

مروری بر سازوکار حذف محصولات دارویی و مراقبت شخصی (PPCPs) از آب و پساب با پرتوهای
یونیزان
حمایت عسگری لجایر، نصرت‌اله نجفی و ابراهیم مقیسه

دوره ۲، شماره ۳، پاییز ۱۳۹۵، صفحات ۲۹۱-۳۰۵

Vol. 2 (3), Autumn 2016, 291 - 305

**Review on mechanisms of pharmaceuticals
and personal care products (PPCPs)
removal from water and wastewater by
ionizing radiation**

Asgari Lajayer H., Najafi N. and Moghiseh E.



www.jewe.ir

OPEN ACCESS

نحوه ارجاع به این مقاله: عسگری لجایر ح.، نجفی ن. و مقیسه ا. (۱۳۹۵). تحلیلی بر سازوکار حذف محصولات دارویی و مراقبت شخصی (PPCPs) از آب و پساب با پرتوهای یونیزان. محیط زیست و مهندسی آب، جلد ۲، شماره ۳، صفحات: ۲۹۱-۳۰۵

How to cite this paper: Asgari Lajayer H., Najafi N and Moghiseh E. (2016). Review on mechanisms of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) removal from water and wastewater by ionizing radiation. J. Environ. Water Eng., 2(3), 291 - 305

مروری بر سازوکار حذف محصولات دارویی و مراقبت شخصی (PPCPs) از آب و پساب با پرتوهای یونیزان

حمایت‌عسگری لجایر^{۱*}، نصرت‌اله نجفی^۲ و ابراهیم مقیسه^۳

^۱ دانشجوی دکتری، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ دانشیار، گروه علوم و مهندسی خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۳ استادیار، پژوهشکده کشاورزی هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، کرج، ایران

*نویسنده مسئول: h-asgari@tabrizu.ac

تاریخ پذیرش: [۱۳۹۵/۰۷/۰۴]

تاریخ دریافت: [۱۳۹۵/۰۳/۱۹]

چکیده

با رشد جمعیت، مصرف محصولات دارویی و مراقبت شخصی (PPCPs) افزایش یافته است. PPCPs شامل گروه متنوعی از داروهای مورد استفاده در دام‌پزشکی، فعالیت‌های کشاورزی، بهداشت و سلامت انسان مانند مسکن‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها، هورمون‌ها و غیره می‌شود. به دلیل عدم توانایی فرآیندهای تصفیه فیزیکی مانند نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس و زیستی مثل لجن فعال در تجزیه PPCPs، این نوع آلاینده‌ها وارد رودخانه‌ها، دریاچه‌ها، آب زیرزمینی و حتی ذخایر آب آشامیدنی می‌شوند. با گسترش فن‌آوری‌های نوین، پرتوهای یون‌ساز برای تخریب PPCPs در محیط‌های آبی پیشنهاد شده است. پرتوهای یون‌ساز برای حذف و معدنی کردن طیف گسترده‌ای از PPCPs مؤثر بوده و کارایی حذف و معدنی کردن بیش از ۵۰ درصد ترکیباتی مانند اسید کلوفیبریک، متوپرولول، اسید دیفنلیک، پاراستامول، اسید استیل سالیسیلیک، استوانیلون، کتوپروفن، ایبوپروفن، دیکلوفناک، سولفامتوکسازول و کلرامفنیکل دارد. در حذف PPCPs با پرتوهای یون‌ساز، شناسایی محصولات حدواسط و نهایی برای یافتن سازوکارهای حذف آنها، بهینه کردن کارایی حذف و آگاهی از پایداری و سمیت مواد اصلی و محصولات فرعی تولید شده ضروری است. به دلیل گسترش مصرف خودسرانه انواع داروها، آنتی‌بیوتیک‌ها و لوازم آرایشی و بهداشتی از یک طرف و استفاده سیستم لجن فعال برای تصفیه زیستی از در اکثر تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و عدم توانایی این سیستم در حذف آلاینده‌های نوظهور مانند PPCPs از سوی دیگر، پساب‌های تولید شده در تصفیه‌خانه‌های ایران ممکن است حاوی غلظت قابل توجهی از PPCPs باشند. لذا، تحقیقات ملی برای بررسی حذف PPCPs یا دیگر آلاینده‌های آلی با پرتوهای یون‌ساز در مطالعات آینده مورد نیاز می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: آلاینده‌های آلی، پرتوهای یون‌ساز، فن‌آوری هسته‌ای، PPCPs

۱- مقدمه

آلودگی آب و فاضلاب یکی از مهم‌ترین مشکلات و چالش‌های ایران و جهان می‌باشد. منابع اصلی آلاینده‌های آب شامل کارخانه‌های صنعتی (نساجی، لاستیک‌سازی، چرم‌سازی، پلاستیک‌سازی، صنایع غذایی و دارویی، رنگ‌سازی و غیره)، فعالیت‌های کشاورزی (سموم، داروهای مورد استفاده برای آبیاری و احشام و غیره)، فاضلاب‌های شهری و غیره می‌باشد. این آلاینده‌ها به دلیل اثرات سوء آنها بر سلامتی انسان شامل جهش‌زایی، سرطان، بیماری‌های قلبی-عروقی و غیره بسیار خطرناک بوده و باید قبل از ورود به محیط زیست حذف گردند (Velasquez 2011). آلاینده‌ها از نظر ماهیت به سه گروه آلی، معدنی و زیستی تقسیم می‌شود. آلاینده‌های آلی شامل طیف وسیعی از آلاینده‌ها مانند هیدروکربن‌های آروماتیک حلقوی^۱ (PAHs)، بی‌فنیل‌های پلی‌کلره^۲ (PCBs)، ترکیبات فنلی، دیوکسین، فتالات می‌باشد (El-Motaium 2006). در چند دهه اخیر با رشد جمعیت، مصرف زیاد PPCPs ها، عدم توانایی فرآیندهای تصفیه فیزیکی مانند فیلتراسیون (شامل نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس) و زیستی مثل لجن فعال در تجزیه PPCPs، باعث انتشار این نوع آلاینده‌های آلی نوظهور به رودخانه‌ها، دریاچه‌ها، آب‌های زیرزمینی و حتی ذخایر آب آشامیدنی شده، به تبع آن نیز نگرانی‌های علمی و عمومی به دلیل پتانسیل بالای آنها در آسیب زدن به اکوسیستم‌های آبی و سلامت انسان افزایش یافته است (He et al. 2014). PPCPs ها شامل گروه بسیار متنوعی از مواد دارویی مورد استفاده در دامپزشکی، فعالیت‌های کشاورزی، بهداشت و سلامت انسان (Ferreira et al. 2016) مانند مسکن‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها، هورمون‌ها، داروهای ضدالتهابی، بلوک‌کننده‌های بتا^۳، تنظیم‌کننده‌های چربی، داروهای بهبود ناتوانی جنسی و غیره و محصولات مراقبت شخصی مانند لوازم آرایشی و بهداشتی، حشره‌کش‌ها، مواد نگهدارنده و غیره می‌شود (Wang و Chu، 2016). این ترکیبات برای تشخیص، پیشگیری و درمان بیماری‌های مختلف انسان و احشام استفاده و در مدت زمان کوتاهی پس از تزریق دفع شده (Lin و Li، 2016) و بعد از تخلیه در منابع آبی به دلیل داشتن قطبیت بالا و فراریت کم بر خلاف آلاینده‌های آلی پایدار مرسوم مانند PAHs، به راحتی انتقال می‌یابند (Zhang et al. 2014). بسیاری از PPCPs ها پایدار و شبه پایدار، سمی و مقاوم در برابر تجزیه زیستی در محیط بوده و پتانسیل انباشت زیستی را داشته؛ لذا حتی در غلظت‌های کم می‌توانند باعث اثرات زیان‌بار بر سلامتی انسان و محیط زیست گردند (Wang و Chu، 2016)؛ هرچند که زیست‌تخریب‌پذیری برخی دیگر از ترکیبات مانند تریکلوزان^۴ با روش‌های متداول تصفیه یا در محیط زیست بالا بوده (تا حدود ۹۰ درصد) ولی ممکن است مقادیر باقیمانده هنوز برای تخلیه به آب‌ها زیاد باشد (Ferreira et al. 2016). برای اندازه‌گیری این ترکیبات حتی در غلظت‌های بسیار پایین (نانوگرم بر لیتر تا میکروگرم بر لیتر) از روش‌های آزمایشگاهی مانند استخراج با فاز جامد^۵، LC-MS^۶، GC-MS^۷ و غیره می‌توان استفاده نمود (Prasse et al. 2016). فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۸ (AOPs) از قبیل ازون، فنتون، شبه‌فنتون، فرابنفش، پرتوهای یون‌ساز مانند گاما و بیم‌الکترون و ترکیب این روش‌ها مانند UV/O₃، UV/H₂O₂ و غیره که به تولید رادیکال هیدروکسیل وابسته بوده برای تخریب آلاینده‌های آلی سمی و مقاوم مانند PPCPs یا سایر آلاینده‌های آلی در محیط‌های آبی پیشنهاد شده است (Tarr 2003؛ He et al. 2014؛ Wang و Chu، 2016). گزارش شده است در بین AOPs ها، پرتوهای یونیزان به دلیل تولید هم‌زمان و تقریباً برابر گونه‌های اکسند و کاهنده، توانایی حذف انواع آلاینده‌های آلی را دارد. رادیکال هیدروکسیل (OH[•])، اتم هیدروژن (H[•]) و الکترون هیدراته (e⁻_{aq})، گونه‌های اولیه واکنش رادیولیز^۹ آب بر اثر جذب انرژی پرتوهای یون‌ساز می‌باشند. سازوکار تشکیل

