Journal of Health

Vol. 10, No. 1, Spring 2019, Pages 7-18

Determination of Catechol Toxicity Changes Before and After the Ctalytic Ozonation Process Using Bioassay Method

Kermani M[1,2], Farzadkia M[3], Esrafili A[2], Dadban Shahamat Y[4], Fallah Jokandan S*[5]

1. Research Center for Environmental Health Technology, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
2. Associate Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
3. Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
4. Assistant Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Health, Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences Gorgan, Iran
5. Ph.D candidate of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health and Safety, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

**** Corresponding author.*** Tel: +982186704627, Fax: +982188622707, E-mail: fallah.sevda@yahoo.com

Received: Oct 30, 2016 Accepted: Sep 26, 2018

ABSTRACT

Background & objective: Catechol is one of the most common compounds in the industrial wastewater including oil and petrochemical, pesticides industries. The drainage of these industries leads to aquatic organisms poisoning and adverse effects on the environment. Therefore, this study aimed to evaluate the effects of catechol toxicity changes before and after the catalytic ozonation process by Daphnia Magna bioassay.

Methods: This study is an applied research in which the toxicity of catechol and its products from degradation was evaluated by bioassay method during the Catalytic ozonation process. First stock solution was prepared at concentration of 250 mg/l followed by preparation of 10 samples that each contained 0 (control), 0.5, 1, 3, 6, 12, 25, 50, 75 and 100% of volume of primary solution. Initial samples were prepared from reactor effluent in the same volume. Based on the standard method, 10 Daphnia infants were added to prepared samples. Samples were evaluated after 24, 48, 72 and 96 hours. Finally, lethal concentration (LC_{50}) and toxic units (TU) were calculated using probit analysis.

Results: According to the results, LC50 (24 hours) of raw effluent with an initial concentration of 250 mg / L of catechol increased from 13.30 ml/100 ml to 33.9 ml/100 ml after 60 minutes treatment. Consequently, the toxicity unit decreased from 7.51 TU to 0.9 TU which means that the toxicity dropped by 88%. Finally, the toxicity of treated effluent decreased during catalytic ozonation process to degradation of catechol.

Conclusion: Bioassay is a simple and effective way to evaluate the toxicity potential of Catechol to discharge it to surface water. Based on the bioassay by Daphnia Magna, Catalytic ozonation process is able to reduce the toxicity of catechol by degradation this compound and breaking into other products.

Keywords: Catechol; Toxicity; Catalytic Ozonation Process; Bioassay; Daphnia Magna

تعیین تغییرات سمیت کاتکول قبل و بعد از فرایند ازن زنی کاتالیزوری، با روش آزمون زیستی

مجید کرمانی[۱و۲] مهدی فرزادکیا[۳]، علی اسرافیلی[۲]، یوسف دادبان شهامت[٤]، سودا فلاح جوکندان[۵*]

۱. مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
٤. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
۵. دانشجوی دکتری بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و ایمنی، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران
* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۲۱۸۶۷۰٤۶۲۷ فکس: ۰۲۱۸۸۶۲۲۷۰۷ ایمیل: Fallah.sevda@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: کاتکول یکی از ترکیبات معمول در فاضلاب صنایعی مانند صنایع نفت و پتروشیمی، تولید آفت‌کش‌ها و غیره است. تخلیه فاضلاب این صنایع منجر به بروز مسمومیت ارگانیسم‌های آبزی و اثرات نامطلوب بر محیط زیست می‌شود. بنابراین این مطالعه با هدف تعیین اثرات تغییرات سمیت کاتکول قبل و بعد از فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، با روش آزمون زیستی توسط دافنیا مگنا انجام شد.

روش کار: این مطالعه از نوع کاربردی می‌باشد که طی آن، سمیت کاتکول و محصولات حاصل از تجزیه آن طی فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از روش آزمون زیستی تعیین شد. ابتدا محلول استوک با غلظت ۲۵۰ mg/l تهیه شد و پس از آن ۱۰ نمونه که به ترتیب حاوی ۰ (شاهد)، ۰/۵، ۱، ۳، ۶، ۱۲، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد حجمی از محلول اولیه بودند، تهیه گردید. سپس نمونه های اولیه، از محلول خروجی راکتور در درصد های حجمی مشابه تهیه شد. بر اساس روش استاندارد تعداد ۱۰ عدد نوزاد دافنیامگنا به نمونه های تهیه شده اضافه گردید و مشاهده نمونه ها بعد از ۲٤، ٤۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت انجام شد. در نهایت LC_{50} و واحد سمیت (TU) با استفاده از آنالیز پروبیت محاسبه گردید.

یافته ها: بر اساس نتایج مشخص گردید که LC_{50} (۲٤ ساعته) پساب خام با غلظت اولیه ۲۵۰ mg/L کاتکول، پس از ۶۰ دقیقه تصفیه از ml/100 ml ۱۳/۳۰ به ml/100 ml ۳۳/۹ رسید و به تبع آن واحد سمیت نیز از ۷/۵۱ واحد (TU) به ۰/۹ واحد کاهش یافت؛ به طوری که سمیت ۸۸ درصد تنزل پیدا کرد. در نهایت میزان سمیت پساب تصفیه شده در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری جهت تجزیه کاتکول کاهش یافت.

نتیجه گیری: آزمون زیستی جهت ارزیابی پتانسیل سمیت کاتکول جهت تخلیه آن به آب های سطحی روشی ساده و موثر می‌باشد. بر اساس آزمون زیستی توسط دافنیامگنا، فرایند ازن زنی کاتالیزوری قادر است که سمیت کاتکول را از طریق تجزیه این ترکیب و شکستن آن به محصولات دیگری کاهش دهد.

