

بررسی کارایی فرآیند اولتراسونیک/فنتون در حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی از محیط‌های آبی به روش سطح-پاسخ

آیت حسین پناهی^۱، حسین کمانی^{۲*}، فاطمه سنجولی^۱، محمد هاونگی^۱

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
^۲ استادیار گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۳/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۶/۱۴

چکیده

سابقه وهدف: از میان انواع مختلف آنتی‌بیوتیک‌ها، پنی‌سیلین جی یک آنتی‌بیوتیک رایج است که به دلیل تولید بالا و کاربرد زیاد آن در درمان بیماری‌های عفونی بسیار مورد توجه مسئولین بهداشتی بوده است. هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی فرآیند اولتراسونیک/فنتون در حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی به روش سطح-پاسخ می‌باشد. مواد وروش‌ها: اثر متغیرهای مستقل از جمله pH، پراکسید هیدروژن، سولفات آهن، زمان تماس و غلظت اولیه پنی‌سیلین جی بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف پنی‌سیلین جی) با روش سطح-پاسخ بر مبنای طراحی Central Composite Design مورد ارزیابی قرار گرفت. آنالیز واریانس (ANOVA)، به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد. تمامی آزمایش‌ها در حضور فرکانس امواج صوتی ۳۵ کیلو هرتز انجام گردید. اکسیژن مورد نیاز شیمیایی برای بررسی کارایی فرآیند انتخاب شد. یافته‌ها: مدل پیشنهادی برای میزان راندمان حذف پنی‌سیلین جی از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار و ضعف برازش برای مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵ درصد بی‌معنی ($P = 0/8040$)، راندمان حذف پنی‌سیلین جی تابع pH، غلظت پراکسید هیدروژن، آهن و زمان تماس بود و همچنین راندمان حذف پنی‌سیلین جی در شرایط بهینه برای متغیرهای ذکر شده به ترتیب (۳، ۴۳ mg/L، ۰/۰۰۷ mg/L، ۶۰ min) برابر ۹۲/۷۴ درصد تعیین گردید. نتیجه‌گیری: فرآیند اولتراسونیک/فنتون تحت شرایط آزمایشگاهی ذکر شده یک روش کارآمد برای حذف پنی‌سیلین جی از محلول‌های آبی می‌باشد. طراحی آزمایش به روش بهینه CCD می‌تواند با کاهش تعداد آزمایش‌ها بهترین شرایط حذف آلاینده را تامین نماید.

کلمات کلیدی: آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی، فرآیند اولتراسونیک/فنتون، روش سطح، پاسخ، اکسیداسیون پیشرفته

مقدمه

ورود آلاینده‌های مختلف به محیط زیست موجب آلودگی برخی منابع آب و همچنین از دسترس خارج شدن آنها شده است. کمبود منابع آب تمیز و در دسترس، منجر به افزایش تقاضا در جهت توسعه فناوری‌ها و روش‌های جدید برای بازیابی آب شده است. در حال حاضر میزان مصرف سالیانه آنتی‌بیوتیک‌ها در جهان حدود ۱۰۰ تا ۲۰۰ هزار تن در سال برآورد می‌شود.^۱ آنتی‌بیوتیک‌ها گروه بزرگی از مواد دارویی‌اند که به طور گسترده در درمان عفونت‌های پزشکی و دام پزشکی و غیره استفاده می‌شوند و مشخص شده که حدود ۱۵ درصد مصرف کل داروها مربوط به آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشد.^{۲،۳}

فاضلاب ناشی از صنایع داروسازی از دیدگاه زیست محیطی با دیگر مواد شیمیایی مثل آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها چندان متفاوت نیستند و تا چند مدت پیش بعنوان آلاینده‌های بلقوه مطرح نبودند و داده‌های قابل توجهی درباره مقدار جریان، سرنوشت و موقعیت و آسیب‌های داروهای شیمیایی بر انسان و محیط در دسترس نبوده است اما مطالعات اخیر نشان داده که مقدار قابل توجهی از این ترکیبات و متابولیت‌های ناشی از آنها وارد محیط‌های آبی و خاکی شده‌اند و نگرانی‌های زیادی را ایجاد کرده است.^۴

داروهای شیمیایی و آنتی‌بیوتیک‌ها به مقدار کمی تجزیه می‌شوند و از دو طریق وارد محیط‌های آبی می‌شوند یکی از طریق فاضلاب کارخانه‌های داروسازی که در مراحل مختلف فرایند داروسازی تولید می‌شوند و دیگری از طریق مصرف کننده نهایی که به دو صورت متابولیکی (ادرار و مدفوع انسان و حیوان) یا غیر متابولیکی (تخلیه باقی مانده دارو) به فاضلاب وارد می‌شوند.^۵ و همچنین ثابت شده که آنتی‌بیوتیک‌ها و متابولیت‌های آن در حدود غلظت‌های نانو تا میکروگرم در آب‌های سطحی، زیر زمینی و آب آشامیدنی دیده شده است.^{۶،۷} به هر حال حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در

سیستم‌های طبیعی می‌تواند باعث ارتقا مقاومت باکتریایی شود. بنابراین حذف این آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب قبل از تخلیه به سیستم‌های آبی بسیار مهم است.^۸ پنی‌سیلین جی (بنزیل پنی‌سیلین) یک آنتی‌بیوتیک رایج است که با فرمول شیمیایی (C₁₆H₁₇KN₂O₄S)، وزن مولکولی ۳۷۲/۴۸ گرم بر مول که برای درمان انواع مختلف بیماری‌های عفونی کاربرد دارد. این آنتی‌بیوتیک محلول در آب می‌باشد که مکانیسم عمل آن تخریب دیواره باکتری‌ها با جلوگیری از تولید پپتیدوگلیکسین سلول می‌باشد.^۹ پنی‌سیلین جی از ۶-آمینو پنی‌سیلین اسید بعنوان هسته که یک زنجیر بنزیل به آن چسبیده شده است. این آنتی‌بیوتیک شامل یک حلقه بتا لاکتام (b-lactam) می‌باشد که نسبت به pH، گرما و آنزیم بتا لاکتام خیلی حساس می‌باشد.^{۱۰}

غلظت پنی‌سیلین جی در فاضلاب خام و تصفیه شده بترتیب در حدود ۱۵۳ و ۱/۶۸ میلی‌گرم در لیتر اندازه‌گیری شده است، بنابراین قسمتی از پنی‌سیلین جی از واحدهای تصفیه بی‌هوازی و هوازی تصفیه خانه عبور کرده‌اند.^{۱۱} این آنتی‌بیوتیک به دلیل تولید بالا و کاربرد زیاد آن در درمان بیماری‌ها بسیار مورد توجه مسئولین بهداشتی بوده است.