¹ Poly Aromatic Hydrocarbons

² Poly Chlorinated Biphenyl's

³ Beta-blockers

⁴ Triclosan

⁵ Solid phase extraction

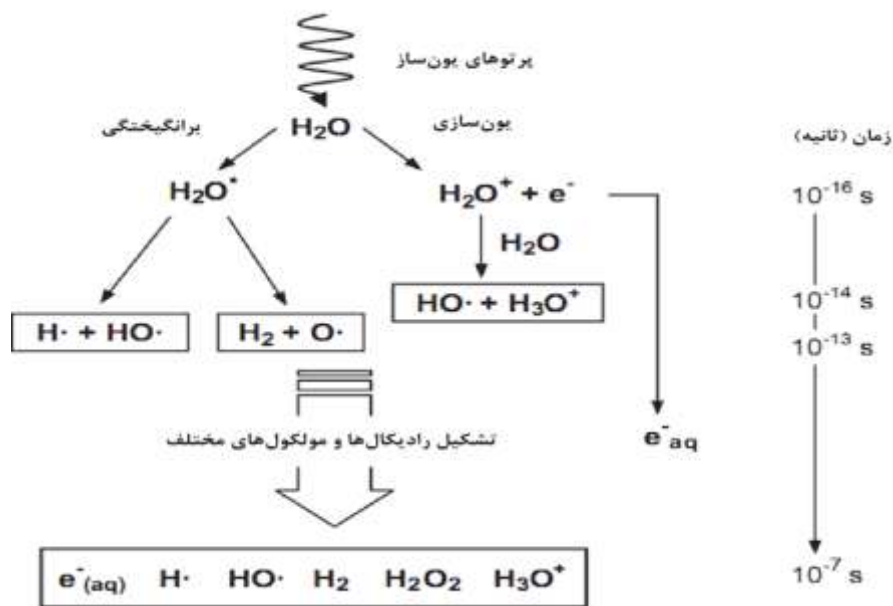
⁶ Liquid chromatography and mass spectrometer

⁷ Gas chromatography and mass spectrometer

⁸ Advanced oxidation processes

⁹ Radiolysis

برخی رادیکال‌ها و مولکول‌ها در اثر پرتوهای یون‌ساز در شکل (۱) آورده شده است (Rivera-Utrilla et al. 2013). الکترون هیدراته و اتم هیدروژن کاهنده‌های قوی به ترتیب با پتانسیل کاهش $-2/77$ و $-2/3$ ولت می‌باشد. اتم هیدروژن نسبت به الکترون هیدراته فراوانی و قدرت کاهندگی کمتری داشته، ولی ثابت واکنش نسبتاً کم آن با جاروکننده‌های رادیکال موجود در این‌گونه طبیعی، آن را برای حذف برخی آلاینده‌های آلی مهم کرده است. رادیکال هیدروکسیل نیز اکسنده قوی و دارای پتانسیل اکسایش $2/8$ ولت می‌باشد. الکترون هیدراته از طریق واکنش‌های انتقال الکترون، اتم هیدروژن ربایش^۱ و افزودن هیدروژن و رادیکال هیدروکسیل افزودن آن، ربایش هیدروژن و انتقال الکترون باعث تخریب آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی می‌شود. واکنش‌های الکترون هیدراته برای حذف آلاینده‌های آلی هالوژنه مانند ترکیبات ارگانوکلره استفاده شده و اغلب باعث کلردایی آن ترکیبات می‌شود. افزودن رادیکال هیدروکسیل برای حذف ترکیبات آلی آروماتیک و آلیفاتیک غیراشباع و ربایش هیدروژن آن نیز برای حذف ترکیبات آلی اشباع و غیراشباع زیادی مانند آلدئیدها و کتون‌ها به کار می‌رود. از پرتوهای یون‌ساز، پرتو گاما و بیم الکترون امکان استفاده برای اهداف حذف آلاینده‌های آلی از آب، پساب و غیره را دارد (Tarr 2003). پرتو گاما از هر دو منبع کبالت-۶۰ و سزیم-۱۳۷ نفوذ بالایی داشته ولی هزینه‌های بالای انرژی و نگرانی‌های ایمنی مهم‌ترین عامل محدود کننده کاربرد آنها بوده؛ در حالی که بیم الکترون به دلیل آهنگ بالای دز و نداشتن منبع رادیوایزوتوپی برای کاربرد صنعتی حذف آلاینده‌های آلی از منابع آب مناسب‌ترین گزینه می‌باشد (Wang و Chu، 2016). طبق بررسی به عمل آمده، تاکنون در کشور مطالعه‌ای در مورد کاربرد پرتوهای یون‌ساز گاما یا بیم الکترون در حذف و معدنی شدن PPCPs یا سایر آلاینده‌های آلی در محیط‌های آبی انجام نشده است. لذا، در این مقاله سعی شد بر اثر پرتوهای یون‌ساز در حذف و معدنی شدن PPCPs ها و سازوکار تأثیر آنها، ارزیابی سمیت محلول پرتوتابی شده حاوی PPCPs و همچنین سازوکار حذف برخی آلاینده‌های آلی مهم آب و فاضلاب غیر از PPCPs بحث و بررسی گردد.



شکل ۱- تولید رادیکال‌ها و مولکول‌های مختلف با جذب انرژی پرتوهای یون‌ساز در آب خالص (Rivera-Utrilla et al. 2013)

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- حذف محصولات مراقبت‌های شخصی و بهداشتی از منابع آب با پرتوهای یونیزان