واژه‌های کلیدی : کاتکول، سمیت، فرایند ازن زنی کاتالیزوری، آزمون زیستی، دافنیامگنا

دریافت: ۹۶/۸/۸ **پذیرش:** ۹۷/۷/٤

مقدمه

امروزه گسترش روز افزون صنایع شیمیایی از جمله صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفت، انواع فاضلاب‌های خطرناک را که حاوی طیف وسیعی از آلاینده‌ها و ترکیبات سمی می‌باشند به محیط زیست وارد می‌کنند. از جمله این ترکیبات می‌توان به هیدروکربورها، چربی و روغن، فنل، سولفید هیدروژن و غیره اشاره کرد. فنل و مشتقات آن از

ترکیبات فراگیر در پساب‌های صنعتی هستند که دارای سمیت بالا می‌باشند. کاتکول یک ترکیب آلی از گروه ترکیبات فنلی بوده که علاوه بر صنایع پتروشیمی، به‌طور گسترده در صنایع مختلف مانند رنگرزی، پلاستیک سازی، تولید سم و آفت کش، رنگ مو و آنتی اکسیدان و صنایع چوب و کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). در طبیعت کاتکول به عنوان محصولات واسطه تجزیه ترکیبات آروماتیک توسط میکروارگانیسم‌ها تولید می‌شود. در انسان و پستانداران کاتکول به عنوان متابولیت در تخریب استروژن‌ها و ترکیبات اندوژن از قبیل انتقال‌دهنده‌های عصبی و پیش سازهای آن‌ها نقش دارد (۲). این ترکیب بی رنگ و به طور طبیعی بسیار کمیاب است. سالانه حدود ۲۰ میلیون کیلوگرم تولید می‌شود. غلظت آن در فاضلاب صنایع تولیدکننده قطران و تولید گاز از زغال‌سنگ از چند میلی‌گرم در لیتر تا حدود ۲۰۰۰ mg/L می‌رسد و غلظت آن در قطران سازی با دمای پایین از زغال‌سنگ به ۵۳۰۰ mg/L هم می‌رسد (۳). آژانس بین المللی تحقیقات سرطان[1] وابسته به سازمان جهانی بهداشت، کاتکول را از نظر سرطانزایی در گروه 2B طبقه بندی نموده است. (٤, ٥). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، کاتکول را جزء آلاینده‌های الویت دار طبقه‌بندی کرده است زیرا در غلظت بسیار کم نیز برای موجودات زنده مضر می‌باشد (۶). کاتکول به شدت چشم، پوست و دستگاه تنفسی را تحریک می‌کند. کاتکول همچنین می‌تواند باعث تخریب DNA، کاهش عملکرد کبد، تحلیل عروق، کما و مرگ شود. کاتکول برای ماهی‌ها و بی مهرگان آبزی نیز سمی در نظر گرفته می‌شود (۹-۷). مطالعات انجام‌شده نشان می‌دهد که تغییرات تحریکی صورت گرفته توسط کاتکول در عملکرد گلبول‌های قرمز خون در دوز ۵۰g/L با تغییرات صورت گرفته با فنل در دوز ۲۵۰g/L، مشابه است. (۱۰). دوز کشنده (LD_{50}) خوراکی کاتکول برای موش ۲۶۰mg/kg گزارش شده است (۳). با توجه به خصوصیات ترکیب کاتکول از جمله قابلیت انحلال با غلظت‌های بالا در آب (٤۳۰ گرم در لیتر)، نیاز به اکسیژن بالا، سمیت بالا و قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی کم، این ترکیب می‌تواند در آلوده ساختن محیط زیست و به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها و حیوانات و گیاهان نقش مهمی را ایفا نماید (۱۱،۱۲). بنابراین تصفیه فاضلاب حاوی کاتکول، به‌منظور جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی، قبل از تخلیه به محیط از الویت و ضرورت خاصی برخوردار است. امروزه برای تجزیه ترکیبات سمی و آلاینده مقاوم و غیرقابل تجزیه و دیرتجزیه، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) مورد توجه قرار گرفته است (۱۳). اساس این فرایند تشکیل رادیکال‌های آزاد و فعال می‌باشد که سبب اکسیداسیون مؤثر و سریع آلاینده آلی می‌گردد و همچنین می‌توانند ترکیبات آلی را به‌طور کامل به آب و دی‌اکسید کربن تثبیت کنند (١٤, ١٥). فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری[2] (COP) با استفاده از کاتالیست نانوذرات اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید قادر به تجزیه مواد سمی از جمله کاتکول و تبدیل آن به ترکیبات با سمیت کمتر می‌باشد (۱۶). آزمون زیستی یکی از روش‌های مورد استفاده برای تعیین اثرات بالقوه مواد شیمیایی و سموم است و توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا برای شناسایی آلاینده‌های سمی و اثرات آن در محیط زیست توصیه شده است (۱۷،۱۸). بلنیوا و همکاران، از دافنیا مگنا برای ارزیابی سمیت فاضلاب شهری، شیرابه و فاضلاب‌های صنعتی استفاده کردند. با وجود اینکه تمام پساب‌های مورد آزمایش استانداردهای شیمیایی دفع پساب را رعایت کرده بودند؛ اما برای تخلیه به محیط زیست مناسب نبودند. بنابراین بیان کردند این نتایج برای ارزیابی اثرات منفی بر روی محیط‌های آبی بسیار مهم و دلیل

