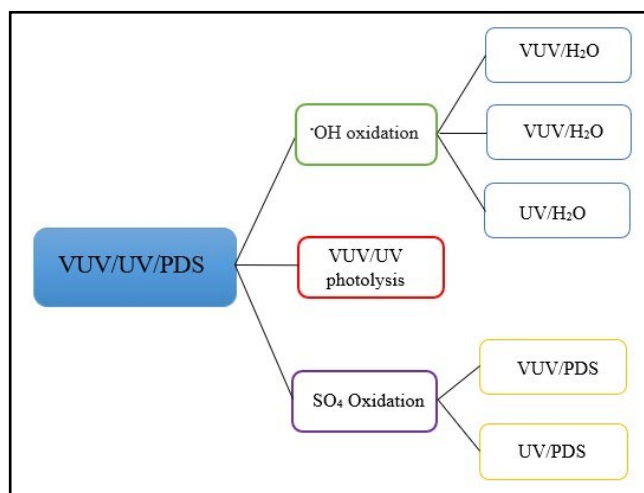
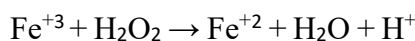
از دیگر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش، استفاده از وکیوم فرابنفش (Vacuum Ultra Violet (VUV)) برای افزایش راندمان حذف می‌باشد. در این روش، هم وکیوم فرابنفش با طول موج ۱۸۵ نانومتر و هم اشعه فرابنفش با طول موج ۲۵۴ نانومتر برای بهبود عملکرد فرایند استفاده می‌شوند. در این فرایند، مقدار رادیکال‌های سولفات افزایش پیدا کرده و کار رادیکال‌های هیدروکسیل را مختل نمی‌کند^{38,29}. شکل «۳»، خلاصه‌ای از انواع فرایندهای مبتنی بر سیستم وکیوم فرابنفش/اشعه فرابنفش را نشان می‌دهد:

می‌کند (رابطه ۱). همچنین در فرایندی که موسوم به «شبه فوتون» است، از یون آهن سه ظرفیتی به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود که باعث آزادسازی رادیکال‌های یون آهن و هیدرو پروکسیل می‌شود. لازم به ذکر است که این محصولات، در تخریب ترکیبات فتالات ضعیف‌تر از رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌کنند (رابطه ۲). تحقیقات نشان داده است که ترکیب فرایند فرابنفش/آهن دو ظرفیتی با فرایند فرابنفش/التراسونیک/آهن دو ظرفیتی می‌تواند در مدت زمان ۷۵ دقیقه، دی بیوتیل فتالات را با راندمان ۱۰۰ درصد حذف کند.^۵

رابطه «۱»:



رابطه «۲»:



شکل ۳ فرایندهای مبتنی بر سیستم «VUV/UV»

۴ فرایند «UV/TiO₂»

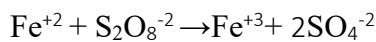
در این فرایند، مهم‌ترین عامل اثرگذار، دوز تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد. مطالعات نشان داده است که پس از قرار گرفتن به مدت سه ساعت در برابر اشعه، با بالا رفتن دوز تیتانیوم دی‌اکسید از صفر تا یک گرم بر لیتر، ثابت «نرخ شبه اول» (که با حرف «k» نمایش داده می‌شود)، به شکل قابل توجهی از تقریباً صفر به ۰/۰۰۹۵ در دقیقه می‌رسد. با

شکل فوق، نشان می‌دهد که سیستم VUV/UV از ترکیبی از پرتوی فرابنفش و آب برای تولید گونه‌های فعال استفاده می‌کند که می‌تواند برای اکسید کردن مواد آلی، تجزیه مولکول‌ها و در نتیجه حذف آلاینده‌ها استفاده شود. بدیهی است که انتخاب نوع فرایند، بستگی به نوع آلاینده و شرایط واکنش دارد.

