

مقاله پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان

دوره ۱۶، دی ۱۳۹۶، ۹۵۳-۹۳۹

بررسی حذف کاتکول از محلول‌های آبی به‌وسیله فرآیند اکسیداسیون با ازن و شناسایی محصولات میانی آن

مجید کرمانی^۱، مهدی فرزاد کیا^۲، علی اسرافیلی^۲، یوسف دادبان شهامت^۱، سودا فلاح جوکندان^۳

دریافت مقاله: ۹۶/۶/۲۶ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۶/۸/۱۱ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۶/۹/۲۰ پذیرش مقاله: ۹۶/۹/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: آلودگی منابع آب و فاضلاب در اثر تخلیه فاضلاب‌های خروجی از صنایع، یک تهدید بزرگ برای سلامت انسان و محیط زیست محسوب می‌شود. کاتکول یکی از ترکیبات معمول فنلی در فاضلاب صنایع مختلف همچون نفت و پتروشیمی، پلاستیک‌سازی، رزین و غیره است که بسیار سمی و مقاوم در برابر تجزیه می‌باشد. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی حذف کاتکول از محلول‌های آبی به‌وسیله فرآیند اکسیداسیون با ازن و شناسایی محصولات میانی آن بود.

مواد و روش‌ها: این مطالعه از نوع آزمایشگاهی می‌باشد که طی آن میزان تأثیر متغیرهای pH محلول (۱۰-۲)، زمان واکنش (۶۰-۰ دقیقه)، غلظت اولیه کاتکول (۱۰۰۰-۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و تأثیر به‌دام انداز رادیکال بر کارایی فرآیند ازن‌زنی مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقی‌مانده کاتکول با استفاده از دستگاه HPLC در طول موج ۲۷۵ نانومتر اندازه‌گیری شد. هم‌چنین میزان معدنی‌سازی و تجزیه‌پذیری کاتکول با انجام آزمایشات TOC (Total Organic Carbon) و COD (Chemical Oxygen Demand) تعیین گردید. ترکیبات واسطه حاصل از فرآیند ازن‌زنی نیز با GC/MS اندازه‌گیری و به صورت جدول و نمودار ارائه شد.

یافته‌ها: pH بهینه برای فرآیند ازن‌زنی برابر با ۱۰ بود. حداکثر کارایی فرآیند معادل ۹۶/۲۰٪ در pH برابر با ۱۰، و زمان تماس ۶۰ دقیقه حاصل شد. سینتیک تجزیه کاتکول از مدل درجه یک پیروی می‌کند. میزان حذف TOC و COD پس از زمان تماس ۶۰ دقیقه به ترتیب در حدود ۷۸ درصد و ۸۴/۴ درصد تعیین شد. به دام انداز رادیکال ترت بوتانول (۱ گرم) و سولفات (۱ گرم) به ترتیب ۱۲/۶۱ درصد و ۰/۱۳ درصد راندمان حذف کاتکول را کاهش می‌دهند.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که حذف کاتکول در شرایط بهینه مانند pH قلیایی به علت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل راندمان بهتری دارد. در نتیجه به نظر می‌رسد که فرآیند ازن‌زنی یک روش مؤثر برای تجزیه و معدنی‌سازی کاتکول از فاضلاب صنایع می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، ازن‌زنی، محصولات میانی، کاتکول

۱- دانشیار مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲- دانشیار گروه آموزشی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳- استاد گروه آموزشی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۴- استادیار مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه آموزشی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

۵- (نویسنده مسئول) کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تلفن ۸۸۹۷۸۳۹۴-۰۲۱، دورنگار ۸۸۹۷۸۳۹۷-۰۲۱، پست الکترونیکی: fallah.sevda@yahoo.com

۶- مرکز تحقیقات مواد زائد جامد، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

مقدمه

تماس باعث تحریک پوست و آسیب چشم می‌شود و ممکن است موجب نقص ژنتیکی گردد. کاتکول هم‌چنین می‌تواند باعث تخریب DNA، کاهش عملکرد کبد، تحلیل عروق، کما و مرگ شود [۹].

با عنایت به خصوصیات کاتکول از جمله قابلیت انحلال بالا در آب (۴۳۰ گرم در لیتر)، مقاوم در برابر تجزیه، سمیت بالا و تجمع‌پذیری این آلاینده می‌تواند در آلودگی محیط زیست و به خطر انداختن سلامتی انسان‌ها و حیوانات و گیاهان نقش زیادی را ایفا نماید. از طرف دیگر مصرف آن قابل ملاحظه بوده و در اثر توسعه صنعتی کشور به‌ویژه توسعه صنایع پتروشیمی و نفت رو به افزایش است. بنابراین تصفیه فاضلاب‌های حاوی کاتکول، جهت حفاظت محیط زیست از الویت و ضرورت خاصی برخوردار است [۱۰].

برای تصفیه مواد آلی موجود در آب و فاضلاب از جمله کاتکول معمولاً از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می‌شود. روش‌های متعددی مانند فرآیندهای بیولوژیکی با استفاده از راکتور پیوسته متوالی و راکتور بیولوژیکی با بستر چرخان [۱۱-۱۲]، فتواکسیداسیون پیشرفته [۳]، اکسیداسیون فتوکاتالیستی و ازن‌زنی [۱۳]، فرآیندهای فتوکاتالیستی و فنتون و فتوفنتون [۲]، ازن‌زنی با راکتور القاء گاز [۱۴]، ازن‌زنی کاتالیزوری [۱۵-۱۶]، و فرآیندهای الکتروشیمیایی برای حذف کاتکول پیشنهاد شده است [۱۷-۱۸]. در روش‌های بیولوژیکی نیاز به زمان بسیار طولانی و راندمان کم، استفاده از این روش‌ها را با محدودیت مواجه می‌سازند. در مقابل، مواردی همچون سادگی، هزینه پایین و راندمان بالا موجب می‌شوند تا فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به