[1] International Agency for Research on Cancer

[2] Catalytic Ozonation Process

روشنی برای تحقیق بیشتر روی مواد شیمیایی و سم شناسی پساب‌ها است (۱۹). همچنین ویلگاسو و همکاران، کنترل استانداردهای خروجی پساب و نتایج آزمون زیستی را برای ارزیابی کیفیت پساب ضروری بیان کردند (۲۰). در مطالعه‌ای که دادبان و همکاران عملکرد فرایند ازن زنی کاتالیزوری هتروژنیکی را با کاتالیست نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت‌شده روی بستر کربن فعال در حذف فنل از پساب سنتتیک بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که کاتالیست سنتز شده دارای اثر مثبت بر تجزیه فنل و COD در فرایند COP نسبت به فرایند SOP بوده و فرایند COP با این کاتالیست برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی فنل، روشی کارآمد و مؤثر می‌باشد که با توجه به مدت زمان کم ازن زنی، بازیابی کاتالیست توسط مگنت و قابلیت استفاده مجدد آن، نسبت به سایر روش‌های اکسیداسیون، ازلحاظ اقتصادی مقرون به‌صرفه نیز می‌باشد(۲۱). استفاده از دافنیامگنا در مطالعات آزمون زیستی سابقه ای طولانی دارد. شاید بتوان گفت مزایای استفاده از دافنیا برای ارزیابی کیفیت پساب‌هایی که به آب‌های پذیرنده تخلیه می‌شوند از همه روش‌های آزمون زیستی بیشتر و همین امر باعث توسعه روزافزون این روش در مقایسه با سایر روش‌های آزمون زیستی گردیده است. (۲۲-۲٤). نتایج مطالعه ای که آزمون زیستی دافنیا مگنا، ویبریو فیشری و ریز جلبک‌ها مقایسه شدند، نشان داد که از بین این موجودات دافنیا مگنا حساسیت بیشتری به آلاینده‌های محیطی دارد (۲۵). همچنین در بین موجودات آبزی آب‌های شیرین، حساس‌ترین گونه‌ها نسبت به فنل و مشتقات آن نظیر کاتکول، دافنیا و سیریودافنیا دوبیا و گونه‌هایی از ماهی مانند قزل آلا می‌باشد (۲۶،۲۷). از جمله پژوهش‌های دیگری که طی آن آزمون سمیت بوسیله دافنیا مگنا مورد بررسی قرار گرفته است می‌توان به مطالعه بر روی سمیت فنل و محصولات میانی حاصل از اکسیداسیون پیشرفته آن با استفاده از دافنیا مگنا اشاره نمود (۲۸). بنابراین دافنیا مگنا به دلیل زمان تولید مثل کوتاه، سرعت تکثیر زیاد، حساسیت بالا به مواد سمی، سادگی و پایین بودن هزینه آزمایش و بکرزایی در آزمون زیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲٤،۲۹،۳۰). هدف از این مطالعه بررسی میزان سمیت کاتکول و پساب حاصل از فرایند اکسیداسیون پیشرفته به کار گرفته شده در این پژوهش، به روش آزمون زیستی توسط دافنیا مگنا بود.

روش کار

این تحقیق یک مطالعه تجربی کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد و میزان سمیت کاتکول و محصولات جانبی حاصل از تجزیه آن، قبل و بعد از فرایند ازن زنی کاتالیزوری، با روش آزمون زیستی توسط دافنیا مگنا مورد مطالعه قرار گرفت.

دستگاه‌ها و مواد شیمیایی مطالعه

در این مطالعه از کریستال کاتکول (خلوص ۹۹ درصد، CAS N0.: 120-80-9) ساخت شرکت مرک، برای تهیه محلول استوک کاتکول استفاده شد. مواد شیمیایی از قبیل: یدید پتاسیم، هیدروکسید سدیم، تیوسولفات سدیم، سولفیت سدیم، محلول آمونیاک، ترت بوتیل الکل، اسید سولفوریک و اتانول دارای درجه خلوص آزمایشگاهی بودند. تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) و تترا بوتوکسی تیتانیوم به عنوان ماده اولیه سنتز کاتالیست نیز مورد استفاده قرار گرفت. جهت سنتز کاتالیز مورد استفاده ابتدا نانو مگنت به روش هم‌رسوبی به کمک ماده اولیه آهن دو Fe(II) و آهن سه Fe(III) در محیط بازی به کمک آمونیاک ساخته شد و بعد از این مرحله، با استفاده از فرآیند شیمیایی سل ژل، ابتدا لایه‌ای از SiO_2 به عنوان روکش روی نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده کشیده شد. در مرحله بعدی لایه TiO_2 بر روی لایه SiO_2 نشانده می‌شود و در نتیجه محصول نهایی به‌صورت $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ به دست

می‌آید. در این مطالعه جهت سنجش غلظت کاتکول از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مدل (CE4100 , CECIL, England) ساخت کشور انگلستان در طول‌موج ۲۷۵ نانومتر استفاده گردید. مشخصات کاتکول در جدول ۱ آمده است (۲).

راکتور فرایند ازن زنی کاتالیزوری

فرایند ازن زنی کاتالیزوری در یک راکتور شیشه ای با حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر انجام شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. ازن مورد نیاز توسط یک دستگاه ازن ژنراتور مدل Danali ساخت کشور ایران و با ظرفیت اسمی ۶ گرم در ساعت و با استفاده از کپسول اکسیژن با خلوص بالا به عنوان گاز ورودی تامین شد. مقدار ازن تولید شده توسط دستگاه و میزان ازن خروجی از سیستم به وسیله روش KI ۲۳۵۰ E (یدید پتاسیم) بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب اندازه گیری شد (۳۱). جهت سنجش میزان ازن ورودی به سیستم، شدت جریان ورود اکسیژن به ازن ژنراتور در حد ml/min ۰/۲ تنظیم و ازن تولید شده وارد دو ظرف حاوی KI شده و میزان ازن تولیدی محاسبه گردید. میزان تولید ازن به ازای شدت جریان اکسیژن ml/min ۰/۲ معادل gr/hr ۰/۳۸ (mg/min ۶/٤۸) بود. محلول کاتکول با غلظت mg/l ۲۵۰ آماده و پس از تنظیم pH بهینه (pH=۸)، به راکتور منتقل گردید. نمونه‌های لازم در زمان ۶۰ دقیقه از راکتور برداشته و پس از اندازه گیری توسط دستگاه HPLC، میزان غلظت کاتکول باقی مانده بدست آمد و در آزمون زیستی مورد بررسی قرار گرفت.

تهیه و کشت دافنیا مگنا

به منظور انجام آزمایش‌های آزمون زیستی از دافنیا مگنا که حساس ترین آبزی بی مهره به ترکیبات آلی است (۲۲). استفاده گردید. این بی‌مهرگان در محیط آزمایشگاه درون آکواریوم کشت و تکثیر داده شد که در شکل ۲ نشان داده شده است. محیط کشت استفاده شده جهت کشت دافنیا بر اساس روش استاندارد با اختلاط ۵ گرم کود گوسفندی خشک، ۲۵ گرم خاک باغچه و یک لیتر آب چشمه تهیه شد. ابتدا تعدادی دافنی بالغ به محیط کشت مورد نظر منتقل و تکثیر شد سپس نوزادهای به دنیا آمده، نگه داری و تغذیه شدند و جهت انجام آزمون سمیت مورد استفاده قرار گرفتند (۳۲). مخمر خشک به صورت یک روز در میان جهت تغذیه دافنی استفاده و با پمپ هوای آکواریومی و به صورت ملایم هوادهی شد. کنترل دما با یک دماسنج در داخل محیط کشت انجام گرفت (مناسب‌ترین دما ۲۵ درجه سلسیوس می‌باشد). مهمترین مرحله برای آزمون زیستی با دافنیامگنا مرحله نوزادی است که اندازه نوزادان آنها به ۱-۰/۸میلیمتر می‌رسد. علت استفاده از نوزاد دافنیا به جای دافنیای بالغ این است که در صورت استفاده از دافنیای بالغ امکان تولید مثل و افزایش تعداد دافنیا در نمونه‌های مورد بررسی وجود دارد، که این امر سبب تداخل در نتایج آزمایش‌ها و عدم قطعیت آنها می‌گردد.

