

حذف تتراسایکلین از محلول های آبی فرآیند

Nano Zero Valent Iron/UV/H₂O₂

کوروش رحمانی^۱، آیت رحمانی^۲، حسن رحمانی^۳، محمد رضا زارع^۴

^۱ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل ، اردبیل ، ایران

^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی تهران، تهران، ایران

^۳ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

^۴ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اصفهان ، اصفهان ، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۳/۵ : تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۲۱

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/H₂O₂/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، فاصلاب سنتتیک در ۴ غلظت ۱۰-۴۵ و ۶۰ 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 شد 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 ۱۰-۴۵ و ۶۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۹۴-۸۵ و ۷۸ درصد و میزان حذف COD، ۳۵/۴ و ۵۸-۳۵/۰ و ۶۰/۳ 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 فاصلاب 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.

برخوردارند.^۱ مصرف سالیانه آنتی بیوتیکها در جهان بین

۱۰۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰۰ تن برآورد شده است. با احتساب ۳۰-۹۰

درصدی بدون تغییر ماندن آنتی بیوتیک ها در بدن، می توان

نتیجه گرفت که سالانه در بهترین شرایط ۳۰۰۰۰ تن و در

مقدمه

آنٹی بیوتیک ها از جمله ترکیبات دارویی هستند که بدليل استفاده بالا در پزشکی و دامپزشکی و متابولیزه شدن ناقص در بدن و احتمال تخلیه بیشتر به محیط زیست از جایگاه ویژه ای

* بلوار گلستان دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، دانشکده بهداشت، اهواز، خوزستان
ایمیل: hs.rahmani@yahoo.com شماره تماس: ۰۶۱-۳۳۳۷۸۲۹

اند. این فرآیندها در ردیف فرآیندهای پیشرفت‌هه اکسیداسیون (AOPs) قرار دارند، یعنی فرآیندهایی که منجر به ایجاد رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH) تحت دما و شرایط محیطی متعارف می‌باشد.^{۱۰,۹} یکی از فرآیندهای بسیار جالب در این بین، فرآیند اکسیداسیون تلفیقی نانو ذرات آهن در حضور پراکسید هیدروژن و امواج اولتراسونیک می‌باشد. از این گذشته نانو ذرات آهن صفر به میزان زیاد در دسترس، ارزان و غیر سمی بوده و پایداری نسبتاً زیاد شیمیایی را نشان می‌دهد.^{۱۰,۹} نانو ذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک و ساختار مولکولی و یا اتمی منحصر به فرد خود از ویژگی‌های مکانیکی، مغناطیسی، نوری، الکترونیکی و شیمیایی ویژه ای برخوردار هستند. فلزات با ظرفیت صفر (مانند آهن صفر، قلع و آلمینیوم و روی صفر) عوامل موثری برای اصلاح محیط‌های 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 آلاینده‌ها در اولویت قرار دارد.^{۱۱} علاوه بر این، ذرات آهن حاصل از فرآیندهای صنعتی می‌تواند به عنوان آهن با ظرفیت صفر در تصفیه آلاینده‌ها استفاده شود.^{۱۲} تحقیقات نشان داده است که نانو ذرات آهن می‌تواند در حذف آلاینده‌هایی از قبیل فلزات سنگین^{۱۳,۱۴}، کلرینات‌های آلی^{۱۵,۱۶}، ترکیبات نیترو آروماتیک^{۱۷,۱۸}، پلی برومینات‌دی فنیل اترها^{۱۹,۲۰}، نیترات‌ها^{۲۱,۲۲}، آفت کشها^{۲۳} و آنتی بیوتیک‌ها^{۲۴} مورد استفاده قرار گیرد. هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر پارامترهای مختلف غلاظت پراکسید هیدروژن و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و پرتو فرابنفش در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین بود.