¹ Hydrogen abstraction

۲-۱-۱- تأثیر پرتوهای یونیزان بر حذف و معدنی شدن PPCPs

عمده مطالعات به حذف و معدنی شدن PPCPs به دلایل تأثیر ماتریکس آب^۱ از قبیل حضور مواد آلی محلول، آنیون‌های مختلف معدنی مانند کربنات، بیکربنات، نیترات، نیتريت، سولفات و کلرید، اسید هیومیک و غیره در آب‌های سطحی، زیرزمینی و پساب فاضلاب‌های صنعتی و شهری و به تبع آن واکنش‌های این مواد با رادیکال‌های واکنش‌پذیر تولید شده حاصل از رادیولیز آب، در آب خالص انجام شده است (He et al. 2014، Wang و Chu، 2016). از سوی دیگر، در اغلب تحقیقات از غلظت بالایی از PPCPs برای سهولت تشخیص ترکیبات آنها استفاده شده است؛ اگرچه به دور از شرایط واقعی ماتریکس آب بوده، ولی می‌تواند نشان دهنده برخی شرایط مانند تصفیه پساب کارخانجات داروسازی باشد (Wang و Chu، 2016). خلاصه نتایج برخی مطالعات موجود بر کارایی حذف و معدنی شدن PPCPs در آب خالص (آب دی‌یونیزه یا تقطیر) با پرتوهای یونیزان در جدول (۱) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پرتوهای یونیزان برای حذف یا معدنی کردن طیف گسترده‌ای از PPCPs در محلول‌های آبی مؤثر بوده و در بسیاری از موارد مانند اسید کلوفیبریک^۲، متوپرولول^۳، اسید دیفنلیک^۴، پاراستامول^۵، استیل سالیسیلیک اسید^۶، استووانیلون^۷، کتوپروفن^۸، ایبوپروفن^۹، دیکلوفناک^{۱۰}، سولفامتوکسازول^{۱۱} و کلرامفنیکل^{۱۲} به کارایی حذف و معدنی کردن بیش از ۵۰ درصد منجر شده است. مقایسه روش‌های مختلف AOP در حذف PPCPs بسیار اندک است؛ به‌عنوان مثال، حذف قسمت عمده برخی مواد دارویی مانند ماده حاجب اشعه ایکس^{۱۳} (Kwon et al. 2012) و کلروفیبریک اسید (Csay et al. 2014) با پرتوهای یونیزان به دلیل وجود هم‌زمان گونه‌های اکسنده و کاهنده در رادیولیز آب بوده در حالی که به ازون و دیگر روش‌های AOP مقاوم می‌باشد (Ternes et al. 2003). هم‌چنین با توجه به جدول (۱) مشهود است که برای معدنی شدن کامل PPCPs به کربن دی‌اکسید از طریق تولید حد واسط‌ها مانند کربوکسیلیک اسید، آلدئید و غیره توسط پرتوهای یون‌ساز، دزهای جذبی بسیار بالایی مورد نیاز بوده که تأمین دزهای مربوطه در تصفیه آب یا فاضلاب از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست. لذا برای بهبود کارایی حذف و معدنی شدن و کاهش هزینه‌ها، باید پرتوهای یون‌ساز را با دیگر تکنیک‌ها از قبیل هیدروژن پراکسید، ازون، تصفیه زیستی و غیره تلفیق نمود. از آنجا که در تصفیه آب یا فاضلاب، معدنی شدن کامل PPCPs لازم نبوده و هدف بهبود زیست‌تخریب‌پذیری آنها و به‌دنبال آن تصفیه زیستی فاضلاب می‌باشد؛ لذا با تلفیق پرتوهای یون‌ساز با روش‌های متداول تصفیه زیستی مثل لجن فعال، از ورود PPCPs به محیط زیست جلوگیری شده و سیستم نیز از لحاظ عملیاتی مقرون به صرفه می‌گردد (Chu و Wang، 2016). نتایج Kim et al. (2015) نشان داد که پرتو گاما با دز ۲ کیلوگری باعث افزایش زیست‌تخریب‌پذیری لینکومایسین^{۱۴}، سولفامتوکسازول و تتراسایکلین^۱ در محلول‌های آبی به ترتیب به میزان ۱۸/۹، ۲۸/۳ و ۳۶/۶ درصد شد. et al.

¹ Water matrix

² Clofibrac acid

³ Metoprolol

⁴ Diphenolic acid

⁵ Paracetamol

⁶ Acetylsalicylic acid

⁷ Acetovanillone

⁸ Ketoprofen

⁹ Ibuprofen

¹⁰ Diclofenac

¹¹ Sulfamethoxazole

¹² Chloramphenicol

¹³ X-ray contrast agent

¹⁴ Lincomycin

Kimura (2012) نیز حذف و زیست‌تخریب‌پذیری برخی PPCPs را با تلفیق پرتو گاما و سیستم لجن فعال بررسی نمودند. آنان ۵ میکروگرم بر لیتر هر یک از مواد دارویی آروماتیک (آسپرین^۲، ایبوپروفن، کاربامازپین^۳، مفنمیک اسید^۴ و کتوپروفن)، آلیفاتیک (اوسلتامیویر^۵) و کلره (کلوفیبریک اسید و دیکلوفناک) به مخلوط فاضلاب و لجن فعال جمع‌آوری شده از تصفیه‌خانه فاضلاب افزوده و سپس با دز تا ۲ کیلوگری گاما پرتوتابی کردند. نتایج آنان نشان داد که تجزیه کامل اوسلتامیویر و آسپرین در دو ساعت و ایبوپروفن در ۴ ساعت با سیستم منفرد لجن فعال بدون پرتوتابی به دست آمد؛ ولی بقیه ترکیبات مورد آزمایش در متوسط زمان ماند فاضلاب در مخزن هوادهی (۸ ساعت) به طور کامل تجزیه نشدند. PPCPs تجزیه نشده با لجن فعال (کاربامازپین، مفنمیک اسید، کتوپروفن، کلوفیبریک اسید و دیکلوفناک) با پرتو گاما به غلظت کم‌تر از آستانه سمیت مزمین مواد دارویی (۰/۰۵ میلی‌گرم بر لیتر) کاهش یافتند؛ طوری که کاربامازپین، کلوفیبریک اسید و دیکلوفناک در دز ۱ کیلوگری و مفنمیک اسید و کتوپروفن در ۲ کیلوگری به این میزان تقلیل یافتند.

۲-۱-۲- سازوکار حذف PPCPs با پرتوهای یونیزان

در حذف PPCPs با پرتوهای یونیزان، شناسایی حدواسطها و محصولات نهایی برای یافتن سازوکارهای حذف آنها، بهینه کردن کارایی حذف و آگاهی از پایداری و سمیت مواد مادری و محصولات فرعی تولید شده ضروری است. عمده‌ترین روش برای شناسایی حدواسطها و محصولات نهایی، افزودن جاروکننده‌های رادیکال‌ها، کاربرد روش رادیولیز پالسی^۶ و استفاده از روش‌های تجزیه‌ای مدرن شامل LC-MS، GC-MS، IC^v و غیره می‌باشد (Wang و Chu، 2016). در مورد افزودن جاروکننده‌های رادیکال می‌توان بیان نمود که با افزودن آنها، می‌توان رادیکال مسئول تخریب رادیولیتیکی آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی را تشخیص داد. به‌عنوان مثال، از جاروکننده‌های رادیکال‌ها، ترت‌بوتانول، متانول و ایزوپروپانول با رادیکال هیدروکسیل نسبت به الکترون هیدراته سریعاً واکنش داده و به‌عنوان جاروکننده رادیکال هیدروکسیل عمل می‌نماید ولی N₂O با جارو کردن الکترون هیدراته و اتم هیدروژن می‌تواند باعث تشدید تولید رادیکال هیدروکسیل شده و در محلول‌های اشباع شده با N₂O، رادیکال هیدروکسیل گونه واکنش‌پذیر اصلی می‌باشد (Buxton et al. 1998). روش رادیولیز پالسی برای مطالعه تولید و فروپاشی واکنش‌های ناپایدار (زودگذر) سریع‌تر از ۱۰۰ میکروثانیه استفاده می‌شود (Song et al. 1998). در این روش نیز با افزودن جاروکننده‌های رادیکال‌های مختلف به محلول، واکنش‌های رادیکال‌های آزاد از قبیل رادیکال‌های هیدروکسیل، الکترون هیدراته و غیره با آلاینده‌ها به دست آمده که به درک سازوکار حذف آنها کمک می‌نماید (Szabó et al. 2012؛ Wang و Chu، 2016). روش‌های GC-MS، LC-MS و IC نیز برای شناسایی برخی حدواسطها و محصولات نهایی تولید شده ناشی تخریب آلاینده‌های آلی مانند کربوکسیلیک اسید، فرمیک اسید، اگزالیک اسید، هیدروکوئینون^۸، بنزوکوئینون^۹ و غیره به کار می‌رود (Yu et al. 2010). نتایج Yu et al. (2008) نشان داد که ۳۰ میلی‌گرم بر لیتر سفاکلور^{۱۰} به‌طور کامل در دز جذبی ۱ کیلوگری حذف شده ولی با افزودن متانول و تیواوره به‌دلیل جارو کردن رادیکال هیدروکسیل تقریباً هیچ کاهشی در غلظت سفاکلور پس از پرتوتابی مشاهده

