حذف تتراسایکلین از محلول های آبی طی فرآیند Nano Zero Valent Iron/UV/H_2O_2

کوروش رحمانی[1] ، آیت رحمانی[2]، حسن رحمانی[3]* ، محمد رضا زارع[4]

[1] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل ، اردبیل ، ایران

[2] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی تهران، تهران، ایران

[3] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

[4] گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان ، اصفهان ، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹٤/۳/۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹٤/۶/۲۱

چکیده

زمینه و هدف: حضور باقیمانده آنتی بیوتیک ها در محیط زیست امروزه به عنوان یکی از نگرانی های جهانی مطرح شده است و لزوم کنترل تخلیه آنها نیز بعنوان امری اجتناب ناپذیر مطرح شده است. این تحقیق، با هدف بررسی کارایی فرآیند تلفیقی شبه فنتون ($UV/H_2O_2/nZVI$) جهت تجزیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط های آبی صورت گرفت.

مواد و روشها: این تحقیق یک مطالعه تجربی بود که در مقیاس آزمایشگاهی و در دمای محیط انجام گرفت. برای این منظور، فاضلاب سنتتیک در ٤ غلظت ٤۵-۳۰-۱۵ و ٦۰ میلی گرم در لیتر از محلول ۵۰۰ میلی گرم در لیتر محلول مادر تهیه گردید و در ادامه، تاثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن، نانو ذرات آهن صفر، آنتی بیوتیک تتراسایکلین، pH، شدت پرتو فرابنفش و زمان تماس ارزیابی و شرایط بهینه برای هر یک از پارامترها با روش یک عامل در زمان تعیین گردید. در پایان نیز غلظت خروجی آنتی بیوتیک تتراسایکلین توسط دستگاه UV-HPLC و تغییرات COD آنالیز گردید.

یافته ها: نتایج نشان داد که راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط بهینه و در غلظت های ٤۵-۳۰-۱۵ و ٦۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۸۵-۹٤-۱۰۰ و ۷۸ درصد و میزان حذف COD، ۳۵/٤-۵۵/۵۸-٦۰/۳ و ۳۳/۸۵ درصد است.

نتیجه گیری: یافته های تحقیق نشان دهنده کارایی موثر فرآیند شبه فنتون در حضور نانو ذرات آهن صفر و پرتو فرابنفش در حذف فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک تتراسایکلین می باشد. همچنین کارایی این روش در حذف سایر آنتی بیوتیک های مقاوم به تصفیه بیولوژیکی نیز می تواند مورد بررسی قرار گیرد.

کلمات کلیدی: فرآیند شبه فنتون، پرتو فرابنفش، نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی، آنتی بیوتیک تتراسایکلین.

مقدمه

آنتی بیوتیک ها از جمله ترکیبات دارویی هستند که بدلیل استفاده بالا در پزشکی و دامپزشکی و متابولیزه شدن ناقص در بدن و احتمال تخلیه بیشتر به محیط زیست از جایگاه ویژه ای برخوردارند[1]. مصرف سالیانه آنتی بیوتیکها در جهان بین ۱۰۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ تن برآورد شده است. با احتساب ۹۰-۳۰ درصدی بدون تغییر ماندن آنتی بیوتیک ها در بدن، می توان نتیجه گرفت که سالانه در بهترین شرایط ۳۰۰۰۰ تن و در

* بلوار گلستان دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت، اهواز، خوزستان

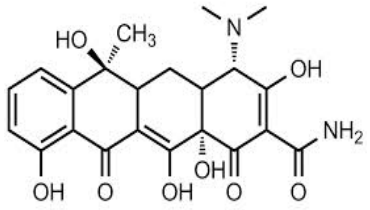
ایمیل: hs.rahmani@yahoo.com - **شماره تماس:** ۰٦۱-۳۳۳۷۳۸۲٦۹

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]

بدترین شرایط ۱۸۰۰۰۰ تن آنتی بیوتیک فعال وارد محیط خواهد شد [۲،۳].

جدول ۱: خصوصیات و ساختار شیمیایی آنتی بیوتیک تتراسایکلین

ساختار شیمیایی	
فرمول شیمیایی	$C_{22}H_{24}N_2O_8$
وزن مولی	444.435 g/mol
نقطه ذوب	170-173°C
حلالیت در آب	10 mg/mL

در واقع این ترکیبات شیمیایی میتوانند با ایجاد عدم تعادل بیولوژیکی و مقاومت باکتریایی، آلودگی محیط زیست طبیعی را موجب گردند [۴،۵]. حضور آنتی بیوتیک تتراسایکلین در فاضلاب در غلظت های ۱۵۶۰-۰/۱۱ میکروگرم در لیتر گزارش شده است [۶-۸].