مواد و روش‌ها

مواد مورد نیاز

در این مطالعه تجربی- مداخله‌ای آزمایشگاهی، آنتی

بدترین شرایط ۱۸۰۰۰۰ تن آنتی بیوتیک فعال وارد محیط خواهد شد.^{۳,۲}

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
حلایلت 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 غلظت‌های ۱۱-۱۵۶۰ میکروگرم در لیتر گزارش شده است.^{۶-۸}

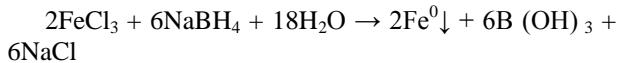
تصفیه متداول آب و فاضلاب قادر به حذف موثر این ترکیبات نیست؛ لذا نیاز است تا روش جایگزین به کار گرفته شود. استفاده از تکنولوژیهای مختلف تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات دارویی، مفید خواهد بود. فرآیند اکسیداسیون پیشرفت‌هه (AOP)، به عنوان یک ابزار مناسب در مقایسه با دیگر تکنیک‌های از قبیل جذب کربن فعال، زدایش بوسیله هوا و اسمز معکوس به نظر می‌رسد. در حقیقت خیلی از این تکنیک‌های فقط آلودگی را از یک فاز به فاز دیگری بدون تجزیه و تخریب آنها منتقل می‌کند. تصفیه‌های بیولوژیکی به فاضلابهایی که حاوی ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی هستند و برای کشت های بیولوژیکی سمی نیستند، محدود می‌شود. فرآیندهای اکسیداسیون با بهره گیری همزمان از قدرت رادیکال هیدروکسیل هنگامی در تصفیه آب استفاده شده اند که آلاینده‌های موجود به وسیله سایر روش‌های مرسوم قابل حذف نبوده

دمای اتاق صورت گرفت.

سترنز نانو ذرات آهن صفر

به منظور سترنز 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 (۰/۱ مولار $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 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).

(1)

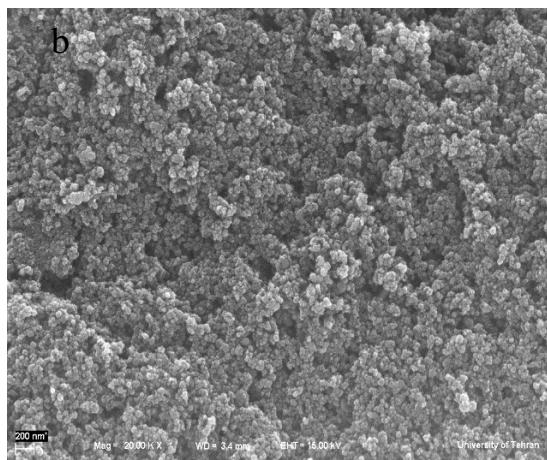
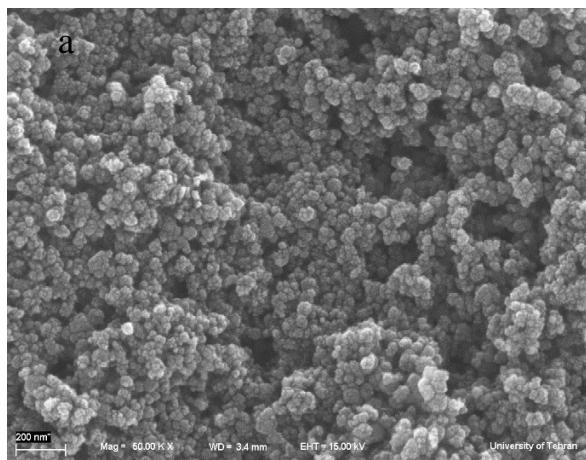


در ادامه جهت تعیین خصوصیات تعیین خصوصیات مرفوЛОژیک، تعیین فاز کریستالی و تعیین اندازه و شکل نانو ذرات آهن صفر تولیدی از میکروسکوپ الکترونی نگاره (SEM)، دستگاه تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی گذاره (TEM) استفاده شد (شکل ۲ و ۳).