از روش‌های جدید که برای حذف ترکیبات آلی استفاده می‌شود فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Processes Oxidation) هستند.^{۱۲} فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در ده سال اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است که بعنوان یک روش نوین و جایگزین برای حذف ترکیبات آلی از محیط‌های آبی استفاده می‌شود.^{۱۳}

فرایند فنتون بعنوان ساده‌ترین فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بوده که شامل واکنش معروف پراکسید هیدروژن به عنوان اکسید کننده و یون فرس به عنوان کاتالیست فلزی در شرایط اسیدی با pH (۲-۴) می‌باشد محصول اصلی این واکنش و سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته تولید رادیکال OH[•] با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۸ است.^{۱۴-۱۶}

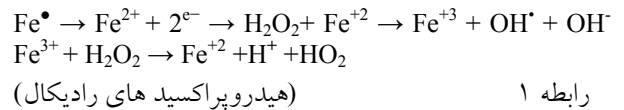
که به وسیله اولتراسونیک بعد از زمان ۶۰ دقیقه راندمان حذف ۱۱ درصد بوده ولی هنگامی که فرآیند اولتراسونیک/فتتون به صورت ترکیبی استفاده شد راندمان حذف برابر ۶۰ درصد رسید^{۲۷}. در سال ۲۰۱۳ مطالعه‌ای توسط مانیا و همکاران بر تجزیه ی ۲،۴ دی نیتروفتنل انجام و مشخص شد که استفاده از روش اولتراسونیک، مقدار ۵/۸ درصد ترکیب را تجزیه کرده که در صورت ترکیب با فتتون کارایی برابر ۹۸ درصد را نشان داده است.^{۱۹} در سال ۲۰۱۴ نیز جی کانگ و همکاران از فرآیند اولتراسونیک/فتتون در تجزیه علف‌کش آلکالر استفاده کردند و مشخص شد که این فرآیند علف‌کش مورد نظر را به میزان ۱۰۰ تجزیه کرده است.^{۲۸} جعفری و همکاران در یک مطالعه از فرآیند فتتون برای کاهش آنتی‌بیوتیک سولفادیازین استفاده کردند و نتایج نشان داد که فرآیند فتتون کارایی بالایی در حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین را دارد.^{۲۹}

در یک مطالعه دیگر توسط بهزادی و همکاران که از فرآیند فتتون برای حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین استفاده کردند که نتایج نشان داد راندمان آن در حذف آنتی‌بیوتیک آموکسی سیلین بالا بوده است.^{۳۰}

یکی از مفاهیم طراحی آزمایش‌ها، روش سطح-پاسخ (RSM) می‌باشد. این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده می‌شود همچنین این روش ابزاری مفید در مطالعات بهینه‌سازی است.^{۳۱} روش سطح-پاسخ در انجام مطالعاتی در خصوص حذف آلاینده‌هایی نظیر آفت‌کش دیازینون،^{۳۲} فورفورال،^{۲۴} یون‌های فلزی^{۳۳} و سرب^{۳۴} از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفت. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی حذف COD ناشی از آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی از محیط‌های آبی با فرآیند اولتراسونیک/فتتون با استفاده از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل (Central Composite Design) می‌باشد.

در میان فرآیندهای اکسیداسون پیشرفته، فرآیند اولتراسونیک که به امواج با فرکانس بیش از حد شنیداری انسان گفته می‌شود و کاربرد آن در حذف آلاینده، دارای مزایایی چون امنیت بالا، پاک بودن روش، عدم آلودگی ثانویه و راندمان نسبتاً مطلوب بخصوص برای ترکیبات آلی اشاره کرد.^{۱۷-۲۰}

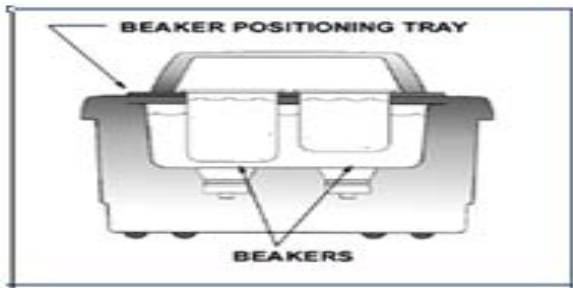
مکانیسم کلی فرآیند US در اکسیداسیون آلاینده‌ها، ایجاد حفره‌های بسیار ریز در اثر کاویتاسیون صوتی در آب بوده که این حفره‌های ایجاد شده، نقاط داغ (دمای 5000k° و فشار 1000 atm) بوده که حاصل آنها تشکیل رادیکال‌های OOH° ، O° ، H° ، OH° می‌باشد. در این مطالعه کاربرد Fe در حضور H_2O_2 جهت انجام فرآیند اکسیداسیون فتتون صورت می‌پذیرد و اکسیداسون را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود.



پدیده کاویتاسیون شامل سه مرحله تشکیل حفره به دلیل ایجاد خلا ناشی از فشار منفی، رشد سریع حفره‌ها در طی انقباض و انبساط امواج و در نهایت فروپاشی حفره و ایجاد رادیکال‌ها می‌باشد.^{۱۸، ۲۰-۲۵}

مطالعات نشان داده که استفاده از این امواج به تنهایی به زمان و انرژی زیاد محدود است اما برای غلبه بر این مشکل می‌توان این فرآیند را به صورت ترکیبی با فرآیندهای دیگر بصورت اولتراسوند/فتتون و اولتراسوند/پراکسید هیدروژن و غیره بکار برد که در پایان، افزایش راندمان و کاهش مصرف انرژی را به دنبال خواهد داشت.^{۲۳}

در سال ۲۰۱۳ نیونا از ژاپن فرآیند اولتراسوند/فتتون را برای تجزیه لیگنین استفاده کرد که میزان تجزیه پذیری برای اولتراسوند، فتتون و اولتراسوند/فتتون به ترتیب ۲۰، ۵۰، ۶۰ درصد بعد از زمان ۱۸۰ دقیقه بوده است.^{۲۶} در یک مطالعه دیگر توسط دیوید و همکاران کارایی ۴،۲ کلروفنوکسی استیک اسید به وسیله فرآیند اولتراسونیک/فتتون انجام و مشاهده شد



تصویر ۱: شماتیک دستگاه اولتراسونیک

مواد و روش‌ها

الف: مواد شیمیایی مورد استفاده

این مطالعه، یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی می‌باشد. در این مطالعه آنتی بیوتیک پنی سیلین نمک سدیم (سیگما آلد ریچ) برای تهیه نمونه‌ها و بقیه مواد مورد نیاز در این پژوهش شامل H_2O_2 (۳۰٪ وزنی)، سولفات آهن ($FeSO.7H_2O$) و پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) با درجه آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری شد.

ب: روش تهیه محلول‌های سنتتیک

محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر پنی سیلین جی با حل کردن ۱ گرم پودر پنی سیلین جی در ۱۰۰۰ میلی لیتر آب مقطر تهیه شد. و سپس محلول‌های با غلظت (۵۰، ۷۵، ۱۰۰) میلی گرم در لیتر ساخته شد. pH را در محدوده (۳، ۶، ۱۰) با دستگاه pH متر تنظیم نموده و غلظت‌های (۲۹، ۵۷، ۴۳) گرم در لیتر از پراکسید هیدروژن و غلظت‌های (۰/۰۱، ۰/۰۰۷، ۰/۰۰۴) میلی گرم در لیتر از آهن را اضافه کرده و در مدت زمان‌های (۲۰، ۴۰، ۶۰) دقیقه تحت تابش امواج فراصوت (۳۵) کیلو هرتز قرار دادیم.

پ: روش اندازه گیری پنی سیلین جی

پس از گذشت زمان مورد نظر (۲۰ تا ۶۰ دقیقه) و در انتهای هر Run در فرایند اولتراسونیک/فنتون، به منظور بررسی عملکرد و تعیین راندمان حذف آنتی بیوتیک، راندمان حذف COD طبق رابطه زیر تعیین گردید که تعیین مقدار COD تولید شده از محلول حاوی پنی سیلین جی از روش ذکر شده در کتاب استاندارد متد و دستگاه اسپکتروفتومتر مدل (LUV-100A) استفاده شد.