تصفیه متداول آب و فاضلاب قادر به حذف موثر این ترکیبات نیست؛ لذا نیاز است تا روش جایگزین به کار گرفته شود. استفاده از تکنولوژیهای مختلف تصفیه پساب های حاوی ترکیبات دارویی، مفید خواهد بود. فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP)، به عنوان یک ابزار مناسب در مقایسه با دیگر تکنیک ها از قبیل جذب کربن فعال، زدایش بوسیله هوا و اسمز معکوس به نظر می رسد. در حقیقت خیلی از این تکنیک ها، فقط آلودگی را از یک فاز به فاز دیگری بدون تجزیه و تخریب آنها منتقل می کند. تصفیه های بیولوژیکی به فاضلابهایی که حاوی ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی هستند و برای کشت های بیولوژیکی سمی نیستند، محدود می شود. فرآیندهای اکسیداسیون با بهره گیری همزمان از قدرت رادیکال هیدروکسیل هنگامی در تصفیه آب استفاده شده اند که آلاینده های موجود به وسیله سایر روشهای مرسوم قابل حذف نبوده اند. این فرآیندها در ردیف فرآیندهای پیشرفته اکسیداسیون (AOPs) قرار دارند، یعنی فرآیندهایی که منجر به ایجاد رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH) تحت دما و شرایط محیطی متعارف می باشند [۹،۱۰]. یکی از فرآیندهای بسیار جالب در این بین، فرآیند اکسیداسیون تلفیقی نانو ذرات آهن در حضور پراکسید هیدروژن و امواج اولتراسونیک می باشد. از این گذشته نانو ذرات آهن صفر به میزان زیاد در دسترس، ارزان و غیر سمی بوده و پایداری نسبتاً زیاد شیمیایی را نشان می دهد [۹،۱۰]. نانو ذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک و ساختار مولکولی و یا اتمی منحصر به فرد خود از ویژگی های مکانیکی، مغناطیسی، نوری، الکترونیکی و شیمیایی ویژه ای برخوردارهستند. فلزات با ظرفیت صفر (مانند آهن صفر، قلع و آلومینیوم و روی صفر) عوامل موثری برای اصلاح محیط های آبی آلوده هستند. در بین این فلزات استفاده از آهن با ظرفیت صفر (ZVI) به دلیل فراوانی، ارزانی و غیر سمی بودن، واکنش سریع و توانایی و بازده بالا در تجزیه آلاینده ها در اولویت قرار دارد [۱۱]. علاوه براین، ذرات آهن حاصل از فرآیندهای صنعتی می تواند به عنوان آهن با ظرفیت صفر در تصفیه آلاینده ها استفاده شود [۱۲]. تحقیقات نشان داده است که نانو ذرات آهن می تواند در حذف آلاینده هایی از قبیل فلزات سنگین [۱۳،۱۴]، کلرینات های آلی [۱۵،۱۶]، ترکیبات نیترو آروماتیک [۱۷،۱۸]، پلی برومینات دی فنیل اترها [۱۹،۲۰]، نیترات ها [۲۱،۲۲]، آفت کشها [۲۳، ۲۴] و آنتی بیوتیک ها [۲۵] مورد استفاده قرار گیرد. هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر پارامترهای مختلف غلظت پراکسید هیدروژن و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و پرتو فرابنفش در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین بود.

مواد و روش ها

مواد موردنیاز

در این مطالعه تجربی- مداخله ای آزمایشگاهی، آنتی

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]

بیوتیک تتراسایکلین، متانول، استونیتریل مورد نیاز دستگاه HPLC و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از شرکت Sigma–Aldrich خریداری گردید.

روش انجام کار

در این پژوهش، غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از دستگاه HPLC در طول موج ۲۶۰ نانومتر سنجش گردید. برای این کار، اقدام به آماده سازی منحنی استاندارد آنتی بیوتیک گردیده و سپس جذبهای قرائت شده در طول آزمایشات با استفاده از منحنی مورد نظر به صورت غلظت تعیین مقدار گردید. به منظور تعیین تاثیر متغیرهای مستقل غلظت پراکسید هیدروژن (۱۰۰–۸۰–۵۰–۳۰–۱۰ میلی مول در لیتر)، زمان تماس (۹۰–۶۰–۴۵–۳۰–۱۰ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک (۴۵–۳۰–۱۵ و ۶۰ میلی گرم در لیتر)، دز نانو ذرات آهن صفر (۰/۴–۰/۳–۰/۲–۰/۱–۰/۰۵ گرم در لیتر) و توان لامپ فرابنفش (۵۰–۸–۶ وات) بر روی متغیر وابسته تغییرات غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تمامی مطالعات در مقیاس آزمایشگاهی و در یک پایلوت منقطع با حجم ۵۰۰CC و در دمای اتاق صورت گرفت.

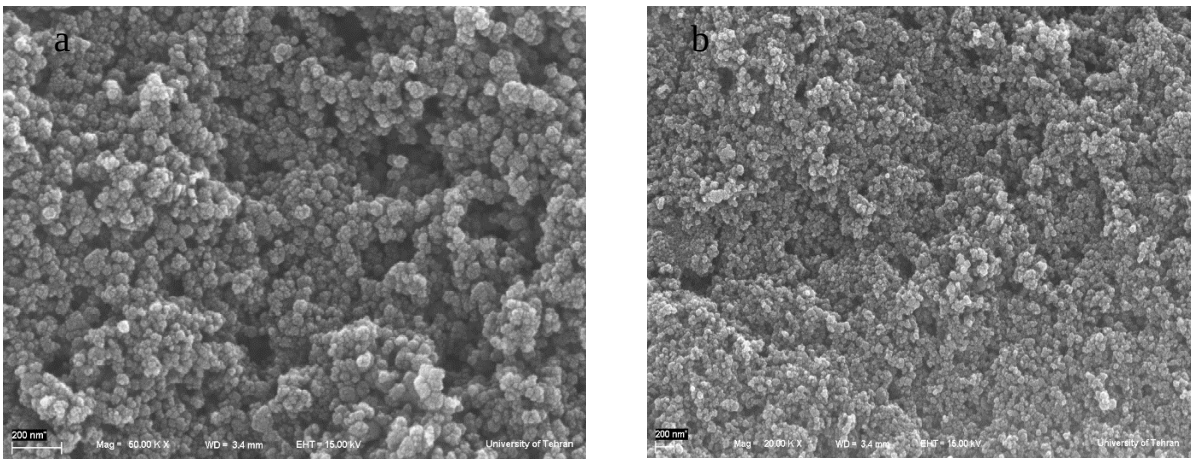
سنتز نانو ذرات آهن صفر

به منظور سنتز نانو ذرات آهن صفر، مقدار مشخص از محلول سدیم بوروهیدرید ($NaBH_4$) ۰/۱۶ مولار قطره قطره و در شرایط اختلاط شدید و تحت خلاء به محلول کلرید فریک ($FeCl_3.6H_2O$) ۰/۱ مولار افزوده شد و اختلاط به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت تا اینکه نانو ذرات آهن صفر شکل گرفت و به صورت ذرات سیاه رنگ بسیار ریز پس از اختلاط ته نشین شدند (واکنش ۱).