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

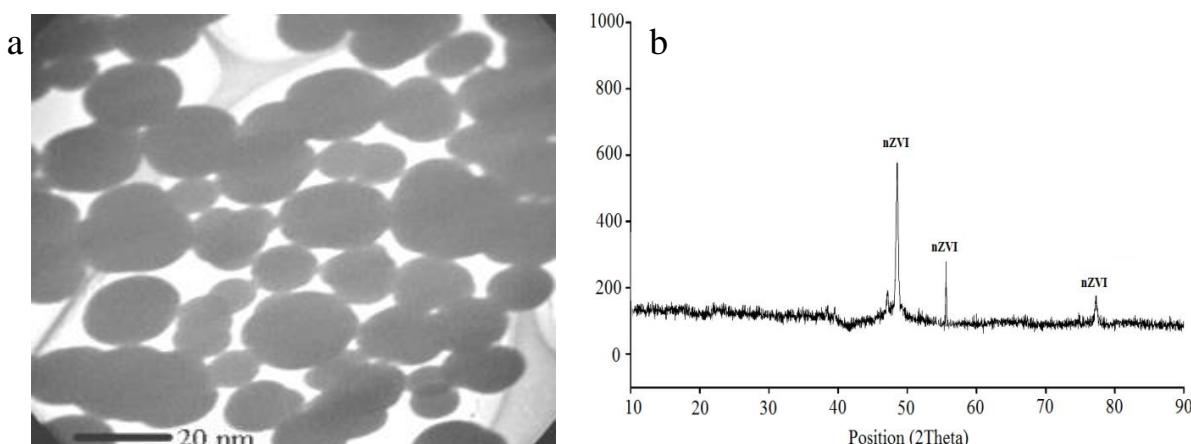
روش انجام کار

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 (۱۰-۳۰-۴۵-۶۰-۹۰ میلی مول در لیتر)، زمان تماس (۱۰-۳۰-۴۵-۶۰-۹۰ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک (۱۵-۳۰-۴۵ و ۶۰ میلی گرم در لیتر)، دز نانو ذرات آهن صفر (۰/۰۵-۰/۱۰-۰/۲-۰/۳-۰/۴ گرم در لیتر) و توان لامپ فرابنفش (۶-۸-۵۰ وات) بر روی متغیر وابسته تعییرات 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



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

کورش رحمانی و همکاران



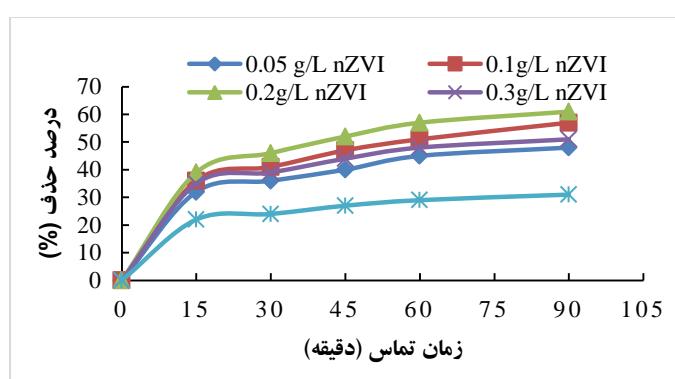
شکل ۳: a) تصویر TEM و b) تصویر XRD

یافته ها

این تحقیق بر پایه بررسی یک عامل در زمان بود و برای این منظور، در مرحله اول آزمایشات با ثابت نگهداشت غلظت اولیه آنتی بیوتیک (15mg/L), $\text{pH}=7$, توان لامپ UV (۸ وات) و غلظت پراکسید هیدروژن (10 mmol/L)، تاثیر دز مختلف نانو ذرات آهن صفر (4 g/L) ($30/2-10/3-10/10-0.5-0.1$) طی مدت زمان 90 دقیقه ($45-60-90\text{ min}$) مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است.