کاتکول یک ترکیب آلی با فرمول شیمیایی $C_6H_6O_2$ ، از گروه ترکیبات فنلی است و جزء ترکیبات سمی و مقاوم آلوده کننده محیط زیست می‌باشد. کاتکول عموماً در صنعت از هیدروکسیلاسیون فنل با استفاده از پروکسید-هیدروژن تولید می‌گردد و از طریق صنایع مختلف مانند تولید سموم و دارو، تولید لوازم آرایشی، رنگرزی، پلاستیک‌سازی، کاغذ و کارتن و صنعت عکاسی وارد محیط زیست می‌شود. هم‌چنین ترکیبات روغن‌های روان کننده و عوامل مهارکننده پلیمریزاسیون مورد استفاده در صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفت، واردکننده کاتکول به محیط زیست هستند [۱-۲]. غلظت این آلاینده در قطران‌سازی با دمای پایین از زغال سنگ به ۵۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر هم می‌رسد [۳].

کاتکول، ایزومر ارتو ترکیبات فنل دوظرفیتی می‌باشد. ترکیبات فنل دوظرفیتی دارای سه ایزومر به نام‌های کاتکول، رسورکینول و هیدروکینون می‌باشند. کاتکول با نام‌های پیرو کاتکول، ۱-۲ دی‌هیدروکسی بنزن و ۱-۲ بنزودیول خوانده می‌شود [۴]. سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (Environmental Protection Agency) ترکیبات فنلی را به خاطر سمیت بالا، نیاز به اکسیژن بالا و قابلیت تجزیه‌پذیری بیولوژیکی کم جزء آلاینده‌های الویت‌دار طبقه‌بندی کرده است [۵]. آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان، کاتکول را از نظر سرطان‌زایی در گروه 2B قرار داده است [۶-۷]. دوز کشنده میانه (LD_{50}) خوراکی کاتکول برای موش ۲۶۰ میلی‌گرم بر کیلوگرم گزارش شده است [۸]. این آلاینده در صورت

و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرآیند $TiO_2/UV/O_3$ در اکسیداسیون و معدنی نمودن کاتکول در غلظت‌های مشابه ازن از فرآیند UV/O_3 به ترتیب به اندازه $1/32$ و $1/80$ برابر مؤثرتر است [۱۳].

تمامی فرآیندهای اکسیداسیون طی اکسید نمودن آلاینده، باعث شکستن آن و تولید واسطه‌هایی می‌شود که تعدادی از این ترکیبات حد واسط بسته به میزان معدنی‌سازی فرآیند، در خروجی فرآیند باقی می‌مانند (گاهی سمی‌تر از فرم اولیه) و یا به طور کامل حذف می‌شوند (معدنی‌سازی کامل). بنابراین، بهتر است که میزان معدنی‌سازی در فرآیندهای اکسیداسیون تعیین گردد و در صورت عدم معدنی‌سازی کامل، مواد حد واسط و سمیت آنها مورد شناسایی و ارزیابی قرار گیرد [۲۸].

هدف از این مطالعه بررسی حذف کاتکول از محلول‌های آبی به وسیله فرآیند اکسیداسیون با ازن و شناسایی محصولات میانی آن می‌باشد تا در صورت دسترسی به نتایج قابل قبول، بتوان از این روش در تصفیه فاضلاب صنایع حاوی ترکیب کاتکول استفاده نمود.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع آزمایشگاهی می باشد که در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران در سال ۱۳۹۴ انجام شد. کاتکول و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق محصول شرکت مرک آلمان می‌باشد. جدول ۱ خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و ساختار مولکولی کاتکول را نشان می‌دهد [۲۹]. در این مطالعه جهت سنجش غلظت کاتکول از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (High Performance Liquid HPLC)

یکی از تکنولوژی‌های رایج برای حذف اکثر آلاینده‌ها تبدیل شوند [۱۹-۲۰]. این فرآیندها هم‌چنین می‌توانند ترکیبات آلی را به طور کامل به آب و دی‌اکسیدکربن تثبیت کنند [۲۱].

امروزه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته AOPs (Advanced Oxidation Process) (ازن، ازن/پراکسید هیدروژن، ازن/ اشعه ماوراء بنفش، پراکسید هیدروژن/ اشعه ماوراء بنفش) برای تجزیه ترکیبات آلی گزینه‌ای جذاب در مقایسه با روش‌های متداول تصفیه می‌باشند [۲۲-۲۴]. تاکنون چندین نوع از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای استفاده در تصفیه آب و فاضلاب گسترش یافته و مورد بررسی قرار گرفته‌اند که اکثر آنها به استفاده از ازن به عنوان اکسیدان اصلی استوار بوده و معمولاً بر پایه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد [۲۵-۲۶]. ازن باید در محل تولید شود که می‌توان از روش‌های گوناگون مانند فتوشیمیایی، الکترولیتی و رادیوشیمی استفاده کرد [۲۷].

Hsu و همکاران مطالعه‌ای با عنوان "ازن زنی کاتکول و هیدروکینون محلول با استفاده از راکتور القاء گاز" انجام دادند که بیشترین راندمان حذف در $pH=10$ به دست آمد. نتایج نشان داد که هر دو محلول کاتکول و هیدروکینون در $pH=10$ با سرعت بیشتری نسبت به pH های ۳ و ۷ تجزیه می‌شوند. ترکیب نهایی ناشی از تجزیه کاتکول، اسید اگزالیک و ترکیبات میانی اسید موکونیک، اسید مالئیک و اسید فوماریک می‌باشند [۱۴]. هم‌چنین اکسیداسیون فتوکاتالیستی و ازن‌زنی ترکیب کاتکول در حضور نانوذرات TiO_2 قرار گرفته روی کربن سیاه با لابه نازک نگه داشته شده توسط صفحه آلومینیومی توسط Li

(Chromatography), مدل CE4200 (ساخت کشور انگلیس و شرکت Cecil) مجهز به ستون HICHROM با مشخصات (200 mm × 4.6 mm Nucleodur 100-5, C18ec, 5 μm) استفاده شد. برای فاز متحرک A و B به ترتیب آب مقطر دوبار تقطیر مخصوص HPLC و متانول استفاده گردید. دبی دستگاه ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه و حجم تزریق نمونه ۲۰ میکرولیتر توسط سمپلر ۱۰۰ میکرولیتری بود. دتکتور مورد استفاده در این مطالعه نیز از نوع UV-visible بود که برای اندازه‌گیری کاتکول در طول موج ۲۷۵ نانومتر و در دمای اتاق تنظیم شد [۳۰-۳۱].

