



## Simultaneous Measurement of Emerging Micro-Pollutants in Municipal Wastewater Treatment Plants

Fatemeh Houshmand<sup>1\*</sup>, Hamideh Neckoudari<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Assistant Professor, Department of Industrial Chemistry Engineering, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran.

<sup>2</sup>MSc, Laboratory Expert, Department of Laboratory, Water and Wastewater Quality Control Office, TPWW Co., Tehran, Iran.

### ARTICLE INFO

**Received:** 05.31.2021

**Revised:** 08.11.2021

**Accepted:** 10.25.2021

#### Keyword:

Pharmaceutical compound  
Solid phase extraction  
Wastewater treatment plant  
HPLC

#### \*Corresponding Author:

Fatemeh Houshmand

Email: [fhoushmand@tvu.ac.ir](mailto:fhoushmand@tvu.ac.ir)

### ABSTRACT

The continuous release of emerging pollutants into aquatic environments has become a global problem. The long-term stability of drugs (emerging contaminants) discharged into wastewater, even in small quantities, is one of the many environmental consequences. Improvements in laboratory analysis equipment as well as test methods have made it possible to identify these drugs at low concentrations in the environment. For this purpose, in the current study on the size of diclofenac, Ibuprofen, Naproxen and Selex (Celecoxib) and the rate of reduction of these drugs in the treatment plant system of Tehran Province (WP1-12) in two "one-year" periods from August 2015 to August 2016 and August 2017 to August 2018, HPLC tests were performed. Limit of Quality (LOQ) for diclofenac, ibuprofen, naproxen and Selex were in the range between 0.001 to 37, 0.005 to 52, 0.001 to 45 and 0.005 and 48 micrograms, respectively. The average residual amount of these drugs in all refineries (WP1-12) was between 46 to 2%, showing an average elimination of 57.7%, with the highest amount in July and the highest removal in March. In addition, in all studied treatment plants, the removal percentage of ibuprofen was higher than Selex, the removal percentage of diclofenac was the highest and the removal percentage of naproxen was the lowest of all. Statistical analyses showed that there is no significant correlation between different seasons and the measured amount for these pollutants.





دانشگاه فنی و حرفه‌ای  
تهران

کارافن

فصلنامه علمی دانشگاه فنی و حرفه‌ای

زمستان ۱۴۰۰، دوره ۱۸، شماره ۴، ۴۵۲-۴۴۱

آدرس نشریه: <https://karafan.tvu.ac.ir/>

doi:10.48301/KSSA.2021.286455.1536

20.1001.1.23829796.1400.18.4.27.2



شاپای الکترونیکی: ۲۵۳۸-۴۴۳۰

شاپای چاپی: ۲۳۸۲-۹۷۹۶

مقاله پژوهشی

## اندازه‌گیری هم‌زمان میکروآلاینده‌های نوظهور در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری

فاطمه هوشمند<sup>۱\*</sup>، حمیده نکودی<sup>۲</sup>

۱- استادیار، گروه مهندسی شیمی صنعتی، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران.

۲- کارشناسی ارشد، کارشناس آزمایشگاه، گروه آزمایشگاه، دفتر کنترل کیفیت آب و فاضلاب، شرکت TPWW، تهران، ایران.

### چکیده

### اطلاعات مقاله

انتشار پیوسته آلاینده‌های نوظهور به محیط‌های آبی، به معضلی جهانی تبدیل شده است. پایداری طولانی‌مدت داروهای (آلاینده‌های نوظهور) تخلیه شده در فاضلاب حتی در مقادیر کم، یکی از مسائلی است که از لحاظ زیست‌محیطی پیامدهای بسیاری را در پی دارد. بهبود تجهیزات آنالیز آزمایشگاهی و نیز روش‌های آزمون، شناسایی این داروها را با غلظت کم در محیط‌زیست امکان‌پذیر کرده است. برای این منظور در تحقیق پیش‌رو برای اندازه‌گیری میکروآلاینده‌های معمول و پر استفاده دیکلوفناک، ایبوپروفن، ناپروکسن و سبکس<sup>۱</sup> و میزان کاهش این داروها در سیستم تصفیه‌خانه‌های استان تهران (WPI-12) در دو دوره یک‌ساله از مرداد ۱۳۹۴ لغایت مرداد ۱۳۹۵ و سپس مرداد ۱۳۹۸ لغایت مرداد ۱۳۹۹ آزمایش‌های لازم انجام شد. محدودیت کمی<sup>۲</sup> برای دیکلوفناک، ایبوپروفن، ناپروکسن و سبکس به ترتیب در محدوده بین ۰/۰۰۱ تا ۳۷، بین ۰/۰۰۵ تا ۵۲، بین ۰/۰۰۱ تا ۴۵ و بین ۰/۰۰۵ تا ۴۸ میکروگرم بر لیتر با استفاده از روش HPLC به دست آمد. مقدار باقی‌مانده متوسط این داروها در تمامی تصفیه‌خانه‌ها (WPI-12) بین ۴۶ الی ۲ درصد است که میانگین حذف متوسط ۵۷/۷ درصد را نشان می‌دهد که بیشترین مقدار برای تیرماه و بیشترین حذف مربوط به اسفندماه است. همچنین در تمامی تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه، درصد حذف ایبوپروفن بیشتر از سبکس و درصد حذف دیکلوفناک از همه بیشتر و درصد حذف ناپروکسن از همه کمتر بوده است. تحلیل‌های آماری نشان از عدم بستگی معنادار بین فصل‌های مختلف و مقدار اندازه‌گیری شده برای این آلاینده‌ها دارد.

دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۰۳/۱۰

بازنگری مقاله: ۱۴۰۰/۰۵/۲۰

پذیرش مقاله: ۱۴۰۰/۰۸/۰۳

### کلید واژگان:

تصفیه‌خانه فاضلاب

ترکیبات دارویی

استخراج

HPLC

\*نویسنده مسئول: فاطمه هوشمند

پست الکترونیکی:

[fhoushmand@tvu.ac.ir](mailto:fhoushmand@tvu.ac.ir)

<sup>1</sup>Celecoxib (Celebrex)

<sup>2</sup> Limit Of Quality



## مقدمه

سمیت داروهای اسیدی پس از ورود به بوم‌سازگان آبی، به دلیل پایداری شیمیایی بالای این ترکیبات است و متابولیسم در ارگان‌های موجودات زنده را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱]. بخش قابل‌ملاحظه‌ای از این داروهای اصلی که امروزه استفاده روزافزون آن‌ها را شاهد هستیم، به فاضلاب خام شهری و سیستم تصفیه‌خانه فاضلاب دفع می‌شوند [۲]. در صورتی که باقی‌مانده این داروها در خروجی پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری وجود داشته باشد به منابع آبی تخلیه می‌شوند یا در آبیاری زمین‌های کشاورزی مورداستفاده قرار می‌گیرند. لجن مازاد تولید شده در تصفیه‌خانه‌ها نیز در کشاورزی برای اصلاح خاک یا دفن در محل دفن زباله استفاده می‌شوند. بنابراین، وجود جزئی آلودگی دارویی در محیط‌زیست آبی به‌عنوان معضل ریزآلاینده‌های نوظهور در محیط‌زیست شناخته شده است [۳].

بخش قابل‌ملاحظه‌ای از این داروهای پرکاربرد اعم از متابولیزه شده یا نشده به فاضلاب خام شهری و سیستم تصفیه‌خانه فاضلاب دفع می‌شوند. در مورد وجود ترکیبات دارویی در آب‌های مختلف اعم از آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی و نیز ورودی و خروجی تصفیه‌خانه‌های فاضلاب در سراسر دنیا از جمله در استرالیا، کانادا، انگلستان، آلمان، یونان، اسپانیا، سوئیس، آمریکا و ... نتایج تحقیقاتی صورت گرفته است [۴] و در این تحقیقات همواره تأکید شده است که پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب عمدتاً شامل داروهای ضدالتهاب هستند.

در اواخر دهه ۱۹۹۰ توجه محققان به تأثیرات این ترکیبات در محیط‌زیست جلب گردید [۵]. این موضوع زمانی کشف شد که تأثیرات بعضی از این ترکیبات در حد غلظت پایین (میکروگرم در لیتر) تداخلاتی با اکوسیستم‌ها به‌وجود آورد [۶]. در میان داروهای غیراستروئیدی، داروهای ضدالتهابی<sup>۱</sup> (NSAIDs)، ضدتشنج، تنظیم‌کننده چربی و آنتی‌بیوتیک‌ها اغلب در محیط‌زیست آبی تشخیص داده می‌شوند و به‌عنوان گروه بالقوه آلاینده‌های (آلاینده‌های نوظهور) محیط‌زیست در نظر گرفته می‌شوند [۷]. اصطلاح آلاینده‌های نوظهور برای توصیف آلاینده‌ها براساس پایداری، قابلیت تخریب زیست‌محیطی و تأثیرات بالقوه آن‌ها بر انسان یا محیط‌زیست به‌کار می‌رود [۸] که شامل: مواد شیمیایی دفعی بدن انسان، انواع ترکیبات مصنوعی مورداستفاده انسان، داروها، محصولات دارویی و مراقبت شخصی و پاک‌کننده‌های خانگی است. داروهای غیراستروئیدی (NSAIDs) با اثرات دارویی ضدرده، تب‌بر مسکن و ضدالتهاب و ... جزو این گروه هستند [۹].

یکی از مهم‌ترین دستگاه‌های آنالیز به روش کروماتوگرافی که از آن می‌توان در جداسازی، اندازه‌گیری و شناسایی انواع مواد استفاده کرد کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا<sup>۱</sup> است. روش HPLC با بهره‌گیری از یک فاز متحرک مایع با فشار بالا، نمونه را در طول ستون می‌شوید و جابه‌جا می‌کند و ترکیبات یک مخلوط را جدا می‌کند. مزیت اصلی HPLC نسبت به GC این است که GC از دماهای بالا استفاده می‌کند که بیشتر مواد بیولوژیکی مانند اسیدآمینه‌ها را تخریب می‌کند. تقریباً ۸۰ تا ۸۵ درصد تمام ترکیبات شیمیایی را به غیرموادی که ذاتاً به‌صورت گازی هستند را می‌توان با تکنیک‌های HPLC آنالیز کرد. همچنین عموماً در HPLC نسبت به GC نیاز به آماده‌سازی کمتری برای نمونه است. این نکته برای اندازه‌گیری‌هایی که روزانه انجام می‌شوند مانند اندازه‌گیری‌های روتین سازمان‌های کنترل‌کننده آلاینده‌های زیست‌محیطی بسیار حائزاهمیت است.