رابطه ۲
$$\frac{Co - C1}{C0} \times 100$$
 میزان راندمان حذف COD آنتی بیوتیک $Co = C_0$ اولیه آنتی بیوتیک، $C_1 = COD$ ثانویه آنتی بیوتیک

ج: دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه اولتراسونیک کلینر (حمام اولتراسونیک): حمام اولتراسونیک مدل Elmasonic TI-H ساخت کشور آلمان مجهز به یک تانک از جنس فولاد ضد زنگ به حجم مفید ۳/۵ لیتر و ابعاد $370 \times 340 \times 300$ با تولید فرکانس ۳۵ کیلو هرتز) دستگاهی بوده که دارای یک محفظه جهت قرارگیری نمونه در آن می‌باشد و برای جلوگیری از آسیب دستگاه تا حد مناسبی آب داخل این محفظه ریخته می‌شود از طرف دیگر این دستگاه قابلیت تولید امواج ماورای صوت را دارد. راکتور مورد استفاده شکل آن در زیر نشان داده شده است (تصویر ۱).^{۲۵}

د: روش طراحی نمونه و آنالیز داده‌ها

بهبود سازی حذف پنی سیلین جی با استفاده از روش سطح پاسخ با به کارگیری مدل Central Composite (CCD) Design انجام شد. پنج متغیر مستقل شامل pH (A)، مقدار پراکسید هیدروژن (B)، آهن فرو (C)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین جی (D) و زمان تماس (E) در سه سطح با ۱۰ نقطه تکرار مرکزی (جهت تخمین درصد خطای مجموع مربعات)، تعداد ۵۰ آزمایش، توسط نرم افزار Design Expert طراحی گردید (جدول ۱).

مراحل آزمایش در جدول شماره ۲ آورده شده است. مدل بر هم کنش تقاطعی برای ارزیابی داده های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک

که در این روابط SSr و SSm به ترتیب نشان‌دهنده مجموع مربعات باقیمانده‌ها و مدل می‌باشد و DFm و DFr نیز به ترتیب بیانگر درجه آزادی باقیمانده‌ها و مدل هستند. همچنین به منظور بررسی کیفیت مدل پیشنهادی در این مطالعه، مطابق نمودارهای شماره ۱ و ۲ از نمودار آماری شامل نمودار توزیع نرمال و نمودار باقیمانده‌های استیودنت شده داخلی و نمودار مقادیر واقعی در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده استفاده شد. همچنین از آنالیز واریانس (ANOVA) به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد مقدار P کوچکتر از $0/01 <$ نیز برای معادله درجه دوم نشان دهنده معنی‌دار بودن مدل از نظر آماری در نظر گرفته شد و جهت درک بهتر اثرات متغیرها نمودار مربوط به هرمتغیر طراحی گردید (شکل ۳)

یافته‌ها

با توجه به ثبت مقادیر اولیه پنی سیلین موجود در نمونه‌ها و محاسبه پنی سیلین باقیمانده، راندمان حذف پنی سیلین در هر مرحله از آزمایش محاسبه گردید که نتایج حاصله در جدول شماره ۲ آورده شده است.

آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد. ضرایب مدل بر هم کنش تقاطعی تفسیر کننده میزان حذف پنی سیلین جی (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می‌باشد. داده‌های تحقیق به وسیله رگرسیون چند جانبه آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید و مقدار $p \leq 0/05$ به عنوان سطح معنی‌داری در نظر گرفته شد.^{۲۶} همچنین از داده‌های روش طراحی Central Composite Design جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون مدل درجه دوم به صورت زیر است.

$$Y = \beta_0 A + \beta_1 B + \beta_2 C + \beta_3 D + \beta_4 E - \beta_5 AB - \beta_6 AC + \beta_7 AD - \beta_8 AE + \beta_9 BC - \beta_{10} BD + \beta_{11} CD + \beta_{12} CE - \beta_{13} DE - \beta_{14}(A)^2 + \beta_{15}(B)^2 - \beta_{16}(C)^2 + \beta_{17}(D)^2 - \beta_{18}(E)^2$$

رابطه ۳

که در این معادله A, B, C, D, E به ترتیب معادل pH، مقدار پراکسید هیدروژن، آهن فرو غلظت اولیه آنتی بیوتیک پنی سیلین جی و زمان تماس هستند و $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$ ضرایب پیش‌بینی شده توسط نرم افزار برای متغیرها می‌باشد جهت تعیین کیفیت مدل ارائه شده از ضریب R^2 و $R^2_{Adjusted}$ استفاده شد که بر طبق روابط زیر تعیین گردید.

$$R^2 = 1 - \frac{SSr}{SSr - SSm}$$

رابطه ۴

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SSr / DFr}{(SSr + SSm) / (DFm + DFr)}$$

رابطه ۵

جدول ۱: متغیرها و سطوح مختلف طراحی آزمایشات

سطح		واحد	علائم	متغیرهای مستقل
سطح بالا	سطح پایین			
۱۰	۳	-	A	pH
۵۷	۲۹	میلی گرم در لیتر	B	پراکسید هیدروژن
۰/۰۱	۰/۰۰۴	میلی مول در لیتر	C	آهن فرو
۱۰۰	۵۰	میلی گرم در لیتر	D	غلظت اولیه
۶۰	۲۰	سانتی گراد	E	زما ت تماس

بررسی کارایی فرآیند اولتراسونیک/فنتون در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین جی از محیط‌های آبی به روش سطح- پاسخ

جدول ۲: ماتریکس طراحی آزمایشات در سطوح مختلف متغیرها و راندمان تجربی حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین جی

RUN	ph	H2O2	Fe3+	antibiotic	time	COD degradation
۱	۳	۲۹	۰/۰۱	۱۰۰	۶۰	۹۰/۵۵
۲	۱۰	۲۹	۰/۰۰۴	۱۰۰	۶۰	۶۴/۴۴
۳	3	۵۷	۰/۰۰۴	۵۰	۲۰	۸۷/۷۷
۴	۱۰	۵۷	۰/۰۰۴	۱۰۰	۲۰	۵۸/۸۸
۵	۶/۵	۴۳	۰/۰۱	۷۵	۴۰	۸۰
۶	۳	۵۷	۰/۰۰۴	۵۰	۶۰	۹۴/۴۴
۷	۳	۲۹	۰/۰۱	۱۰۰	۲۰	۸۳/۸۸
۸	۱۰	۲۹	۰/۰۱	۵۰	۲۰	۶۱/۱۱
۹	۳	۲۹	۰/۰۱	۵۰	۲۰	۸۶/۶۶
۱۰	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۴	۷۵	۴۰	۷۱/۸۵
۱۱	۳	۲۹	۰/۰۰۴	۵۰	۶۰	۹۲/۲۲
۱۲	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۹/۲۵
۱۳	۳	۵۷	۰/۰۱	۵۰	۶۰	۹۵/۵۵
۱۴	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۱۰۰	۴۰	۷۳/۱۱
۱۵	۳	۲۹	۰/۰۰۴	۱۰۰	۲۰	۸۳/۳۳
۱۶	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۵۰	۶۰	۸۲/۲۲
۱۷	۱۰	۵۷	۰/۰۰۴	۱۰۰	۶۰	۶۵/۵۵
۱۸	۱۰	۵۷	۰/۰۱	۱۰۰	۲۰	۵۹/۴۴
۱۹	۳	۵۷	۰/۰۱	۵۰	۲۰	۸۸/۸۸
۲۰	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۸/۵۱
۲۱	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۷/۷۷
۲۲	۱۰	۲۹	۰/۰۰۴	۵۰	۲۰	۶۰
۲۳	۳	۲۹	۰/۰۰۴	۵۰	۲۰	۸۵/۵۵
۲۴	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۶۰	۸۱/۴۸
۲۵	۱۰	۲۹	۰/۰۱	۱۰۰	۲۰	۵۸/۳۳
۲۶	۱۰	۲۹	۰/۰۰۴	۱۰۰	۲۰	۵۷/۷۷
۲۷	۳	۵۷	۰/۰۱	۱۰۰	۲۰	۸۵
۲۸	۱۰	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۶۳/۷
۲۹	۶/۵	۵۷	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۸۰/۷۴
۳۰	۱۰	۵۷	۰/۰۱	۵۰	۵۰	۶۳/۳۳
۳۱	۳	۵۷	۰/۰۰۴	۱۰۰	۲۰	۸۴/۴۴
۳۲	۱۰	۵۷	۰/۰۱	۱۰۰	۶۰	۶۶/۱۱
۳۳	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۷/۰۷
۳۴	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۲۰	۷۰/۳۷
۳۵	۳	۲۹	۰/۰۱	۵۰	۲۰	۹۳/۳۳