مطالعه فرآیند ازن زنی در یک راکتور استوانه‌ای شکل با حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از جنس شیشه و مقاوم به مواد شیمیایی انجام شده است. به منظور پخش بهتر ازن در محلول نیز، یک دیفیوزر در انتهای لوله ورودی ازن به راکتور نصب گردید. شماتیک پیلوت به کار رفته در این مطالعه در تصویر ۱ نشان داده شده است. ازن مورد نیاز توسط دستگاه ازن ژنراتور با نام مدل Danali (ساخت کشور ایران و شرکت ازن سازان پاسارگاد) و ظرفیت ۶ گرم در ساعت، با استفاده از کپسول اکسیژن با خلوص بالا به عنوان گاز ورودی جهت تولید ازن تأمین شد. مقدار تولید ازن توسط دستگاه و میزان ازن خروجی از سیستم به وسیله روش KI ۲۳۵۰ E (دید پتاسیم) کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب مورد سنجش قرار گرفت [۳۲].

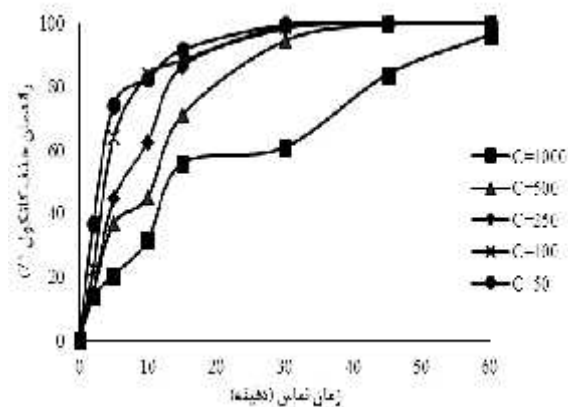
قبل از انجام هر سری آزمایش برای اندازه‌گیری میزان ازن وارد شده به سیستم، شدت جریان ورود اکسیژن به ازن ژنراتور در حد ۰/۲ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم و ازن

تولید شده وارد دو ظرف حاوی KI شده و میزان ازن تولید شده توسط ژنراتور اندازه‌گیری شد. میزان تولید ازن به ازای شدت جریان اکسیژن ۰/۲ میلی‌لیتر بر دقیقه معادل ۰/۳۸ گرم بر ساعت (۶/۴۸ میلی‌گرم بر دقیقه) بوده است.

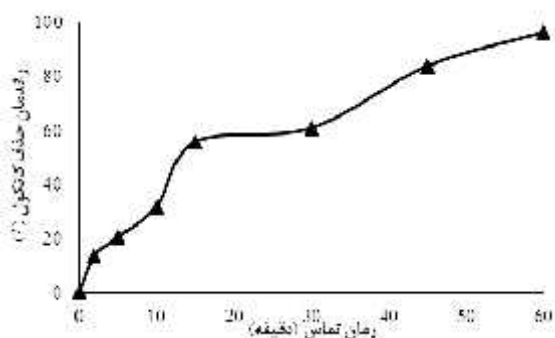
قبل از انجام آزمایشات محلول استوک کاتکول با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شده و غلظت‌های موردنظر در آزمایش (۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) به حجم ۷۰۰ میلی‌لیتر به صورت سنتتیک تهیه شد و پس از تنظیم pH محلول در مقادیر موردنظر (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) به وسیله سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار، به راکتور انتقال یافت. پس از انتقال محلول به راکتور، جریان ازن نیز منتقل شد. نمونه‌های لازم در فواصل زمانی ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه از راکتور برداشته و پس از اندازه‌گیری توسط دستگاه HPLC، میزان غلظت کاتکول باقی‌مانده در نمونه با استفاده از بهترین خط به دست آمده از منحنی استاندارد آلاینده موردنظر مشخص گردید [۱۱].

میزان حذف کل کربن آلی (Total Organic Carbon) و اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) (Chemical Oxygen Demand) نیز پس از ۱۵ دقیقه و پایان زمان واکنش (۶۰ دقیقه) طبق روش شماره 5310 B کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب مورد سنجش قرار گرفت [۳۲]. ترکیبات واسطه پس از پایان زمان واکنش توسط دستگاه GC/MS مدل 5975C (ساخت کشور آمریکا و شرکت Agilent) تعیین شد. برای محاسبه کاهش راندمان به واسطه حضور عوامل به دام انداز رادیکال هیدروکسیل، از ترت بوتانول و یون

در لیتر) در $pH=10$ و میزان دوز ازن $0/38$ گرم بر ساعت در زمان ۶۰ دقیقه، بررسی گردید. نمودار ۲، نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر روی کارایی فرآیند ازن زنی را نشان می‌دهد. کارایی فرآیند با افزایش غلظت اولیه کاهش می‌یابد.



نمودار ۲- تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر راندمان حذف آن در فرآیند ازن زنی ($pH=10$ اولیه و دوز ازن $0/38$ گرم بر ساعت)
تأثیر زمان واکنش نیز در شرایط بهینه بر روی راندمان فرآیند ازن زنی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج با افزایش زمان ماند، راندمان حذف کاتکول نیز افزایش می‌یابد.