رابطه «۴»:



رابطه «۵»:



۶ فرایند «UV/O₃»

به طور کلی در فرایندهای تصفیه، از ازن به علت فعالیت اکسیداسیون بالای آن استفاده می‌شود^{۴۳}. فرایند فرابنفش/ازن، در مقایسه با فرایند سستی فرابنفش که به شدت به اسیدیته حساس می‌باشد، در حذف نوعی فتالات به نام دی اتیل هیگزیل فتالات، مؤثر است. همچنین نتایج حاصل از تحقیقات نشان داده است، این فرایند نسبت به O₃ مستقل از راندمان حذف بالاتری برخوردار می‌باشد.

تحقیقات نشان می‌دهد که فرایند فرابنفش/ازن نسبت به ازن آزاد، از راندمان بالاتری برای حذف ترکیبات فتالات برخوردار است. به طور کلی، فرایند ازن‌زنی در صورت ترکیب با واکنش‌های فوتوکاتالیستی و سونولیز، سرعت تجزیه فتالات‌ها را افزایش می‌دهد؛ بطوری که راندمان حذف فتالات‌ها در این فرایند در مدت‌زمان ۶۰ دقیقه و در حضور آب و کربن دی‌اکسید، می‌تواند به ۱۰۰ درصد نیز برسد^۵ و به طور خاص برای حذف DMP در فشار نسبی سه مگاپاسکال در راکتور، در مدت زمان ۱۲ دقیقه در غلظت ۷۵-۷۰ mg/l از گاز O₃، ۶۳/۰۷ درصد می‌باشد^{۴۵،۴۴}.

البته در برخی از فرایندها می‌توان برای بالا بردن راندمان فرایند، از هیدروژن پروکسید نیز استفاده کرد (فرایند UV/O₃/H₂O₂)^{۴۰}.

بحث

آزمایشات انجام‌شده، نشان داد که بازدهی حذف ترکیبات فتالات از آب‌های سطحی در فرایندی که از سیانورات‌ها استفاده می‌شود، ۱۷۰ درصد از فرایند فرابنفش/کلر در اسیدیته خنثی و دوز یکسان از اکسیدان، بیشتر است.

این وجود، باید توجه داشت که افزایش دوز تیتانیوم دی‌اکسید بیشتر از یک میلی‌گرم بر لیتر، باعث کاهش ثابت «k» می‌شود که عمدتاً به دلیل تجمع بیش از حد جامدات موجود در محلول (و در نتیجه کاهش سطح تماس)، نفوذ کم و ضعیف نور به کل محلول و نیز پراکندگی نامطلوب نور می‌باشد. بنابراین، می‌توان گفت که دوز مطلوب تیتانیوم دی‌اکسید در این فرایند، میزان یک گرم بر لیتر می‌باشد^{۳۹،۳۲،۲۵}. حذف ترکیبات فتالات توسط این فرایند، بطور میانگین ۹۲/۷۲ درصد می‌باشد^{۴۰،۳۹}.

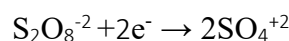
۵ فرایند «UV/Na₂S₂O₈/Fe⁺²»

پرسولفات سدیم به عنوان یک اکسیدان بسیار کارآمد و قدرتمند شناخته می‌شود که مزایای زیادی برای استفاده در تصفیه آب دارد. بارزترین مزایای این اکسیدان؛ شامل حلالیت بالا در آب، تمایل بالا به واکنش با آلاینده‌ها و تولید کمترین محصولات جانبی خطرناک می‌باشد. این ماده می‌تواند به تنهایی بسیاری از آلاینده‌های محیطی را تجزیه کند. با این حال، مشتق آن که رادیکال سولفات می‌باشد، قابلیت تجزیه کردن آلاینده‌ها را با سرعتی در حدود هزار تا ۱۰۰ هزار بار بیشتر از پرسولفات سدیم دارد^{۴۲،۴۱}.

عوامل مختلفی نظیر حرارت، غلظت پراکسید هیدروژن، فلزات و اشعه فرابنفش جهت فعالسازی این رادیکال‌ها دخیل هستند. از آنجا که پرسولفات سدیم در دمای اتاق و تحت تابش نور خورشید از کارایی پایینی برخوردار است؛ لذا در شرایط حرارت بالا و تابش اشعه فرابنفش قرار داده می‌شود تا عمل حذف و تجزیه آلاینده‌ها به بالاترین راندمان ممکن برسد.