(۱)

$$2FeCl_3 + 6NaBH_4 + 18H_2O \rightarrow 2Fe^0\downarrow + 6B(OH)_3 + 6NaCl$$

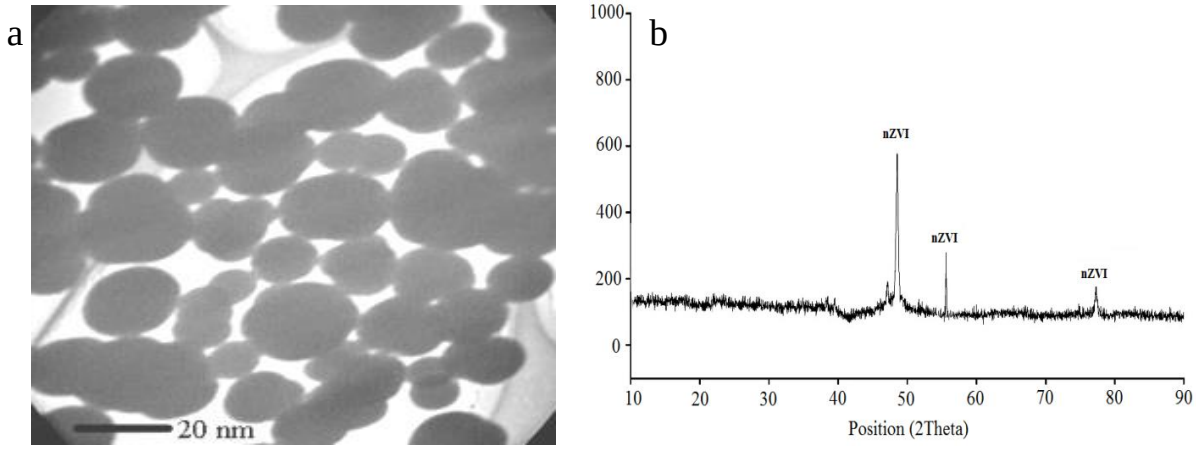
در ادامه جهت تعیین خصوصیات تعیین خصوصیات مرفولوژیک، تعیین فاز کریستالی و تعیین اندازه و شکل نانو ذرات آهن صفر تولیدی از میکروسکوپ الکترونی نگاره (SEM)، دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی گذاره (TEM) استفاده شد (شکل ۲ و ۳).



شکل ۲: تصویر SEM ((a) قبل از واکنش (b) بعد از واکنش)

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]



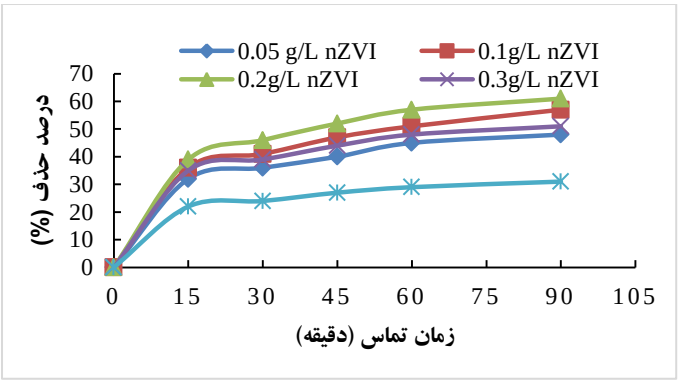
شکل ۳: a) تصویر TEM و b) تصویر XRD

دستگاه های مورد استفاده

به منظور تعیین تغییرات غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین از دستگاه HPLC-UV مدل Shimadzu, LC10A HPLC مجهز به دکتور UV با ستون C_{18} (قطر داخلی ٤/٦mm و طول ٢٥٠mm) و فاز حامل مخلوطی حاوی محلول بافر فسفات ١٠ میلی مولار (pH=٣) : متانول:استونیتریل (١٠:١٠:٨٠) با نرخ جریان ١ mL min^{-1} در طول موج ٢٦٠ نانومتر استفاده شد. دستگاه pH متر مدل (HQ 40d HACH) برای تنظیم pH نمونه مورد استفاده قرار گرفت و به منظور اندازه گیری COD نمونه های ورودی و خروجی از راکتور COD مدل (DRB200) Hach و دستگاه اسپکتروفتومتر مدل(CECIL Aquarius) استفاده شد.

یافته ها

این تحقیق بر پایه بررسی یک عامل در زمان بود و برای این منظور، در مرحله اول آزمایشات با ثابت نگهداشتن غلظت اولیه آنتی بیوتیک (١٥mg/L)، pH=٧، توان لامپ UV (٨ وات) و غلظت پراکسید هیدروژن (١٠ mmol/L)، تاثیر دز مختلف نانو ذرات آهن صفر (٠/٤ g/L–٠/٣–٠/٢–٠/١–٠/٠٥) طی مدت زمان ٩٠ دقیقه (٩٠ min –٦٠–٤٥–٣٠–١٠) مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ٤ نشان داده شده است.