دستگاه های مورد استفاده

به منظور تعیین تغییرات غلظت آنتی بیوتیک تراسایکلین از دستگاه HPLC-UV مدل LC10A Shimadzu مجهز به دکتور UV با ستون C_{18} (قطر داخلی $۴/۶\text{mm}$ و طول ۲۵۰ mm) و فاز حامل مخلوطی حاوی محلول بافر فسفات ۱۰ میلی مولار ($\text{pH}=۳$): متانول:استونبتریل ($۸۰:۱۰:۱۰$) با نرخ جریان ۱ mL min^{-1} در طول موج ۲۶۰ 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) و دستگاه اسپکتروفتو متر مدل (CECIL Aquarius Hach) استفاده شد.



شکل ۴: تاثیر تغییرات دز نانو ذرات آهن صفر در راندمان حذف آنتی بیوتیک تراسایکلین در شرایط آزمایش (غلظت اولیه آنتی بیوتیک (15mg/L), $\text{pH}=7$ ، توان لامپ UV ۸ وات)؛ زمان تماس متغیر

حذف تتراسایکلین از محلول های آبی طی فرآیند $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{nZVI}$

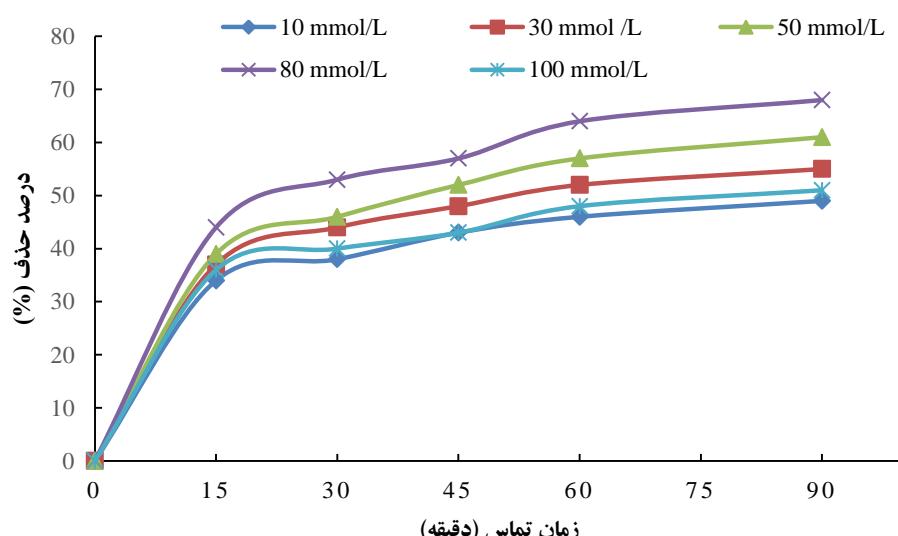
گذاری بر کارایی فرآیند در حذف آلاینده های مختلف است. در این مرحله از آزمایشات، تاثیر تغییرات pH (۳-۵-۷-۱۰) بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط آزمایش (غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین 15 mg/L)، توان ثابت لامپ UV (۸ وات) و غلظت بهینه پراکسید هیدروژن (80 mmol/L) و دز بهینه نانو ذره آهن صفر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان داد که بیشترین کارایی حذف در $\text{pH}=۳$ و به میزان ۸۲٪ است. این در حالی بود که راندمان حذف با افزایش pH کاهش یافت و به ترتیب به ۷۵٪، ۶۸٪ و ۴۷٪ در $\text{pH}=۵$ ، ۷ و ۱۰ رسید. نتایج مربوط به این مرحله در شکل ۶ آمده است.