## مواد و روش‌ها

نمونه‌برداری مرکب ۲۴ ساعته (شکل ۲) هفته‌ای دوبار از ورودی به تصفیه‌خانه و پساب خروجی صورت گرفت (روز هجدهم هر ماه به‌صورت ثابت در اندازه‌گیری‌ها از ورودی و خروجی نمونه‌گیری شد). نمونه‌ها با کاغذ صافی میکروسایز برای حذف مواد معلق، صاف شد. سپس نمونه‌ها به روش جداسازی (SPE) استخراج گردید و کارتریج با

<sup>۱</sup> HPLC

اتیل‌استات شست‌وشو داده شد و در نهایت فرایند استخراج اتیل‌استات را با جریان ملایم نیتروژن تا خشک شدن ترکیب ادامه داده و باقیمانده را در ۰/۵ میلی‌لیتر متانول حل کرده و سپس به دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا HPLC Agilent ۱۲۲۰ Infinity II مجهز به ستون C-18 (Agilent 5975 BMSD) با خصوصیات ۳۰ سانتی‌متر طول و ۲/۵ میلی‌متر ضخامت تزریق شد. از گاز هلیوم به‌عنوان گاز حامل و با سرعت ثابت به میزان ۰/۱ مترمکعب در دقیقه بیشترین سرعت جریان و فشار برای از بین بردن حباب‌ها در ستون استفاده گردید. مقدار ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه ورودی به تصفیه‌خانه و ۱۰۰۰ میلی‌لیتر نمونه خروجی تصفیه‌خانه با کاغذ صافی (واتمن آلمان) ۰/۴۵ میکرون برای حذف مواد معلق صاف شد (شکل ۳) و سپس کارتریج SPE با ۳ میلی‌لیتر اتیل‌استات و ۳ میلی‌لیتر متانول و ۳ میلی‌لیتر آب مقطر دوبار تقطیر با سرعت متوسط ۳ میلی‌لیتر در دقیقه عبور داده شد. سپس نمونه با سرعت ۱۵ میلی‌لیتر در دقیقه از کارتریج توسط خلأ با استفاده از دستگاه منی‌فولد<sup>۱</sup> عبور داده شد و سپس کارتریج را با ۳ میلی‌لیتر آب و متانول (آب + متانول به نسبت نودوپنج آب و پنج متانول) و ۳ میلی‌لیتر هگزان نرمال با سرعت متوسط ۳ میلی‌لیتر در دقیقه شست‌وشو داده شد. سپس زیر کارتریج یک مزور ۱۰ میلی‌لیتر گذاشته و با سه بار متوالی هر بار با یک میلی‌لیتر اتیل‌استات با سرعت متوسط یک میلی‌لیتر در دقیقه از کارتریج عبور داده شد. در نهایت اتیل‌استات با استفاده از جریان ملایم نیتروژن تا مرحله خشک شدن ادامه داده و در آخر نمونه در ۰/۵ میلی‌لیتر متانول حل می‌شود و مجدداً از فیلتر عبور داده و به دستگاه تزریق می‌شود.

انتخاب دقیق پارامترهای دستگاهی و آزمایشگاهی به‌منظور انجام یک جداسازی کارآمد حائز اهمیت است؛ پارامترهایی از قبیل انتخاب نوع ستون و انتخاب فاز متحرک که به قطبیت آنالیت بستگی دارد یا انتخاب آشکارساز مناسب که به ساختار و ویژگی‌های شیمیایی نمونه بستگی دارد.

در تمامی روش‌های کروماتوگرافی، جداسازی بر پایه تفاوت مقداری آنالیت در دو فاز ساکن و متحرک انجام می‌شود. این تفاوت مقدار، در نهایت منجر به تشکیل تعادلی می‌گردد که آن را با پارامتری به نام ثابت توزیع (K) بیان می‌کنند.

$$K = C_S / C_m \quad (1)$$

در این رابطه  $C_S$  و  $C_m$  به ترتیب نشان‌دهنده غلظت مولی آنالیت در فاز متحرک و فاز ساکن است. نتایج تحقیقات نشان می‌دهند که پدیده‌های فیزیکی و شیمیایی متفاوتی بر سرعت جداسازی و همچنین پهنای باند دیده‌شده برای هر آنالیت تأثیر دارند. از بین تئوری‌های موجود که به توجیه و محاسبه این عوامل می‌پردازند تئوری بشقابک‌های فرضی کاربرد بیشتری دارد [۱۰]. در این تئوری فرض می‌شود که هر ستون از تعدادی لایه باریک، افقی و کاملاً مجزا از هم، که به‌طور متوالی قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است. به هر یک از این لایه‌ها، بشقابک گفته می‌شود. در هر کدام از این بشقابک‌ها آنالیت در تعادلی بین فاز متحرک و ساکن قرار دارد و در نهایت با انتقال بین بشقابک‌ها عمل جداسازی صورت می‌پذیرد. کارایی هر ستون به تعداد بشقابک‌های موجود در ستون یا به عبارت دیگر به تعداد تعادل‌های ایجاد شده در ستون بستگی دارد؛ بنابراین برای بررسی کارایی ستون، تعداد بشقابک‌های فرضی (N) را از رابطه زیر محاسبه می‌کنند.