آیت حسین پناهی و همکاران

۳۶	۳	۲۹	۰/۰۰۴	۱۰۰	۶۰	۹۰
۳۷	۱۰	۲۹	۰/۰۱	۵۰	۶۰	۶۷/۷۷
۳۸	۳	۵۷	۰/۰۰۴	۱۰۰	۶۰	۹۱/۱۱
۳۹	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۶/۲۹
۴۰	۱۰	۲۹	۰/۰۱	۱۰۰	۶۰	۶۵
۴۱	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۵/۵۵
۴۲	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۴/۸۱
۴۳	۱۰	۲۹	۰/۰۰۴	۵۰	۵۰	۶۶/۶۶
۴۴	۱۰	۵۷	۰/۰۰۴	۵۰	۲۰	۶۲/۲۲
۴۵	۱۰	۵۷	۰/۰۰۴	۵۰	۶۰	۶۸/۸۸
۴۶	۳	۵۷	۰/۰۱	۱۰۰	۶۰	۹۱/۶۶
۴۷	۱۰	۵۷	۰/۰۱	۵۰	۶۰	۷۰
۴۸	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۴/۰۷
۴۹	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۳/۳۳
۵۰	۶/۵	۴۳	۰/۰۰۷	۷۵	۴۰	۷۲/۵۹

خوبی نشان می‌دهد.

نتایج آنالیز واریانس برای داده‌های حذف پنی سیلین جی در جدول ۳ ارائه شده است مطابق این جدول مقدار F برابر ۸۱/۰۸، بیانگر معنی داری مدل پیشنهادی برای فرآیند اولتراسونیک/فتتون در حذف پنی سیلین جی است. علاوه بر آن نتایج حاصل از آنالیز داده‌ها در جدول ۳ نشان داد که سولفات آهن ($p \text{ value} = ۰/۰۳۷۶$) و پراکسید هیدروژن ($p \text{ value} = ۰/۰۱۷۷$) بیشترین تأثیر را بر روی متغیر پاسخ داشته‌اند در این مدل پیشنهادی مقادیر R^2 و R^2 تنظیم شده به ترتیب برابر ۰/۹۵ و ۰/۹۷ که به خوبی بر داده‌های آزمایش منطبق است و از طرفی مقدار ضریب R^2 (۰/۹۵) به صورت معقولی مطابق با مقدار ضریب R^2 تنظیم شده (۰/۹۷) می‌باشد. همچنین در نمودار ۳، پلات‌های سه بعدی مربوط به اثر همزمان متغیرهای حائز اهمیت در واکنش‌های مربوط به حذف پنی سیلین جی توسط فرآیند اولتراسونیک فتتون نمایش داده شده است.

با به کار گیری روش آماری سطح-پاسخ، معادله زیر جهت تعیین ارتباط تجربی متغیرهای مورد آزمایش و راندمان حذف حاصل گردید:

$$Y = ۸۲/۴۱ - ۱۲/۵ A + ۰/۶۳B + ۰/۳۵ C + ۶/۵۹ D + ۲/۹۵ E - ۰/۲۵ AB - ۰/۲۴ AC + ۰/۱۴ AD - ۰/۰۲ AE + ۰/۰۳۲ BC - ۰/۰۲۲ BD + ۰/۰۳۹ CD + ۰/۰۶۲ CE - ۰/۱۸ DE - ۰/۵۷(A)^2 + ۳/۰۶(B)^2 - ۰/۵۹(C)^2 + ۰/۶۲(D)^2 - ۱/۲۹(E)^2$$

رابطه ۶

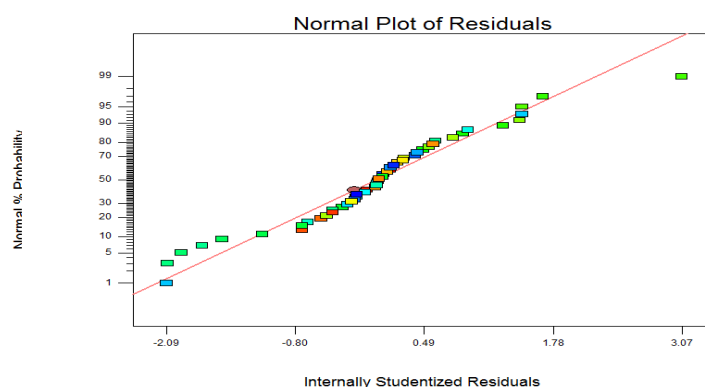
در نمودار ۱، مقادیر باقیمانده‌های استیودنت شده داخلی بیانگر قابل قبول بودن مدل در تامین فرضیات آنالیز واریانس می‌باشد مطابق نتایج احتمال نرمال باقیمانده استیودنت شده داخلی نمودار ۱ مدل به شیوه رضایت بخشی داده‌های جدول ANOVA را پوشش می‌دهد بنابراین مدل رگرسیون می‌تواند برای پیش بینی مقادیر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سفالکسین در فرآیند جذب سطحی استفاده گردد نمودار ۲ نیز توافق و هماهنگی بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش بینی شده را به

بررسی کارایی فرآیند اولتراسونیک/فنتون در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین جی از محیط‌های آبی به روش سطح- پاسخ

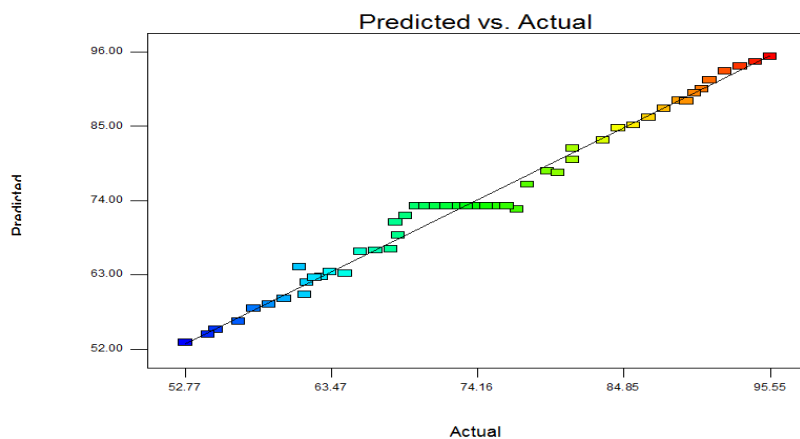
جدول ۳: نتایج آنالیز واریانس (ANOVA) برای مدل درجه دو حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین جی