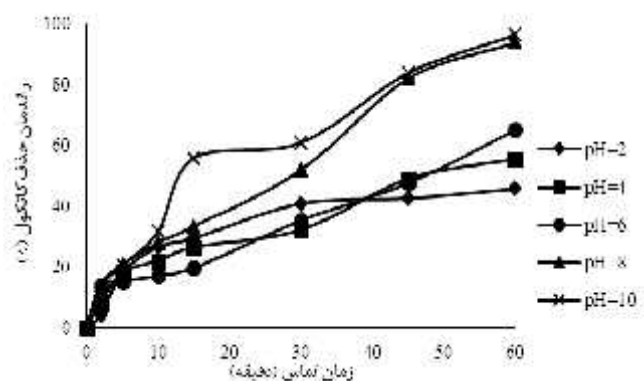
نمودار ۳- تأثیر زمان واکنش بر راندمان حذف کاتکول در فرآیند ازن زنی (غلظت کاتکول 1000 میلی گرم در لیتر، $pH=10$ اولیه و دوز ازن $0/38$ گرم بر ساعت)

برای تشخیص تولید رادیکال هیدروکسیل در فرآیند ازن زنی از به دام اندازهای رادیکال مانند ترت بوتانول و

سولفات استفاده شد. (مقادیر ۱ گرم در لیتر) [۱۵]. مدل‌های سینتیکی شامل درجه صفر، درجه اول، درجه اول کاذب، درجه دوم و درجه دوم کاذب (فرم‌های خطی نوع ۱ تا ۴) بررسی شده و مناسب‌ترین مدل باتوجه به ضریب R^2 انتخاب گردید [۳۳]. جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار Microsoft Excel نسخه ۲۰۱۳ استفاده گردید.

نتایج

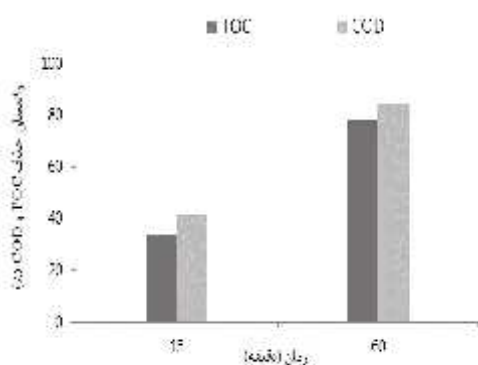
در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر pH بر کارایی فرآیند ازن زنی در حذف کاتکول، محلول موردنظر با pH های اولیه (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) در غلظت اولیه 1000 میلی گرم در لیتر آلاینده و دوز ازن $0/38$ گرم بر ساعت تهیه شد. نتایج آن در نمودار ۱ آورده شده است که طبق این نمودار با افزایش pH ، راندمان حذف کاتکول نیز افزایش می‌یابد به نحوی که در محیط‌های قلیایی ($pH=10$) بیشترین راندمان حذف را دارد.



نمودار ۱- تأثیر pH اولیه فاضلاب بر راندمان حذف کاتکول در فرآیند ازن زنی (غلظت کاتکول 1000 میلی گرم در لیتر و دوز ازن $0/38$ گرم بر ساعت)

تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر کارایی حذف، با تغییر در غلظت کاتکول (50 ، 100 ، 250 ، 500 و 1000 میلی گرم

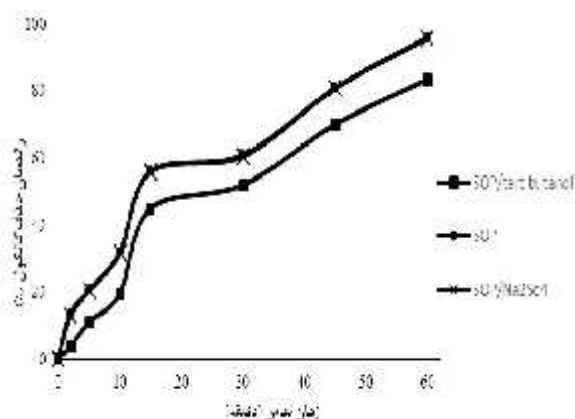
میزان حذف TOC و COD در فرآیند ازن‌زنی پس از ۱۵ دقیقه و پایان زمان واکنش (۶۰ دقیقه) مورد سنجش قرار گرفت و در نمودار ۶ نشان داده شده است. میزان حذف TOC و COD پس از ۱۵ دقیقه، به ترتیب ۳۴ درصد و ۴۲/۱ درصد بود. مقدار TOC در ورودی راکتور که حاوی ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاتکول بود پس از زمان تماس ۶۰ دقیقه، از ۶۶۰ میلی‌گرم در لیتر به ۱۴۶ میلی‌گرم در لیتر در خروجی رسیده است که نشان‌دهنده ۷۸ درصد معدنی‌سازی بود. میزان حذف COD نیز در پایان واکنش ۸۴/۴ درصد می‌باشد.



نمودار ۶- میزان حذف TOC و COD در فرآیند ازن‌زنی (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، $pH=10$ اولیه و دوز ازن ۰/۳۸ گرم بر ساعت)

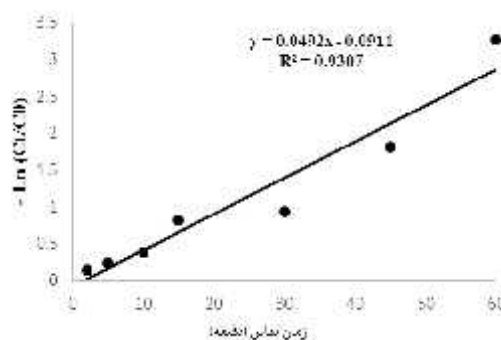
نتایج مربوط به مشخصات و نوع محصولات میانی حاصل از تجزیه کاتکول پس از ۶۰ دقیقه ازن‌زنی توسط دستگاه GC/MS در نمودار ۷ و جدول ۲ نشان داده شده است. نمودار زیر پیک‌های محصولات میانی حاصل از تجزیه کاتکول را در واحد زمان نشان می‌دهد که نام و درصد اطمینان وجود این ترکیبات در محلول نهایی در جدول ۲ آمده است.