$$N = L/H \quad (2)$$

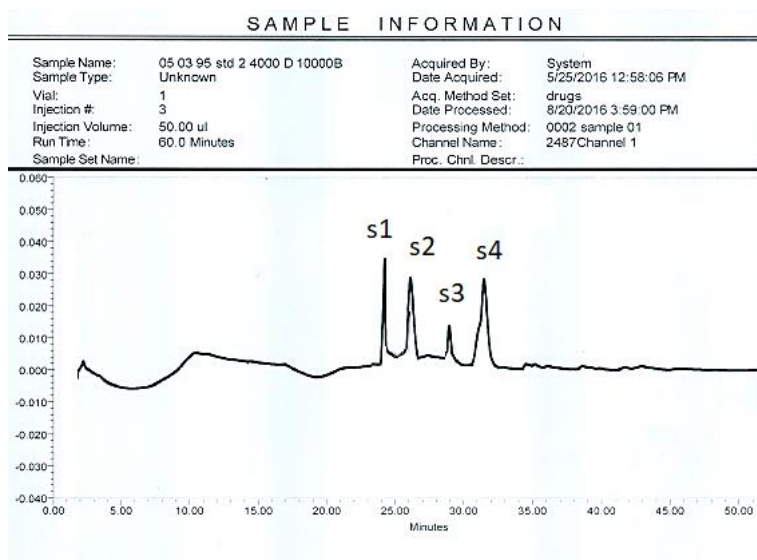
در این رابطه H نشان‌دهنده ارتفاع هر بشقابک و L طول ستون می‌باشد. از میان تکنیک‌های جداسازی، کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا، بیشترین رشد و کارایی را داشته است. علت این رشد را می‌توان به حساسیت بالا، تعیین مقدار کمی

<sup>1</sup> Vacuum manifold system

با صحت بالا، قابلیت آنالیز نمونه‌های غیرفرار و حساس به دما که از نظر تکنیکی امکان‌پذیر نیستند، نسبت داد [۱۱];  
[۱۲]. از نرم‌افزار SPSS، برای انجام مطالعات آماری استفاده شد.

## نتایج و بحث

ابتدا، نمودارهای استانداردهای میکروآلاینده‌های مورد مطالعه با رگرسیون متوسط  $R^2=0/9939$  به دست آمد. محلول‌های استاندارد با غلظت‌های متفاوت از صفر تا ۵۰۰ میکروگرم بر لیتر ساخته شد (۱۵ محلول). شکل ۱ کروماتوگرام استاندارد‌های ناپروکسن، سبکس، ایبوپروفن و دیکلوفناک را نشان می‌دهد که پیک مربوط به دیکلوفناک در زمان بالاتر و پیک مربوط به ناپروکسن پیش از بقیه آلاینده‌ها خود را نشان می‌دهد. جدا شدن پیک‌های استاندارد کاملاً مشهود است. پس از به دست آوردن کروماتوگرام استاندارد‌های داروهای مورد مطالعه نمونه‌ها به روشی که در بخش قبلی توضیح داده شد، از نمونه‌گیری‌های مرکب ۲۴ ساعته از ۱۲ تصفیه‌خانه مورد مطالعه استخراج شد.



شکل ۱. کروماتوگرام استاندارد ناپروکسن (s1)، سبکس (s2)، ایبوپروفن (s3) و دیکلوفناک (s4) به ترتیب در غلظت ۱۰ میکروگرم بر لیتر



شکل ۲. دستگاه نمونه‌برداری مرکب ۲۴ ساعته



شکل ۳. دستگاه صاف کردن نمونه توسط خلأ در مورد نمونه‌های ورودی (راست) و خروجی (چپ)

شکل ۴ مقدار اندازه‌گیری شده چهار آلاینده دارویی موردنظر را در خروجی تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. این نتایج که برای بازه زمانی یک‌ساله دوم به‌دست آمده است در مقایسه با بازه زمانی یک‌ساله اول مقدار باقی‌مانده بیشتری برای آلاینده‌ها نشان می‌دهد که نشان از افت کارایی تصفیه‌خانه‌هاست. تصفیه‌خانه شماره ۱۱ در ماه آذر برای تمامی داروهای مورد مطالعه باقی‌مانده بالایی را نشان داد. این تصفیه‌خانه دارای سیستم لجن فعال می‌باشد و در یکی از نواحی سردتر استان تهران قرار دارد که احتمالاً سرانه مصرف این داروها که بیشتر در سرماخوردگی و آنفولانزا استفاده می‌شوند بیشتر بوده است. درصد پایین حذف داروها در این تصفیه‌خانه در مورد داروی سبکس بسیار بیشتر از داروهای دیگر خود را نشان داده است. از آنجایی که این داروها به‌جز دیکلوفناک دارای حلقه آماتیکی هستند خارج از انتظار نیست که سیستم لجن فعال، کارایی بالایی در حذف آن‌ها نشان ندهد.

با مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده برای داروهای مختلف در این تصفیه‌خانه‌ها در یک فصل مشابه (مثلاً پاییز) مشاهده می‌شود که مقدار باقی‌مانده ایبوپروفن و ناپروکسن در خروجی این تصفیه‌خانه‌ها در مقایسه با سبکس و دیکلوفناک

به مراتب بیشتر است که این نشان از کارایی تصفیه‌خانه‌های مذکور در مورد سبکس و دیکلوفناک در مقایسه با ایوبروفن و ناپروکسن است. هرچند که برای مثال در تصفیه‌خانه شماره WP1 در برخی ماه‌های فصل زمستان مقدار خالص این دو مورد (سبکس و دیکلوفناک) از مقدار خالص دو داروی دیگر بیشتر بوده است (شکل ۶).