¹ Tetracyclines

² Aspirin

³ Carbamazepine

⁴ Mefenamic acid

⁵ Oseltamivir

⁶ Pulse radiolysis

⁷ Ion chromatography

⁸ Hydroquinone

⁹ Benzoquinone

¹⁰ Cefaclor

نشد. Liu et al. (2011) و Zheng et al. (2011) نیز مشابه نتایج Yu et al. (2008) به ترتیب در مورد ترکیبات دیکلوفناک و ایوپروفن با افزودن متانول و تیواوره مشاهده کردند. در تحقیقی روش رادیولیز پالسی برای شناسایی واکنش‌های رادیکال هیدروکسیل تشکیل شده با رادیولیز آب با ۲،۶-دیکلروانیلین^۱ استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزوده شدن رادیکال هیدروکسیل به حلقه بنزن، رادیکال هیدروکسی-سیکلوهاگزادی‌انیل^۲ تشکیل شده که آن نیز تا حدودی به رادیکال انیلین در غیاب اکسیژن و یا رادیکال پراکسی در حضور اکسیژن حل شده تبدیل می‌شود (Homlok et al. 2012). با رادیولیز آب، گونه‌های واکنش‌پذیر مهم برای تخریب آلاینده‌های آلی (رادیکال‌های هیدروکسیل، الکترون هیدراته و غیره) تولید شده؛ به طوری که رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان اکسنده قوی و الکترون هیدراته کاهنده قوی، در واکنش با مواد آلی به ترتیب به‌عنوان الکترون دوست^۳ و هسته دوست^۴ رفتار می‌کنند (Buxton et al. 1998). رادیکال هیدروکسیل به‌آسانی به پیوندهای اشباع نشده حلقه بنزنی افزوده شده و منجر به گسسته شدن حلقه‌های آروماتیک و متعاقب آن تولید اسید کربوکسیلیک، استالدئید و دیگر ترکیبات حد واسط در محلول می‌شود. در حضور اکسیژن که در ماتریکس آب معمول بوده، گونه‌های کاهنده الکترون هیدراته و اتم هیدروژن با اکسیژن واکنش داده و باعث جارو شدن این گونه‌ها می‌شود (Wang و Chu، 2016). برعکس رادیکال هیدروکسیل، الکترون هیدراته با مولکول‌های آلی دارای اتم هالوژن از طریق واکنش‌های جذب الکترون واکنش‌پذیری بالایی داشته و با انجام واکنش، یون هالید به محلول آزاد می‌شود (Buxton et al. 1998).

گزارش شده است که رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان گونه واکنش‌پذیر غالب، مسئول تخریب بسیاری از PPCPs مانند متوپرولولتارتارات^۵ Slegers و Tilquin (2006)، پنی‌سیلین^۶ G، پنی‌سیلین^۷ V و آموکسی سیلین^۸ Song et al. (2008)، ایوپروفن (2011) Zheng et al.، سیتارابین^۹ Ocampo-Pérez et al. (2011)، سولفادیازین^۹ Guo et al. (2012) و اسید دفنولیک (2013) Abdel et al. در محلول‌های آبی با پرتوتابی می‌باشد ولی در تخریب مترونیدازول^{۱۰} Sánchez-Polo et al. (2009) و دیکلوفناک (2011) Homlok et al. هر دو گونه اکسنده و کاهنده مهم بوده زیرا تخریب آنها با دو روش کاهش با الکترون هیدراته و اتم هیدروژن و اکسایش با رادیکال هیدروکسیل اتفاق می‌افتد. Kimura et al. (2012) نیز در شرح دلیل حذف کاربامازپین، اسید کلروفیبریک و دیکلوفناک در دزهای پایین نسبت به اسید مفنمیک و کتوپروفن گزارش کردند که حذف این ترکیبات با رادیکال هیدروکسیل بوده و رادیکال هیدروکسیل به‌دلیل الکترون دوستی بالا به مکان‌های دارای تراکم الکترون مانند حلقه فنیل حمله می‌نماید. حلقه‌های فنیل کاربامازپین، اسید کلروفیبریک و دیکلوفناک دارای گروه‌های اهدا کننده الکترون مانند گروه آزوپین (کاربامازپین)، آلکوکسی (اسید کلروفیبریک) و غیره بوده؛ در حالی که ترکیبات اسید مفنمیک و کتوپروفن دارای گروه‌های کربونیل و کربوکسیل به‌عنوان پذیرنده الکترون در حلقه فنیل بوده و در نتیجه در دزهای بالاتر تخریب می‌شوند.

¹ 2,6-dichloroaniline

² Hydroxy-cyclohexadienyl

³ Electrophile

⁴ Nucleophile

⁵ Metoprolol tartrate

⁶ Penicillin

⁷ Amoxicillin

⁸ Cytarabine

⁹ Sulfadiazine

¹⁰ Metronidazole

جدول (۱)- حذف و معدنی شدن برخی PPCPs در آب خالص با پرتوهای یون ساز

مرجع	درصد معدنی شدن (دز جذبی به کیلوگری)	درصد کارایی حذف (دز جذبی به کیلوگری)	منبع پرتو یون ساز	غلظت (میلی مولار)	زیر گروه/کلاس	نوع ترکیب
(Sánchez-Polo et al. 2009)	۵٪ (۰/۷)	۵۰٪ (۰/۴) ۹۰٪ (۱/۴)	^{60}Co	۰/۱۴	آنتی بیوتیک/نیتروایمیدازول	مترونیدازول
(Csay et al. 2012)	۶۰٪ (۷-۱۰)	۱۰۰٪ (۱/۵)	^{60}Co	۰/۱	آنتی بیوتیک	کلرامفنیکل
(Guo et al. 2012)	ارائه نشده	۹۵٪ (۱/۱)	^{60}Co	۰/۰۴	آنتی بیوتیک/سولفونامید	سولفادیازین
(Liu et al. 2014)	۹٪ (۱)	۹۵٪ (۱)	^{60}Co	۰/۰۷	آنتی بیوتیک/سولفونامید	سولفامتازین
(Sagi et al. 2014)	۵۸٪ (۱۰)	۱۰۰٪ (۵)	^{60}Co	۰/۱	آنتی بیوتیک/سولفونامید	سولفامتوکسازول
(López Peñalver et al. 2012)	۲۷٪ (۲)	۱۰۰٪ (۰/۶)	^{137}Cs	۰/۰۵	آنتی بیوتیک/تتراسایکلین	تتراسایکلین
(Yu et al. 2008)	۲۰٪ (۶۰-۱۰۰)	۱۰۰٪ (۱)	^{60}Co	۰/۰۸	آنتی بیوتیک/بتا-لاکتام	سفاکلور
(Ocampo-Pérez et al. 2011)	۴۰٪ (۱)	۱۰۰٪ (۰/۶)	^{60}Co	۰/۰۴	ضد سرطان	سیتارابین
(Zheng et al. 2011)	۷۰٪ (۱/۵)	۱۰۰٪ (۱/۱)	^{60}Co	۰/۱۴	ضدالتهاب	ایبوپروفن
(Illés et al. 2013)	۶۷٪ (۵)	۱۰۰٪ (۲)	^{60}Co	۰/۴	ضدالتهاب	کتوپروفن
(Homlok et al. 2011)	۸۰٪ (۲۰)	۱۰۰٪ (۲)	^{60}Co	۰/۵	ضدالتهاب	دیکلوفناک
(He et al. 2014)	۶۱/۵٪ (۲)	۱۰۰٪ (۰/۵)	EB	۰/۱۴		
(Gonter et al. 2012)	۵۰٪ (۴۰) ۱۰۰٪ (۸۰)	۱۰۰٪ (۱۵)	^{60}Co	۰/۵	ضدالتهاب	استونانیلون
(Szabó et al. 2014)	۵۰٪ (۳۰، ۱mM)	۷۰٪ (۶)	^{60}Co	۰/۵	ضدالتهاب	استیل سالیسیلیک اسید
(Szabó et al. 2012)	۵۰٪ (۴۰) ۰/۶۶mM	۱۰۰٪ (۸) ۰/۰۶۶mM	^{60}Co	۰/۰۶۶ و ۰/۶۶	ضدتب	پاراستامول
Abdel et al. (2013)	۷۳٪ (۱)	۹۰٪ (۰/۶)	^{60}Co	۰/۳۵	ترکیبات مختل کننده غدد درون ریز (EDC)	دیفنولیک اسید
(Kimura et al. 2006)	۲۰٪ (۳۷/۵)	۱۰۰٪ (۲۰)	^{60}Co	۰/۰۰۱	EDC	پارا-نونیلفنول
(Kimura et al. 2004)	ارائه نشده	۹۸٪ (۱۰)	^{60}Co	10^{-6} تا 10^{-8}	EDC	۱۷ بتا- استرادیول
(Kwon et al. 2012)	۴۰٪ (۱۵۰)	۹۰٪ (۲۰)	EB	۰/۱	ماده حاجب اشعه ایکس	یوپرومید
(Slegers و Tilquin, 2006)	۹۴٪ (۲۸) ۷۴٪ (۲۵)	۹۷٪ (۲۸) ۸۹٪ (۲۵)	EB ^{60}Co	۳/۷۵	بتا بلاکر	متوپرولول
(Csay et al. 2014)	۸۰٪ (۴۰)	۱۰۰٪ (۵) ۸۱٪ (۱۲)	^{60}Co	۰/۵	تنظیم کننده چربی	اسید کلوفیبریک
(Song et al. 2008)	ارایه نشده	۹۲٪ (۱۲) ۹۵٪ (۱۲)	^{137}Cs	۱	آنتی بیوتیک/بتا-لاکتام آنتی بیوتیک/بتا-لاکتام آنتی بیوتیک/بتا-لاکتام	پنی سیلین V پنی سیلین G آموکسی سیلین