سولفات استفاده و نتایج آن در نمودار ۴ آورده شده است که ملاحظه می‌گردد کاهش راندمان حذف کاتکول در فرآیند ازن‌زنی با ترت بوتانول (۱ گرم) و سولفات (۱ گرم) به ترتیب ۱۲/۶۱ درصد و ۰/۱۳ درصد می‌باشد.



نمودار ۴- تأثیر به‌دام اندازه رادیکال بر راندمان حذف کاتکول در فرآیند ازن‌زنی (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، $pH=10$ اولیه و دوز ازن ۰/۳۸ گرم بر ساعت)

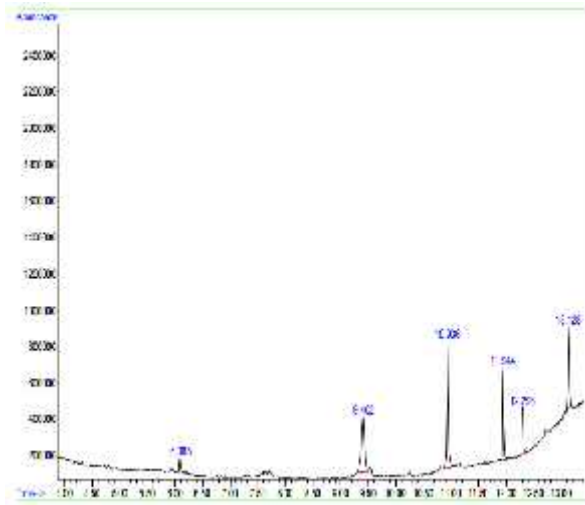
نتایج حاصل از بررسی سینتیک تجزیه کاتکول در نمودار ۵ آورده شده است. سینتیک واکنش از سینتیک درجه یک پیروی کرده و ثابت سرعت واکنش min^{-1} ۰/۰۴۹۲ می‌باشد.



نمودار ۵- سینتیک تجزیه کاتکول در فرآیند ازن‌زنی (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، $pH=10$ اولیه، زمان ۲-۶۰ دقیقه و دوز ازن ۰/۳۸ گرم بر ساعت)

می‌شود. در واکنش مستقیم، ازن مولکولی بر گروه‌های عاملی خاص از آلایندها تأثیر می‌گذارد و با ترکیبات حلقوی مانند کاتکول وارد واکنش می‌گردد درحالی که در روش واکنش غیر مستقیم، ازن تجزیه شده و از طریق واکنش‌هایی به اکسیدکننده‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل تبدیل شده که دارای پتانسیل اکسیدکنندگی بسیار بالاتری نسبت به مولکول ازن می‌باشند. بنابراین با افزایش pH در فرآیند ازن‌زنی واکنش غیر مستقیم ازن در تجزیه مواد آلی بیشتر شده و اکسیدکننده‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل راندمان حذف کاتکول را افزایش می‌دهند [۳۴، ۱۴]. در مطالعه حاضر، راندمان حذف کاتکول طی فرآیند ازن‌زنی در pH برابر با ۱۰ به ۹۶/۲۰ درصد افزایش یافت. در مطالعه Moussavi و همکاران نیز حداکثر میزان حذف کاتکول در فاضلاب طی فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری با استفاده از کامپوزیت MgO/GAC در pH برابر با ۱۰ گزارش شده است [۱۵]. ازن در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی با سهولت بیشتری به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود و یون هیدروکسید نقش آغازگر واکنش زنجیره‌ای تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل را ایفا می‌کند. Yang و همکاران نیز بیان کردند که سرعت حذف نیتروبنزن توسط ازن در pH=۲ بسیار پایین بوده ولی با افزایش pH میزان حذف نیز افزایش یافته است [۳۵].

همان‌طور که ذکر شد فاضلاب صنایع مختلف دارای غلظت‌های بالایی از کاتکول می‌باشند. جهت تعیین تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر حذف آن در فرآیند ازن‌زنی، غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاتکول تهیه و بررسی شد. مطابق با نتایج موجود و



نمودار ۷- کروماتوگرام محصولات میانی حاصل از ازن‌زنی کاتکول توسط دستگاه GC/MS (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH=۱۰ اولیه و دوز ازن ۰/۳۸ گرم بر ساعت و زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

جدول ۲- مشخصات و نوع محصولات میانی حاصل از ازن‌زنی کاتکول

شماره پیک	نام ترکیب	فرمول شیمیایی	درصد اطمینان (%)
۱	اسید فرمیک	CH ₂ O ₂	۳۵
۲	اسید استیک	C ₂ H ₄ O ₂	۲۵
۳	بنزوئیک اسید	C ₇ H ₆ O ₂	۲۲
۴	اسید مالونیک	C ₃ H ₄ O ₄	۳۵
۵	بنزوالدئید	C ₇ H ₆ O	۴۷
۶	بنزن دی کربوکسیلیک اسید	C ₈ H ₆ O ₄	۸۱

بحث

با توجه به اهمیت بالای pH در فرآیند ازن‌زنی و یونیزه شدن ترکیبات آلی در این مطالعه اثر pH اولیه فاضلاب در حذف کاتکول از فاضلاب مورد بررسی قرار گرفت. ازن به دو طریق مستقیم و غیر مستقیم با مواد آلی وارد واکنش