همانطور که نامش پیداست، در این فرایند از آهن دو ظرفیتی به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود و حضور آن به طرز چشمگیری راندمان حذف آلاینده‌ها را بالا می‌برد (روابط ۳ تا ۵)^{۳۶-۳۸}.

رابطه «۳»:



حالت این فرایند، میزان ۲۶ درصد حذف فتالات (با اسیدیته ۷، میزان ۲۰۰ میلی گرم در لیتر فتالات، یک گرم بر لیتر تیتانیوم دی‌اکسید، به مدت زمان ۳۰ دقیقه) مشاهده می‌شود. برای بالا بردن راندمان حذف این فرایند، لازم است تا زمان بیشتری در اختیار فرایند قرار داده شود^{۲۵}.

مطالعات نشان داده است که در فرایند « $UV/Na_2S_2O_8/Fe^{+2}$ »، حداقل راندمان ۴۰ و حداکثر ۹۲ درصد می‌باشد. در واقع در شرایط اسیدیته ۱۱، غلظت پرسولفات ۰/۴ میلی مول بر لیتر، غلظت آهن ۰/۰۷ میلی مول بر لیتر و در مدت زمان ۹۰ دقیقه (شرایط بهینه فرایند)؛ حذف فتالات‌ها به وسیله این فرایند از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند. بطور کلی، در شرایط بهینه فرایند، حذف ۹۵ درصدی فتالات‌ها را شاهد هستیم که نشان‌دهنده این است که این فرایند برای حذف فتالات‌ها در مقیاس صنعتی، قابل استفاده و مؤثر است^{۴۹-۵۱}.

فرایندهای ازن‌زنی بر پایه فرابنفش، نسبت به سایر روش‌های ازن‌زنی (مانند ازن/هیدروژن پروکسید و ازن‌زنی بر پایه پلاسما)، کندترین عملکرد حذف ترکیبات فتالات را دارند. از طرف دیگر، فرایند ازن/فرابنفش نسبت به دیگر روش‌های ازن‌زنی، از هزینه بهره‌برداری بالاتری برخوردار است و همچنین به انرژی بیشتری در مقایسه با روش‌های مذکور احتیاج دارد که این تفاوت چه در هزینه‌ها و چه در انرژی مصرفی، بسیار چشمگیر است^{۵۲}.

مقایسه فرایندهای مختلف اکسیداسیون

پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش

با توجه به مطالب ذکرشده، اکنون انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش با یکدیگر مقایسه شده و در نهایت، بهینه‌ترین روش برای حذف ترکیبات فتالات از محیط‌های آبی با توجه به مسائل فنی، اقتصادی و محیط‌زیستی معرفی شده‌است (جدول ۱).

همچنین تغییر شکل سیانوریک اسید یا کلر سیانورات‌ها به واسطه واکنش آن‌ها با رادیکال‌ها در طول فرایند تصفیه، بسیار کم است. مطالعات نشان داده است که آب‌های تصفیه‌شده با فرایند فرابنفش/کلر-سیانورات، درجه سمیت مشابه و یا حتی کمتر از آب‌های تصفیه شده با فرایند فرابنفش/کلر و فرابنفش/هیدروژن پراکسید دارند. علاوه بر این، این نوع فرایند از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و یک جایگزین مناسب برای روش‌های دیگر می‌باشد^{۳۵،۴۶،۴۷}. به طور کلی، راندمان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته؛ به ساختار مواد، اسیدیته، ماتریکس آب و نوع هیدروکسل‌ها وابسته است. اما مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار در فرایند فرابنفش/هیدروژن پراکسید، غلظت هیدروژن پراکسید و دوز اشعه فرابنفش می‌باشند^۵. به عنوان مثال، در این فرایند اگر از لامپ‌های فشار پایین استفاده شود، اشعه فرابنفش با طول موج ۲۵۴ نانومتر تابش می‌شود (که در اسیدیته پایین تر از ۷/۵ بهترین راندمان را دارد)؛ اما اگر از لامپ‌های فشار متوسط استفاده شود، اشعه فرابنفش در طول موج‌های بالاتر از ۲۵۴ نانومتر تابش می‌شود که در این حالت، اسیدیته مطلوب فرایند به نوع ترکیبات بستگی دارد^{۳۱،۴۸}.