۳-۱-۲- آزمون ارزیابی سمیت اکولوژیکی^۱ PPCPs

در حذف آلاینده‌های آلی با پرتوهای یونیزان به‌دلیل تخریب مواد مادری و تولید حدواسط‌ها، آگاهی از نوع دقیق حد واسط‌های تولید شده و سمیت آن‌ها ضروری است. به‌دلیل مشکل بودن شناسایی تعداد زیاد حدواسط‌ها، برای بررسی پتانسیل خطر آنها به اکوسیستم و سلامتی انسان و ارزیابی عملکرد پرتودهی، از آزمون سمیت استفاده می‌شود (Wang و Chu، 2016). آزمون سمیت در واقع یک روش آزمون زیستی بوده که از جانداران زیادی مثل انواع ماهی‌ها، جلبک‌ها، باکتری‌ها و انواع جانداران آب‌های شیرین و شور برای آشکارسازی، اندازه‌گیری یا تأثیر یک یا چند ماده سمی، فاضلاب یا عوامل محیطی به‌تنهایی یا توأم با یکدیگر را مورد بررسی قرار می‌دهد (Asadi و Mahvi، 2013). برخی روش‌های ارزیابی سمیت حاد آب و فاضلاب شامل بیولومینسانس ویبریو فیشری^۲ و *دافنیا مگنا*^۳ و ژنتیکی شامل جلبک‌ها، اتوکسی رزورفین دآلکیلایز^۴ (EROD)، زبرا فیش یا ماهی گوره‌خری^۵، مخمر نوترکیب^۶ و غیره می‌باشد. در بین روش‌های مذکور، استفاده از باکتری‌های بیولومینسانس ویبریو فیشری به‌عنوان یک روش آزمون زیستی آسان، سریع، حساس و ارزان قیمت برای ارزیابی اثرات سمیت PPCPs در محلول‌های آبی بعد از پرتودهی یون‌ساز پیشنهاد شده است (Wang و Chu، 2016). Kang et al. (2012) با ارزیابی سمیت تتراکلروفلن افزوده شده به پساب و آب بسیار خالص و تیمار شده با تلفیق پرتو گاما و دی‌اکسید تیتانیم با باکتری *دافنیا مگنا* گزارش کردند که پرتوتابی گاما برای حذف تتراکلروفلن در هر دو نوع آب به‌دلیل افزایش سمیت با افزایش دز پرتوتابی توصیه نمی‌شود. آنان دلیل افزایش سمیت را عدم معدنی شدن کامل حتی در حداکثر دز پرتوتابی استفاده شده (۱۰ کیلوگری) و به‌تبع آن تشکیل ترکیبات حدواسط بسیار سمی‌تر از تتراکلروفلن شامل بنزوکوئینون، هیدروکوئینون، رزورسینول^۷ و کاتکول^۸ نسبت دادند. با تلفیق نانوذرات با پرتو گاما، سمیت اندازه‌گیری شده به‌دلیل کاهش مقادیر بنزوکوئینون و هیدروکوئینون کاهش یافت. Illés et al. (2013) با بررسی سمیت محلول ایوپروفن پرتوتابی شده با گاما با استفاده از باکتری لومینسانس ویبریو فیشری و *دافنیا مگنا* گزارش کردند که سمیت محلول این ترکیب در ابتدا افزایش ولی با افزایش دز پرتوتابی کاهش یافت. به‌دلیل زیاد بودن محصولات فرعی، ترکیبات درگیر در افزایش سمیت مشخص نگردید. محلول ایوپروفن بعد از دز جذبی ۲ کیلوگری به‌دلیل تشکیل آلدئیدها، اسید کربوکسیک با وزن مولکولی کم و پراکسیدهای آلی ناشی از تخریب حلقه آروماتیک هنوز سمی بود؛ هرچند که این ترکیبات به‌دلیل جذب نور با طول موج کوتاه، در این آزمایش تشخیص داده نشدند. به‌طور کلی، به‌دلیل تشکیل محصولات فرعی سمی، دز جذبی بیشتری برای معدنی شدن کامل ایوپروفن و محصولات فرعی لازم بود. نتایج مشابهی در مورد تخریب سولفامتوکسازول (Sagi et al. 2014)، کتوپروفن (Illés et al. 2012) و اسید کلوفیبریک (Csay et al. 2014) در محلول هوادهی شده با پرتو گاما مشاهده گردید. López Peñalver et al. (2013) نیز در مورد تغییر سمیت تتراسایکلین حل شده در آب سطحی، آب زیرزمینی و فاضلاب را در طول پرتودهی، با باکتری ویبریو فیشری بررسی و گزارش نمودند که سمیت در دزهای پایین بین ۰/۱ تا ۰/۴ کیلوگری، به‌دلیل

¹ Ecotoxicity evaluations

² *Vibrio fischeri*

³ *Daphnia magna*

⁴ Ethoxy resorufin dealkylase

⁵ Zabrash

⁶ Yeast recombinant

⁷ Resorcinol

⁸ Catechol

تولید حد واسط‌های با سمیت بالا شامل هیدروتتراسایکلین، آنهیدروکلروتتراسایکلین^۱، ترینولید^۲ و غیره سمیت افزایش یافته ولی با افزایش دز جذبی به ۱ کیلوگرم، سمیت به سرعت در آب سطحی و زیرزمینی کاهش یافت. علاوه بر موارد مذکور گزارش شده است که افزایش تشکیل پراکسید هیدروژن ناشی از فرآیند رادیولیز آب ممکن است برای جانداران محک مضر بوده و در افزایش سمیت مشارکت نماید (Illés et al. 2013؛ Sagi et al. 2014).