تهیه نمونه‌های آزمایش زیست آزمونی

جهت انجام آزمایش سمیت کاتکول ابتدا محلول استوک آن با غلظت mg/L ۲۵۰ تهیه شد، سپس ۱۰ نمونه که هر یک به ترتیب حاوی ۰ (شاهد)، ۰/۵، ۱، ۳، ۶، ۱۲، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ درصد حجمی از محلول اولیه بودند، درون بشرهای ml ۱۰۰ تهیه گردید. جهت تعیین سمیت محصولات حاصل از تجزیه کاتکول توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری، نمونه‌های اولیه جهت انجام آزمایش سمیت، از محلول خروجی راکتور در درصدهای حجمی مشابه تهیه شد. بر اساس روش استاندارد تعداد ۱۰ عدد نوزاد دافنیا مگنا در نمونه‌های تهیه شده اضافه گردید و مشاهده نمونه‌ها بعد از ۲٤، ٤۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت انجام شد. بعد از تماس دافنیا مگناها با غلظت مورد نظر، دافنی‌های غیرمتحرک به عنوان دافنی‌های مرده شمارش

گردید و پس از انجام مشاهدات، تعداد دافنیای مرده در فرم مخصوص ثبت شد (۳۳،۳٤).

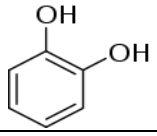
روش تجزیه و تحلیل نتایج

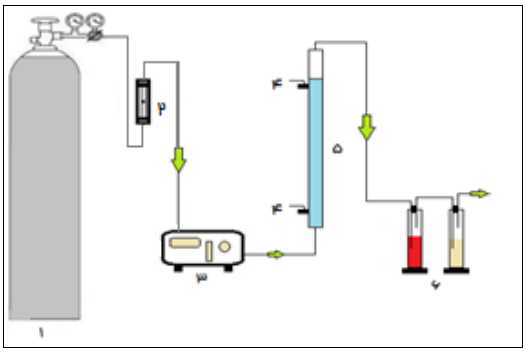
در این مطالعه جهت تعیین میزان مرگ حاصل از سمیت کاتکول از آنالیز پروبیت نرم افزار SPS استفاده گردید و LC_{50} و واحد سمیت (TU) با استفاده از آنالیز پروبیت تعیین شد. میزان (TU) از رابطه ۱ محاسبه شد (۳۵):

$$TU = \frac{100\%}{LC_{50}} \quad (۱)$$

مقادیر LC_{50} و حدود بالا و پایین آن در زمان‌های مختلف مشخص شد؛ همچنین غلظت بدون مرگ و میر و ۱۰۰ درصد مرگ و میر به ترتیب از طریق محاسبه غلظتی که میزان مرگ و میر آن کمتر از ۱۰ درصد و بیش از ۹۹ درصد بود، تعیین شد (۳۶). سپس داده‌های حاصل از آنالیز پروبیت جهت ترسیم نمودارهای مربوط توسط نرم افزار Excel مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی کاتکول در شرایط استاندارد

ساختار مولکولی	
فرمول شیمیایی	$C_6H_6O_2$
جرم مولکولی	g/mol۱۱۰
طول موج حداکثر جذب	nm ۲۷۵



شکل ۱. مشخصات راکتور مورد استفاده در این پژوهش
۱-منبع اکسیژن ۲- فلومتر ۳- ازن ژنراتور ٤- شیر نمونه برداری
۵- راکتور تماس ۶- گازشوی‌های حاوی محلول یدید پتاسیم

شکل ۲. آزمایش آزمون زیستی توسط دافنیا مگنا

یافته‌ها

نتایج آزمایشات انجام شده بر روی فاضلاب ورودی با غلظت اولیه کاتکول ۲۵۰ mg/L، قبل و بعد از تصفیه با فرایند ازن زنی کاتالیزوری و نتایج حاصل از تحلیل پروبیت شامل LC_{50} و واحد سمیت (TU[1]) کاتکول در زمان‌های ۲٤، ٤۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت در جدول‌های ۲ تا ٤ ارائه شده است. جدول ۲ و ۳ به ترتیب نتایج درصد مرگ دافنیامگنا در اثر مواجهه با رقت‌های مختلف پساب خام و پساب تصفیه شده را نشان می‌دهند. چنانکه اطلاعات این جداول نشان می‌دهد، درصد مرگ و میر دافنیا در طی زمان‌های ۲٤، ٤۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت، با گذشت زمان افزایش می‌یابد. درصد مرگ دافنیا در رقت پساب خام و تصفیه شده ۵۰ درصد حجمی، پس از تماس با کاتکول طی ۲٤ ساعت تا ۹۶ ساعت به تر تیب از ۸۱ به ۹۹ درصد و از ۱۰ به ۶۲ درصد افزایش می‌یابد. این نتایج علاوه بر افزایش مرگ دافنیا با گذشت زمان تماس، نشان‌دهنده کاهش میزان مرگ دافنی‌ها در پساب تصفیه شده و بعد از انجام فرایند ازن زنی کاتالیزوری می‌باشد. بعد از زمان تماس ۲٤ ساعت و در رقت پسات خام درصد مرگ و میر دافنیا مگنا برابر ۸۱ درصد می‌باشد که پس از انجام فرایند ازن زنی کاتالیزوری درصد مرگ دافنیا مگنا در پساب تصفیه شده و در رقت ۵۰ درصد حجمی به ۱۰ درصد کاهش می‌یابد. بر اساس جدول ٤ LC_{50} (۲٤ ساعته) پساب خام با غلظت اولیه mg/L

[1] Toxicity Unit

۲۵۰، از ml/100 ml ۱۳/۳۰ پس از ۶۰ دقیقه تصفیه به ml/100 ml ۳۳/۹ رسید و به تبع آن واحد سمیت نیز از ۷/۵۱ واحد (TU) به ۰/۹ واحد کاهش یافت؛ به طوری که سمیت آن ۸۸ درصد تنزل پیدا کرد. نتایج نشان می‌دهد که سمیت ۹۶ ساعته برای کاتکول برابر با TU ۷۶/۹۰ بوده که بعد از انجام فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری به TU ۲/۹٤ کاهش یافته است. این روند کاهشی در همه زمان‌های ۲٤، ٤۸ و ۷۲ ساعته نیز مشاهده گردید. هرچند با افزایش زمان، واحد سمیت هر یک از نمونه‌های مورد نظر نیز افزایش می‌یابد. نکته قابل توجه در نتایج مطالعه، تاثیر فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری بر روی کاهش سمیت کاتکول می‌باشد.

جدول ۲. درصد مرگ و میر دافنیا مگنا در رقت‌های مختلف کاتکول (پساب خام)، قبل از فرایند ازن زنی کاتالیزوری (غلظت کاتکول ۲۵۰ mg/l)

زمان تماس / رقت پساب (v:v)	۲٤ ساعت	٤۸ ساعت	۷۲ ساعت	۹۶ ساعت
٪۰	٪ ۰	٪۰	٪۰	٪۰
٪۰/۵	٪۱	٪٤	٪۱۶	٪۲۷
٪۱	٪٤	٪۱۰	٪۲۹	٪٤۳
٪۳	٪۱۶	٪۳۰	٪۵۵	٪۷۰
٪۶	٪۳۰	٪٤۸	٪۷۱	٪۸۳
٪۱۲	٪٤۷	٪۶۶	٪۸٤	٪۹۲
٪۲۵	٪۶۶	٪۸۱	٪۹۳	٪۹۷
٪۵۰	٪۸۱	٪۹۱	٪۹۷	٪۹۹
٪۷۵	٪۸۸	٪۹۵	٪۹۸	٪۱۰۰
٪۱۰۰	٪۹۱	٪۹۷	٪۹۹	٪۱۰۰

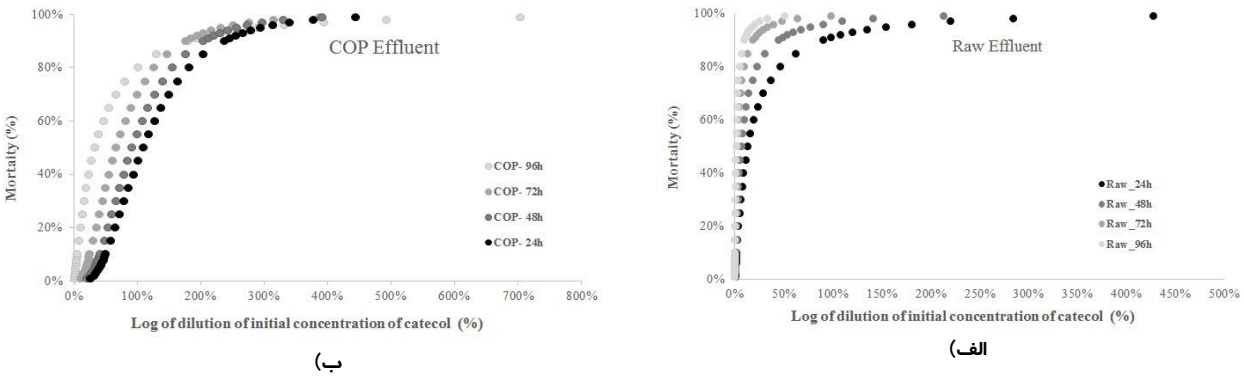
جدول ۳. درصد مرگ و میر دافنیامگنا در رقت‌های مختلف کاتکول (پساب تصفیه شده)، پس از فرایند ازن زنی کاتالیزوری (غلظت کاتکول ۲۵۰ mg/l، pH=۸ اولیه، دوز کاتالیست gr/L ۳، دوز ازن gr/hr ۰/۳۸ و زمان واکنش min ۶۰)

زمان تماس / رقت پساب (v:v)	۲٤ ساعت	٤۸ ساعت	۷۲ ساعت	۹۶ ساعت
٪۰	٪۰	٪۰	٪۰	٪۰
٪۰/۵	٪۰	٪۰	٪۰	٪۰/۱
٪۱	٪۰	٪۰	٪۰	٪۰/۳
٪۳	٪۰	٪۰	٪۰	٪۳
٪۶	٪۰	٪۰	٪۰/۱	٪۹
٪۱۲	٪۰	٪۰/۱	٪۱	٪۲۱
٪۲۵	٪۰/۷	٪۲	٪۹	٪٤۱
٪۵۰	٪۱۰	٪۱۶	٪۳٤	٪۶۲
٪۷۵	٪۲۶	٪۳۷	٪۵۵	٪۷۳
٪۱۰۰	٪٤٤	٪۵۵	٪۷۰	٪۸۰

جدول ٤. تغییرات سمیت پساب در زمان‌های مختلف فرایند

محلول مورد آزمایش	زمان ساعت	LC_{50} % (v:v)	حدود اطمینان ٪۹۵		واحد سمیت TU
			حد پایین	حد بالا	
پساب خام	۲٤	٪ ۱۳/۳۰	٪ ۷/۹٤	٪ ۲۲/۱۰	۷/۵۱
	٤۸	٪ ۶/۵۷	٪ ۳/۷٤	٪ ۱۰/۷۹	۱۵/۲۲
	۷۲	٪ ۲/٤۶	٪ ۱/۲۰	٪ ٤/۲۳	٤۰/۶۶
	۹۶	٪ ۱/۳۰	٪ ۰/۵۲	٪ ۲/۳۲	۷۶/۹۰
پساب فرایند ازن زنی کاتالیزوری	۲٤	٪ ۳۳/۹	٪ ۲۰/۹۶	٪ ٤۶۰۳/۶۵	۰/۹
	٤۸	٪ ۶۷/۸	٪ ۶۶/۵۲	٪ ۲۶٤/۶۶	۱/۰۸
	۷۲	٪ ۹۲/۶	٪ ٤۸/۹۹	٪ ۱۰۹/۷۳	۱/٤۷
	۹۶	٪ ۱۱۰	٪ ۲۱/٤۵	٪ ۱۷۷/٤۷	۲/۹٤

همچنین نمودار ۱ درصد مرگ دافنیا را در برابر لگاریتم رقت‌های مختلف پساب خام و تصفیه شده نشان می‌دهد. مطابق نمودار ۱ با افزایش درصد حجمی آلاینده کاتکول و پساب حاصل از تجزیه آن، میزان مرگ و میر دافنیا مگنا نیز افزایش می‌یابد و بعد از آن نمودار با شیب نسبتاً ثابتی پیش می‌رود. با توجه به داده‌های به دست آمده، دافنیا مگنا متاثر از سمیت کاتکول بوده و میزان سمیت کاتکول در فاضلاب ورودی بیشتر از پساب خروجی حاصل از فرایند ازن زنی کاتالیزوری می‌باشد.



الف)

ب)

نمودار ۱. درصد مرگ دافنی‌ها در برابر لگاریتم رقت‌های مختلف کاتکول الف) پساب خام ب) پساب تصفیه شده (غلظت کاتکول ۲۵۰ mg/l)

بحث

در جداول ۲ تا ٤ اطلاعات بدست آمده از آزمون سمیت نمونه‌های سنتتیک خام و تصفیه شده حاوی کاتکول با غلظت ۲۵۰ mg/L ارائه گردیده است. نمونه‌ها در ۹ درصد حجمی به همراه یک نمونه شاهد آماده و مورد آزمون سمیت قرار گرفتند. همچنین شاخص‌های بیان سمیت نیز بر اساس این اطلاعات تعیین و در جدول ٤ آمده است. با توجه به جداول ۲ و ۳ و بر اساس آنالیز پروبیت، درصد مرگ و میر دافنیا مگنا در درصدهای حجمی مختلف بعد از فرایند ازن زنی کاتالیزوری کاهش یافته است که این موضوع نشان می‌دهد که سمیت ایجاد شده توسط محلول کاتکول در فاضلاب ورودی بسیار بالا بوده و زمانی که در معرض فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری قرار می‌گیرد تجزیه شده و این سمیت کاهش می‌یابد. مهمترین مکانیسم در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا می‌باشد. همچنین در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، افزودن کاتالیست باعث افزایش میزان اکسیداسیون، کاهش مدت زمان لازم، کاهش

تولید محصولات فرعی و سمی و در نتیجه کاهش هزینه تصفیه می‌گردد (۳۷). در این فرایند ازن تجزیه‌شده و از طریق واکنش‌هایی به اکسیدکننده‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل تبدیل شده که دارای پتانسیل اکسیدکنندگی بسیار بالاتری نسبت به مولکول ازن می‌باشد که سبب اکسیداسیون کاتکول و تجزیه آن به ترکیباتی با سمیت کمتر می‌گردد (۳۸،۳۹). با افزایش درصد حجمی کاتکول، میزان مرگ و میر دافنیا مگنا در هر دو پساب خام و تصفیه شده افزایش می‌یابد که به وضوح مشخص است که افزایش غلظت این آلاینده در حجم مشخص بر روی اکولوژی این بی مهرگان آبزی موثر می‌باشد. نتایج مشابه در مطالعات دهقانی و همکاران نیز گزارش شده است (۳۲). در مطالعه ای ملکی و همکاران سمیت فنل و محصولات میانی حاصل از اکسیداسیون پیشرفته آن با استفاده از دافنیا مگنا بررسی کردند که مقایسه سمیت فنل با سمیت محصولات ناشی از تجزیه فنل توسط فرایندهای مورد مطالعه نشان داد که سمیت برای محلول خروجی از راکتور فتوسونولیز کمتر از سمیت بدست آمده برای فنل و محلول‌های خروجی از راکتورهای سونولیز و فتولیز است، بنابراین بر اساس آزمون سمیت حاد توسط دافنیا مگنا، فرایندهای فتوسونولیز و فتولیز قادر هستند که سمیت محصولات حاصل از تجزیه فنل را کاهش دهند (۲۸). همچنین در مطالعه دیگری که سمیت محلول بیس فنول A قبل و بعد از فرایندهای اولتراسونیک و پراکسید هیدروژن با استفاده از آزمون زیستی دافنیا مگنا را مقایسه کردند به این نتیجه رسیدند که محلول حاصل از فرایند تلفیقی دارای کمترین سمیت و محلول حاصل از پراکسید هیدروژن دارای بیشترین سمیت می‌باشد (۳۲). همان طوری که اشاره گردید فاکتورهای سمیت کاتکول (LC_{50} و TU) بر اساس روش آماری پروبیت در یک دوره ۹۶ ساعته تعیین شد. با توجه به غلظت اولیه کاتکول (۲۵۰ mg/L)، LC_{50} (۲٤ ساعته) پساب خام ۱۳/۳۰ درصد حجمی و واحد سمیت برابر ۷/۵۱TU می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که بعد از فرایند ازن زنی کاتالیزوری سمیت ۲٤ ساعته برای کاتکول به ۳۳/۹ درصد حجمی و واحد سمیت TU ۰/۹ رسید. بر طبق نتایج، فاکتورهای فیزیکی، شیمیایی و عوامل محیطی نقشی بسزایی در رفتار نشانگرهای زیستی و درنتیجه میزان پذیرش و انطباق آن‌ها با ماده سمی دارند. ملکی و همکاران LC_{50} (۲٤ ساعته) پساب خام فنل بر روی دافنیا مگنا را ۳۳/۱٤ درصد حجمی گزارش کرده اند (۲۸). مطالعات گوناگونی با استفاده از گونه‌های مختلف ارگانیسم‌های زنده، مانند قارچ‌ها، باکتری و سلول‌های حیوانی زئوپلانکتون‌ها برای بررسی کارایی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در کاهش میزان سمیت آلاینده‌ها در محیط‌های آبی انجام شده است. نتایج آزمایشات انجام شده بر روی دافنیا مگنا نشان دادند که این موجود حساسیت بیشتری به آلودگی محیط و ترکیبات آلی دارد. رنجبر و همکاران در طی مطالعه ای، میزان سمیت MTBE را بر روی دافنیا مگنا بررسی کردند که نتایج حاکی از آن بود که دافنیا مگنا به دلیل مقاومت بالا در برابر آلاینده‌ها قابلیت استفاده جهت آزمون سمیت MTBE در آب‌های سطحی و زیرزمینی را دارا است و بعد از ٤٨ ساعت تماس، هیچ تفاوت مشخصی در میزان مرگ و میر دافنیا مگنا مشاهده نشد (٤٠). هاپ و همکاران نیز طی مطالعه ای مقاوت دافنیامگنا را در برابر کادمیوم سنجیدند و مقاومت بالای دافنیامگنا را در برابر غلظت بالای کادمیوم و ظرفیت بالای جذب و تجمع کادمیوم به وسیله این موجود را تایید کردند (٤١). در مطالعه ای که اوروپسا[1] بر روی کارایی سم شناسی فرایند ازن زنی پیشرفته با TiO_2 برای تخریب کاربامازپین انجام داد، نتایج حاصل از تست سمیت مزمن با محلول‌های رقیق شده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و هیچ گونه مرگ و میری در مادران مشاهده نشد. این نتایج اهمیت

[1] Oropesa

فرایندهای شیمیایی همراه با آزمون زیستی سم‌شناسی را برای ارزیابی و انتخاب بهترین تکنولوژی جهت بهبود کیفیت آب سطحی و پساب‌ها برجسته می‌کند (۴۲). حتی آزمون زیستی آنتی بیوتیک‌ها مانند مترونیدازول توسط دافنیا مگنا مورد سنجش قرار گرفته است (۴۳). هرچه زمان مواجهه با کاتکول بیشتر شود، میزان LC_{50} کاهش می‌یابد و در نتیجه میزان سمیت افزایش می‌یابد. نتایج این مطالعه با گزارشات سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا مطابقت دارد. کاتکول سمیت حاد متوسط برای آبزیان دارد. بر اساس گزارش سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا، مقدار LC50 در مدت ۹۶ ساعت برای ماهی آب‌های شیرین برابر با ۸/۹ mg/L می‌باشد. همچنین دوز کشنده خوراکی برای موش ۲۶۰ mg/kg و دوز کشنده جلدی برای خرگوش ۸۰۰ mg/kg می‌باشد (۴۴،۴۵). فرایند ازن زنی کاتالیزوری کاتکول، به دلیل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، کاتکول بیشتر تجزیه شده و سمیت آن کاهش می‌یابد. اگرچه در محلول خروجی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته ترکیبات واسطه مختلفی وجود دارد ولی سمیت آنها کمتر از سمیت اولیه کاتکول می‌باشد. علت این امر ممکن است جزئی‌بودن غلظت محصولات واسطه باشد که باعث کاهش میزان سمیت می‌گردد (۳۸). صادقی و همکاران در مطالعه بررسی میزان سمیت پرکلرواتین و محصولات میانی حاصل از اکسیداسیون پیشرفته به روش آزمون زیستی توسط دافنیا مگنا، صحت این امر را تایید کردند و نشان دادند که میزان سمیت پرکلرواتین در فرایندهای هیبریدی (کاربرد چند روش اکسیداسیون با هم) کمتر از فرایندهایی با یک روش اکسیداسیون می‌باشد (۳۶).

نتیجه گیری

طی فرایند ازن زنی کاتالیزوری، میزان سمیت کاتکول تصفیه شده نسبت به قبل از این فرایند کاهش چشمگیری پیدا کرده است. دافنیامگنا متاثر از سمیت کاتکول می‌باشد. بنابراین با توجه به مزایای استفاده از دافنیامگنا می‌توان زیست آزمونی به کمک آن را به عنوان یک روش مناسب جهت ارزیابی اثر و کارایی فرایندهای مختلف تصفیه و کنترل سمیت برای پایش پساب‌های صنعتی به کار برد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان نامه و طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۴ با عنوان «بررسی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیرهمگن با استفاده از کاتالیست نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده در حذف کاتکول از فاضلاب سنتتیک» و به کد ۲۵۷۲۷ می‌باشد که نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت‌های آن دانشگاه دارند.

References

1- Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments. Journal of Hazardous Materials. 2008;160(2):265-88.
2- Schweigert N, Zehnder AJ, Eggen RI. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals. Environmental Microbiology. 2001;3(2):81-91.
3- Mandal A, Ojha K, De Asim K, Bhattacharjee S. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. Chemical Engineering Journal. 2004;102(2):203-8.
4- IARC Summarise &Evaluations catechol. 1999; 1-19.
5- Subramanyam R, Mishra I. Treatment of catechol bearing wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Sludge characteristics. Bioresource technology. 2008;99(18):8917-25.