فرایند وکیوم فرابنفش/فرابنفش، به دلیل انتقال ضعیف وکیوم فرابنفش در آب، به شدت تحت تأثیر عمق آب قرار می‌گیرد؛ بطوری که با آزمایش در آب‌های سطحی مشخص شد که اکسیداسیون رادیکال‌های سولفات در قسمت‌های سطحی آب، بدلیل فرایند وکیوم فرابنفش/فرابنفش/پروکسی دی‌سولفات و در عمق‌های بیشتر، بدلیل فرایند فرابنفش/پروکسی دی‌سولفات است. در این فرایند، با بهینه‌سازی عمق آب بین ۲ تا ۳/۵ سانتی متر در راکتور وکیوم فرابنفش، می‌توان مقدار آلاینده‌هایی چون فتالات و آلاینده‌های دارویی مثل کاربامازپین (Carbamazepine) را در مقدار مطلوب و با راندمان بالا از محیط‌های آبی حذف کرد^{۲۹،۳۸}.

راندمان فرایند فرابنفش/دی‌اکسید تیتانیوم، در اسیدیته بالا بیشتر از اسیدیته پایین (پایین تر از ۵) می‌باشد. در بهترین

جدول ۱ فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش به همراه مزایا و معایب هر کدام از روش‌ها

فرایند	مزایا	معایب
UV/TiO ₂	- تولید سمیت بیولوژیکی کمتر. - امکان افزایش راندمان با افزایش ناخالصی‌ها.	- نیاز به صرف زمان زیاد برای افزایش راندمان. - افت راندمان با افزایش غلظت فتالات‌ها. - راندمان حذف نسبتاً پایین (۲۶ درصد در شرایط بهینه).
UV/H ₂ O ₂	- امکان بهره‌برداری با اکسیدان‌های متنوع.	- نیاز به صرف انرژی و هزینه بالا.
UV/O ₃	- بالاتر بودن راندمان فرایند نسبت به ازن آزاد.	- راندمان پایین نسبت به فرایندهای مشابه بر پایه ازن. - نیاز به صرف هزینه و انرژی نسبتاً زیاد. - طولانی بودن زمان انجام فرایند.
UV/Cl ⁻	- تولید رادیکال ثانویه.	- سمیت آب‌های تصفیه‌شده با این روش، بیشتر از آب‌های تصفیه‌شده با فرایندهایی است که از سیانورات استفاده می‌کنند.
UV/Cl/TiO ₂	- واکنش‌پذیری بالای رادیکال‌های سوپراکسید تولیدی با کلر و الکترون‌های نوری.	- یون کلر، مانع از تجزیه برخی ترکیبات از فتالات (مانند DEP) می‌شود.
UV/Cl-cyanurates	- واکنش‌پذیری پایین سیانورات‌ها با رادیکال‌های تولیدی. - جذب مولی بالا.	-

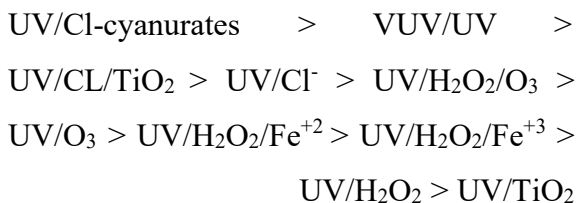
<p>- بازدهی به میزان ۱۷۰ درصد بیشتر از فرایند فرابنفش/کلر. - تغییر شکل بسیار اندک سیانورات‌ها در طول فرایند. - سمیت بیولوژیکی پایین. - فرایندی مقرون به صرفه.</p>		
<p>- وابستگی شدید راندمان به عمق آب.</p>	<p>- افزایش تعداد رادیکال‌های سولفات در طی فرایند. - عدم تداخل عملکرد رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل.</p>	<p>VUV/UV</p>
<p>- با افزایش دوز پرسولفات، رادیکال پرسولفات بیش از حد تولید شده و به عنوان رادیکال خوار عمل می‌کند. در نتیجه این امر تجزیه آلاینده به شدت کاهش پیدا می‌کند.</p>	<p>- راندمان نسبتاً خوب (بین ۴۰ تا ۹۲ درصد). - امکان بکارگیری جهت حذف فتالات‌ها در مقیاس صنعتی.</p>	<p>UV/Na₂S₂O₈/Fe⁺²</p>