با استناد به مطالب ارائه شده در مورد PPCPs ها، سازوکار حذف و سمیت محلول‌های پرتوتابی شده آنها می‌توان بیان نمود که به دلیل استفاده از سیستم لجن فعال برای تصفیه زیستی در اکثر تصفیه‌خانه‌های فاضلاب ایران (Shaygan و Afshari، 2004)، و عدم توانایی این سیستم تصفیه در حذف آلاینده‌های نوظهور مانند PPCPs ها (Kimura et al. 2012؛ He et al. 2014) از یک طرف، و گسترش مصرف خودسرانه انواع مواد دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها و لوازم آرایشی و بهداشتی در ایران از سوی دیگر، پساب‌های تولید شده تصفیه‌خانه‌های ایران ممکن است حاوی غلظت قابل توجهی از PPCPs ها بوده و باعث آلودگی آب‌های سطحی، زیرزمینی و آشامیدنی شوند. لذا، تحقیقات لازم برای بررسی حذف PPCPs ها یا سمیت محصولات فرعی تولید شده از آنها برای امکان‌سنجی نصب پرتودهنده‌های یونیزان در تصفیه‌خانه‌ها در مطالعات آینده مورد نیاز می‌باشد.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- سازوکار حذف برخی آلاینده‌های آلی غیر از PPCPs ها از منابع آب با پرتوهای یونیزان

گزارش شده است که میزان حذف مواد حل شده مانند آلاینده‌های آلی از محلول به غلظت آن‌ها، غلظت رادیکال‌های واکنش‌پذیر تولید شده، ثابت واکنش مرتبه دوم^۳ (k) برای واکنش بین مواد حل شده و رادیکال‌های تولید شده و حضور گونه‌های جارو کننده که برای واکنش با رادیکال‌ها با مواد حل شده رقابت کرده، بستگی دارد. ثابت واکنش مرتبه دوم برای واکنش بسیاری از آلاینده‌های آلی با الکترون هیدراته، اتم هیدروژن و رادیکال هیدروکسیل گزارش شده و به‌عنوان نمونه مهم‌ترین آنها در جدول (۲) ارایه شده است (Tarr 2003). همان‌طور که در جدول (۲) مشاهده می‌شود، آلاینده‌های آلی با رادیکال‌های واکنش‌پذیر حاصل از پرتوهای یون ساز وارد واکنش شده ولی ثابت این واکنش‌ها متغیر می‌باشد. لذا، برای حذف آلاینده خاص بایستی شرایط را به سمت تولید بیشتر رادیکال واکنش‌پذیر با بالاترین ثابت واکنش سوق داد. هم‌چنین، در حذف آنها با رادیکال‌های واکنش‌پذیر گونه‌های حدواسط تولید شده که در ادامه به واکنش‌های برخی آلاینده‌های آلی مهم جهت آشنایی اشاره می‌گردد.

ترکیبات آلی کلردار یا ارگانوکلره، ترکیبات شیمیایی بر پایه کربن بوده که دارای حداقل یک پیوند کووالانسی با اتم کلر می‌باشد. پیوند کربن-کلر به هیدرولیز بسیار پایدار بوده و با افزایش تعداد جانشینی کلر و یا گروه‌های عاملی، مقاومت این ترکیبات به تجزیه زیستی و نوری بیشتر خواهد شد (El-Shahawi et al. 2010). از مهم‌ترین ترکیبات ارگانوکلره که سازوکار تخریب آنها با پرتوهای یونیزان مشخص شده می‌توان به کلروفرم، تری‌کلرواتیلن، پرکلرواتیلن، کلروفلن‌ها و غیره اشاره نمود (Tarr 2003). با توجه به این‌که آوردن واکنش‌های زنجیره‌ای ترکیبات ارگانوکلره مختلف در این مقاله خارج از حوصله خوانندگان بوده؛ لذا فقط به‌عنوان نمونه برای آشنایی به واکنش‌های زنجیره‌ای کلروفرم اشاره گردیده و برای حذف سایر ترکیبات آلی دیگر باید واکنش‌های زنجیره‌ای تولید حدواسط‌ها و محصولات نهایی درآورده شود. در مورد کلروفرم با توجه به جدول (۲) و واکنش‌های ۱ تا ۴، این ترکیب با هر سه رادیکال اولیه حاصل از رادیولیز آب مورد حمله قرار گرفته ولی الکترون هیدراته با دارا بودن ثابت واکنش بالاتر

¹ Anhydrochlortetracycline

² Terrinolide

³ Second-order rate constant

نقش عمده‌ای در تخریب این آلاینده داشته؛ لذا اکسیژن‌زدایی به دلیل نقش جاروکنندگی گونه‌های کاهنده، می‌تواند کارایی تخریب این آلاینده آلی را افزایش دهد. واکنش‌های ۷، ۸ و ۱۴ به ترتیب تولید اسید اگزالیک، اسید فرمیک و فرمالدئید را در نتیجه حمله رادیکال‌های واکنش‌پذیر پیش‌بینی می‌نماید. انجام واکنش‌های نوترکیبی رادیکال-رادیکال (واکنش‌های ۹ تا ۱۳) نیز در شرایط عادی بعید بوده ولی با غلظت بالای اولیه کلروفرم، تشکیل آنها نیز باید مورد توجه قرار گیرد (Tarr 2003).



از دیگر آلاینده‌های آلی پایدار می‌توان به ترکیبات آلی حلقوی مانند PAHs، PCBs و غیره اشاره نمود که برای بررسی آنها از ترکیبات مدل مانند بنزن یا فنول استفاده می‌شود. (Yu et al. (2010) با بررسی حد واسط‌های تولید شده ناشی از تخریب ترکیب فنلی پارانیتروفنل در محلول‌های آبی با پرتو گاما با دستگاه LC-MS و IC گزارش کردند که ترکیبات پارانیتروکاتچول^۱، تترانیتروپاراگالول^۲، بنزو کوئینون، هیدرو کوئینون، اسید فرمیک، اسید اگزالیک (شکل ۲) و یون‌های معدنی نیترات و آمونیم تشکیل می‌شود. سازوکار تشکیل ترکیبات حدواسط و نهایی در شکل (۲) آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با جذب رادیکال هیدروکسیل تجزیه پارانیتروفنل آغاز و ترکیبات حدواسط مذکور تشکیل خواهد شد. با توجه به زیاد بودن زمان ماند اسید اگزالیک نسبت به سایر ترکیبات حدواسط مذکور، آنها به اسید اگزالیک تبدیل و در نهایت به صورت دی‌اکسید کربن حذف خواهند شد. با استناد به مطالب ذکر شده می‌توان بیان نمود که با توجه به طیف گسترده ترکیبات آلی موجود در آب و فاضلاب باید سازوکار دقیق معدنی شدن هر یک از آلاینده‌های آلی با پرتوتابی بررسی و تعیین گردد تا محصولات نهایی تولید شده سمیت بیشتری از مواد مادری نداشته باشد. پیشنهاد می‌گردد که در مطالعات آینده و در کاربرد صنعتی پرتوهای یون‌ساز برای تصفیه و گندزدایی آلاینده‌های آلی از ترکیب آلاینده‌های آلی مختلف برای پرتوتابی استفاده شود تا نمونه‌ها به شرایط واقعی آب و فاضلاب نزدیک‌تر گردد.

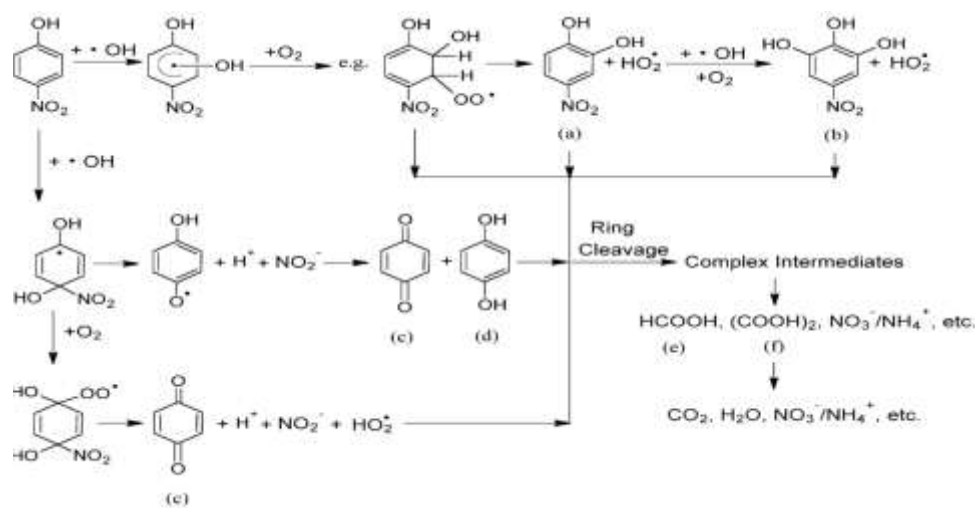
^۱ *p*-Nitrocatechol

^۲ 4-Nitropyrogallol

جدول (۲) ثابت واکنش مرتب دوم برای برخی آلاینده‌های آلی ($L mol^{-1} s^{-1}$) با رادیکال‌های آزاد تولید شده در آب پرتودهی شده با پرتوهای یونیزان (Tarr 2003)