مدل	مجموع مربعات	خطای استاندارد	مقدار F	Prob > F
مدل	۸۲/۴۱	۳/۲۴	۸۱/۰۸	<۰/۰۰۰۱
A	-۱۲/۵۰	۰/۸۷	۳۰۵/۰۸	<۰/۰۰۰۱
B	۰/۶۳	۰/۸۶	۰/۵۴	۰/۴۶۷۷
C	۰/۳۵	۰/۸۵	۰/۱۶	۰/۶۸۷۶
D	۶/۵۹	۴/۳۴	۲/۳۰	۰/۱۳۹۸
E	۲/۹۵	۳/۰۷	۰/۹۲	۰/۳۴۴۶
(A) ²	-۰/۵۷	۱/۶	۰/۱۳	۰/۷۲۳۲۰
(B) ²	۳/۰۶	۱/۶۰	۳/۶۵	۰/۰۶۶۱
(C) ²	-۰/۵۹	۱/۳۶	۰/۱۹	۰/۶۶۸۵
(D) ²	۰/۶۲	۱/۵۴	۰/۱۶	۰/۶۹۱۹
(E) ²	-۱/۲۹	۰/۸۸	۲/۱۷	۰/۱۵۱۲
A*B	-۰/۲۵	۰/۳۴	۰/۵۲	۰/۴۷۸۰
A*C	-۰/۲۴	۰/۳۴	۰/۴۸	۰/۴۹۴۱
A*D	۰/۱۴	۰/۴۵	۰/۰۹۵	۷۶/۰۶
A*E	-۰/۰۲۰	۰/۲۸	۰/۰۲۷	۰/۹۴۴۲
B*C	۰/۰۳۲	۰/۳۵	۰/۰۲۲	۰/۹۲۶۵
B*D	۰/۰۲۲	۰/۴۴	۰/۱۱	۰/۰۹۶۰۱
B*E	۰/۰۲۶	۰/۲۷	۰/۶۰	۰/۹۲۵۶
C*D	۰/۰۳۹	۰/۴۴	۰/۱۶	۰/۹۳۰۵
C*E	۰/۰۶۲	۰/۲۷	۰/۰۵۲	۰/۸۲۱۷
D*E	-۰/۱۸	۰/۳۵	۰/۲۶	۰/۶۱۳۰
خطای باقی مانده	۱۰۹/۹۲	۳/۷۹	-	-
عدم برازش	۶۴/۶۶	۲۳/۳	۰/۶۴	۰/۸۰۴۰
خطای خالص	۴۵/۲۷	۵/۰۳	-	-
مجموع	۶۰۶۴/۱۸	-	-	-

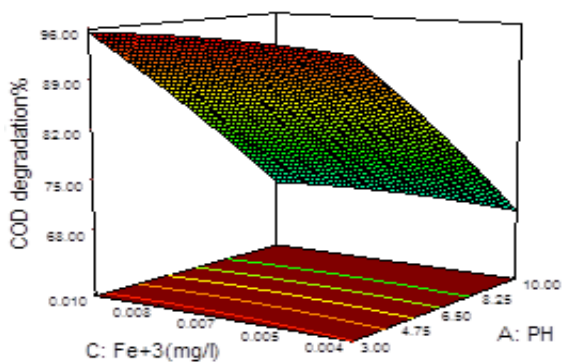
$R^2 = ۰/۹۵$ پیش بینی شده، $R^2_{\text{adjust}} = ۰/۹۷$ ، $\text{PRESS} = ۳۰/۶۵$



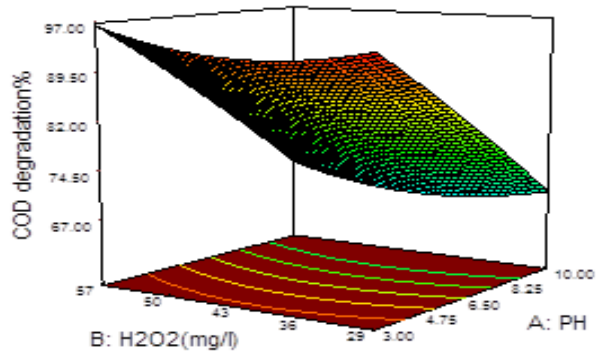
نمودار ۱: نمودار توزیع احتمال نرمال برای باقیمانده‌های حذف پنی سیلین جی توسط فرآیند اولتراسونیک/فنتون



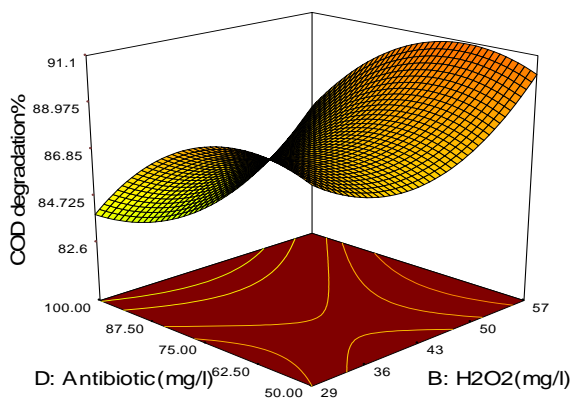
نمودار ۲: ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش بینی شده حذف پنی سیلین جی توسط فرآیند اولتراسونیک/فتون



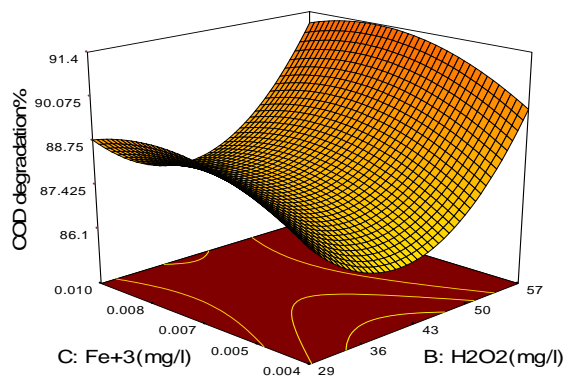
(ب)



(الف)

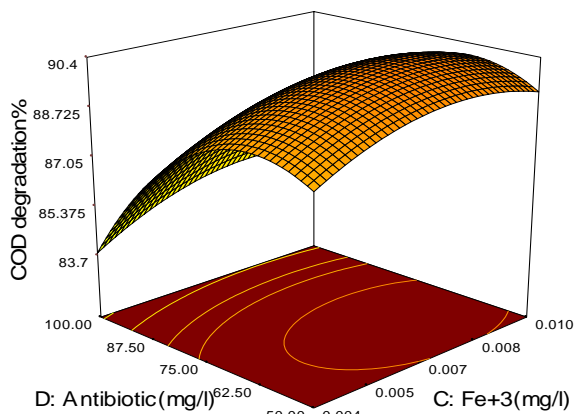


(ت)

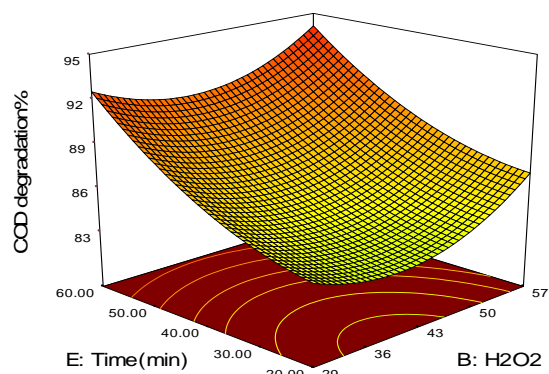


(پ)

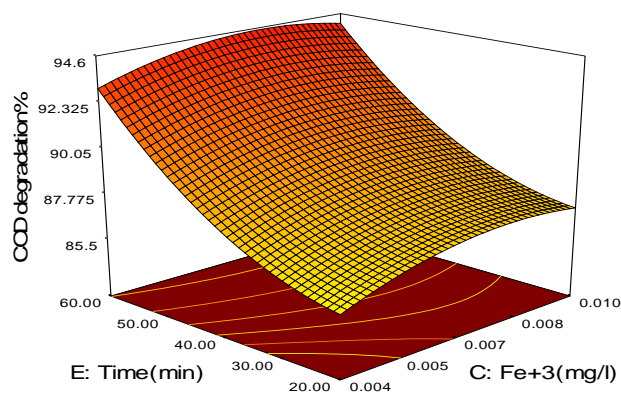
بررسی کارایی فرآیند اولتراسونیک/فنتون در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین جی از محیط‌های آبی به روش سطح- پاسخ



(ج)



(ث)



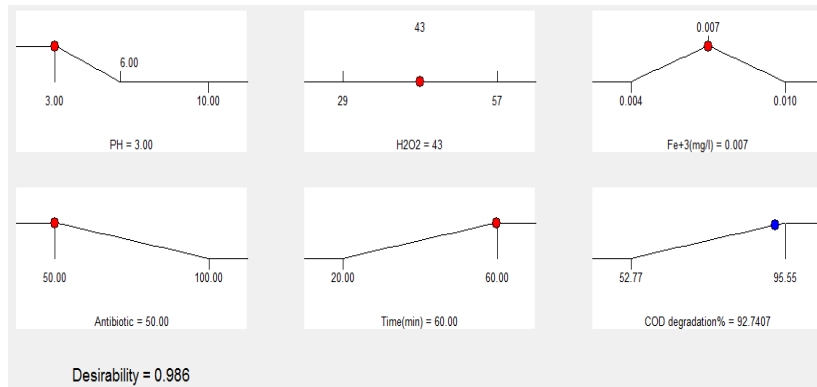
(چ)