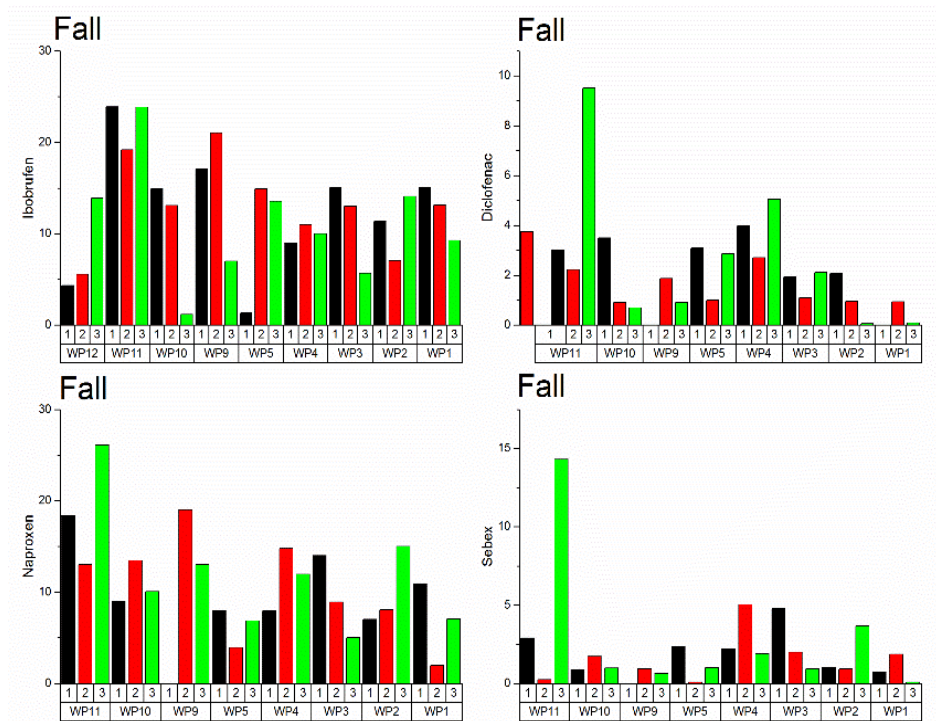
در مورد تصفیه‌خانه‌های دیگر به‌جز شماره ۱۱ نیز با قاطعیت نمی‌توان بیشترین مقدار باقی‌مانده این داروها را در خروجی به ماه خاصی نسبت داد. در بیشتر نمونه‌ها مقادیر اندازه‌گیری شده مربوط به فصل تابستان تنها اندکی کمتر از فصل‌های دیگر است (شکل ۵) و این نشان از نبود ارتباط معنادار بین مصرف داروها و فصول سال است. هرچند ممکن است عوامل متعددی، که نیاز به یک مطالعه جامع و همه‌جانبه دارد، بر سیستم حذف داروها از پساب شهری مؤثر باشند. این نتیجه می‌تواند به مسائل اقتصادی و نیز مسائل فرهنگی و سطح آگاهی جامعه نسبت به مسائل زیست‌محیطی مرتبط باشد که خارج از نتیجه‌گیری‌های این مقاله است.

جدول ۱. مشخصات تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه

عنوان	فرایند	ظرفیت اسمی (m <sup>3</sup> /d)	جمعیت تحت پوشش طراحی	حجم فاضلاب ورودی به تصفیه‌خانه (m <sup>3</sup> /y)	حجم پساب تصفیه شده (m <sup>3</sup> /y)
WP1	لجن فعال	۶۰۰۰	۳۰۰۰۰	۱۴۱۵۵۹۴	۱۴۱۱۸۹۴
WP2	لجن فعال-هوادهی گسترده	۳۵۰	۱۷۵۰	۴۴۰۳۷۱	۳۱۸۶۳۷
WP3	لجن فعال-تماس و تثبیت	۹۱۲۰	۴۵۶۰۰	۲۰۸۶۲۰۰	۱۸۷۷۷۲۶
WP3	لجن فعال هوادهی گسترده	۱۵۰۰	۷۵۰۰	۱۴۰۹۵۵۰	۹۴۹۸۵۰
WP4	A2O	۲۴۰۰۰	۸۵۰۰۰	۳۵۴۵۰۵۱	۳۴۹۵۶۸۲
WP5	لجن فعال متعارف	۳۰۰۰۰	۱۴۵۰۰۰	۶۶۳۰۵۹۵	۶۵۰۵۱۸۷
WP6	لجن فعال	۴۵۰۰۰۰	۲۱۰۰۰۰۰	۲۴۴۳۴۸۲۲۰	۲۰۳۵۲۷۳۱۵
	لجن فعال	۲۲۵۰۰۰	۱۰۵۰۰۰۰		
WP7	لجن فعال	۲۲۰۰	۹۰۰۰	۶۰۴۲۴۶	۶۰۰۱۶۰
WP8	لجن فعال	۲۲۰۰	۱۰۰۰۰	۶۱۵۵۸۱	۶۰۳۵۵۸
WP9	A2O	۲۹۰۰۰	۱۷۵۰۰۰	۱۵۵۸۵۰۰۰	۱۵۵۸۵۰۰۰
WP10	SBR	۷۵۰	۲۶۴۰	۱۸۹۹۰۰	۱۸۹۹۰۰
WP11	لجن فعال	۶۰۰۰	۱۸۰۰۰	۸۶۳۷۸۶.۲	۸۶۳۷۸۶.۲
WP12	لجن فعال-BIOLAC	۲۸۶۵۰	۱۵۰۰۰۰	۷۱۱۸۲۷۲.۶	۶۹۱۸۱۱۸.۳