رادیکال هیدروکسیل ($OH\cdot$)	اتم هیدروژن ($H\cdot$)	الکترون هیدراته (e_{aq}^-)	نوع ترکیب آلی
$7/8 \times 10^9$	$9/1 \times 10^8$	9×10^6	Benzene
NR	$3/8 \times 10^7$	$1/6 \times 10^{10}$	Carbon tetrachloride
$5/5 \times 10^9$	$1/4 \times 10^9$	5×10^8	Chlorobenzene
85×10^6	$1/1 \times 10^7$	3×10^{10}	Chloroform
$1/1 \times 10^{10}$	NF	NF	<i>o</i> -Cresol
$1/2 \times 10^{10}$	NF	$4/2 \times 10^7$	<i>p</i> -Cresol
NF	NF	$4/7 \times 10^9$	1,2-Dichlorobenzene
NF	NF	$5/2 \times 10^9$	1,3-Dichlorobenzene
NF	NF	5×10^9	1,4-Dichlorobenzene
$6/2 \times 10^9$	NF	$7/5 \times 10^9$	Trans-1,2-Dichloroethylene
$7/5 \times 10^9$	NF	NF	Ethylbenzene
$3/9 \times 10^9$	1×10^9	$3/7 \times 10^{10}$	Nitrobenzene
$6/6 \times 10^9$	$1/7 \times 10^9$	2×10^7	Phenol
$3/1 \times 10^9$	$7/8 \times 10^8$	1×10^9	Pyridine
$2/8 \times 10^9$	NF	$1/3 \times 10^{10}$	Tetrachloroethylene
3×10^9	$2/6 \times 10^9$	$1/4 \times 10^7$	Toluene
4×10^9	NF	$1/9 \times 10^9$	Trichloroethylene
$1/2 \times 10^{10}$	NF	$2/5 \times 10^8$	Vinyl chloride
$7/5 \times 10^9$	$2/6 \times 10^9$	NF	<i>m</i> -Xylene
$6/7 \times 10^9$	2×10^9	NF	<i>o</i> -Xylene
7×10^9	$3/2 \times 10^9$	NF	<i>p</i> -Xylene

(NF: not found and NR: not reaction)



شکل ۲- سازوکار پیشنهاد شده برای حذف پارانیتروفنل در محلول‌های آبی با پرتو گاما (حرف‌های a, b, c, d, e, f ارائه شده در تصویر

به ترتیب پارانیتروکاتچول، تترانیتروپاراگالول، بنزوکوئینون، هیدروکوئینون، اسید فرمیک، اسید اگزالیک)

۴- نتیجه‌گیری

با مصرف زیاد PPCPs با رشد جمعیت و عدم توانایی فرآیندهای تصفیه در تجزیه آنها، باعث انتشار این نوع آلاینده‌ها به محیط زیست می‌شود. پرتوهای یونیزان مانند گاما و بیم الکترون برای حذف یا معدنی کردن طیف گسترده‌ای از PPCPs یا دیگر آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی مؤثر بوده و در ترکیباتی مانند اسید کلوفیبریک، متوپرولول، اسید دیفنلیک، پاراستامول، استیل سالیسیلیک اسید، استووانیلون، کتوپروفن، ایبوپروفن، دیکلوفناک، سولفامتوکسازول و کلرامفنیکل به کارایی حذف و معدنی کردن بیش از ۵۰ درصد منجر شده است. در حذف PPCPs یا دیگر ترکیبات آلی با پرتوهای یونیزان، شناسایی حدواسطها و محصولات نهایی برای یافتن سازوکارهای حذف آنها، بهینه کردن کارایی حذف و آگاهی از پایداری و سمیت مواد مادری و محصولات فرعی تولید شده ضروری است. عمده‌ترین روش برای شناسایی حدواسطها و محصولات نهایی، افزودن جارو کننده‌های رادیکال‌ها، کاربرد روش رادیولیز پالسی و استفاده از روش‌های تجزیه‌ای پیشرفته شامل LC-MS، GC-MS، IC و غیره می‌باشد. در برخی موارد به دلیل مشکل بودن شناسایی تعداد زیاد حدواسطها، برای بررسی پتانسیل خطر آنها به اکوسیستم و سلامتی انسان و ارزیابی عملکرد پرتودهی، از آزمون سمیت مانند باکتری‌های بیولومینسانس و بیبریوفیشری، *دافنیا مگنا* و غیره استفاده می‌شود. در ایران از سیستم لجن فعال برای تصفیه زیستی در اکثر تصفیه‌خانه‌های فاضلاب استفاده شده و به دلیل عدم توانایی این سیستم در حذف آلاینده‌های نوظهور مانند PPCPs ها و گسترش مصرف خودسرانه انواع مواد دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها و لوازم آرایشی و بهداشتی، پساب‌های تولید شده تصفیه‌خانه‌های ایران ممکن است حاوی غلظت قابل توجهی از PPCPs یا دیگر آلاینده‌های آلی باشند. لذا پیشنهاد می‌گردد در مطالعات آینده تحقیقات ملی برای حذف PPCPs ها یا دیگر آلاینده‌های آلی با پرتوهای یونیزان مورد نیاز می‌باشد.

References

- Abdel daiem M. M., Rivera-Utrilla J., Ocampo-Pérez R., Sánchez-Polo M. and López-Peñalver J. J. (2013). Treatment of water contaminated with diphenolic acid by gamma radiation in the presence of different compounds. *Chem. Eng. J.*, 219, 371-379.
- Asadi M. and Mahvi A. H. (2013). Bioassay of treated color wastewater with Electro Fenton by *Daphnia Magna*. *J. Toloo-e-Behdasht*, 12 (4), 40-50. [In Persian]
- Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W.P. and Ross A. B. (1998). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}$ in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), 513-886.
- Csay T., Rácz G., Salik Á., Takács E. and Wojnárovits L. (2014). Reactions of clofibric acid with oxidative and reductive radicals—Products, mechanisms, efficiency and toxic effects. *Radiat. Phys. Chem.*, 102, 72-78.
- Csay T., Rácz G., Takács E. and Wojnárovits. (2012). Radiation induced degradation of pharmaceutical residues in water: chloramphenicol. *Radiat. Phys. Chem.*, 81(9), 1489-1494.
- El-Motaium R. (2006). Application of nuclear techniques in environmental studies and pollution control. In *Proceedings of the 2nd Environ. Phys. Conf. Alexandria, Egypt*. pp. 169-182.
- El-Shahawi M., Hamza A., Bashammakh A. and Al-Saggaf W. (2010) An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta*, 80 (5), 1587-1597.