نتیجه‌گیری

در میان فرایندهایی که در آن‌ها از کلر به عنوان اکسیدان استفاده می‌شود، فرایند فرابنفش/کلر-سیانورات از راندمان حذف بالاتری برخوردار بوده و در عین حال به لحاظ اقتصادی نیز به صرفه‌تر می‌باشد (UV/Cl-cyanurates > UV/Cl/TiO₂ > UV/Cl⁻ > UV/H₂O₂)^{۵۳}. در مقایسه با فرایند فرابنفش/هیدروژن پروکسید، فرایند فرابنفش/کلر در فرایند حذف ترکیبات فتالات، میزان ۷۵ درصد ذخیره نیرو را به دنبال دارد. مطالعات نشان داده است که تنها با ۲۲ درصد از کل انرژی مصرفی در فرایند فرابنفش/هیدروژن پروکسید، در فرایند فرابنفش/کلر می‌توان حذف ۹۰ درصد از ترکیبات فتالات و دیگر آلاینده‌های آلی را شاهد بود.^{۵۴}

علاوه بر این، با توجه به تولید رادیکال‌های ثانویه در فرایند فرابنفش/کلر، این فرایند به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه‌تر از فرایند فرابنفش/هیدروژن پروکسید می‌باشد. چنان که

هزینه مصرفی فرایند فرابنفش/کلر یک-دهم کل هزینه‌های شیمیایی فرایند فرابنفش/هیدروژن پروکسید است. به طور کلی، می‌توان گفت که فرایند فرابنفش/کلر به عنوان اقتصادی‌ترین فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش شناخته می‌شود.^{۳۱} با توجه به یافته‌ها و مطالبی که در مطالعه حاضر ارائه شد؛ مقایسه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه اشعه فرابنفش برای حذف ترکیبات فتالات را می‌توان بصورت زیر نشان داد:



با این حال، با توجه به بررسی‌های صورت گرفته در این مطالعه، فرایند «فرابنفش/کلر-سیانورات» از میان روش‌های نام‌برده برای حذف ترکیبات فتالات از محیط‌های آبی به روش اکسیداسیون پیشرفته پیشنهاد می‌گردد.

سپاسگزاری

نویسندگان مطالعه حاضر از آقای دکتر مجید هاشمی، رئیس محترم مرکز تحقیقات مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی کرمان، بابت راهنمایی‌های ایشان در جهت نگارش و ویرایش علمی مطالعه، کمال تشکر را دارند.

تعارض منافع

نویسندگان اظهار می‌دارند که برای انجام مطالعه حاضر، در هیچ‌یک از جنبه‌های مادی و معنوی مطالعه با یکدیگر تعارض منافع ندارند.

حمایت مالی

نویسندگان برای انجام مطالعه حاضر، از هیچ نهاد حقیقی و یا حقوقی، کمک مالی دریافت نکرده‌اند.

ملاحظات اخلاقی

با توجه به مروری بودن مطالعه، هیچ نیازی به دریافت اطلاعات از اشخاص و یا مداخلات بالینی نبوده است؛ لذا الزام وجود کد طرح برای مطالعه حاضر، صدق نمی‌کند.

مشارکت نویسندگان

- ایده‌پردازی و موضوع مطالعه: فاطمه شیروانی
- طراحی مطالعه: سعیده مرادعلی‌زاده
- ایجاد هماهنگی بین نویسندگان: مهدی رضایی
- روش کار: مهدی رضایی
- جستجوی منابع: فاطمه شیروانی، سعیده مرادعلی‌زاده
- نظارت بر اجرای کار: مهدی رضایی
- مدیریت منابع: مهدی رضایی
- نگارش و ویرایش متن پیش نویس: فاطمه شیروانی، سعیده مرادعلی‌زاده، مهدی رضایی
- ویرایش متن نهایی: فاطمه شیروانی، مهدی رضایی