نمودار ۳: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده به صورت سه بعدی

فرآیند را انتخاب و پیش بینی می‌نماید این برنامه شرایط مطلوب برای هر متغیر را به صورت ویژه جستجو کرده و سپس بر پایه هدف، پاسخ مورد نظر را بهینه سازی می‌کند. بیش از ۹۲ درصد حذف پنی سیلین جی به وسیله مدل تحت شرایط بهینه پیش‌بینی شد (نمودار ۴). ضریب مطلوبیت برای این شرایط ۰/۹۸ بیان شده است. تعدادی آزمایش تکمیلی با شرایط بهینه طراحی شده توسط نرم افزار انجام شد که تایید کننده نتایج به دست آمده با مقادیر پیش‌بینی شده توسط نرم افزار بود.

بهینه سازی فرآیند اولتراسونیک/فنتون در حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین جی

به منظور به دست آوردن شرایط بهینه برای حذف COD آنتی بیوتیک پنی سیلین جی با استفاده از فرآیند اولتراسونیک/فنتون، فرآیند بهینه سازی در جستجوی ترکیبی از سطوح متغیرهاست که حداکثر حذف پنی سیلین جی در آن رخ دهد. نرم افزار سطح-پاسخ طی مراحل بهترین شرایط عملیاتی را در محدوده متغیرهای کاربردی pH، میزان پراکسید هیدروژن، سولفات آهن، زمان و غلظت اولیه آنتی بیوتیک ورودی به



نمودار ۸: شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین جی توسط فرآیند اولتراسونیک/فتون

سه بعدی ترسیم شد. مطابق آنالیز این مدل آماری، pH بهینه در حذف پنی سیلین جی برابر ۳ تعیین گردید. مطابق نمودار (۳-الف)، با کاهش pH و در حداکثر غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۵۷ میلی گرم در لیتر راندمان حذف COD پنی سیلین جی افزایش و به ۹۷ درصد رسید. بر اساس مطالعات انجام شده، واکنش فتون در pH بین ۳-۴ بالاترین راندمان را دارا می باشد علت این است که در محیط اسیدی، آهن به شکل پایدار باقی مانده و پتانسیل احیای سیستم واکنش کاهش می یابد بدین طریق تولید رادیکال OH^0 افزایش می یابد علاوه بر این همان گونه که در نمودار (۳-ب)، به طور واضح نشان داده شده است در pH برابر ۳ و با مصرف بیشترین مقدار سولفات آهن ۰/۰۱ گرم در لیتر راندمان حذف افزایش یافته است به نحوی که تحت شرایط اسیدی ۹۶ درصد راندمان حذف COD حاصل گردید.

نتیجه این پژوهش با مطالعه Vera Homem و همکاران،^{۳۶} Garoma و همکاران،^{۳۳} رضایی و همکاران^{۳۷} مطابقت داشته است. در مطالعه انجام شده توسط Ben و همکاران در زمینه حذف آنتی بیوتیک های دامی فاضلاب به کمک واکنش فتون نیز نسبت مشابهی گزارش گردید.^{۳۸} همچنین براساس مطالعات Mielczarski و همکاران در pH برابر ۳ لایه اکسید یا هیدروکسید آهن روی سطح Fe^0 به حداقل ممکن می رسد. با افزایش pH بر ضخامت لایه اکسید شده افزوده شده و لذا

بحث

تأثیر pH محلول بر راندمان حذف آنتی بیوتیک پنی سیلین جی

مقدار pH محلول از جمله فاکتور بسیار مهم و تاثیر گذار بر انجام واکنش های شیمیایی است که بر ساختار آلاننده مورد بررسی، مکانیسم میزان تولید رادیکال هیدروکسیل، مسیر و سینتیک واکنش مواد واکنشگر اثر دارد در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از جمله روش های الکتروشیمیایی pH نقش مهمی را داشته است هنگامی که pH محیط اسیدی می باشد بخش محلول یون فرو بیشتر می باشد که این امر باعث تجزیه پراکسید هیدروژن و به دنبال آن تشکیل رادیکال هیدروکسیل شده است و همچنین قدرت اکسید کنندگی رادیکال هیدروکسیل در حالت اسیدی افزایش یافته است با افزایش pH محیط و ایجاد شرایط قلیایی محلولیت یون فرو کاهش یافته و آهن به شکل کلویدی تشکیل شده که این امر باعث تولید گونه های فریک شده که خود باعث تجزیه سریع پراکسید هیدروژن به آب و اکسیژن شده، در نتیجه عدم تشکیل رادیکال هیدروکسیل مورد نظر کاهش کارایی حذف را به دنبال خواهد داشت^{۳۵}. نتایج حاصل از بررسی pH در این پژوهش مطالب فوق را تایید نموده است به منظور اثر نمایش پارامتر pH و سایر متغیرها شامل پراکسید هیدروژن، سولفات آهن، غلظت آنتی بیوتیک و زمان تماس به فرآیند نمودارهای

راندمان کاهش می‌یابد.^{۳۹}

یافته و این امر کاهش کارایی حذف را به دنبال داشته است.^{۴۰} نتایج مشابه توسط اسلامی و همکاران،^{۳۶} Neamtu و همکاران^{۴۱} گزارش شده است. همچنین مطالعاتی که توسط Fang و همکاران،^{۴۲} Elmolla و همکاران،^{۴۳} به ترتیب در سالهای ۲۰۱۱، ۲۰۰۹ انجام شد حاکی از آن بود که افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک سبب کاهش در میزان حذف آنتی‌بیوتیک شده است.

علاوه بر این نمودار (۳-ت)، تاثیر همزمان پراکسید هیدروژن و زمان تماس در راندمان حذف پنی‌سیلین جی را نشان می‌دهد. در شرایط ثابت برای pH برابر ۶/۵، و مقدار آهن ۰/۰۰۰۸ میلی‌گرم در لیتر و غلظت آنتی‌بیوتیک ۷۵ میلی‌گرم در لیتر افزایش همزمان پراکسید هیدروژن و زمان تماس راندمان حذف به ۹۵ درصد رسیده است.

تاثیر میزان آهن بر راندمان حذف پنی‌سیلین جی

نقش بارز آهن در واکنش با پراکسید هیدروژن که سبب افزایش تولید HO^0 می‌گردد اما در صورت حضور در مقادیر بالا به دلیل مصرف رادیکال‌های تولیدی سبب کاهش راندمان فرآیند می‌گردد. لذا تعیین مقدار بهینه آن بسیار حائز اهمیت است.^{۳۱} پلاتهای سه بعدی برای نشان دادن راندمان حذف متاثر از متغیرهای سولفات آهن و غلظت اولیه پنی‌سیلین جی در نمودار (۳-ج) نشان داده شده است. همانطور که از شکل (۳-ت)، مشاهده می‌شود تخریب پنی‌سیلین جی با کاهش غلظت آنتی‌بیوتیک از ۱۰۰ به ۷۵ میلی‌گرم در لیتر منجر به افزایش راندمان فرآیند از ۸۴ درصد به ۹۱/۱ درصد شده است. طبق پلات سه بعدی (۳-ج)، با کاهش غلظت آنتی‌بیوتیک راندمان افزایش یافته است به طوری که با کاهش غلظت از ۱۰۰ به ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و در غلظت ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر آهن راندمان حذف از ۸۳/۷ درصد به ۹۱ درصد رسید. علاوه بر این نمودار (۳-ج) نشان می‌دهد که اثر همزمان آهن و زمان تماس باعث افزایش راندمان حذف شده