همانند یافته‌های سایر مطالعات مشابه [۳۶]، راندمان حذف کاتکول در فرآیند ازن‌زنی، با افزایش غلظت اولیه آن، کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای که Aghapour و همکاران با عنوان "تجزیه کاتکول با استفاده از راکتور متوالی با جریان پیوسته SCR Sequencing Continuous-inflow Reactor) در فاضلاب" در سال ۲۰۱۳ انجام دادند، اثرات غلظت کاتکول ورودی (۱۵۰۰-۶۳۰ میلی‌گرم در لیتر) و (Hydraulic Retention HRT) (۹-۱۸ ساعت) بررسی شده است. متوسط راندمان حذف کاتکول در شرایط پایدار و غلظت‌های ۶۳۰، ۹۳۰، ۱۲۹۴ و ۱۵۵۹ میلی‌گرم در لیتر از کاتکول به ترتیب ۹۸/۵ درصد، ۹۸/۵ درصد، ۹۸/۲ درصد و ۹۶/۹ درصد بود و حذف COD نیز به ترتیب برابر با ۹۷/۸ درصد، ۹۷/۷ درصد، ۹۶/۴ درصد و ۹۴/۳ درصد بود [۳۷].

زمان واکنش به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف مورد نظر در یک فرآیند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به منظور طراحی و راهبری یک فرآیند اکسیداسیون محسوب می‌شود [۲۷]. در مطالعه حاضر با ادامه فرآیند ازن‌زنی بعد از ۶۰ دقیقه راندمان حذف به ۹۶/۲۰ درصد می‌رسد. در مطالعه‌ای که توسط Mandal و همکاران بر روی حذف کاتکول با فرآیند فتواکسیداسیون پیشرفته، انجام گرفت غلظت اولیه کاتکول در دامنه ۵۰ تا ۱۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر انتخاب شد و نتایج نشان داد که ۹۰ تا ۹۵ درصد از میزان کاتکول موجود در ۶۰ دقیقه تجزیه می‌شود [۳].

مهم‌ترین مکانیسم در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، مانند فرآیند ازن‌زنی، تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا می‌باشد [۳۸].

جهت تشخیص تولید رادیکال هیدروکسیل در فرآیند ازن‌زنی و تأثیر رادیکال‌های مختلف بر این فرآیند از ترت بوتیل الکل (ترت بوتانول) و سولفات به عنوان به‌دام انداز رادیکال هیدروکسیل استفاده گردید [۳۹].

ثابت سرعت واکنش ترت بوتانول با رادیکال‌های هیدروکسیل ($K_{OH^{\cdot}} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$) خیلی بیشتر از ثابت سرعت مولکول ازن ($K_{O_3} < 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$) می‌باشد [۴۰-۴۱] به همین دلیل این ترکیب در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان به‌دام انداز رادیکال جهت تعیین نقش رادیکال هیدروکسیل به طور گسترده استفاده می‌شود. ترت بوتانول دارای حلالیت بالا در آب و سرعت جذب پایین در کاتالیست‌ها می‌باشد و به سرعت با رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل واکنش می‌دهد [۳۴].

کاهش راندمان حذف کاتکول در فرآیند ازن‌زنی به وسیله ترت بوتانول، حاکی از این است که رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در این فرآیند نقش مهمی در حذف کاتکول دارند. یون سولفات از تولید رادیکال‌های سطحی جلوگیری می‌کند که در این مطالعه این یون باعث ایجاد کاهش بسیار کمی در راندمان حذف کاتکول شده است و بیانگر آن است که نقش رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در حذف کاتکول بسیار بیشتر از رادیکال‌های سطح می‌باشد [۴۱-۴۲]. نتایج مشابهی در مطالعات دیگر گزارش شده است [۱۵].

ضرایب سینتیکی تجزیه کاتکول در فرآیند ازن‌زنی با واکنش درجه یک مطابقت دارد. همان‌طور که گفته شد ملاک انتخاب مناسب‌ترین و مطابق‌ترین مدل ضریب رگرسیون خطی (R^2) در نظر گرفته شده است. باید اشاره کرد در مطالعه حذف فنل با فرآیند ازن‌زنی که

توسط Shahamat Dadban و همکاران انجام شده است، مدل کینتیکی از معادله درجه یک پیروی کرد [۴۳].

نتایج حاصل از آنالیز TOC نشان داد که در تصفیه کاتکول با استفاده از فرآیند ازن زنی میزان معدنی سازی در حدود ۷۸ درصد بود. میزان COD هم پس از ۶۰ دقیقه ازن زنی ۸۴/۴٪ می باشد. هرچه میزان معدنی سازی آلاینده بیشتر باشد میزان خطرهای زیست محیطی ناشی از تخلیه پساب کاهش می یابد. با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه می توان گفت که ازن یک عامل اکسیدکننده قوی می باشد و فرآیند ازن زنی به دلیل هزینه کم و کارایی بالا می تواند برای تجزیه و معدنی سازی پساب های حاوی غلظت های بالای کاتکول مورد استفاده قرار بگیرد. در مطالعه اکسیداسیون فتوکاتالیستی و ازن زنی ترکیب کاتکول در حضور نانوذرات TiO_2 تجزیه کاتکول در فرآیند $TiO_2/UV/O_3$ همانند فرآیند UV/O_3 است. راندمان حذف TOC در فرآیند $TiO_2/UV/O_3$ به نسبت UV/O_3 بستگی دارد. TOC در زمان تماس ۳۰ دقیقه با سرعت جریان ازن ۳۷/۵ میلی گرم بر ساعت دارای راندمان حذف ۹۴/۵٪ می باشد [۱۳].