- Ferreira A. R., Couto N., Guedes P. R., Mateus E.P. and Ribeiro A. B. (2016). Removal of Pharmaceutical and Personal Care Products in Aquatic Plant-Based Systems. In: *Electrokinetics Across Disciplines and Continents*. Springer; 351-372.
- Gonter K., Takács E. and Wojnárovits L. (2012). High-energy ionising radiation initiated decomposition of acetovanillone. *Radiat. Phys. Chem.*, 81 (9), 1495-1498.
- Guo Z., Zhou F., Zhao Y., Zhang C., Liu F., Bao C. and Lin M. (2012). Gamma irradiation-induced sulfadiazine degradation and its removal mechanisms. *Chem. Eng. J.*, 191, 256-262.
- He S., Wang J., Ye L., Zhang Y. and Yu J. (2014). Removal of diclofenac from surface water by electron beam irradiation combined with a biological aerated filter. *Radiat. Phys. Chem.*, 105:104-108.
- Homlok R., Takács E. and Wojnárovits L. (2011). Elimination of diclofenac from water using irradiation technology. *Chemosphere*, 85(4), 603-608.
- Homlok R., Takács E. and Wojnárovits L. (2012). Ionizing radiation induced reactions of 2, 6-dichloroaniline in dilute aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, 81(9), 1499-1502.
- Illés E., Takács E., Dombi A., Gajda-Schranz K., Gonter K. and Wojnárovits L. (2012). Radiation induced degradation of ketoprofen in dilute aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, 81(9), 1479-1483.
- Illés E., Takács E., Dombi A., Gajda-Schranz K., Rácz G., Gonter K. and Wojnárovits L. (2013). Hydroxyl radical induced degradation of ibuprofen. *Sci. Total Environ.*, 447:286-292.
- Kang S- W., Shim S-B., Yoo J. and Jung J. (2012). Effect of Titanium Dioxide Nanoparticles on Gamma-Ray Treatment of Phenol in Different Matrices: Implications in Toxicity Toward *Daphnia magna*. *B. Environ. Contam. Toxicol.*, 89(4), 893-897.
- Kim H. Y., Lee O-M., Kim T-H. and Yu S. (2015). Enhanced Biodegradability of Pharmaceuticals and Personal Care Products by Ionizing Radiation. *Water Environ. Res.*, 87(4), 321-325.
- Kimura A., Osawa M. and Taguchi M. (2012). Decomposition of persistent pharmaceuticals in wastewater by ionizing radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 81(9), 1508-1512.
- Kimura A., Taguchi M., Arai H., Hiratsuka H., Namba H. and Kojima T. (2004). Radiation-induced decomposition of trace amounts of 17 β -estradiol in water. *Radiat. Phys. Chem.*, 69(4), 295-301.
- Kimura A., Taguchi M., Ohtani Y., Takigami M., Shimada Y., Kojima T., Hiratsuka H. and Namba H. (2006). Decomposition of p-nonylphenols in water and elimination of their estrogen activities by 60 Co γ -ray irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 75(1), 61-69.
- Kwon M., Yoon Y., Cho E., Jung Y., Lee B-C., Paeng K-J. and Kang J-W. (2012). Removal of iopromide and degradation characteristics in electron beam irradiation process. *J. Hazard. Mater.*, 227, 126-134.
- Lin Y-L. and Li B-K. (2016). Removal of pharmaceuticals and personal care products by *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes*. *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.*, 58,318-323.
- Liu Q., Luo X., Zheng Z., Zheng B., Zhang J., Zhao Y., Yang X., Wang J. and Wang L. (2011). Factors that have an effect on degradation of diclofenac in aqueous solution by gamma ray irradiation. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18(7), 1243-1252.
- Liu Y., Hu J. and Wang J. (2014). Fe 2+ enhancing sulfamethazine degradation in aqueous solution by gamma irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 96, 81-87.
- López Peñalver J. J., Gómez Pacheco C. V., Sánchez Polo M. and Rivera Utrilla J. (2013). Degradation of tetracyclines in different water matrices by advanced oxidation/reduction processes based on gamma radiation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88(6), 1096-1108.
- Ocampo-Pérez R., Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., López-Peñalver J. and Leyva-Ramos R. (2011). Degradation of antineoplastic cytarabine in aqueous solution by gamma radiation. *Chem. Eng. J.*, 174(1), 1-8.
- Prasse C., Schlüsener M. P., Schulz R. and Ternes T. A. (2010). Antiviral drugs in wastewater and surface waters: a new pharmaceutical class of environmental relevance? *Environ. Sci. Technol.*, 44(5), 1728-1735.
- Rivera-Utrilla J., Sánchez-Polo M., Ferro-García M. Á., Prados-Joya G. and Ocampo-Pérez R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287

- Sági G., Csay T., Pátzay G., Csonka E., Wojnárovits L. and Takács E. (2014). Oxidative and reductive degradation of sulfamethoxazole in aqueous solutions: decomposition efficiency and toxicity assessment. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 301(2), 475-482.
- Sánchez-Polo M., López-Peñalver J., Prados-Joya G., Ferro-García M. and Rivera-Utrilla J. (2009). Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment. *Water Res.*, 43(16), 4028-4036.
- Shayegan J. and Afshari A. (2004). The Treatment Situation of Municipal and Industrial Wastewater in Iran. *J. Water. Wastewater.*, 15 (1), 58-69. [in Persian].
- Slegers C. and Tilquin B. (2006). Final product analysis in the e-beam and gamma radiolysis of aqueous solutions of metoprolol tartrate. *Radiat. Phys. Chem.*, 75(9), 1006-1017.
- Song W., Chen W., Cooper W. J., Greaves J. and Miller G. E. (2008). Free-radical destruction of β -lactam antibiotics in aqueous solution. *J. Phys. Chem. A*, 112 (32), 7411-7417.
- Szabó L., Tóth T., Homlok R., Rác G., Takács E. and Wojnárovits L. (2014). Hydroxyl radical induced degradation of salicylates in aerated aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, 97, 239-245.
- Szabó L., Tóth T., Homlok R., Takács E. and Wojnárovits L. (2012). Radiolysis of paracetamol in dilute aqueous solution. *Radiat. Phys. Chem.*, 81(9), 1503-1507.
- Tarr M. A. (2003). *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: Environmental and Industrial Applications*: CRC Press.
- Ternes T. A., Stüber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M. and Teiser B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Water Res.*, 37(8):1976-1982.
- Velasquez H. R. (2011). *Pollution Control: Management, Technology and Regulations*: Nova Science Publishers.
- Wang J. and Chu L. (2016). Irradiation treatment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in water and wastewater: An overview. *Radiat. Phys. Chem.*, 125, 56-64.
- Yu S., Hu J. and Wang J. (2010). Gamma radiation-induced degradation of p-nitrophenol (PNP) in the presence of hydrogen peroxide (H_2O_2) in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 177(1), 1061-1067.
- Yu S., Lee B., Lee M., Cho I-H. and Chang S-W. (2008). Decomposition and mineralization of cefaclor by ionizing radiation: kinetics and effects of the radical scavengers. *Chemosphere*, 71(11), 2106-2112.
- Zhang D., Gersberg R. M., Ng W. J. and Tan S. K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: a review. *Environ. Pollut.*, 184, 620-639
- Zheng B., Zheng Z., Zhang J., Luo X., Wang J., Liu Q. and Wang L. (2011). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation. *Desalination*, 276(1), 379-385.

Review on Mechanisms of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) Removal from Water and Wastewater by Ionizing Radiation

Hemayat Asgari Lajayer^{1*}, Nosratalah Najafi² and Ebrahim Moghiseh³

¹PhD Student, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

²Associate Professor, Department of Soil Science and Engineering, Faculty of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, Iran

³Assistant Professor, Nuclear Agriculture Research Center, Institute of Nuclear Science and Technology, Karaj, Iran

* Corresponding author: h-asgari@tabrizu.ac.ir

Received: June 8, 2016

Accepted: September 25, 2016

Abstract

Consumption of PPCPs has been increased with population growth. PPCPs including a diverse group of drugs used in veterinary medicine, agriculture practices, human health, such as painkiller, antibiotics, hormones and etc. Due to the inability of physical treatment processes such as nano-filtration and reverse osmosis and biological process such as activated sludge in decomposition of PPCPs, these types of emerging organic pollutants are released into rivers, lakes, groundwater and even drinking water resources. With the development of new technologies, ionizing radiation is proposed to destroy PPCPs in aquatic environments. Ionizing irradiation is an effective method in removal and mineralization of a wide range of PPCPs and has removal and mineralization efficiencies more than 50% for compounds such as clofibric acid, metoprolol, diphenolic acid, paracetamol, acetylsalicylic acid, acetovanillone, ketoprofen, ibuprofen, diclofenac, sulfamethoxazole and chloramphenicol. For removal of PPCPs with ionizing radiation, identifying intermediate and final products is essential for realizing their removal mechanisms, optimizing their removal efficiency and awareness of stability and toxicity of original compounds, and their byproducts. Due to increasing intractable use of drugs, antibiotics and cosmetics on the one hand and the use of activated sludge system for biological refinement in most wastewater treatment plants and the inability of this system to remove emerging pollutants as PPCPs on the other hand, effluents produced in Iran wastewater treatment plants may contain significant concentrations of PPCPs. Therefore, a national research is needed for the removal of PPCPs and other organic pollutants by ionizing radiation in future studies.

Keywords: Ionizing Radiation, Nuclear Technology, Organic Contaminants, PPCPs