References

- Chen M, Niu Z, Zhang X, Zhang Y. Pollution characteristics and health risk of sixty-five organics in one drinking water system: PAEs should be prioritized for control. *Chemosphere*. 2024;350:141171.
- Chaudhry FN, Malik M. Factors affecting water pollution: a review. *Journal of Ecosystem Ecography*. 2017;7(1):225-31.
- Canpolat Ö. THE GLOBAL PROBLEM: WATER POLLUTION AND HEAVY METALS-A. *Research And Evaluations In Agriculture, Forestry And Aquaculture*. 2023:119.
- Ghosh S, Sahu M. Phthalate pollution and remediation strategies: a review. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2022;6:100065.
- Kumari M, Pulimi M. Phthalate esters: occurrence, toxicity, bioremediation, and advanced oxidation processes. *Water Science & Technology*. 2023;87(9):2090-115.
- Tran HT, Lin C, Bui X-T, Nguyen MK, Cao NDT, Mukhtar H, et al. Phthalates in the environment: characteristics, fate and transport, and advanced wastewater treatment technologies. *Bioresource Technology*. 2022;344:126249.
- Zhu Q, Jia J, Zhang K, Zhang H, Liao C. Spatial distribution and mass loading of phthalate esters in wastewater treatment plants in China: An assessment of human exposure. *Science of The Total Environment*. 2019;656:862-9.
- Sun S, Shen J, Li B, Geng J, Ma L, Qi H, et al. The spatiotemporal distribution and potential risk assessment of 19 phthalate acid esters in wastewater treatment plants in China. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28(47):67280-91.
- Zhang Y-J, Guo J-L, Xue J-c, Bai C-L, Guo Y. Phthalate metabolites: Characterization, toxicities, global distribution, and exposure assessment. *Environmental Pollution*. 2021;291:118106.
- Zheng X, Lu G, Liu J, Jiang R. Phthalate esters in municipal sewage treatment plants: occurrence level, removal rate and optimum combination technology. *Frontiers in Environmental Engineering*. 2023;2:1208689.
- Elaiyaraja A, Mayilsamy M, Vimalkumar K, Nikhil NP, Noorani PM, Bommuraj V, et al. Aquatic and human health risk assessment of Humanogenic Emerging Contaminants (HECs), Phthalate Esters from the Indian Rivers. *Chemosphere*. 2022;306:135624.
- Al-Saleh I, Elkhatib R, Al-Rajoudi T, Al-Qudaihi G. Assessing the concentration of phthalate esters (PAEs) and bisphenol A (BPA) and the genotoxic potential of treated wastewater (final effluent) in Saudi Arabia. *Science of the Total Environment*. 2017;578:440-51.
- Abtahi M, Dobaradaran S, Torabbeigi M, Jorfi S, Gholamnia R, Koolivand A, et al. Health risk of phthalates in water environment: Occurrence in water resources, bottled water, and tap water, and burden of disease from exposure through drinking water in tehran, Iran. *Environmental Research*. 2019;173:469-79.
- Kingsley O, Witthayawirasak B. Occurrence, Ecological and Health Risk Assessment of Phthalate Esters in Surface Water of U-Tapao Canal, Southern, Thailand. *Toxics*. 2020;8(3).
- Nas B, Ateş H, Dolu T, Yel E, Argun ME, Koyuncu S, et al. Evaluation of occurrence, fate and removal of priority phthalate esters (PAEs) in wastewater and sewage sludge by advanced biological treatment, waste stabilization pond and constructed wetland. *Chemosphere*. 2022;295:133864.
- Becky Miriyam I, Anbalagan K, Magesh Kumar M. Phthalates removal from wastewater by different methods—a review. *Water Science and Technology*. 2022;85(9):2581-600.
- Deng Y, Zhao R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current Pollution Reports*. 2015;1:167-76.
- Ponnusami AB, Sinha S, Ashokan H, Paul MV, Hariharan SP, Arun J, et al. Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques. *Environmental research*. 2023;237:116944.
- Li J, Zhang Z, Xiang Y, Jiang J, Yin R. Role of UV-based advanced oxidation processes on NOM alteration and DBP formation in drinking water treatment: A state-of-the-art review. *Chemosphere*. 2023;311:136870.
- Zhang L, Bi X, Wang Z, Ertürk AS, Elmaci G, Zhao H, et al. Brønsted-acid sites promoted degradation of phthalate esters over MnO₂: Mineralization enhancement and aquatic toxicity assessment. *Chemosphere*. 2022;291:132740.
- Amiri H, Martinez SS, Shiri MA, Soori MM. Advanced oxidation processes for phthalate esters removal in aqueous solution: a systematic review. *Reviews on Environmental Health*. 2023;38(2):197-218.
- Rudolf P, Maršálek B, Maršálová E, Krajcar I, Pochylý F, Fialová S, et al., editors. Removal of biological and chemical contaminants using ozonization and UV photolysis. *AIP Conference Proceedings*; 2023: AIP Publishing.
- Hutagalung S, Muchlis I, Khotimah K, editors. Textile wastewater treatment using advanced oxidation process (AOP). *IOP conference series: materials science and engineering*; 2020: IOP Publishing.
- Zhang Y, Zhao Y-G, Maqbool F, Hu Y. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: Influence of water matrix components, processes optimization and application: A review. *Journal of water process engineering*. 2022;45:102496.
- Mansouri L, Tizaoui C, Geissen S-U, Bousselmi L. A comparative study on ozone, hydrogen peroxide and UV based advanced oxidation processes for efficient removal of diethyl phthalate in water. *Journal of Hazardous Materials*. 2019;363:401-11.
- Medellin-Castillo NA, Ocampo-Pérez R, Leyva-Ramos R, Sanchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, Méndez-Díaz JD. Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and