از تجزیه و تحلیل نتایج کروماتوگرام GC/MS کاتکول، می توان نتیجه گرفت که اگرچه کاتکول حذف و ناپدید می شود ولی ترکیبات واسطه آروماتیک هنوز در محلول باقی ماندند [۲]. ترکیبات واسطه تولید شده در طی فرآیند ازن زنی کاتکول به راحتی معدنی نمی شوند. بر طبق نتایج مطالعات سابق، برخی اسیدهای آلی در فرآیندهای اکسیداسیون ترکیبات فنلی تولید می شود [۱۳]. ترکیبات حلقه ای مانند هیدروکینون، بنزوکینون، هیدروکسی

بنزوئیک اسید و اسیدهای آلی زنجیره کوتاه مانند اسید مالئیک، مالونیک، اگزالیک، استیک اسید و فرمیک به عنوان ترکیبات واسطه شناسایی شده است [۲۵]. بر اساس اسیدها و ترکیبات واسطه شناسایی شده، رادیکال هیدروکسیل به پیوند دوگانه موکونیک اسید غیر اشباع حمله کرده و اسید مالئیک، فوماریک و اگزالیک تشکیل می شود [۴۴-۴۵]. Wang و همکاران در مطالعه اکسیداسیون فتوکاتالیستی ترکیبات فنلی توسط نانوذرات TiO_2 ، وجود اسید فرمیک و اسید اگزالیک را گزارش کردند [۴۶]. از محدودیت های روش مورد مطالعه می توان به تولید ترکیبات واسطه که گاهی سمی تر از آلاینده اولیه می باشند، اشاره کرد. پیشنهاد می شود پتانسیل این روش در حذف ترکیبات آروماتیک دیگر مورد بررسی قرار گیرد.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج مطالعه به نظر می رسد فرآیند ازن زنی، به طور مؤثر، کاتکول را حذف کرده و با توجه به زمان اندک واکنش، مقرون به صرفه می باشد. پیشنهاد می گردد که امکان استفاده از این فرآیند، به عنوان یک فرآیند پیش تصفیه نیز فراهم می باشد.

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 فرآیند ازن زنی کاتالیزوری غیر همگن با استفاده از کاتالیست نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده در حذف کاتکول از فاضلاب سنتتیک و به کد ۲۵۷۲۷ می باشد که نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت های 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. *J Hazard Mater* 2008; 160(2): 265-88.
- [2] Lofrano G, Rizzo L, Grassi M, Belgiorno V. Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. *Desalination* 2009; 249(2): 878-83.
- [3] Mandal A, Ojha K, De Asim K, Bhattacharjee S. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chem Eng* 2004; 102(2): 203-8.
- [4] https://msds.wcu.edu/msds/120-80-9_p370500.pdf
- [5] <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>.
- [6] https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono_71-18.pdf
- [7] Subramanyam R, Mishra I. Treatment of catechol bearing wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Sludge characteristics. *Bioresour Technol* 2008; 99(18): 8917-25.
- [8] Bukowska B, Kowalska S. Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes. *Toxicol Lett* 2004; 152(1): 73-84.
- [9] Larson RA. Naturally occurring antioxidants: CRC Press; 1997.
- [10] Shakir K, Ghoneimy H, Elkafrawy A, Beheir SG, Refaat M. Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite. *J Hazard Mater* 2008; 150(3): 765-73.
- [11] Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Biological degradation of catechol in wastewater using the sequencing continuous-inflow reactor (SCR). *J Environ Health Sci Eng* 2013; 11(1): 3.
- [12] Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Investigating the performance of a novel cyclic rotating-bed biological reactor compared with a sequencing continuous-inflow reactor for biodegradation of catechol in wastewater. *Bioresour Technol* 2013; 138: (Supplement C) 369-72.
- [13] Li L, Zhu W, Zhang P, Chen Z, Han W. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO₂ thin films supported on Al sheet. *Water Res* 2003; 37(15): 3646-51.
- [14] Hsu Y-C, Yang H-C, Liu J-W, Chen J-H. The ozonations of catechol and hydroquinone solutions using gas-inducing reactor. *J Chi. Inst Environ Eng* 2003; 13(3): 151-8.
- [15] Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian K. The degradation and mineralization of catechol using

- ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chem Eng J* 2014; 249: (Supplement C) 302-10.
- [16] Kermani M, Farzadkia M, Esrafil 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. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2016; 26(142): 139-54.
- [17] Zhang Y, Xiao S, Xie J, Yang Z, Pang P, Gao Y. Simultaneous electrochemical determination of catechol and hydroquinone based on graphene-TiO₂ nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Sens Actuators B Chem* 2014; 204: 102-8.
- [18] Zhang Y, Sun R, Luo B, Wang L. Boron-doped graphene as high-performance electrocatalyst for the simultaneously electrochemical determination of hydroquinone and catechol. *Electrochim Acta* 2015; 156: 228-34.
- [19] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 2001; 77(3): 247-55.
- [20] Khan MH, Jung JY. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere* 2008; 72(4): 690-6.
- [21] Harrelkas F, Paulo A, Alves M, El Khadir L, Zahraa O, Pons M-N, et al. Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes. *Chemosphere* 2008; 72(11): 1816-22.
- [22] Chaichanawong J, Yamamoto T, Ohmori T. Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. *J Hazard Mater* 2010; 175(1): 673-9.
- [23] Piri R, Kermani M, Esrafil A. Using Persulfate-based Photochemical Oxidation (UV/Na₂S₂O₈) in Eliminating 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2017; 27(147): 358-70.
- [24] Mokhtari SA, Farzadkia M, Esrafil A, Kalantari RR, Jafari AJ, Kermani M, et al. Bisphenol A removal from aqueous solutions using novel UV/persulfate/H₂O₂/Cu system: optimization and modelling with central composite design and response surface methodology. *J Environ Health Sci Eng* 2016; 14(1): 19.
- [25] Liotta L, Gruttadauria M, Di Carlo G, Perrini G, Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity. *J Hazard Mater* 2009; 162(2): 588-606.
- [26] Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil 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 Water Treat* 2015; 1-10.
- [27] Asl FB, Kermani M, Farzadkia M, Ebrahimi A, Arian SS, Zeynalzadeh D. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 25(121): 131-40.
28. Lomorm, dr ghici c, ene ca a. Intermediary compounds in advanced oxidation processes for wastewater treatment. *methods* 2011; 12: 15.
- [29] Schweigert N, Zehnder AJ, Eggen RI. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals. *Environ Microb* 2001; 3(2): 81-91.
- [30] Blesa MA, Regazzoni AE. Surface complexation at the TiO₂ (anatase)/aqueous solution interface: chemisorption of catechol. *J Colloid Interface Sci* 1996; 177(1): 122-31.
- [31] Obied HK, Bedgood DR, Prenzler PD, Robards K. Chemical screening of olive biophenol extracts by hyphenated liquid chromatography. *Anal Chim Acta* 2007; 603(2): 176-89.
- [32] 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.
- [33] Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J Hazard Mater* 2009; 170(1): 127-33.
- [34] Moussavi G, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Appl Catal B* 2010; 97(1): 160-7.
- [35] Yang Y, Ma J, Qin Q, Zhai X. Degradation of nitrobenzene by nano-TiO₂ catalyzed ozonation. *J Mol Catal A Chem* 2007; 267(1): 41-8.
- [36] Shahamat YD, Farzadkia M, Nasserli S, Mahvi AH, Gholami M, Ebrahimi A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12(1): 50.
- [37] Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Biological degradation of catechol in wastewater using the sequencing continuous-inflow reactor (SCR). *J Environ Health Sci Eng* 2013; 11(1): 1.
- [38] 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. *Sep Purif Technol* 2009; 66(2): 405-10.
- [39] Rao Y-f, Luo H-j, Wei C-h, Luo L-f. Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon. *J Cent South Univ T* 2010; 17: 300-6.