تاثیر غلظت H_2O_2 بر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک

پنی‌سیلین جی

زمان افزودن پراکسید هیدروژن همراه با ترکیبات آهن تاثیر به سزایی در راندمان فرآیند دارد. افزودن H_2O_2 به همراه Fe^{3+} به طور همزمان در زمان آغاز واکنش‌ها بیشترین تاثیر بر کاهش غلظت پنی‌سیلین جی را داشته است در این بخش تاثیر مقادیر مختلف پراکسید هیدروژن بر حذف پنی‌سیلین جی مورد بررسی قرار گرفت. نمودار (۳-پ)، پلات سه بعدی تاثیر مقدار پراکسید هیدروژن و سولفات آهن را در شرایطی که pH، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و زمان به طور متوسط در سطح میانی ۶/۵، ۷۵ میلی‌گرم در لیتر و ۴۰ دقیقه ثابت نگه داشته شده است را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل نشان داده شده است با افزایش همزمان پراکسید هیدروژن و یون فرو راندمان حذف افزایش یافته است. مطابق نمودار (۳-ت)، در pH برابر ۶/۵، غلظت ۰/۰۰۰۴ میلی‌گرم در لیتر سولفات آهن و زمان ۴۰ دقیقه با مقدار بیش از ۴۳ میلی‌گرم در لیتر غلظت پراکسید هیدروژن و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک کمتر از ۷۵ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف پنی‌سیلین جی به ۹۱/۱ درصد رسید در غلظت‌های آنتی‌بیوتیک بیشتر از ۷۵ میلی‌گرم در لیتر تاثیر H_2O_2 کمتر از غلظت آنتی‌بیوتیک بود به طوری‌که در مقدار H_2O_2 بیشتر از ۴۳ میلی‌گرم در لیتر و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر آنتی‌بیوتیک راندمان حذف به حدود ۸۴ درصد رسید.

همچنین طبق نتایج به دست آمده کارایی حذف در کمترین غلظت آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی مشاهده شده است. همان‌گونه که بدیهی است غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط به منبع تخلیه کننده بستگی داشته است. در توضیح این امر می‌توان گفت با افزایش مقدار آلاینده میزان مصرف رقابتی رادیکال‌های هیدروکسیل به وسیله محصولات میانی افزایش

بوده و طراحی انجام شده سطح-پاسخ برای ارزیابی تعداد زیادی از متغیرها با کمترین تعداد آزمایش قابل بررسی می‌باشد با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، سولفات آهن و زمان تماس راندمان حذف افزایش پیدا کرد، در حالیکه افزایش pH و نیز در غلظت‌های بالاتر آنتی‌بیوتیک ورودی به فرآیند راندمان حذف کاهش یافت. تحلیل‌های آماری مقدار بهینه متغیرهای pH، میزان پراکسید هیدروژن، سولفات آهن، زمان و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک ورودی برای دستیابی به حداکثر حذف پنی‌سیلین جی در فرآیند اولتراسونیک/فتتون را به ترتیب حدود ۳، ۴۳ میلی‌گرم در لیتر، ۰/۰۰۷ میلی‌گرم در لیتر، ۶۰ دقیقه و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر نشان دادند. تحت شرایط بهینه راندمان حذف COD پنی‌سیلین جی ۹۲/۷۴ درصد قابل دستیابی است. نتایج حاصل بیانگر این موضوع می‌باشد، که می‌توان با استفاده از مدل آماری سطح پاسخ، در تعداد معینی از آزمایشات در مراحل نهایی و بهینه شده، فرآیند تلفیقی حذف پنی‌سیلین جی را بهینه‌سازی نمود در این مطالعات مشخص شد روش بهینه‌سازی پنی‌سیلین جی یک روش مناسب و با قابلیت بالا در تأمین استانداردهای زیست محیطی می‌باشد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل از طرح دانشجویی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط آیت حسین پناهی و فاطمه سنچولی (با شماره طرح ۷۶۵۲) می‌باشد. بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان و معاونت تحقیقات و فناوری مربوطه جهت حمایت مالی این پژوهش و همچنین از کارشناسان آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت تشکروقدرانی می‌گردد.

است. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار آهن ۰/۰۱ میلی‌گرم در لیتر و نیز افزایش زمان تماس ۶۰ دقیقه راندمان حذف COD به ۹۴/۶ درصد رسید.

تأثیر زمان تماس بر راندمان حذف پنی‌سیلین جی

زمان واکنش یکی از مهمترین متغیرهای تأثیرگذار بر طراحی و عملکرد هر فرآیند شیمیایی و از جمله فرآیند اکسیداسیون است در واقع زمان واکنش، زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف تصفیه مورد نظر است. در این مطالعه گستره زمانی انتخاب شده ۲۰ تا ۶۰ دقیقه بود. همانطور که از نمودار (۳-ث) مشاهده می‌شود تخریب پنی‌سیلین جی با افزایش زمان تماس از ۲۰ به ۶۰ دقیقه منجر به افزایش راندمان فرآیند اولتراسونیک/فتتون از ۸۳ درصد به ۹۵ درصد شده است. علاوه بر این نمودار (۳-ج)، نشان می‌دهد با افزایش زمان و نیز افزایش مقدار آهن ورودی به فرآیند تجزیه پنی‌سیلین جی افزایش می‌یابد علت افزایش کارایی حذف با گذشت زمان افزایش ایجاد حفره و خوردگی در سطح آهن و در نتیجه افزایش سطح مقطع جذب و کارایی حذف است. ضمناً با گذشت زمان جایگاه‌های فعال برای جذب آنتی‌بیوتیک تغییر می‌کند و تعداد محصولات حاصل از واکنش آهن در محیط آبی افزایش می‌یابد که این موضوع نیز سبب افزایش کارایی حذف با افزایش زمان ماند می‌شود^{۴۴-۴۵}.

نتایج مطالعه Ghauch و همکاران که بر روی حذف آموکسی‌سیلین و آمپی‌سیلین با استفاده از نانو ذرات آهن صفر انجام دادند نیز با نتایج تحقیق ما همخوانی داشته است^{۴۶}.

نتیجه‌گیری

نتایج مطالعه حاضر نشان داد، مدل برهم کنش تقاطعی در حذف آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین جی توسط فرآیند تلفیقی مناسب