- O₃/activated carbon). *Science of the Total Environment*. 2013;442:26-35.
27. Pirsaeheb M, Nouri M, Hossini H. Advanced oxidation processes for the removal of phthalate esters (PAEs) in aqueous matrices: a review. *Reviews on environmental health*. 2023;38(2):265-79.
 28. Shokri A, Hosseini J, Fard MS. Treatment of Synthetic Wastewater Containing Diethyl Phthalate through Photo-Fenton Method by Box-Behnken Design. *Archives of Hygiene Sciences*. 2020;9(2).
 29. Nong Y-J, Zhang Y-L, Hübner U, Wang W-L, Wu Q-Y, Huang N, et al. Roles of radical species in vacuum-UV/UV/peroxydisulfate advanced oxidation processes and contributions of the species to contaminant degradation at different water depths. *Journal of Hazardous Materials*. 2023;446:130660.
 30. Zarean M, Bina B, Ebrahimi A, Pourzamani H, Esteki F. Degradation of di-2-ethylhexyl phthalate in aqueous solution by advanced oxidation process. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 2015;4(1):34.
 31. Farzanehsa M, Vaughan LC, Zamyadi A, Khan SJ. Comparison of UV-Cl and UV-H₂O₂ advanced oxidation processes in the degradation of contaminants from water and wastewater: A review. *Water and Environment Journal*. 2023;37(4):633-43.
 32. Rodrigues-Silva F, Santos C, Marrero J, Montes R, Quintana JB, Rodil R, et al. Continuous UV-C/H₂O₂ and UV-C/Chlorine applied to municipal secondary effluent and nanofiltration retentate: Removal of contaminants of emerging concern, ecotoxicity, and reuse potential. *Chemosphere*. 2024;361:142355.
 33. Song C, Wang L, Ren J, Lv B, Sun Z, Yan J, et al. Comparative study of diethyl phthalate degradation by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: kinetics, mechanism, and effects of operational parameters. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(3):2640-50.
 34. Wang C, Zeng T, Gu C, Zhu S, Zhang Q, Luo X. Photodegradation Pathways of Typical Phthalic Acid Esters Under UV, UV/TiO₂, and UV-Vis/Bi₂WO₆ Systems. *Frontiers in Chemistry*. 2019;7.
 35. Zhang H-C, Liu Y-L, Wang L, Li Z-Y, Lu X-H, Yang T, et al. Enhanced Radical Generation in an Ultraviolet/Chlorine System through the Addition of TiO₂. *Environmental Science & Technology*. 2021;55(17):11612-23.
 36. Kabdaşlı I, Olmez-Hanci T, Tünay O, Gülhan D, Ecer Ç. Application of response surface methodology for dimethyl phthalate treatment via H₂O₂/UV-C process. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(54):26165-73.
 37. Carotenuto M, Libralato G, Gürses H, Siciliano A, Rizzo L, Guida M, et al. Nonylphenol deca-ethoxylate removal from wastewater by UV/H₂O₂: Degradation kinetics and toxicity effects. *Process Safety and Environmental Protection*. 2019;124:1-7.
 38. Wu Y, Deng L, Bu L, Zhu S, Shi Z, Zhou S. Degradation of diethyl phthalate (DEP) by vacuum ultraviolet process: influencing factors, oxidation products, and toxicity assessment. *Environmental Science and Pollution Research International*. 2019;26(6):5435-44.
 39. Mondal K, Sharma Iitk A. Photocatalytic Oxidation of Pollutant Dyes in Wastewater by TiO₂ and ZnO nano-materials—A Mini-review. *Nanoscience & Technology for Mankind*. 2014:36-72.