- [40] Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl Catal B* 2003; 46(4): 639-69.
- [41] Legube B, Leitner NKV. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today* 1999; 53(1): 61-72.
- [42] Charinpanitkul T, Limsuwan P, Chalotorn C, Sano N, Yamamoto T, Tongpram P, et al. Synergetic removal of aqueous phenol by ozone and activated carbon within three-phase fluidized-bed reactor. *Ind Eng Chem* 2010; 16(1): 91-5.
- [43] Shahamat YD, Farzadkia M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *J Environ Health Sci Eng* 2014; 12(1): 1.
- [44] Scheck CK, Frimmel FH. Degradation of phenol and salicylic acid by ultraviolet radiation/hydrogen peroxide/oxygen. *Water Res* 1995; 29(10): 2346-52.
- [45] Alnaizy R, Akgerman A. Advanced oxidation of phenolic compounds. *Adv Environ Res* 2000; 4(3): 233-44.
- [46] Wang Y, Hu C, Tang H. Photocatalytic oxidation of phenol on TiO₂ particle 1. Products distribution and reactions pathway. *Huanjing Kexue Xuebao/Acta Scientiae Circumstantiae* 1995; 15(4): 472-9.

The Investigation of the Catechol Removal from Aqueous Solutions by the Oxidation Process with Ozone and Identification of Its Intermediate Products

M. Kermani^{1,2}, M. Farzadkia³, A. Esrafil², Y. Dadban Shahamat⁴, S. Fallah Jokandan^{5,6}

Received: 17/09/2017 Sent for Revision: 02/11/2017 Received Revised Manuscript: 11/12/2017 Accepted: 16/12/2017

Background and Objectives: Water and wastewater resources contamination, caused by the wastewater discharged from industries, is considered a major threat to human and environment health. Catechol is one of the usual phenolic compounds in wastewater of various industries such as oil and petrochemicals, plastics, resins, and etc, which is highly toxic and resistant to degradation. Therefore, the purpose of this study was to determine the intermediate compounds and mineralization of catechol in oxidation process with ozone.

Material and Methods: This study was a laboratory research which investigated the effect of variables such as solution pH (2-10), reaction time (0-60 min), initial concentration of catechol (50-1000 mg/l), and radical scavenger on the efficiency of ozonation process. The residual concentration of catechol was measured by HPLC at 275 nm. Also mineralization and degradation of catechol were determined by TOC (Total Organic Carbon) and COD (Chemical Oxygen Demand) tests. Intermediate compounds of ozonation process were measured by GC/MS and were presented as tables and graphs.

Results: Optimum pH for ozonation process was 10. The maximum process efficiency at pH 10 and the contact time of 60 min was 96.20%. Kinetics of catechol degradation followed the first order model. The TOC and COD removal after the contact time of 60 minutes were determined about 78% and 84.4%, respectively. Radical scavenger of tert-butanol (1gr) and sulfate (1gr) reduced the removal efficiency of catechol 12.61% and 0.13%, respectively.

Conclusion: The results showed that the removal of catechol in the optimum condition such as alkaline pH has better efficiency due to the production of hydroxyl radicals. As a result, it seems ozonation process is an effective method for degradation and mineralization of catechol from industrial wastewater.

Key words: Advanced oxidation, Ozonation, Intermediate products, Catechol

Funding: This research was funded by Iran University of Medical Sciences.

Conflict of interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Iran University of Medical Sciences approved the study. **Ethical code:** IR.IUMS.REC.1394.94-01-27-25727

How to cite this article: Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Dadban Shahamat Y, Fallah Jokandan S. The Investigation of the Catechol Removal from Aqueous Solutions by the Oxidation Process with Ozone and Identification of Its Intermediate Products. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2018; 16(10): 939-52. [Farsi]

1- Associate Prof, Environmental Health Technology Research Center, 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- MSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran (Corresponding Author) Tell: (021) 88978394, Fax: (021) 88978397, E-mail: fallah.sevda@yahoo.com

6- Solid Waste Research Center, Environmental Research Institute, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran