

Investigation of the amount of bisphenol A in commercial bottled water (offered in Ardabil market) and optimization of ozonation to reduce it

Rahimizad Toulon, M. A.¹, Mirzaei, H.^{2*}, Matin, A. A.³, Javadi, A.⁴, Amani Ghadim, A.⁵

1. PhD Graduate of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
2. Associate Professor, Department of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
3. Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran
4. Associate Professor, Department of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran
5. Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Azarbaijan Shahid Madani University, Tabriz, Iran

*Corresponding author: hmirzaei@iaut.ac.ir
(Received: 2020/9/20 Accepted: 2020/11/4)

Abstract

Bisphenol A is a chemical substance that impairs estrogenic endocrine and the presence of BPA in water causes various problems for human health. The present study aims to evaluate the amount of BPA in bottled waters in Ardabil and to optimize the ozone condition for reducing it in water. For this purpose, 5 samples were selected out of 13 brands of bottled water. One sample of each brand was tested on the first day and 4 other samples were tested after 30 days of storage at temperatures of 5, 15, 25, and 40 °C using a high-performance liquid chromatography device. To determine the ozonation efficiency, at first, the concentration of consuming ozone, pH of the environment, duration of ozonation, and initial concentration of BPA were optimized and then tested under optimal conditions. On the first day, the amount of BPA in all brands was within the limits allowed by the Department of Health of America (20 µg/L). By increasing the temperature of storage, the amount of BPA increased in all samples and at 40 °C, its amount exceeded the allowable limit in 3 brands. Optimal conditions are achieved at an ozone concentration of 6 mg/l, pH equal to 7, concentration of dissolved BPA equal to 10 mg/l, and ozonation time in 10 minutes. Furthermore, ozonation in these conditions removed 90% of BPA in water. In general, it can be declared that the contamination of BPA in bottled waters increases during preservation, and especially at temperatures higher than a refrigerator (out of the refrigerator), and ozonation under optimized condition is an effective method to reduce it.

Conflict of interest: None declared.

Keywords: Bisphenol A, Bottled water, Ozonation, Optimization, Ardabil

«مقاله پژوهشی»

DOI: 10.30495/jfh.2020.1909969.1286

بررسی میزان بیس فنول آ در آب‌های بسته‌بندی تجاری عرضه شده در بازار اردبیل و بهینه‌سازی ازون‌دهی آب برای کاهش آن

میرعلی رحیمی زاد تولون^۱، حمید میرزائی^{۲*}، امیرعباس متین^۳، افشین جوادی^۴، علیرضا امانی قدیم^۵

۱. دانش‌آموخته دکترای بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

۲. دانشیار گروه بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

۳. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

۴. دانشیار گروه بهداشت مواد غذایی، دانشکده دامپزشکی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

۵. دانشیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

*نویسنده مسئول مکاتبات: hmirzaei@iaut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۹۹/۶/۳۰ پذیرش نهایی: ۹۹/۸/۱۴)

چکیده

بیس فنول آ یک ماده شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز استروژنیک بوده و آلودگی آب‌های آشامیدنی به آن مشکلات عدیده‌ای در سلامت انسان ایجاد می‌کند. هدف از مطالعه حاضر، تعیین میزان بیس فنول آ در آب‌های بسته‌بندی عرضه شده در اردبیل و بهینه‌سازی شرایط ازون‌زنی جهت کاهش آن بود. برای این منظور از ۱۳ برند آب بطری شده ۵ نمونه انتخاب شد. از هر برند یک نمونه در روز اول و ۴ نمونه دیگر بعد از ۳۰ روز نگهداری در دماهای ۵، ۱۵، ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس با استفاده از روش کروماتورگرافی مایع با کارایی بالا آزمایش شد. برای تعیین میزان کارایی ازون‌زنی، ابتدا میزان غلظت ازون مصرفی، pH محیط، مدت‌زمان ازون‌زنی و غلظت اولیه بیس فنول اولیه بهینه‌سازی و سپس آزمایش در شرایط بهینه انجام شد. مقدار بیس فنول آ در تمام برندها در روز اول در حد مجاز وزارت بهداشت آمریکا (۲۰ میکروگرم بر لیتر) بود. با افزایش دمای شرایط نگهداری مقدار آن در تمام نمونه‌ها افزایش یافت و در دمای ۴۰ درجه سلسیوس مقدار آن در ۳ برند بیشتر از حد مجاز شد. غلظت ازون ۶ میلی‌گرم بر لیتر، pH مساوی ۷، غلظت محلول بیس فنول آ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ازون‌زنی ۱۰ دقیقه به‌عنوان شرایط بهینه به‌دست آمد و ازون‌زنی در این شرایط باعث حذف ۹۰ درصد بیس فنول آ موجود در آب شد. در مجموع می‌توان گفت میزان بیس فنول آ در آب‌های بطری شده در طول مدت نگهداری و بخصوص در دماهای خارج از یخچال افزایش می‌یابد و ازون‌زنی در شرایط بهینه روش مؤثری در کاهش آن می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: بیس فنول آ، آب‌های بطری شده، ازون‌زنی، بهینه‌سازی، اردبیل

مقدمه

آسیب‌پذیر می‌سازد (Xue *et al.*, 2007; EFSA, 428/2018).

نتایج حاصل از مطالعاتی که بر روی ماهی‌ها و حشرات انجام‌گرفته نشان داده است که بیس‌فنول آ بر روی گیرنده‌های استروژنی آن‌ها تأثیر می‌گذارد (EFSA, 5077/2017). همچنین مطالعات انجام‌شده بر روی موش نشان داده است که این ترکیب شیمیایی توانایی انتقال از موش باردار به جنین آن را دارا می‌باشد (Rezaeian and Ahmadzadeh, 2012; Manal *et al.*, 2019; Rodriguez *et al.*, 2019). بیس‌فنول آ با توانایی دخالت در سیستم غدد درون‌ریز انسان، موجب افزایش سرطان بیضه و سینه می‌گردد. بررسی‌های انجام‌شده مشخص کرده که این ترکیب می‌تواند اثرات مختلفی روی انسان در هر دو جنس مذکر و مؤنث بگذارد (Rezaeian and Ahmadzadeh, 2012; Shrinithiviahshini *et al.*, 2014). بررسی‌های مختلف بر روی این ترکیب نشان داده است که این ماده شیمیایی موجب کاهش باروری مردان، تغییر جنسیت در جنین نر در دوره تکامل و همچنین موجب ناهنجاری تکاملی جنسی می‌شود. این ترکیب نشان داده است که سبب تغییر در عملکرد غدد تیروئید و هیپوفیز، موجب کاهش عملکرد سیستم ایمنی و تأثیر منفی بر جنین می‌گردد. با توجه به گزارش‌های سازمان حفاظت غذایی اروپا (EFSA) (European Food Safety Authority: EFSA) میزان مجاز ورود بیس‌فنول آ به بدن در بازه ۰/۵ تا ۵ میکروگرم بر کیلوگرم وزن بدن در روز در سنین مختلف می‌باشد (EFSA, 3020/2012; Forghani *et al.*, 2018) و در استاندارد وزارت بهداشت آمریکا حد مجاز مقدار بیس‌فنول آ در آب ۲۰

بیس‌فنول آ با نام ۲،۲-بیس (۴-هیدروکسی فنیل) پروپان یک ماده شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز استروژنیک می‌باشد که از دو مولکول فنول و یک مولکول استون در محیط اسیدی تشکیل می‌شود و دارای فرمول مولکولی $C_{15}H_{16}O_2$ جرم مولی ۲۲۸/۲۹ گرم بر مول، شکل ظاهری جامد سفید، چگالی ۱/۰۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب، دمای ذوب ۱۵۸ تا ۱۵۹ درجه سلسیوس، دمای جوش ۲۲۰ درجه سلسیوس می‌باشد. این ماده یک ترکیب مقاوم و هیدروفوبیک است (Wang and Lim, 2010; Rangel-Mendez *et al.*, 2018). بیس‌فنول آ یک مونومر پلی‌کربنات پلاستیکی و اپوکسی رزین است که در حجم زیادی برای تولید ظروف یک‌بار مصرف، بطری‌های نگهداری آب و آب‌معدنی، پوشش‌های داخلی قوطی‌های کنسرو و تجهیزات پزشکی و غیره تولید می‌شود (Manal *et al.*, 2019; Simon *et al.*, 2019). بیس‌بندی مانند بطری‌ها و قوطی‌های مخصوص بسته‌بندی جداشده و وارد آب شود که این آلوده شدن می‌تواند باگذشت زمان و افزایش دما بیشتر شود (Pollock *et al.*, 2019). از سال ۱۹۳۰ گزارش‌هایی از استروژنیک بودن این ماده ارائه شده است (Beverly, 2011). بیس‌فنول آ می‌تواند جایگزین یک سری از هورمون‌ها در بدن شده و نقش آن‌ها را در بدن تقلید نماید. مقدار این ماده در بدن انسان پایین است و به‌سرعت از بدن خارج‌شده و دفع می‌شود اما در نوزادان و کودکان، به دلیل عدم تکامل یافتگی مکانیزم سم‌زدایی در بدن آن‌ها، این گروه را نسبت به مواجهه با این ماده

میکروگرم بر لیتر اعلام شده است (Kazemi et al., 2013).

مواد و روش‌ها

- مواد شیمیایی

بیس فنول آگرید آزمایشگاهی از شرکت سیگما آلدریج (Sigma-Aldrich)، حلال‌های مختلف از جمله آب و استونیتریل گرید HPLC و ان-اکتانول (N-Octanol) و پتاسیم هیدروکسید از شرکت (Merck, Germany) و فیبر تو خالی پلی پروپیلنی از شرکت (Membrana) تهیه شدند

- دستگاه‌ها

برای تعیین مقدار بیس فنول آ در آب از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالای ساخت شرکت ریگول (Rigol) مجهز به آشکارساز UV، پمپ چهارتایی، گاز زدای خلأ و شیر تزریق با حجم ۲۰ میکرولیتر و ستون جداسازی ساخت شرکت ناتور (Knauer) با فاز ساکن اکتادسیل سیلان، به طول ۲۵ سانتی‌متر، قطر داخلی ۴/۶ میلی‌متر و اندازه ذرات ۵ میکرومتر استفاده شد. مخلوط استونیتریل و آب به نسبت ۵۰:۵۰ با سرعت جریان یک میلی‌لیتر بر دقیقه به‌عنوان فاز متحرک در شویس ایزوکراتیک و طول موج ۲۲۴ نانومتر برای آشکارساز به کار رفت. هیتر استایرر ولپ (VELP Scientific: F20510413)، حمام اولتراسونیک مکس (Max machine) چین مورد استفاده قرار گرفت. ژنراتور اوزون مدل TYO124 ساخت کشور چین مورد استفاده قرار گرفت.

- نمونه‌برداری

در سال ۱۳۹۷ در فصل تابستان از هرکدام از ۱۳ برند آب‌های بطری عرضه شده در اردبیل ۵ بطری نمونه‌برداری شد. نمونه‌ها جهت انجام آنالیز به آزمایشگاه انتقال یافت. نمونه اول از هر برند بلافاصله بعد از دریافت در آزمایشگاه آنالیز شد و چهار نمونه دیگر به مدت ۳۰ روز به ترتیب در دمای ۵، ۱۵، ۲۵ و ۴۰ درجه سلسیوس نگهداری و سپس مورد آزمایش قرار گرفت.

- استخراج بیس فنول آ از نمونه‌ها

برای استخراج بیس فنول آ نمونه‌ها از روش هالوفایبر (فیبر تو خالی پلی پروپیلنی) استفاده گردید. بر طبق این روش ابتدا از غشای هالوفایبر به اندازه ۲/۵ سانتی‌متر بریده شد و با استون در حمام اولتراسونیک شستشو داده شد تا آلودگی‌های موجود در آن رفع گردد. سپس مقدار اضافی موجود در سطح هالوفایبر با آب مقطر شستشو داده شد. جهت استخراج بیس فنول آ از آب، هالوفایبر لود شده با ان-اکتانول در داخل ۵۰ میلی‌لیتر از نمونه آبی در pH ۱۰/۶ به مدت ۲۵ دقیقه در دمای آزمایشگاه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به‌طور کامل هم زده شود. سپس هالوفایبر دارای آنالیت استخراج شده در داخل ۲ میلی‌لیتر از حلال متانول (به‌عنوان حلال واجذبی) در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا آنالیت از هالوفایبر به داخل حلال متانول انتقال یافت. جهت تغلیظ نمونه موردنظر، نمونه تحت گاز نیتروژن حلال‌پرانی و سپس به ظرف نمونه، ۴۰ میکرولیتر از فاز متحرک اضافه و جهت اندازه‌گیری به‌صورت مستقیم به دستگاه کروماتوگرافی مایع تزریق شد و جهت شناسایی و اندازه‌گیری بیس فنول آ به

میکروگرم بر لیتر و از هرکدام ۳ نمونه، به دستگاه HPLC تزریق شد و بازیافت از طریق محاسبه درصد میزان بیس‌فنول آ بازیافت شده به میزان به دست آمد محاسبه گردید.

محاسبه دقت روش به وسیله معیار تکرارپذیری در یک روز (day-intra) و در ۳ روز متوالی (Intra day) انجام شد. به منظور بررسی دقت در یک روز، از نمونه‌های ارائه شده در ۴۰ میکروگرم بر لیتر و در سه نوبت به دستگاه تزریق شد. سطح زیر منحنی هر پیک و درصد انحراف معیار نسبی هر پیک محاسبه گردید.

- رسم منحنی کالیبراسیون

محلول ۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر بیس‌فنول آ محلول‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میکروگرم بر لیتر در آب و متانول (مخلوط ۵۰:۵۰ آب و متانول) تهیه شد و ۵۰ میکروگرم بر لیتر از آن به دستگاه HPLC تزریق و منحنی بر طبق این محلول‌ها رسم گردید. تزریق هر استاندارد سه بار تکرار شد.

- سیستم حذف بیس‌فنول آ توسط ازون زنی

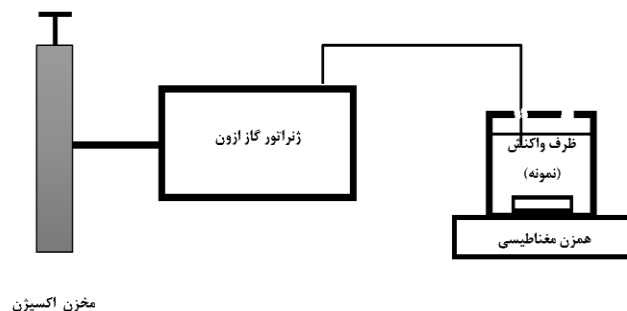
سیستمی که برای ازون زنی به کار رفت شامل تانک اکسیژن، ژنراتور گاز ازون و ظرف واکنش بود (شکل ۱).

دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا تزریق شد (Kawahata *et al.*, 2004).

- روش اندازه‌گیری بیس‌فنول آ

همچنین تعیین اندازه‌گیری بیس‌فنول آ با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مدل Dionex مجهز به پمپ مدل Ultimate ۳۰۰۰ با دو ورودی حلال، گاز و ستون P5 ODS Hichrome (c18) به طول ۲۵۰ میلی‌متر و قطر داخلی ۴/۶ میلی‌متر پر شده از ذرات با ابعاد ۵۰ میکرومتر، آشکارساز فلورسانس با طول‌موج تهییج ۳۳۰ و طول‌موج نشر ۵۵۰ نانومتر و سیستم شستشویی خودکار استفاده گردید. برای تهیه محلول‌های استاندارد بیس‌فنول آ برای خط کالیبراسیون رنج بین ۱۰-۱۰۰۰ میکرو بر لیتر از محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر شرکت آمریکایی سیگما (Sigma, American) در ماتریس متانول به‌عنوان حلال استفاده شد. حجم نمونه تزریق‌شده به دستگاه برای تعیین کیفی بیس‌فنول آ به مقدار ۱ میکرو لیتر و نوع تزریق به دستگاه در حالت اسپلیتلس (Split less) بود. یون‌های انتخاب شده ۲۱۳ و ۲۲۸ جرم بر بار برای بیس‌فنول آ استفاده گردید.

صحت آزمایش با استفاده از تعیین میزان بازیافت محاسبه گردید. از نمونه‌های تعیین‌شده در سطوح ۲۰



شکل (۱) - قسمت‌های مختلف سیستم ازون‌زنی

۱۰ میلی‌گرم در لیتر، ۶ میلی‌گرم بر لیتر و ۲۰ دقیقه ثابت نگه‌داشته شد.

- تعیین غلظت اولیه بهینه بیس فنول آ

برای این منظور غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر از بیس فنول آ مورد مطالعه قرار گرفت. در طی این ارزیابی غلظت گاز ازون در ورودی، pH و زمان به ترتیب در مقادیر ۶ میلی‌گرم بر لیتر، ۷ و ۲۰ دقیقه ثابت نگه‌داشته شد.

- تعیین مدت زمان بهینه ازون زنی

برای بررسی اثر مدت زمان ازون زنی، غلظت گاز ازون در ورودی، pH و غلظت اولیه بیس فنول آ در مقادیر بهینه تنظیم گردید و تأثیر زمان ازون زنی بر فرآیند حذف بیس فنول آ در زمان‌های ۲، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه بررسی شد.

- آنالیز آماری

از آزمون آماری آنالیز واریانس یک‌طرفه و آزمون تعقیبی توکی در سطح معنی داری ($\alpha=0.05$) با استفاده از نرم افزار SPSS نسخه ۲۰ برای مقایسه میانگین‌ها استفاده گردید.

یافته‌ها

نتایج مربوط به اندازه گیری بیس فنول آ در آب‌های بسته‌بندی عرضه شده در بازار اردبیل و نیز میزان تغییرات آن در طول ۳۰ روزه نگهداری در دماهای مختلف در جدول (۱) نشان داده شده است.

ظرف واکنش دارای قطر داخلی ۱۳ سانتی‌متر و ارتفاع ۳۰ سانتی‌متر بود که برای هر بار آزمایش گنجایش ۲/۵ لیتر محلول آبی را داشت. در ظرف واکنش ورودی و خروجی گاز ازون وجود داشت. گاز ازون به داخل محلول آبی با سرعت جریان ۱ لیتر در دقیقه وارد گردید. راکتور در حالت نیمه بسته بوده و پیوسته توسط استایرر مغناطیسی در دمای اتاق (۲۵ درجه سلسیوس) هم زده می‌شد. در طول انجام آزمایش، pH محلول بیس فنول آ در ۷ تنظیم گردید. گاز ازون وارد محلول شده و پس از ازون زنی به مدت ۱۰ دقیقه، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول نمونه‌برداری و برای تعیین غلظت بیس فنول آ باقیمانده در محلول آبی مورد آزمایش قرار گرفت. ازون باقیمانده با تیوسولفات سدیم به غلظت نیم مولار خنثی شد تا واکنش اضافی در حال انجام متوقف گردد.

- تعیین غلظت بهینه گاز ازون در ورودی محلول

برای این منظور ابتدا غلظت‌های متفاوتی از گاز ازون (۱/۰، ۲/۵، ۵/۵ و ۷/۵ میلی‌گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای عملیاتی دیگر شامل غلظت اولیه بیس فنول آ، pH و مدت زمان به ترتیب در مقادیر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، ۷ و ۲۰ دقیقه ثابت نگه‌داشته شد.

- تعیین pH بهینه

pH های برابر ۲ تا ۱۰ مورد بررسی قرار گرفت. در تمام مراحل غلظت محلول اولیه بیس فنول آ، غلظت گاز ازون در ورودی و مدت زمان به ترتیب در مقادیر

جدول (۱) - مقدار (میکروگرم در لیتر) و میانگین (\pm انحراف معیار) بیس فنول آ در نمونه‌ها در بدو ورود به آزمایشگاه و بعد از ۳۰ روز نگهداری در دماهای مختلف

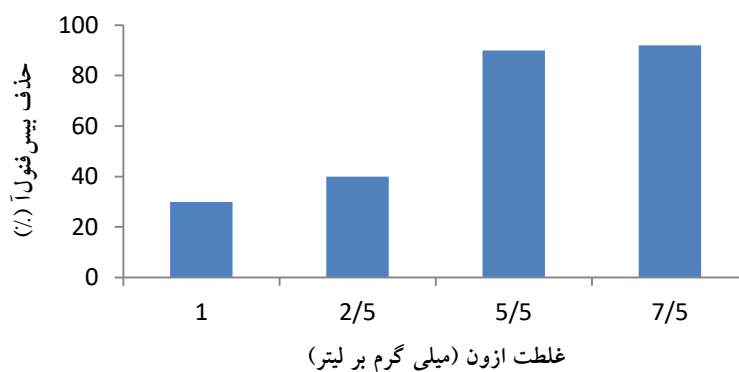
نمونه	نتیجه در بدو ورود به آزمایشگاه*	دما (درجه سلسیوس)			
		۴	۱۵	۲۵	۴۰
S1	زیر حد تشخیص	۱/۲۵	۴/۴۲	۸/۶۲	۹/۳۲
S2	۰/۵۹	۲/۶۵	۵/۰۳	۹/۰۳	۲۱/۴۷
S3	زیر حد تشخیص	۱/۲۹	۴/۰۵	۸/۰۲	۱۲/۱۱
S4	زیر حد تشخیص	۱/۴۲	۴/۳۲	۸/۳۳	۱۵/۴۰
S5	زیر حد تشخیص	۱/۵۰	۴/۶۳	۸/۵۵	۱۶/۳۰
S6	زیر حد تشخیص	۱/۵۲	۴/۶۵	۸/۶۰	۱۸/۹۰
S7	زیر حد تشخیص	۱/۲۰	۴/۲۵	۸/۰۵	۱۰/۰۱
S8	۰/۷۰	۲/۷۲	۵/۱۰	۸/۷۹	۲۷/۶۰
S9	زیر حد تشخیص	۱/۲۹	۵/۳۵	۸/۹۰	۱۲/۲۰
S10	زیر حد تشخیص	۱/۵۹	۴/۷۰	۸/۷۵	۱۹/۵۹
S11	۰/۹۵	۲/۹۲	۵/۲۵	۹/۵۰	۳۰/۰۲
S12	زیر حد تشخیص	زیر حد تشخیص	۱/۰۷	۵/۲۵	۱۴/۷۰
S13	زیر حد تشخیص	زیر حد تشخیص	۱/۰۲	۵/۱۲	۱۰/۰۱
میانگین		$۱/۸۳ \pm ۰/۶۸^a$	$۴/۱۴ \pm ۱/۴۳^a$	$۸/۱۲ \pm ۱/۳۶^b$	$۱۶/۷۴ \pm ۶/۶۰^c$

* مقدار بیس فنول آ طبق استاندارد وزارت بهداشت آمریکا، ۲۰ میکروگرم بر لیتر است.

a, b و c: تفاوت بین میانگین‌های دارای حروف متفاوت معنی‌دار می‌باشد ($P \leq 0/05$).

بیس فنول آ تا ۹۰ درصد افزایش یافته و بعد از آن این همبستگی مشاهده نمی‌شود و درصد حذف ثابت مانده است. لذا ۶ میلی‌گرم در لیتر به‌عنوان غلظت بهینه گاز ازون انتخاب شد.

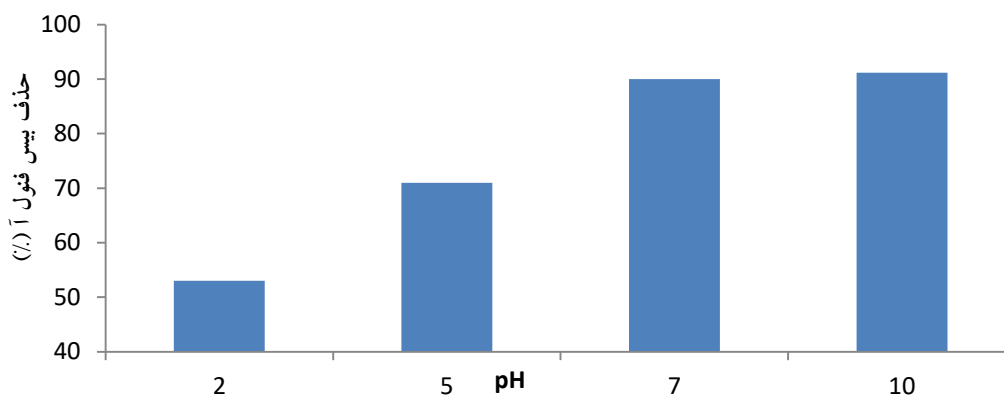
نمودارهای (۱) اثر غلظت گاز ازون در ورودی بر روی میزان حذف بیس فنول آ را نشان می‌دهد. همانطوری‌که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت گاز ازون تا ۵/۵ میلی‌گرم در میلی‌لیتر میزان حذف



نمودار ۱- اثر غلظت گاز ازون در ازون‌زنی بر روی حذف بیس فنول آ (غلظت اولیه بیس فنول آ برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و مدت‌زمان ۲۰ دقیقه)

نتایج مربوط به ارزیابی تاثیر مقادیر مختلف pH بر میزان کارایی ازون‌زنی در حذف بیس فنول آ در محیط آب در نمودار (۲) نشان داده شده است. همانطوری‌که مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۲ تا ۷ میزان حذف بیس فنول آ تا ۹۰ درصد افزایش یافته و بعد از آن ثابت مانده است. لذا pH برابر ۷ به‌عنوان شرایط بهینه این عامل انتخاب شد.

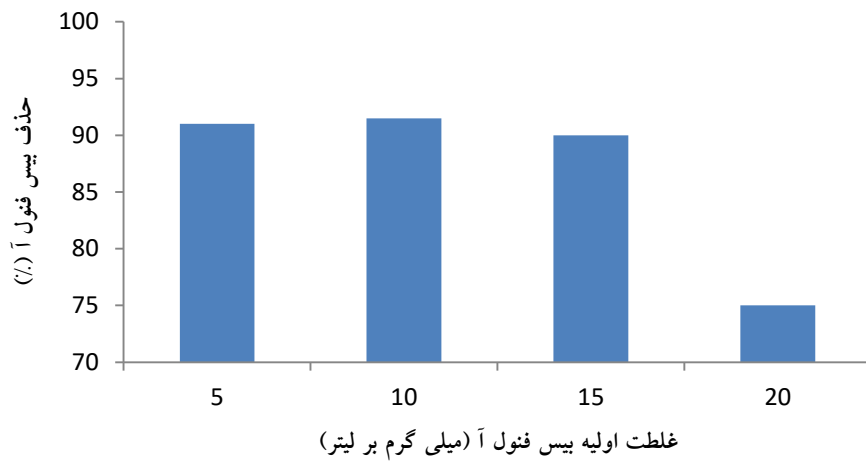
نتایج مربوط به ارزیابی تاثیر مقادیر مختلف pH بر میزان کارایی ازون‌زنی در حذف بیس فنول آ در محیط آب در نمودار (۲) نشان داده شده است. همانطوری‌که مشاهده می‌شود با افزایش pH از ۲ تا ۷ میزان حذف



نمودار (۲) - اثر pH در ازون‌زنی بر روی حذف بیس فنول آ (غلظت محلول اولیه بیس فنول آ برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت گاز ازون برابر ۶ میلی‌گرم در لیتر و مدت‌زمان ازون‌زنی برابر ۲۰ دقیقه)

مشاهده می‌شود در غلظت اولیه برابر با حداکثر ۱۵ میلی‌گرم در لیتر از بیس فنول آ بیشترین میزان حذف آن در ازون‌زنی مشاهده می‌شود.

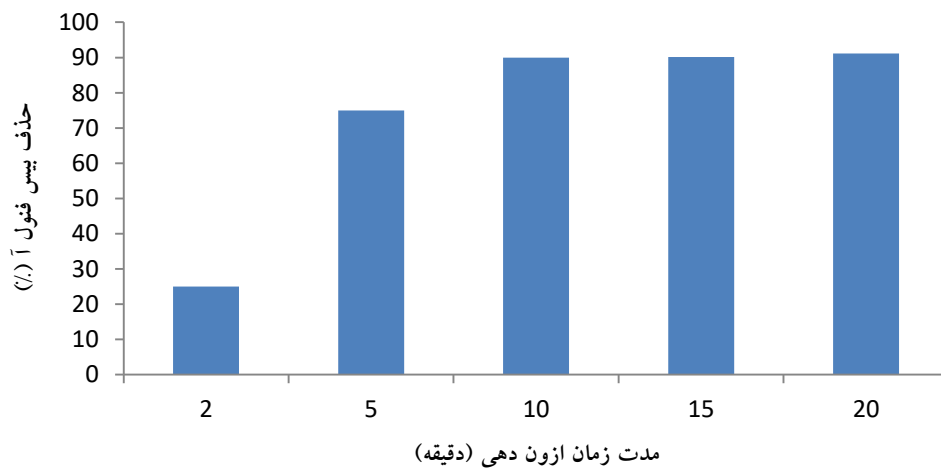
نتایج مربوط به ارزیابی تاثیر غلظت اولیه بیس فنول آ بر روی میزان کارایی ازون‌زنی در حذف آن از محیط آبی در نمودار (۳) نشان داده شده است. همانطوری‌که



نمودار (۳) - تأثیر غلظت اولیه بیس فنول آ در ازون‌زنی بر میزان حذف آن (غلظت گاز ازون برابر با ۶ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۷، سرعت جریان گاز ازون ۱ لیتر در دقیقه و مدت زمان ۲۰ دقیقه)

حذف بیس فنول آ ثابت مانده است. لذا مدت ۱۰ دقیقه به‌عنوان مدت زمان بهینه جهت ازون‌زنی لحاظ شد.

نمودار (۴) - تأثیر مدت زمان ازون‌زنی در میزان حذف بیس فنول آ را نشان داده است. همانطوری‌که مشاهده می‌شود بعد از ۱۰ دقیقه ازون‌زنی عملاً درصد



نمودار (۴) - تأثیر مدت زمان در ازون‌زنی بر میزان حذف بیس فنول آ (غلظت گاز ازون برابر با ۶ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۷، سرعت جریان گاز ازون ۱ لیتر در دقیقه)

بحث و نتیجه گیری

تحقیق حاضر که بر روی ۱۳ برند آب های بطری شده انجام شد نشان داد که مقدار بیس فنول آ در ۱۰ نمونه در زمان نمونه برداری کمتر از حد تشخیص و در سه نمونه دیگر کمتر از یک میکروگرم بر لیتر بود. نگهداری ۳۰ روزه در دمای یخچال (۴ درجه سلسیوس) باعث افزایش مختصر بیس فنول آ در نمونه آب شد ولی مقدار آن در همه برندها کمتر از ۳ میکروگرم بر لیتر برآورد شد. میانگین بیس فنول آ در نمونه های نگهداری شده در دمای ۴۰ و ۲۵ درجه سلسیوس نسبت به میانگین مربوطه در نمونه های نگهداری شده در ۱۵ و ۴ درجه سلسیوس به طور معنی دار افزایش یافت ($p \leq 0/05$). در دمای ۴۰ درجه سلسیوس بعد از ۳۰ روز نگهداری مقدار آن در نمونه های ۲، ۸ و ۱۱ بیشتر از حد مجاز استاندارد امریکا (۲۰ میکروگرم بر لیتر) بود (جدول ۱). با توجه به این که در اکثر نقاط کشور دمای محیط در ماه های گرم سال به بالای ۳۰ درجه سلسیوس افزایش می یابد، اگر آب های بطری شده در شرایط محیط و در معرض تابش خورشید قرار گیرند مقدار این ماده به شرایط مخاطره آمیز افزایش خواهد یافت. در ایران تحقیقی با عنوان آلودگی مختل کننده های غدد درون ریز در منابع آب و فاضلاب شهر همدان انجام و مقدار بیس فنول آ در آب آشامیدنی ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۰۲ میکروگرم در لیتر گزارش شده است (Jafari et al., 2009). مطالعه دیگری با عنوان ارزیابی میزان بیس فنول آ در چندین مارک آب آشامیدنی بطری شد در تهران انجام و گزارش شده است که بیس فنول آ در تمام نمونه ها

پایین تر از حد تشخیص در سیستم GC بوده است (Alimohammadi, et al., 2013). در پژوهشی که با عنوان مهاجرت بیس فنول آ و نونیل فنول از بطری های آب معدنی و ظروف پلاستیکی یکبار مصرف به آب در دماهای مختلف انجام شد، در نمونه های آب معدنی فقط بیس فنول آ و در نمونه های آب ظروف یکبار مصرف هر دو ترکیب شناسایی و اندازه گیری شد و نتایج آن نشان داد که هرچه دمای محیط نگهداری افزایش می یابد میزان مهاجرت بیس فنول آ به داخل آب نیز افزایش پیدا می کند (Kazemi et al., 2013). در تحقیقی که بر روی ۲۱ نشان تجاری آب بطری عرضه شده در چین انجام گرفت، ۱۷ مورد از ۲۱ نمونه مورد آزمایش حاوی ۱۷/۶ تا ۳۲۴ نانوگرم در لیتر از بیس فنول آ گزارش شده است (Li et al., 2010). مطالعه دیگری که توسط محققان چینی با موضوع آلاینده های استروژنیک ۴ اکتیل فنول ۴ نونیل فنول و بیس فنول آ در نمونه های آب رودخانه هایه تیانجین (Haihe Tianjin) انجام گرفته، غلظت بیس فنول آ ۸/۳۰ میکروگرم بر لیتر گزارش شده است (Jin, 2004). در تحقیقی دیگری که بر روی ۹ نمونه آب های بسته بندی شده در ژاپن انجام گرفت غلظت بیس فنول آ بین ۳ تا ۹ میکروگرم در لیتر بود (Toyooka and Oshige, 2000). پژوهشی با عنوان آنالیز بیس فنول آ، اکتیل فنول ها و نونیل فنول بر روی هشت نمونه از آب های بطری شده در سنگاپور نشان داد که دو مورد از نمونه ها (۲۵٪) آلوده به بیس فنول آ بودند (Wang Lim, 2010). در مطالعه ای که بر روی مهاجرت فتالات و بیس فنول ها در قوطی های مواد غذایی و

(*al.*, 2008). در پژوهشی با عنوان کاربرد ازون برای حذف بیس‌فنول آ از آب و فاضلاب گزارش شده است که اکسیداسیون بیس‌فنول آ توسط ازون برای حذف آن تحت تأثیر پارامترهای pH، دما، ماتریس آب و غلظت اولیه بیس‌فنول آ و دوز ازون می‌باشد. حذف کامل بیس‌فنول آ با غلظت اولیه ۵۰-۵ میلی‌گرم بر لیتر آن و با ازون زنی ۱ میلی‌لیتر در دقیقه انجام گرفت (*et al.*, 2013). در مطالعه مقایسه روش‌های مختلف اکسید کننده شامل تابش نور فرابنفش بصورت تنها و همراه با هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و ازون زنی در تخریب بیس‌فنول آ و بیس‌فنول‌اس در آب و نمونه‌های پساب تصفیه‌شده گزارش شده است که سرعت تخریب هر دو ماده در روش ازون‌زنی سریع‌تر از روش تابش نور فرابنفش تنها و نیز همراه با هیدروژن پراکسید می‌باشد. از طرف دیگر نتایج نشان داد که افزایش سرعت ازون‌زنی همیشه منجر به افزایش سرعت تخریب این مواد نمی‌شود و در سرعت‌های بالاتر به علت تشکیل حباب‌های بزرگ از گاز ازون سطح تماس کاهش یافته و سرعت تخریب بیس‌فنول کمتر می‌شود (*Mehrabani-Zeinabad et al.*, 2015). تحقیق دیگری در خصوص تخریب بیس‌فنول آ با ترکیب ازون با UV و H_2O_2 در محلول‌های آبی نشان داده است که با افزایش هریک از سه پارامتر pH اولیه، دوز ازون و دوز H_2O_2 راندمان تخریب بیس‌فنول آ افزایش می‌یابد و تخریب بیس‌فنول آ در دوز بالای ازون اتفاق افتاد و تأکید شد که ازون در تخریب بیس‌فنول آ نقش کارآمدی دارد (*Liu et al.*, 2018). در استفاده از ازون‌زنی به تهبایی و ازون‌زنی همراه با UV نشان داده شده است که برای حذف یک مول از O_3

ظروف مواد غذایی پلاستیکی و بطری‌های کودک انجام شد، نتایج نشان داد که در تمام قوطی‌های مواد غذایی و ظروف پلاستیکی مهاجرت فتالات و بیس‌فنول‌ها وجود داشته است و در بطری‌های شیر کودک هم مهاجرت بیس‌فنول آ مورد تایید قرار گرفت (*González et al.*, 2011). در تحقیق دیگری در امریکا گزارش شده است که غلظت مهاجرت بیس‌فنول آ از بطری‌های پلی‌کربنات از ۰/۲ تا ۰/۳ میلی‌گرم در لیتر متغیر می‌باشد (*Cooper et al.*, 2011). در تحقیق دیگری نشان داده شده است که در طول دوره نگهداری آب در بطری‌های پلی‌کربنات کودک و ظروف یک‌بار مصرف آب مقدار ۲۲۸ تا ۵۲۱ میکروگرم از بیس‌فنول آ به هر لیتر از آب منتقل می‌شود (*Liang Cao and Corriveau*, 2008).

نتایج تحقیق حاضر نشان داد که بیشترین کاهش (۹۰٪) بیس‌فنول آ در ازون‌زنی آب در غلظت گاز ازون برابر ۶ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت اولیه بیس‌فنول آ برابر ۱۵ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۷ و مدت‌زمان ازون زنی ۱۰ دقیقه اتفاق افتاد. در پژوهشی با عنوان تخریب بیس‌فنول آ با استفاده از ازون زنی گزارش شده که میزان تخریب بیس‌فنول آ به شدت تحت تأثیر عوامل متعددی از جمله غلظت گاز ازون، غلظت اولیه بیس‌فنول آ و مقدار pH محیط قرار دارد (*Ying et al.*, 2016). پژوهش دیگری نشان داده است که دوز ازون نقش مهمی در میزان و روند تخریب بیس‌فنول آ در آب دارد (*Bin et al.*, 2007). تخریب بیس‌فنول آ توسط ازون در محلول آبی مطالعه و گزارش شده که تخریب بیس‌فنول آ توسط ازون تحت تأثیر مقدار غلظت اولیه ازون و مدت‌زمان ازون‌زنی می‌باشد (*Debordea et*

سپاسگزاری

مقاله حاضر مستخرج از رساله دکتری بهداشت مواد غذایی در دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز می‌باشد. همچنین نویسندگان بر خود لازم میدانند تا از همکاری کارکنان آزمایشگاه شیمی دانشگاه شهید مدنی تبریز، آزمایشگاه دانشگاه دانشگاه محقق اردبیلی و هم‌فکری‌های آقایان دکتر آیت نوری و دکتر جابر صالح زاده تقدیر و تشکر نمایند.

تعارض منافع

نویسندگان هیچ‌گونه تعارض منافی برای اعلام ندارند.

مقدار ۲۱/۱ مول از O3 مصرف می‌شود و با افزایش غلظت ازون در محیط میزان حذف بیس فنول آ افزایش می‌یابد و همراه کردن ازون‌زنی با UV غلظت مصرفی ازون را کاهش می‌دهد (Irmak et al., 2005). به‌طور کلی نتایج مطالعه حاضر نشان داد که آلودگی به بیس فنول آ در آب های بطری شده موجود در بازار اردبیل وجود دارد و با افزایش مدت زمان و دمای محیط نگهداری مقدار آن بطور معنی‌داری افزایش می‌یابد. غلظت ازون ۶ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر ۷، غلظت محلول بیس فنول آ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان ازون‌زنی در ۱۰ دقیقه به عنوان شرایط بهینه ازون‌زنی برای حذف بیس فنول آ به‌دست آمد و ازون‌زنی در این شرایط باعث حذف ۹۰ درصد بیس فنول آ آب شد.

منابع

- Alimohammadi, M., Mehrabbegi, M., Nazmara, S., Haghghi-Darpepe, M. and Kazemi-Moghadam, V. (2013). Evaluation of bisphenol A in several brands of bottled drinking water in Iran. *Iranian Journal of Toxicology*, 8: 11-15.
- Beverly, S. R. (2011). Bisphenol A: an endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *The Journal of Steroid biochemistry and molecular biology*, 127(1-2): 27-34.
- Bin, X., Naiyun, G., Min, R., Hong, W. and Haihui, W. (2007). Degradation of endocrine disruptor bisphenol A in drinking water by ozone oxidation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 1: 350-356.
- Cooper, J.E., Kendig, E.L. and Belcher, S.M. (2011). Assessment of bisphenol A released from reusable plastic, aluminium and stainless-steel water bottles. *Chemosphere*, 85(6): 943-947.
- Debordea, M., Rabouana, S., Mazelliera, P., Jean-Pierre, D. and Bernard, L. (2008). Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *A Journal of the International Water Association*, 42: 4299-4308.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2007). Opinion of the Scientific Panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to 2,2-BIS (4-Hydroxyphenyl Propane. *EFSA Journal*, 5(1): 428.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2012). Scientific Opinion on the maintenance of the list of QPS biological agents intentionally added to food and feed. *EFSA Journal*, 18(2): 5966.
- European Food Safety Authority (EFSA). (2017). The European Union summary report on trends and sources of zoonoses, zoonotic agents and food-borne outbreaks in 2016. *EFSA Journal*, 16(12): 262.