یکی از اهداف این تحقیق بررسی تاثیر تغییرات توان پرتو فرابنفش ($8\text{W}-50\text{W}$ و 6W) بر میزان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین طی فرآیند تلفیقی $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{nZVI}$ بود.

با افزایش دز نانو ذرات آهن صفر تا 0.2 g/L ، راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین افزایش یافت و در دز 0.3 g/L و 0.4 g/L راندمان کاهش یافت و به ترتیب به ۶۱٪، ۵۱٪ و ۳۱٪ رسید.

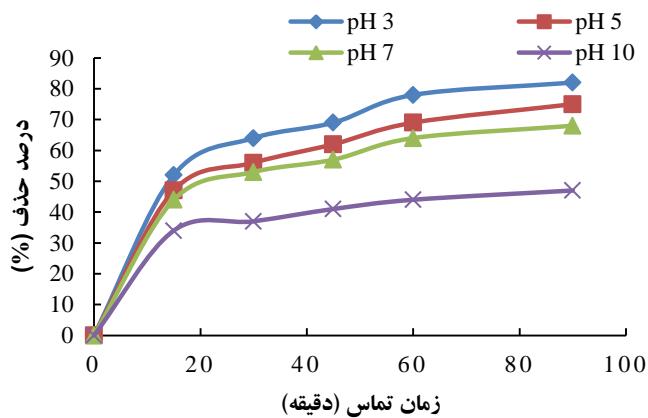
پس از تعیین دز بهینه نانو ذرات آهن صفر (0.2 g/L)، تاثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن ($50-100 \text{ mmol/L}$) بر کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (15 mg/L)، توان لامپ UV (۸ وات) و محیط ($\text{pH}=7$) و دز نانو ذره آهن صفر (بهینه 0.2 g/L) ثابت در نظر گرفته شد. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا مقدار مشخصی (80 mmol/L) راندمان حذف افزایش یافت و به ۶۸٪ رسید و در غلظت 100 mmol/L کارایی حذف به ۵۲٪ رسید.

در فرآیندهای بر پایه فتون و شبه فتون، pH پارامتر تاثیر



شکل ۵: تاثیر تغییر غلظت پراکسید هیدروژن در راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط آزمایش: غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (15 mg/L)، توان لامپ UV (۸ وات) و pH محیط ($\text{pH}=7$) و دز نانو ذره آهن صفر (بهینه 0.2 g/L)؛ زمان تماس متغیر

کورش رحمانی و همکاران

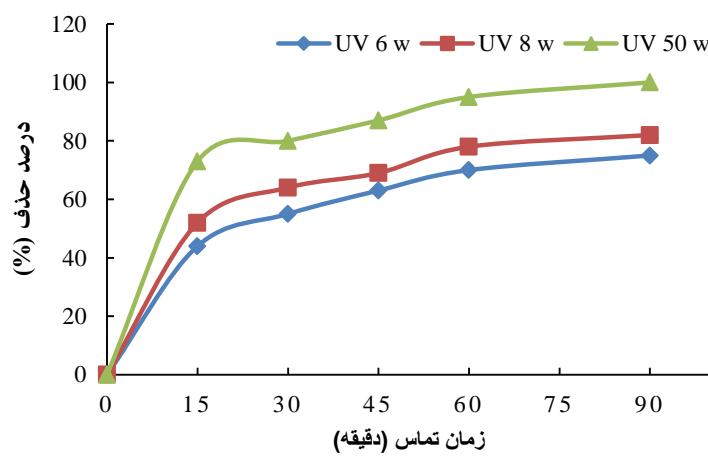


نمودار ۶: تاثیر تغییرات pH بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط آزمایش: غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۱۵ mg/L)، توان لامپ UV (۸ وات)، غلظت بهینه پراکسید هیدروژن (۸۰ mmol/L) و دز نانو ذره آهن صفر (بهینه L/۲ g)؛ زمان تماس متغیر