 40. Konstantinou IK, Antonopoulou M, Lambropoulou DA. Transformation Products of Emerging Contaminants Formed during Advanced Oxidation Processes. *Transformation Products of Emerging Contaminants in the Environment*. 2014:179-228.
 41. Lee C, Kim H-H, Park NB. Chemistry of persulfates for the oxidation of organic contaminants in water. *Membrane Water Treatment*. 2018;9:405-19.
 42. Zhou Z, Liu X, Sun K, Lin C, Ma J, He M, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review. *Chemical Engineering Journal*. 2019;372:836-51.
 43. Tichonovas M, Krugly E, Jankunaite D, Racys V, Martuzevicius D. Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017;24(21):17584-97.
 44. Yang S, Song Y, Chang F, Wang K. Evaluation of chemistry and key reactor parameters for industrial water treatment applications of the UV/O₃ process. *Environmental Research*. 2020;188:109660.
 45. Zarean M, Bina B, Ebrahimi A, Pourzamani H, Esteki F. Degradation of di-2-ethylhexyl phthalate in aqueous solution by advanced oxidation process. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 2015;4(1).
 46. Chuang Y-H, Shi H-J. UV/chlorinated cyanurates as an emerging advanced oxidation process for drinking water and potable reuse treatments. *Water Research*. 2022;211:118075.
 47. Zhang Y, Wang H, Li Y, Wang B, Huang J, Deng S, et al. Removal of micropollutants by an electrochemically driven UV/chlorine process for decentralized water treatment. *Water Research*. 2020;183:116115.
 48. Chen B, Song J, Yang L, Bai Q, Li R, Zhang Y, et al. Coupling UV-H₂O₂ to accelerate dimethyl phthalate (DMP) biodegradation and oxidation. *Biodegradation*. 2015;26(6):431-41.
 49. Esrafilı A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) advanced oxidation process. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2016;25(132):122-35.
 50. Johari ND, Rosli ZM, Juoi JM, Yazid SA. Comparison on the TiO₂ crystalline phases deposited via dip and spin coating using green sol-gel route. *Journal of Materials Research and Technology*. 2019;8(2):2350-8.
 51. Wang C, Zeng T, Gu C, Zhu S, Zhang Q, Luo X. Photodegradation Pathways of Typical Phthalic Acid Esters Under UV, UV/TiO₂, and UV-Vis/Bi₂WO₆ Systems. *Frontiers in Chemistry*. 2019;7:852.
 52. Wardenier N, Liu Z, Nikiforov A, Van Hulle SW, Leys C. Micropollutant elimination by O₃, UV and plasma-based AOPs: An evaluation of treatment and energy costs. *Chemosphere*. 2019;234:715-24.

53. Song C, Wang L, Ren J, Lv B, Sun Z, Yan J, et al. Comparative study of diethyl phthalate degradation by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: kinetics, mechanism, and effects of operational parameters. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23:2640-50.
54. Lovato ME, Gilliard MB, Cassano AE, Martín CA. Kinetics of the degradation of n-butyl benzyl phthalate using O₃/UV, direct photolysis, direct ozonation and UV effects. *Environmental Science Pollution Research*. 2015;22(2):909-17.