شکل ٤: تاثیر تغییرات دز نانو ذرات آهن صفر در راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط آزمایش (غلظت اولیه آنتی بیوتیک (١٥mg/L)، pH (٧)، توان لامپ UV ٨ وات) ؛ زمان تماس متغیر

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

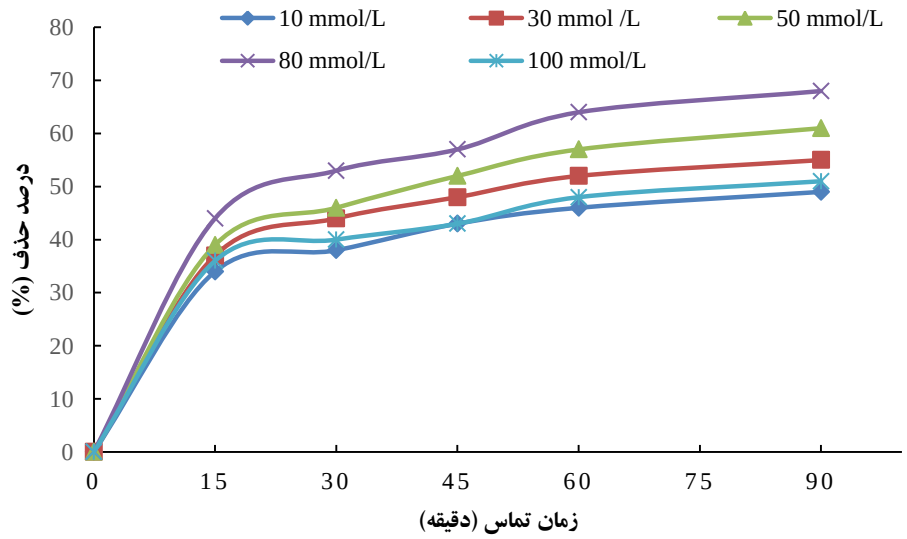
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]

با افـزایش دز نـانو ذرات آهـن صـفر تـا ۰/۲g/L، رانـدمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین افزایش یافـت و در دز ۰/۳g/L و ۰/٤g/L راندمان کاهش یافت و بـه ترتیـب بـه٦١ ٪، ٥١ ٪ و ۳۱٪ رسید.

پس از تعیین دز بهینه نانو ذرات آهن صفر (۰/۲g/L)، تـاثیر تغییرات غلظـت پراکسـید هیـدروژن (۱۰۰ mmol/L–۸۰–۵۰–۳۰–۱۰) بـر کـارایی حـذف آنتـی بیوتیـک تراسـایکلین مـورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، غلظت اولیه آنتی بیوتیـک تراســایکلین (۱۵ mg/L)، تــوان لامــپ UV (۸ وات) و pH محیط (pH= ۷) و دز نانو ذره آهن صفر (بهینـه ۰/۲g/L) ثابـت در نظر گرفته شد. همان طور کـه در شـکل ۵ نشـان داده شـده است، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تـا مقـدار مشخصـی (۸۰ mmol/L) راندمان حذف افزایش یافت و به ٦٨ ٪ رسـید و در غلظت ۱۰۰ mmol/L کارایی حذف به ۵۲ ٪ رسید.

در فرآیندهای بر پایه فنتون و شبه فنتون، pH پارامتر تـاثیر گذاری بر کارایی فرآیند در حذف آلاینده های مختلـف اسـت. در این مرحله از آزمایشات، تاثیر تغییرات pH (۱۰– ۷– ۵– ۳) بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط آزمـایش (غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۱۵ mg/L)، توان ثابـت لامــپ UV (۸ وات) و غلظــت بهینــه پراکســید هیــدروژن (۸۰ mmol/L) و دز بهینه نانو ذره آهن صفر مورد بررسی قـرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که بیشترین کارایی حـذف در pH= ۳ و به میزان ۸۲ ٪ است. این در حالی بـود کـه رانـدمان حذف با افزایش pH کاهش یافت و به ترتیب بـه ۷۵ ٪ ، ٦٨٪ و ٤٧ ٪ در pH ۵، ۷ و ۱۰ رسید. نتایج مربوط به این مرحلـه در شکل ٦ آمده است.

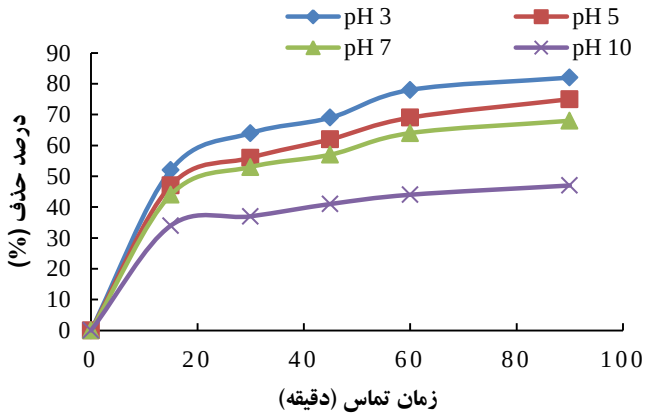
یکی از اهداف این تحقیق بررسی تاثیر تغییرات تـوان پرتـو فرابنفش (۵۰W–۸W و ٦W) بـر میـزان حـذف آنتـی بیوتیـک تتراسایکلین طی فرآیند تلفیقی UV/ H_2O_2/ nZVI بود.



شکل ۵: تاثیر تغییر غلظت پراکسید هیدروژن در راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط آزمایش: غلظـت اولیـه آنتـی بیوتیـک تتراسـایکلین (۱۵ mg/L)، توان لامپ UV (۸ وات) و pH محیط (pH=۷) و دز نانو ذره آهن صفر (بهینه ۰/۲ g/L) ؛ زمان تماس متغیر

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

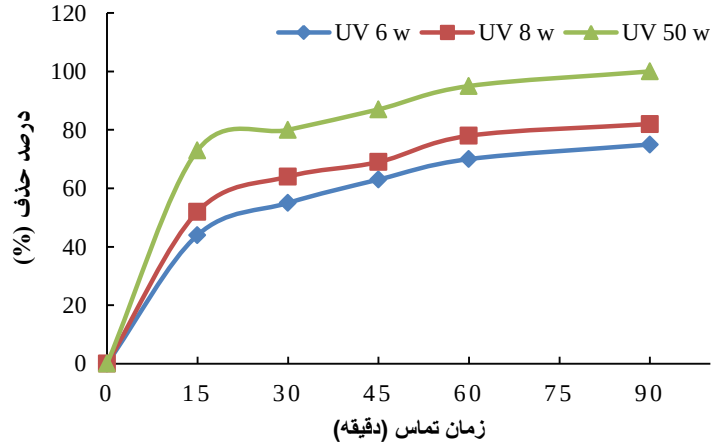
[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]



نمودار ۶: تاثیر تغییرات **pH** بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط آزمایش: غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (**۱۵ mg/L**)، توان لامپ **UV** (۸ وات)، غلظت بهینه پراکسید هیدروژن (**۸۰ mmol/L**) و دز نانو ذره آهن صفر (بهینه **۰/۲ g/L**)؛ زمان تماس متغیر

برای این منظور، در شرایط بهینه آزمایش (۸۰mmol/L = H_2O_2، ۰/۲ g/L =nZVI ، ۳ =pH) و در غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۱۵ mg/L) نمونه در تماس با توان های مختلف لامپUV قرار گرفت. حذف ۱۰۰٪ و حذف ۷۵٪ آنتی بیوتیک تتراسایکلین در حضور لامپ UV با توان ۵۰ و ٦ وات به دست آمد. نتایج حاصل از تغییرات توان لامپ UV نیز در شکل ۷ نشان داده شده است.

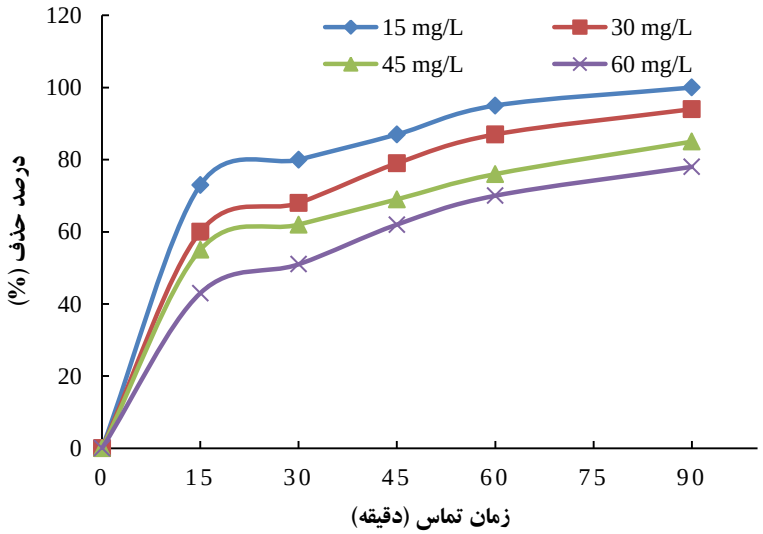
یافته های مربوط به بخش تعیین کارایی فرآیند در حذف COD در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که مشخص است با افزایش غلظت آلاینده در نمونه مورد بررسی کارایی حذف فرآیند در حذف COD کاهش یافته است. این در حالی بود که راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین نسبت به COD، قابل توجه بود. کارایی حذف COD طی فرآیند تلفیقی $UV/H_2O_2/nZVI$ در غلظت های ٤٥–۳۰–۱۵ و ٦۰ میلی گرم در لیتر ٥۰/٤–٥۹/٥۸–۷۰/۱۵ و ٤۳/۸۵ درصد به دست آمد.



شکل ۷: تاثیر تغییرات توان لامپ UV بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط بهینه آزمایش (۸۰mmol/L = H_2O_2 ، ۰/۲ g/L =nZVI ، ۳ =pH) و غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۱۵ mg/L)؛ زمان تماس متغیر

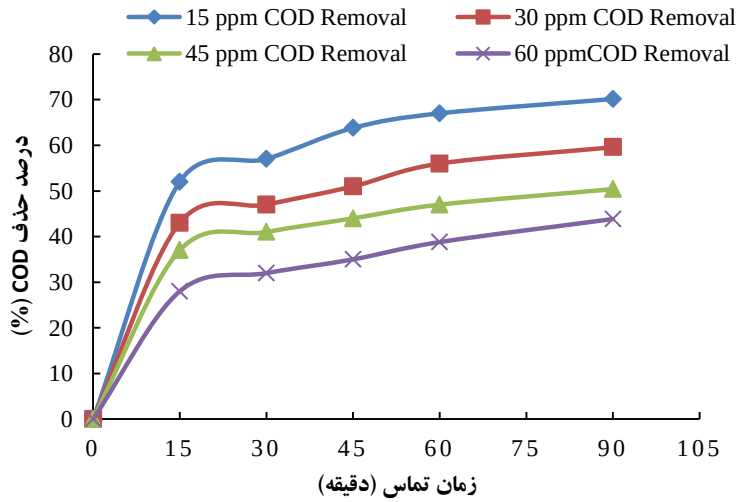
[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]



شکل ۸: تاثیر تغییرات غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین بـر کـارایی فرآینـد UV/H_2O_2/nZVI در شـرایط بهینـه آزمـایش H_2O_2 = ۸۰mmol/L ، ۰/۲ g/L =nZVI ، pH= ۳ و توان لامپ UV ۵۰ وات؛ زمان تماس متغیر

پس از تعیین مقادیر بهینه پارامترهای مورد بررسـی در ایـن تحقیـق (H_2O_2=۸۰mmol/L ،nZVI=۰/۲ g/L ،pH=۳ ، UV= ۵۰W)، کارایی فرآیند در حذف غلظت های مختلف آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۴۵-۳۰-۱۵ و ۶۰ میلی گرم در لیتر) مورد ارزیابی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، در طی بازه های زمانی ۹۰ -۶۰ -۴۵ – ۳۰ -۱۵ دقیقه با افزایش غلظت آنتی بیوتیـک تتراسایکلین، کارایی حذف کاهش یافت.



شکل ۸. مقایسه میزان حذف آنتـی بیوتیـک تتراسـایکلین و COD فاضـلاب در شـرایط بهینـه فرآینـد تلفیقـی UV/H_2O_2/nZVI در غلظـت هـای ۶۰-۴۵ – ۳۰ – ۱۵ mg/L آنتی بیوتیک تتراسایکلین

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]

بحث

براساس یافته های حاصل از این مطالعه، آنتی بیوتیک تتراسایکلین با غلظت ۱۵ میلی گرم در لیتر و زمان واکنش ۹۰ دقیقه در حضور نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر و پراکسید هیدروژن و پرتو فرابنفش، کاملا حذف گردید. اساس فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تولید رادیکال فعال هیدروکسیل می باشد که به عوامل مختلفی از قبیل زمان تماس بستگی دارد. در این تحقیق با افزایش زمان تماس در شرایط مشابه راندمان حذف افزایش یافت که دلیل این امر احتمالا افزایش زمان تماس کافی به منظور تولید رادیکال فعال هیدروکسیل و ایجاد فرصت کافی برای واکنش و حمله رادیکال هیدروکسیل و مولکول های تتراسایکلین می باشد. از جمله پارامترهای دیگر موثر بر فرآیند اکسیداسیون فنتون و شبه فنتون، حضور پراکسید هیدروژن می باشد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا ۸۰ میلی مول بر لیتر، راندمان حذف افزایش یافت. این در حالی بود که در غلظت ۱۰۰ میلی مول مشاهده شد که راندمان حذف کاهش یافت که بیانگر این موضوع است که پراکسید هیدروژن در مقادیر بالاتر از غلظت بهینه نقش بازدارندگی تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل را داشته و سبب کاهش بازدهی راندمان حذف می گردد. نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج حاصل از مطالعه انجام شده توسط Javed Ali Khan مطابقت دارد[۲۶]. حفظ نسبت بین مقدار پراکسید هیدروژن و نانو ذرات آهن صفر هم از جهت جلوگیری از مصرف بی رویه مواد و هم بررسی ها نشان داده است که اگر پراکسید هیدروژن اضافی در محیط باقی بماند ،خود پراکسید هیدروژن با رادیکال های هیدروکسیل واکنش داده که این امر سبب کاهش کارآیی سیستم در حذف آلاینده از محیط می شود. پس با توجه به افزایش کارایی سیستم در غلظت ۸۰ mmol/L پراکسید هیدروژن می توان دریافت که پراکسید هیدروژن اضافی در محیط وجود نداشته است. یافته های Antoine Ghauch و همکاران نیز نشان داد که افزایش پراکسید هیدروژن تا غلظت بهینه سبب افزایش کارایی سیستم خواهد شد. با توجه به نتایج، میزان حذف آلاینده در pH= ۳ بطور چشمگیری افزایش یافته است که این میزان برابر با ۱۰۰ درصد می باشد و این در حالی است که در pH= ۱۰، بر خلاف pH= ۳ میزان حذف و کارایی سیستم به شدت کاهش یافت. این نتایج نشان می دهد که pH، نقش اساسی را درکارآیی سیستم ایفا می کند. نانو ذرات آهن صفر در محیط اسیدی قابلیت انحلال بهتری در مقایسه با شرایط قلیایی دارند. در شرایط قلیایی نانو ذرات آهن صفر به صورت کلوخه و لخته در می آیند که کارایی سیستم و تماس ذرات با پراکسید هیدروژن را به طرز قابل توجهی کاهش می دهد. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در محیط های اسیدی عملکرد بهتری نسبت به محیط های قلیایی خواهند داشت [۲۷،۲۸]. مطالعات نشان داده است که pH اسیدی بین ٤-۳ بهترین محدوده pH برای واکنش فنتون می باشد. هر چند برخی محققان اعتقاد دارند در pH های بالاتر نیز ممکن است واکنش پذیری قابل ملاحظه ای مشاهده گردد. ولی در pH های بالاتر و محیط های قلیایی، واکنش تجزیه H_2O_2 کندتر و محدودتر می شود [۲۵،۲۶]. تاثیر شدید pH بدین علت است که برای فنتون، واکنشهایی وجود دارند که بسیار وابسته به pH بوده و نیز واکنش پذیری های مختلفی از واکنش گر های قابل یونیزه در محیط با pH های مختلف، بروز می نماید. با شروع و ادامه واکنش فنتون تعادل اسید- باز تغییر می یابد که دلیل آن تشکیل محصولات جانبی معدنی و یا آلی بویژه اسیدهای آلی ناشی از ترکیبات آلی اولیه می باشد. این محصولات دارای مشخصات اسیدی- بازی متفاوتی بوده و معمولا موجب کاهش pH در طی واکنش فنتون می گردند [۲۶]. همچنین در pH های اسیدی قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل نسبت به pH های قلیایی بیشتر است و بخش محلول یون فرو در pH های قلیایی کمتر می باشد. دلایل ذکر شده موجب کندتر و محدودتر شدن تجزیه H_2O_2 می گردد [۲۹]. pH پایین (کمتر از ۳) جهت نگهداشتن یون Fe^{3+} به صورت محلول ضروری می باشد. در pH کمتر از ۳، آهن فریک به صورت محلول می باشد، اما در pH بین ۵-۳، یونهای آهن فریک به صورت ذرات کلوئیدی در آمده و در pH بالاتر از ۵، یونهای آهن فریک به صورت $Fe_2O_3+H_2O$

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]

یا $Fe(OH)_3$ رسوب می نماید [20]. تحقیقات Catalkaya و Sengul نیز نتایج به دست آمده در این پژوهش را تأیید می کند [30].

از جمله پارامترهای دیگر موثر بر کارایی فرآیندهای بر پایه پرتو فرابنفش، قدرت نفوذ پرتو فرابنفش در عمق محلول و تاثیر مستقیم بر آلاینده و همچنین تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل می باشد. افزایش کدورت ناشی از مصرف بالای نانو ذرات آهن صفر، سبب کاهش نفوذ پرتو فرابنفش در عمق محلول می گردد که علاوه بر کاهش تولید رادیکال های هیدروکسیل، تماس مستقیم پرتو فرابنفش با آلاینده مورد نظر را نیزکاهش می دهد. در این تحقیق، بهینه دز مصرف نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر g/L ۰/۲ به دست آمد. با افزایش توان لامپ UV از ٦ وات به ۵۰ وات، راندمان حذف افزایش یافت که این امر نیز مربوط به توانایی بیشتر پرتوهای با توان بیشتر در تجزیه مستقیم و تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل در دسترس بیشتر جهت تجزیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین می باشد [31].

شواهد نشان داد که در غلظت های ppm ٦۰ ، ppm ٤۵ ، ppm ۳۰ و ppm ۱۵ به ترتیب ۷۸ ٪، ۸۵٪ ، ۹٤٪ و ۱۰۰٪ حذف توسط سیستم به دست آمد (شکل ۸). از آنجایی که در شرایط ثابت مقدار تولید رادیکال هیدروکسیل نیز ثابت باقی خواهد ماند، لذا با افزایش مقدار آلاینده در محیط رادیکال موجود مصرف خواهند شد و بنابراین با افزایش غلظت آلاینده کارآیی فرآیند کاهش خواهد یافت [10]. در تحقیقی که Hung-Yee Shu و همکارانش انجام داده اند مشخص شد که با افزایش غلظت آلاینده، کارایی فرآیند کاهش می یابد. با توجه به میزان حذف COD نمونه (٤/۵۰-۵۸/۵۹-۱۵/۷۰ و ۸۵/٤۳ درصد) و نتایج حاصل از آنالیز پساب خروجی توسط دستگاه HPLC- UV(۸۵-۹٤-۱۰۰ و ۷۸ درصد)، می توان نتیجه گرفت که احتمال تشکیل ترکیبات قطبی و غیر فرار در طی تجزیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از فرآیند تلفیقی شبه فنتون وجود دارد.

نتیجه گیری

نتایج نشان داد که در حضور همزمان پرتو فرابنفش، نانو ذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن و در زمان کافی (۹۰ دقیقه) و در شرایط بهینه (UV= ۵۰w، nZVI=۰/۲ g/L، H_2O_2=۸۰ mmol/l و غلظت اولیه ۱۵ mg/L آنتی بیوتیک تتراسایکلین در pH= ۳) سیستم قادر به حذف کامل تتراسایکلین و حذف ۷۰ درصدی COD خواهد بود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرآیند تلفیقی UV/H_2O_2/nZVI روشی مناسب جهت حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین می باشد.

منابع

1. Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. Chemosphere 2010;78(5):533-40.
2. Halling-Sorensen B, Nielsen SN, Lanzky P, Ingerslev F, Lutzhoft HH, Jorgensen S. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. Chemosphere 1998;36(2):357-93.
3. KUmmerer K. Significance of antibiotics in the environment. J Antimicrob Chemotherapy 2003;52(1):5-7.
4. Emmanuel E, Perrodin Y, Keck G, Blanchard J-M, Vermande P, editors. Effects of hospital wastewater on aquatic ecosystem. Proceedings of the XXVIII Congreso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental Cancun, México; 2002.
5. Rahmani H, Gholami M, Mahvi A, Ali-Mohammadi M, Rahmani K. Tinidazol antibiotic degradation in aqueous solution by zero valent iron nanoparticles and hydrogen peroxide in the presence of ultrasound radiation. J Water Chem Techno 2014;36(6):317-24.
6. Buxton HT, Kolpin DW. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams: Wiley Online Library; 2002.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]