6- Li L, Zhu W, Zhang P, Chen Z, Han W. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO 2 thin films supported on Al sheet. Water Research. 2003;37(15):3646-51.
7- Larson RA. Naturally occurring antioxidants: CRC Press; 1997; 15-18.
8-8.F S. Material Safety Data Sheet of Catechol. 2009; 1-5.
9- Yue S, Xiao-tao L, Chao X, Jin-long C, Ai-min L, Quan-xing Z. Adsorption Of Catechol From Aqueous Solution By Aminated Hypercrosslinked Polymer. Env Sci. 2005;17(4):584-8.
10- Bukowska B, Kowalska S. Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes. Toxicology letters. 2004;152(1):73-84.
11- Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Biological degradation of catechol in wastewater using the sequencing continuous-inflow reactor (SCR). Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2013;11(1):3.
12- Piri R, Kermani M, Esrafili A. Using Persulfate-based Photochemical Oxidation (UV/Na2S2O8) in Eliminating 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions, 2017 Apr 15;27(147):358-70.
13- Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez J. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. Science of the total environment. 2011;409(20):4141-66.
14- Harrelkas F, Paulo A, Alves MM, El Khadir L, Zahraa O, Pons MN, et al. Photocatalytic and combined anaerobic–photocatalytic treatment of textile dyes. Chemosphere. 2008;72(11):1816-22.
15- Mehralipour J, Asgari G. Optimization of Catalytic Ozonation Process by Using Fe/MgO Nanoparticle in Removal of Phenol from Aqueous Solution with Design of Experiments Based on Taguchi Statistical Modeling. journal of health. 2015;6(1):30-42.
16- Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian K. Comparison of the Catalytic Potential of MgO/GAC, MgO/Perlite and Mgo/Pumice in the Catalytic Ozonation Process for Degradation and Mineralization of Catechol. journal of health. 2017;8(1):7-19.
17- Jin H, Yang X, Yin D, Yu H. A case study on identifying the toxicant in effluent discharged from a chemical plant. Marine pollution bulletin. 1999;39(1):122-5.
18- Cairns Jr J, Buikema Jr AL, Heath AG, Parker BC. Effects of temperature on aquatic organism sensitivity to selected chemicals. Virginia Polytechnic Inst. and State Univ., Blacksburg (USA). Virginia Water Resources Research Center, 1978; 67-69.
19- Blinova I, editor Use of bioassays for toxicity assessment of polluted water. Proc, Symposium dedicated to the 40th Anniversary of Institute of Environmental Engineering at Tallinn Technology University, Tallinn; 2000; 24-26.
20- Villegas-Navarro A, González MR, Lopez ER, Aguilar RD, Marcal WS. Evaluation of Daphnia magna as an indicator of toxicity and treatment efficacy of textile wastewaters. Environment International. 1999;25(5):619-24.
21- Shahamat YD, Farzadkia M, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafili A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. Journal of environmental health science & engineering. 2014;12(1):50.
22- Apha A. WEF (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, Washington, DC; 1998.
23- Weber CI. Methods for measuring the acute toxicity of effluents and receiving waters to freshwater and marine organisms. Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, 1991; 67-76.
24- Coors A, Vanoverbeke J, De Bie T, De Meester L. Land use, genetic diversity and toxicant tolerance in natural populations of Daphnia magna. Aquatic Toxicology. 2009;95(1):71-9.
25- Fernández-Alba A, Hernando D, Agüera A, Cáceres J, Malato S. Toxicity assays: a way for evaluating AOPs efficiency. Water Research. 2002;36(17):4255-62.
26- Guerra R. Ecotoxicological and chemical evaluation of phenolic compounds in industrial effluents. Chemosphere. 2001;44(8):1737-47.
27- Environmental C. Priority substances list assessment report. 2001; 8-13.
28- Maleki A, Mahvi AH, Naddafi K. Bioassay of phenol and its intermediate products using daphnia Magna. J of Water and Wastewater. 2007;66:19-24.

29- Martins J, Teles LO, Vasconcelos V. Assays with Daphnia magna and Danio rerio as alert systems in aquatic toxicology. Environment International. 2007;33(3):414-25.
30- Münzinger A, Monicelli F. A comparison of the sensitivity of three Daphnia magna populations under chronic heavy metal stress. Ecotoxicology and environmental safety. 1991;22(1):24-31.
31- Pawlowski L. Standard methods for the examination of water and wastewater: Arnold E. Greenberd, Lenore S. Clesceri, Andrew D. Eaton (Editors) Water Environment Federation, Alexandria, USA, 1992; 1025 pp; US $120 (Hardcover); ISBN 0-87553-207-1. Elsevier; 1994.
32- Dehghani MH, Norozi Z, Nikfar E, Rastkari N. Evaluation of Bisphenol A solution toxicity before and after ultrasonic and hydrogen peroxide processes using Daphnia Magna bioassay. Journal of Kermanshah University of Medical Sciences (J Kermanshah Univ Med Sci). 2013;17(6):336-42.
33- Kalantary RR, Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Esrafili A, Asgharnia H. Photocatalytic degradation and mineralization of diazinon in aqueous solution using nano-TiO2 (Degussa, P25): kinetic and statistical analysis. Desalination and Water Treatment. 2015;55(2):555-63.
34- Kermani M, Farzadkia M, Esrafili A, Dadban Shahamat Y, Fallah Jokandan S. Investigation of toxicity changes of Catechol in oxidation process with ozone by bioassay. Iranian Journal of Health and Environment. 2017;10(2):237-48.
35- Environment CCoMot. Canadian Environmental Quality Guidelines: Canadian Council of Ministers of the Environment; 1999; 8-13.
36- Sadeghi M, Naddafi K, Nabizadeh R. Toxicity Assessment of Perchloroethylene and Intermediate Products after Advanced Oxidation Process by Daphnia Magna Bioassay. Iranian Journal of Health and Environment. 2014;7(2):185-94.
37- Qi F, Xu B, Chen Z, Ma J, Sun D, Zhang L. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2, 4, 6-trichloroanisole. Separation and Purification Technology. 2009;66(2):405-10.
38- Kermani M, Farzadkia M, Esrafili A, Fallah Jokandan S, Yeganeh Badi M. Removal of Catechol from Aqueous Solutions Using Catalytic Ozonation by Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide: A Kinetic Study. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2016;26(142):139-54.
39- Bahrami Asl F, Kermani M, Farzadkia M, Esrafili A, Salahshour Arian S, Zeynalzadeh D. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2015;24(121):131-40.
40- Ranjbar M, JaafarZadeh N, Piri M, Khodadady M. Survey of Methyl Tertiary Butyl Ether(MTBE) toxicity using bioassay on Daphnia magna. Iranian journal of fisheries sciences. 2011;10(3):541-5.
41- Haap T, Köhler H-R. Cadmium tolerance in seven Daphnia magna clones is associated with reduced hsp70 baseline levels and induction. Aquatic toxicology. 2009;94(2):131-7.
42- Oropesa AL, Beltrán FJ, Floro AM, Sagasti JJP, Palma P. Ecotoxicological efficiency of advanced ozonation processes with TiO2 and black light used in the degradation of carbamazepine. Environmental Science and Pollution Research. 2018;25(2):1670-82.
43- Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafili A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. Desalination and Water Treatment. 2015:1-10.
44- Tatken RL, Lewis RJ. Registry of toxic effects of chemical substances. 1983; 18-24.
45- Flickinger C. The benzenediols: catechol, resorcinol and hydroquinone-a review of the industrial toxicology and current industrial exposure limits. The American Industrial Hygiene Association Journal. 1976;37(10):596-606.