شکل ۵ دو آلاینده را در ورودی و خروجی تصفیه‌خانه شماره ۸ که سیستم آن نیز لجن فعال است (جدول ۱) را ببینید) نشان می‌دهد. به صورت کلی مقادیر اندازه‌گیری شده برای دیکلوفناک در مقایسه با ایوبروفن در این تصفیه‌خانه در ورودی، بیشتر و در خروجی کمتر بوده است. کارایی این تصفیه‌خانه در حذف دیکلوفناک در مقایسه با ایوبروفن بیشتر بوده است. بیشترین مقدار دیکلوفناک اندازه‌گیری شده در این تصفیه‌خانه در فصل پاییز اتفاق افتاده است. در مورد ایوبروفن مقادیر خروجی تغییرات کمتری را نسبت به دیکلوفناک در ماه‌های مختلف سال نشان می‌دهد. محدودیت

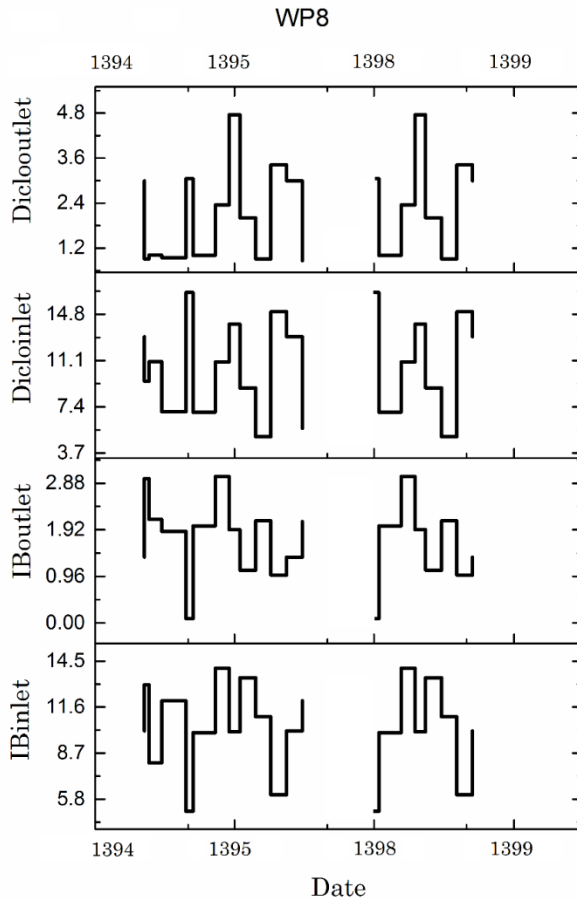
کمی (LOQ) برای دیکلوفناک، ایبوپروفن، ناپروکسن و سبکس به ترتیب در محدوده بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۱، بین ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۰۵، بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۰۵ و بین ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۰۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد.



شکل ۴. مقدار اندازه‌گیری شده چهار آلاینده دارویی موردنظر را در خروجی تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه (یک‌ساله دوم)

درصد حذف دارو که نشان‌دهنده سطح کارایی تصفیه‌خانه نیز می‌باشد در مورد تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه، محاسبه شده است. نتایج، بدتر شدن کارایی تصفیه‌خانه‌ها به مرور زمان را نشان می‌دهد. دلایل این اتفاق قابل بحث است. مقدار باقی‌مانده متوسط این داروها در تمامی تصفیه‌خانه‌ها بین ۴۶ الی ۲ درصد است که میانگین حذف متوسط ۵۷/۷ درصد را نشان می‌دهد که بیشترین مقدار مربوط به تیرماه و بیشترین حذف مربوط به اسفندماه است. همچنین در تمامی تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه، درصد حذف ایبوپروفن بیشتر از سبکس و درصد حذف دیکلوفناک از همه بیشتر و درصد حذف ناپروکسن از همه کمتر بوده است.