References

- Dehghani M, Nasser S, Ahmadi M, et al. Removal of penicillin G from aqueous phase by Fe³⁺-TiO₂/UV-A process. *J Environ Health Sci Eng* 2014;12(1): 56.
- Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. *J Chromatogr A* 2006;1134(1-2): 101-11.
- Aksu Z, Tunç Ö. Application of biosorption for penicillin G removal: comparison with activated carbon. *Process Biochem* 2005;40(2):47-831.
- Elmolla ES, Chaudhuri M. The feasibility of using combined Fenton-SBR for antibiotic wastewater treatment. *Desalination* 2012;285: 14-21.
- McArdell CS, Molnar E, Suter MJ-F, Giger W. Occurrence and fate of macrolide antibiotics in wastewater treatment plants and in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. *Environ Sci Technol* 2003;37(24): 5479-86.
- Balcioglu IA, OTKER M. Pre-treatment of antibiotic formulation wastewater by O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/UV processes. *Turk J Eng Env Sci* 2004;28: 325-31.
- Peterson JW, Petrasky LJ, Seymour MD, et al. Adsorption and breakdown of penicillin antibiotic in the presence of titanium oxide nanoparticles in water. *Chemosphere* 2012;87(8): 911-7.
- Bush K. Metallo-β-lactamases: a class apart. *Clinical Infectious Diseases* 1998;27(Supplement 1): S48-S53.
- Le-Minh N, Khan S, Drewes J, Stuetz R. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res* 2010;44(15): 4295-323.
- Handbook E. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Office of Research and Development Washington, DC 1998;20460.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today* 1999;53(1): 51-9.
- Chowdhury P, Viraraghavan T. Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes—a review. *Sci Total Environ* 2009;407(8): 2474-92.
- Khodadadi, DA, Shahmansourian, A, Ganjidoust, H. Fenton remediation of methyl tertiary butyl ether (MTBE) and effects of reaction conditions on the byproducts formed. *J Water Wastewater* 2010;20(4): 36-42.
- Madhavan J, Kumar PSS, Anandan S, et al. Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis. *Sep Purif Technol* 2010;74(3): 336-41.
- Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* 2011;277(1): 1-14.
- Seid-Mohammadi A, Asgari G, Rahmani A, Shabanlo A. Performance Evolution of Cationic Surfactant Modified Nanoclay in Removing 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions. *J Health*. 2015;6(2):154-68 (In Persian).
- Bagal MV, Lele BJ, Gogate PR. Removal of 2, 4-dinitrophenol using hybrid methods based on ultrasound at an operating capacity of 7L. *Ultrason Sonochem* 2013;20(5): 1217-25.
- Wang C, Liu C. Decontamination of alachlor herbicide wastewater by a continuous dosing mode ultrasound/Fe²⁺/H₂O₂ process. *J Environ Sci* 2014;26(6): 1332-9.
- Chen F, Li Y, Cai W, Zhang J. Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported α-Fe₂O₃. *J Hazard Mater* 2010;177(1): 743-9.
- Ioan I, Wilson S, Lundanes E, Neculai A. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *J Hazard Mater* 2007;142(1): 559-63.
- Li Y, Hsieh W-P, Mahmudov R, et al. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *J Hazard Mater* 2013;244: 403-11.
- Bazrafshan E, Mohammadi L, Balarak D, et al. Optimization of Diazinon Removal from Aqueous Environments by Electrocoagulation Process Using Response Surface Methodology. *J Mazandaran U Med Sci* 2016;26(138): 118-30 (In Persian).
- Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei RJ. Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box-Behnken experimental design. *J Hazard Mater* 2009;171(1): 551-62.
- Ninomiya K, Takamatsu H, Onishi A, et al. Sonocatalytic-Fenton reaction for enhanced OH radical generation and its application to lignin degradation. *Ultrason Sonochem* 2013;20(4): 1092-7.
- Bremner DH, Di Carlo S, Chakinala AG, Cravotto G. Mineralisation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by acoustic or hydrodynamic cavitation in conjunction with the advanced Fenton process. *Ultrason Sonochem* 2008;15(4): 416-9.
- Wang C, Liu C. Decontamination of alachlor herbicide wastewater by a continuous dosing mode ultrasound/Fe²⁺/H₂O₂ process. *J Environ Sci* 2014;26(6): 1332-9.
- Dehghani S., Jonidi Jafari A., Farzadkia M., Gholami M. Investigation of the efficiency of fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *Arak Med U J* 2012;15(7):19-29 (In Persian).
- Behzad S, Dehghan M, Sekhavatjoo MH, Hashemi H. Optimization of fenton process for total organic carbon removal from aqueous solution includes amoxicillin antibiotic by using taguchi experimental design. *Health Sys Res* 2014;9(11): 1186-1200 (In Persina).

31. Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination* 2010;252(1): 46-52.
32. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 2008;76(5): 965-77.
33. Zazouli M, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, et al. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles for removal of furfural from water. *J Mazandaran U Med Sci* 2013;23(107): 126-38 (In Persian).
34. Kannan N, Rajakumar A, Rengasamy G. Optimisation of process parameters for adsorption of metal ions on straw carbon by using response surface methodology. *Environ Technol* 2004;25(5): 513-22.
35. Rastogi A, Al-Abed SR, Dionysiou DD. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems. *Appl Catal B Environ* 2009;85(3): 171-9.
36. Gad-Allah TA, Ali ME, Badawy MI. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *J Hazard Mater* 2011;186(1): 751-5.
37. Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere* 2010;79(8): 814-20.
38. Fazlzadeh M, Gulshan S, Bohloul A, Rezaei M. Evaluation of Electro-Fenton Process in Amoxicillin Removal from Aqueous Solutions. *J Health* 2016;7(3): 276-87 (In Persian).
39. Ben W, Qiang Z, Pan X, Chen M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water Res* 2009;43(17): 4392-402.
40. Mielczarski JA, Atenas GM, Mielczarski E. Role of iron surface oxidation layers in decomposition of azo-dye water pollutants in weak acidic solutions. *Appl Catal B Environ* 2005;56(4): 289-303.
41. Eslami A, Massoudinejad M-R, Ghanbari F, et al. Decolorization and mineralization of real textile wastewater using electrogenerated hydrogen peroxide in the presence of copper ion. *J Mazandaran U Med Sci* 2013;23(106): 103-11 (In Persian).
42. Neamtu M, Yediler A, Siminiceanu I, Kettrup A. Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *J Photochem Photobiol A Chem* 2003;161(1): 87-93.
43. Fang Z, Chen J, Qiu X, et al. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011;268(1): 60-7.
44. Bazrafshan E, Mostafapour FK, Hosseini AR, et al. Decolorisation of reactive red 120 dye by using single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions. *J Chem* 2012;2013.
45. Duesterberg CK, Waite TD. Process optimization of Fenton oxidation using kinetic modeling. *J Environ Sci Technol* 2006;40(13): 4189-95.
46. Bazrafshan E, Mohammadi L, Mostafapour FK, Zazouli MA. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto low-cost ZnCl₂ treated Pistachio-nut shell ash. *Wulfenia J* 2013;20: 149-63.

Efficiency Evaluation Ultrasonic/Fenton Process in Removal of Antibiotic Penicillin G from Aquatic Solution by Response Surface Methodology

Ayat hossein panahi¹, Hossein Kamani^{2*}, Fateme sancholi¹, Mohamad Havangi¹

1. MSc in Environmental Health, Student Research Committee, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

2. Associated Prof., Dept. of Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

* E-mail: hossein_kamani@yahoo.com

Received: 23 May. 2017 ; Accepted: 5 Sep. 2017

ABSTRACT

Background and Purpose: Extreme use of antibiotics and discharging them to the environment lead to serious consequences. Antibiotic Penicillin G a common antibiotic due to high production and are used in the treatment of infectious diseases health officials give much attention .The aim of the present study was to Remove antibiotic Penicillin G in aquatic environments with the ultrasonic / Fenton by response surface methodology.

Materials and Methods: We evaluated the effect of independent variables including solution pH, H₂O₂, Fe³⁺, reaction time and the initial concentration of the antibiotics Penicillin G on response performance (removal efficiency Penicillin G) with response to surface methodology based on Central Composite Design (CCD). ANOVA was applied to analyze the responses. All experiments were performed in the presence US frequency 35(kHz). Chemical Oxygen Demand was selected to follow the performance for Penicillin G antibiotics removal of the ultrasonic/ Fenton process.

Results: Penicillin G removal in proposed model was statistically significant at 95% confidence level. The model had insignificant lack-of-fit at 95% confidence level (P=0.8040). Penicillin G removal efficiency was dependent on PH, H₂O₂, Fe³⁺ and reaction time. The removal efficiency of Penicillin G was 94.74% at optimum condition (3, 43mg/l, 0.007mg/l and 60 min).

Conclusion: ultrasonic/ Fenton process applying current experimental conditions was found to be efficient in removal of the Penicillin G from aqueous solutions. Designing experiments by D-optimal method can optimize the removal of the process and prepare the best conditions for pollutant removal by reducing the number of experiments.

Keywords: Penicillin G antibiotic, Ultrasonic/Fenton process, Response Surface Methodology, Oxydation Advanced