7. Karthikeyan K, Meyer MT. Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. SCI Total Environ 2006;361(1):196-207.
8. Kot-Wasik A, Dębska J, Namieśnik J. Analytical techniques in studies of the environmental fate of pharmaceuticals and personal-care products. RAC-TREND ANAL CHEM 2007;26(6):557-68.
9. Gómez MJ, Petrovic M, Fernández-Alba AR, Barcelo D. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. J Chromatogr 2006;1114(2):224-33.
10. Lindberg R, Jarnheimer P-A, Olsen B, Johansson M, Tysklind M. Determination of antibiotic substances in hospital sewage water using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry and group analogue internal standards. Chemosphere 2004;57(10):1479-88.
11. Sung H, Francis I, Cheng I. Nanotechnology for environmental remediation. J Springer Sci 2006;3:5-17.
12. Junyapoon S. Use of zero-valent iron for wastewater treatment. J Kmitl Sci Tech 2005;5(3):587-95.
13. Dickinson M, Scott TB. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. J Hazard Mater 2010;178(1):171-9.
14. Ponder SM, Darab JG, Mallouk TE. Remediation of Cr (VI) and Pb (II) aqueous solutions using supported, nanoscale zero-valent iron. J Environ Sci Technol 2000;34(12):2564-9.
15. Xinhong Q, Zhanqiang F. Degradation of halogenated organic compounds by modified nano zero-valent iron. J Prog Chem 2010;22(2-3):291-7.
16. Choe S, Lee S-H, Chang Y-Y, Hwang K-Y, Khim J. Rapid reductive destruction of hazardous organic compounds by nanoscale Fe 0. Chemosphere2001;42(4):367-72.
17. Zhang X, Lin Y-m, Chen Z-l. 2, 4, 6-Trinitrotoluene reduction kinetics in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron. J Hazard Mater 2009;165(1):923-7.
18. Zhang X, Lin Y-m, Shan X-q, Chen Z-l. Degradation of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron.J Chem Eng 2010;158(3):566-70.
19. Li A, Tai C, Zhao Z, Wang Y, Zhang Q, Jiang G, et al. Debromination of decabrominated diphenyl ether by resin-bound iron nanoparticles. J Environ Sci Technol 2007;41(19):6841-6.
20. Shih Y-h, Tai Y-t. Reaction of decabrominated diphenyl ether by zerovalent iron nanoparticles. Chemosphere 2010;78(10):1200-6.
21. Wang W, Jin Z-h, Li T-l, Zhang H, Gao S. Preparation of spherical iron nanoclusters in ethanol–water solution for nitrate removal. Chemosphere 2006;65(8):1396-404.
22. Shin K-H, Cha DK. Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron. Chemosphere 2008;72(2):257-62.
23. Joo SH, Feitz AJ, Waite TD. Oxidative degradation of the carbothioate herbicide, molinate, using nanoscale zero-valent iron. Environ Sci Technol 2004;38(7):2242-7.
24. Elliott DW, Lien H-L, Zhang W-X. Degradation of lindane by zero-valent iron nanoparticles. J Environ Eng 2009;135(5):317-24.
25. Gholami M, Rahmani K, Rahmani A, Rahmani H, Esrafili A. Oxidative degradation of clindamycin in aqueous solution using nanoscale zero-valent iron/H2O2/US.J Desalination Water Treat 2015 (ahead-of-print):1-9.
26. Khan JA, He X, Khan HM, Shah NS, Dionysiou DD. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H 2 O 2/Fe 2+, UV//Fe 2+ and UV//Fe 2+ processes: A comparative study. Chem Eng J 2013;218:376-83.
27. Lau AH, Lam NP, Piscitelli SC, Wilkes L, Danziger LH. Clinical pharmacokinetics of metronidazole and other nitroimidazole anti-infectives. Clin Pharmacokinet 1992;23(5):328-64.
28. RP-HPLC TDFB. Method development and validation for the simultaneous estimation of ofloxacin and ornidazole in tablet dosage form by RP-HPLC. J Method 2010;1(1):78-83.
29. Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. Ozone: Sci Eng 2006;28(6):353-414.
30. Çatalkaya EÇ, Şengül F. Application of Box–Wilson experimental design method for the photodegradation of bakery's yeast industry with UV/H2O2 and UV/H2O2/Fe (II) process. J Hazard Mater 2006;128(2):201-7.
31. Farzadkia M, Rahmani K, Gholami M, Esrafili A, Rahmani A, Rahmani H. Investigation of photocatalytic degradation of clindamycin antibiotic by using nano-ZnO catalysts. Korean J Chem Eng 2014;31(11).29-40.

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]

Tetracycline Removal from Aqueous Solution by Nano Zero Valent Iron/UV/H_2O_2 Process

Kourosh Rahmani[1], Ayat Rahmani[2], Hasan Rahmani[3*], Mohammad-Reza Zare[4]

1. Department of Environmental Health Engineering, Ardabil University of Medical Sciences, Ardabil, Iran.

2. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.

4. Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Isfahan University of Medical Sciences, Isfahan, Iran

E-mail: hs.rahmani@yahoo.com

Received: 26 May 2015 ; Accepted: 12 Sep 2015

ABSTRACT

Background & Objectives: Nowadays, antibiotic residue presence in environment is a world concern, so there discharge control necessity is unavoidable. The objective of this research was the study of Tetracycline removal from aqueous solution by Nano Zero Valent Iron/UV/H_2O_2 process.

Methods: This research was a lab-scale experimental study that conducted in laboratory temperature. Synthetics wastewater with concentration of 15, 30, 45, and 60 mg/l prepared from stock solution (500 mg/l). The effect of operational parameters such as pH, nano zero valent iron concentration, Tetracycline antibiotic concentration , UV Radiation , H_2O_2 concentration and contact time determined by one at a time method. Tetracycline antibiotic concentrations determined by UV-HPLC equipment and COD variation analyzed during the study.

Results: The results showed that tetracycline antibiotics removal efficiency in optimum conditions and initial concentrations of 15, 30, 45, and 60 mg/l were 85, 94, 100, and 78 percent, respectively. So COD removals were 35.4, 55.58, 60.3, and 33.85.

Conclusion: Nano Zero Valent Iron/UV/H_2O_2 process is a efficient process to the removal of tetracycline antibiotic from the wastewater. So efficiency of this method can be evaluated in removal of other resistant antibiotics to biological treatment.

Keywords: Fenton-like processes, UV Radiation, Nano Zero Valent Iron, Tetracycline Antibiotic

[Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-10-30]

[DOI: 10.18869/acadpub.jehe.2.4.294]