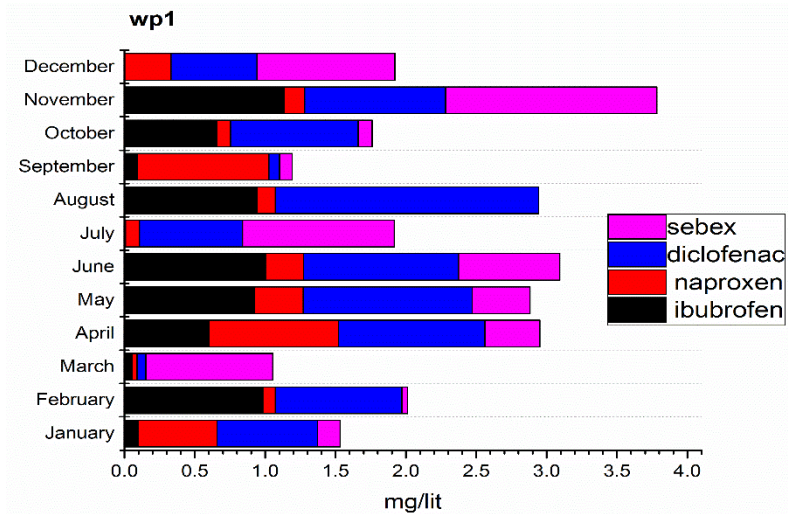




شکل ۵. مقدار دیکلوفناک و ایبوپروفن در ورودی و خروجی تصفیه‌خانه WP8 (بازه زمانی ۱۳۹۴-۱۳۹۵ و ۱۳۹۸-۱۳۹۹)

در شکل ۶ مقادیر اندازه‌گیری شده در خروجی و ورودی یکی از تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه در ماه‌های مختلف نشان داده شده است. این تصفیه‌خانه نیز دارای سیستم لجن فعال می‌باشد و ظرفیت اسمی نسبتاً بالایی دارد. این نمودار نشان می‌دهد که مقدار این میکروآلاینده‌ها در فصل‌های زمستان و پاییز در ورودی تصفیه‌خانه‌ها بسیار بیشتر است در حالی که درصد حذف تصفیه‌خانه‌ها برای این میکروآلاینده تغییر معناداری ندارد (شکل ۷). این نمودار نشان می‌دهد که در تصفیه‌خانه مورد مطالعه در بیشتر ماه‌های سال، سبکس بیشترین سهم را در آلاینده‌ها دارد. به صورت کلی سهم بعدی از آن دیکلوفناک است.

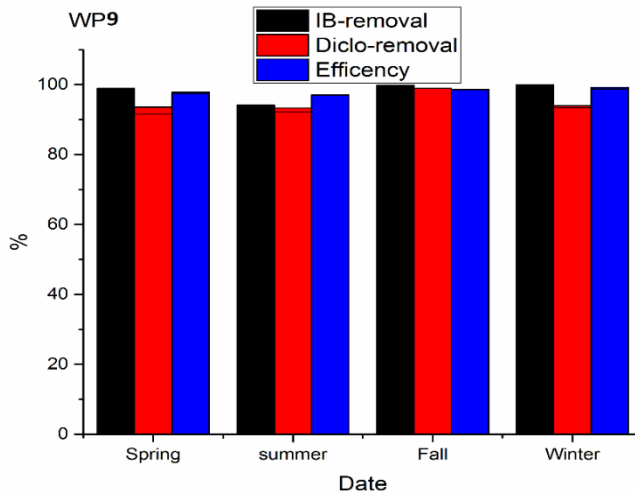
در ماه‌های مختلف بازه زمانی سال اول مطالعه نسبت به سال دوم مطالعه نشان می‌دهد که مقادیر ورودی به تصفیه‌خانه‌های مختلف، تغییر معناداری دارد.



شکل ۶. میزان میکروآلاینده‌ها در ماه‌های مختلف برای داروهای مورد مطالعه در خروجی تصفیه‌خانه WPI

به‌منظور ارزیابی داده‌های حاصل از اندازه‌گیری داروهای مورد مطالعه در این پروژه در درجه اول لازم است عملکرد معمول هریک از تصفیه‌خانه‌هایی که در آن‌ها نمونه‌برداری انجام شده است مورد مطالعه دقیق قرار بگیرد. یکی از پارامترهای کارایی یک تصفیه‌خانه فاضلاب، بازده آن براساس مقدار  $BOD_5$  است که از رابطه زیر به‌دست می‌آید:

$$Efficiency(\%) = \left( \frac{BOD_{in} - BOD_{out}}{BOD_{in}} \right) \times 100 \quad (1)$$



شکل ۷. درصد حذف دیکلوفناک و ایبوپروفن در تصفیه‌خانه WP9 در طول یک سال (به‌ازای هر فصل)

شکل ۷ بازدهی تصفیه‌خانه شماره ۹ که دارای سیستم  $A_2O$  است را در فصل‌های مختلف سال در کنار مقدار حذف دو داروی ایبوپروفن و دیکلوفناک نشان می‌دهد. مقایسه ستون‌های مربوط به حذف دیکلوفناک و ایبوپروفن در این نمودار و داده‌های به‌دست‌آمده از ستون مربوط به بازده تصفیه‌خانه ناشی از  $BOD_5$  نشان‌دهنده این است که مقدار حذف این داروها می‌تواند معیار مناسبی از کارایی تصفیه‌خانه‌های دارای سیستم  $A_2O$  باشد. در مورد این نوع سیستم تصفیه‌خانه فاضلاب، قبل از این پژوهش، مطالعه‌های بسیار محدودی انجام شده بود.

## نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، اندازه‌گیری میکروآلاینده‌های دارویی (سیکس، ناپروکسن، دیکلوفناک و ایبوپروفن) در دو بازه زمانی یک‌ساله در فاضلاب شهری تهران انجام شد. در این پژوهش، رابطه معنی‌داری بین فصول و دما و میزان حذف یافت نشد. نتایج حاصل، مقدار حذف برای دیکلوفناک را به دلیل نبود حلقه آروماتیک در ساختار این دارو در سیستم‌های مختلف تصفیه فاضلاب، بیشترین مقدار (در مقایسه با دیگر داروهای مورد مطالعه) نشان دادند. همچنین نشان داده شد که کارایی تصفیه‌خانه (همه انواع سیستم‌های مورد مطالعه) را می‌توان با مقدار حذف این داروها نیز بررسی کرد. نتایج همچنین تأثیر عوامل مختلف مانند نوع سیستم تصفیه‌خانه فاضلاب و بررسی ساختار اجتماعی جامعه اطراف تصفیه‌خانه و نیز تغییرات ناشی از نحوه عملکرد تصفیه‌خانه را در مقدار نهایی آلاینده وارد شده به محیط زیست‌آبی را حائز اهمیت نشان دادند. در مورد داروهای مورد مطالعه و در تصفیه‌خانه‌های مورد مطالعه، کمترین مقدار حذف مربوط به ناپروکسن می‌باشد و این دارو بیشترین آلاینده‌گی را نشان داد.

محدودیت کمی برای دیکلوفناک، ایبوپروفن، ناپروکسن و سیکس به ترتیب در محدوده بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۳۷، بین ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۵، بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۴۵ و بین ۰/۰۰۵ تا ۰/۴۸ میکروگرم بر لیتر به‌دست آمد. مقدار باقی‌مانده متوسط این داروها در تمامی تصفیه‌خانه‌ها (WPI-12) بین ۴۶ الی ۲ درصد است که کمترین میزان حذف متوسط ۵۷/۷ درصد را نشان می‌دهد که بیشترین مقدار مربوط به تیرماه و بیشترین حذف مربوط به اسفندماه است. درصد حذف دیکلوفناک و ایبوپروفن در تصفیه‌خانه‌ای با سیستم anaerobic/anoxic/aerobic بیشترین مقدار حذف (۹۸-۹۷ درصد) را در بین تصفیه‌خانه‌های دیگر نشان داد. در مورد داروهای دیگر به‌صورت قطعی نمی‌توان سیستمی را با بیشترین درصد حذف مشخص کرد.

## References

- [1] Ternes, T. A., Bonerz, M., Herrmann, N., Teiser, B., & Andersen, H. R. (2007). Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: An option to remove pharmaceuticals and musk fragrances. *Chemosphere*, 66(5), 894-904. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.035>
- [2] Ruhoy, I. S., & Daughton, C. G. (2008). Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate. *Environment International*, 34(8), 1157-1169. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.002>
- [3] Du, B., Price, A. E., Scott, W. C., Kristofco, L. A., Ramirez, A. J., Chambliss, C. K., Yelderman, J. C., & Brooks, B. W. (2014). Comparison of contaminants of emerging concern removal, discharge, and water quality hazards among centralized and on-site wastewater treatment system effluents receiving common wastewater influent. *Science of the Total environment*, 466-467, 976-984. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.126>

- [4] Virkutyte, J., Varma, R. S., & Jegatheesan, V. (2010). *Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater*. IWA Publishing London. <https://books.google.com/books?id=oPT2yNZiC8oC>
- [5] Foon, P. Y., Ganesan, Y., Iranmanesh, M., & Foroughi, B. (2020). Understanding the behavioural intention to dispose of unused medicines: an extension of the theory of planned behaviour. *Environmental Science and Pollution Research* 27(22), 28030-28041. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09125-0>
- [6] Cherik, D., Benali, M., & Louhab, K. (2015). Occurrence, ecotoxicology, removal of diclofenac by adsorption on activated carbon and biodegradation and its effect on bacterial community: A review. *World Scientific News*, 10, 116-144. <http://www.worldscientificnews.com/wp-content/uploads/2015/06/WSN-10-2015-116-144.pdf>
- [7] Teijón, G., Candela, L., Šimůnek, J., Tamoh, K., & Valdes-Abellán, J. (2014). Fate and Transport of Naproxen in a Sandy Aquifer Material: Saturated Column Studies and Model Evaluation. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 23(7), 736-750. <https://doi.org/10.1080/15320383.2014.869194>
- [8] Wiest, L., Gosset, A., Fildier, A., Libert, C., Hervé, M., Sibeud, E., Giroud, B., Vulliet, E., Bastide, T., & Polomé, P. (2021). Occurrence and removal of emerging pollutants in urban sewage treatment plants using LC-QToF-MS suspect screening and quantification. *Science of the Total environment*, 774, 145779. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145779>
- [9] Bartelt-Hunt, S. L., Snow, D. D., Damon, T., Shockley, J., & Hoagland, K. (2009). The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution*, 157(3), 786-791. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.11.025>
- [10] Patil, M. P. N. (2017). HPLC Method Development—A Review. *Journal of Pharmaceutical Research and Education*, 1(2), 243-260. <https://www.gyanvihar.org/journals/index.php/2018/12/03/hplc-method-development-a-review/>
- [11] Biel-Maeso, M., Burke, V., Greskowiak, J., Massmann, G., Lara-Martín, P. A., & Corada-Fernández, C. (2021). Mobility of contaminants of emerging concern in soil column experiments. *Science of the Total environment*, 762, 144102. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144102>
- [12] Meyer, R. F., Champlin, P. B., & Hartwick, R. A. (1983). Theory of multicapillary columns for HPLC. *Journal of chromatographic science*, 21(10), 433-438. <https://doi.org/10.1093/chromsci/21.10.433>