- Forghani, M., Sadeghi, G. and Peyda, M. (2018). The Presence of 17 Beta-Estradiol in the Environment: Health Effects and Increasing Environmental Concerns. *International Journal of Epidemiologic Research*, 17: 151-158.
- González-Castro, M., Olea-Serrano, M., Rivas-Velasco, A., Medina-Rivero, E., Ordoñez-Acevedo, L.G. and De León-Rodríguez, A. (2011). Phthalates and bisphenols migration in Mexican food cans and plastic food containers. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86: 627-631.
- Irmak, S., Erbatır, O. and Akgerman, A. (2005). Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of Hazardous Materials B*, 126, 54–62.
- Jafari, A., Abasabad, R. and Salehzadeh, A. (2009). Endocrine disrupting contaminants in water resources and sewage in Hamadan City of Iran. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 6(2): 89-96.
- Jin, X. (2004). Determination of 4-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A in surface waters from the Haihe River in Tianjin by gas chromatography–mass spectrometry with selected ion monitoring. *Chemosphere*, 56(11): 1113-1119.
- Kawahata, H., Ohta, H., Inoue, M. and Suzuki, A. (2004). Endo-crine disrupter nonylphenol and bisphenol A contamination in Okinawa and Ishigaki Islands, Japan—within coral reefs and adjacent river mouths. *Chemosphere*, 55: 1519-1527.
- Kazemi, A., Younesi, H. and Bahramifar, N. (2013). Migration of bisphenol A and nonylphenol from mineral water bottles and disposable plastic containers into water at different temperatures. *Iranian Journal of Health and Environment*, 6(4): 515-522.
- Li, X., Ying, G.G., Su, H.C., Yang, X.B. and Wang, L. (2010). Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles. *Environment International*, 36: 557-562.
- Liang Cao, X. and Corriveau, J. (2008). Migration of Bisphenol A from polycarbonate baby and water bottles into water under severe conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(15): 6378-6381.
- Liu, Z., Wardenier, N. and Hosseinzadeh, S. (2018). Degradation of bisphenol A by combining ozone with UV and H₂O₂ in aqueous solutions: mechanism and optimization. *Clean Technology and Environment Policy*, 20: 2109–2118.
- Manal, A., Madi, J., Mahmoud, S., Ghada, A., Nedal, A. (2019). Testing baby bottles for the presence of residual and migrated bisphenol A. *Environmental Monitoring and Assessment*, 7: 191-197.
- Mehrabani, M., Achari, G. and Langford, C. (2015). Advanced oxidative degradation of bisphenol A and bisphenol S. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 10(4): 92-102.
- Muhammad, U., Felicity, R., Linhua, F., Hamidi, A. A. (2013). Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review. *Chemosphere*, 90: 2197–2207.
- Pollock, T., Greville, L.J., Weaver, R.E., Radenovic, M. and deCatanzaro, D. (2019). Bisphenol S modulates concentrations of bisphenol A and oestradiol in female and male mice. *Xenobiotica*, 49(5): 540-548.
- Rangel-Mendez, J.R., Matos, J., Cházaro-Ruiz, L.F., González-Castillo, A.C. and Barrios-Yáñez, G. (2018). Microwave-assisted synthesis of C-doped TiO₂ and ZnO hybrid nanostructured materials as quantum-dots sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, 434: 744-755.
- Rastkari, N., Yunesian, M. and Ahmadkhaniha, R. (2011). Levels of bisphenol a and bisphenol f in canned foods in Iran markets. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 4: 44-51.
- Rezaeian, S. and Ahmadzadeh, J. (2012). Assessment of food habits and their association with cardiovascular risk factors in employees. *International Journal of Collaborative Research on Internal Medicine and Public Health*, 4: 339-344.

- Rodriguez, R., Castillo, E. and Sinuco, D. (2019). Validation of an hPLC Method for Determination of Bisphenol-A Migration from Baby Feeding Bottles. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 19: 1-6.
- Russo, G., Barbato, F., Cardone, E., Fattore, M., Albrizio, S. and Grumetto, L. (2018). Bisphenol A and Bisphenol S release in milk under household conditions from baby bottles marketed in Italy. *Journal of Environmental Science and Health*, 53: 116-120.
- Shrinithiviahshini, N., Mahamuni, D. and Praveen, N. (2014). Bisphenol A migration study in baby feeding bottles of selected brands available in the Indian market. *Current Science*, 35: 1081-1084.
- Simon, E., Schifferli, A., Bucher, T.B., Olbrich, D., Werner, I. and Vermeirssen, E.L. (2019). Solid-phase extraction of estrogens and herbicides from environmental waters for bioassay analysis-effects of sample volume on recoveries. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411(10): 2057-2069.
- Toyooka, T. and Oshige, Y. (2000). Determination of alkylphenols in mineral water contained in PET bottles by liquid chromatography with coulometric detection. *Analytical Sciences*, 16(10): 1071-1076.
- Wang, J. and Schnute, W. C. (2010). Direct analysis of trace level bisphenol A, octylphenols and nonylphenol in bottled water and leached from bottles by ultra-highperformance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 24: 2605-2510.
- Wang, X. and Lim T-T. (2010). Solvothermal synthesis of C-N codoped TiO₂ and photocatalytic evaluation for bisphenol A degradation using a visible-light irradiated LED photoreactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100: 355-364.
- Xue, J., Kannan, P., Kumosani, T.A., Al-Malki, A.L. and Kannan, K. (2018). Resin-based dental sealants as a source of human exposure to bisphenol analogues, bisphenol A diglycidyl ether, and its derivatives. *Environmental Research*, 162: 35-40.
- Ying, Y., Hongguang, G., Yongli, Z., Qinzhu, D. and Jing, J. (2016). Degradation of bisphenol A using ozone/persulfate process: Kinetics and mechanism. *Water, Air and Soil Pollutants*, 227: 53-62.