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/H₂O₂/nZVI در غلظت های ۴۵-۳۰-۱۵ و ۶۰ میلی گرم در لیتر ۴۳/۸۵-۵۹/۱۵-۵۸/۱۵-۵۰/۴ نیز در

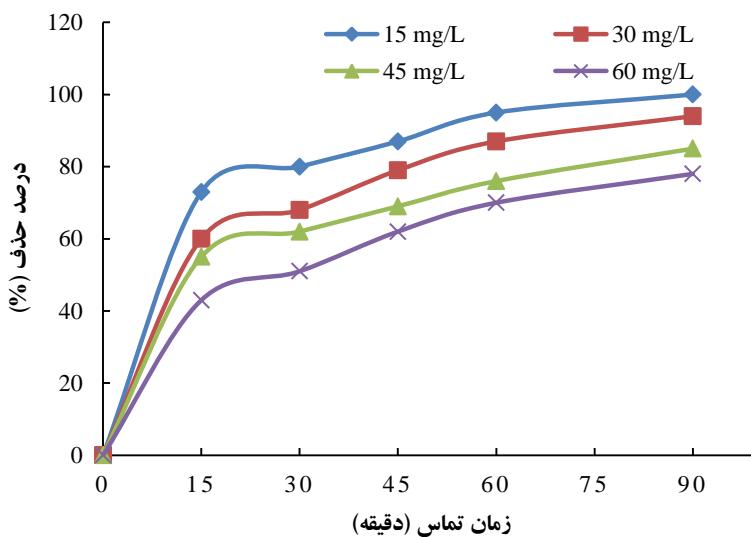
برای این منظور، در شرایط بهینه آزمایش (۸۰ mmol/L H₂O₂ = pH= ۳، nZVI= ۰/۲ g/L) و در غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۱۵ mg/L) نمونه در تماس با توان های مختلف لامپ UV قرار گرفت. حذف ۷۵٪ و حذف ۱۰۰٪ آنتی بیوتیک تتراسایکلین در حضور لامپ UV با توان ۵۰ و ۶ وات به دست آمد. نتایج حاصل از تغییرات توان لامپ UV نیز در شکل ۷ نشان داده شده است.

یافته های مربوط به بخش تعیین کارایی فرآیند در حذف



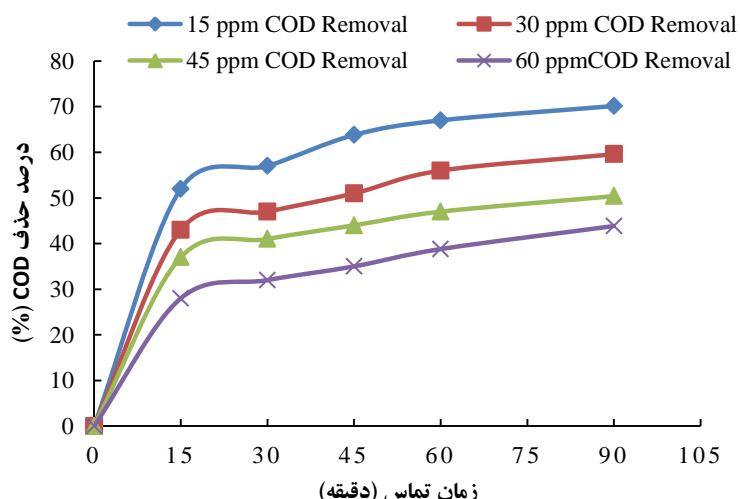
شکل ۷: تاثیر تغییرات توان لامپ UV بر راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در شرایط بهینه آزمایش (۸۰ mmol/L H₂O₂ = pH= ۳، nZVI= ۰/۲ g/L)؛ زمان تماس متغیر و غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۱۵ mg/L)؛

حذف تتراسایکلین از محلول های آبی طی فرآیند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{nZVI}$



شکل ۸: تاثیر تغییرات غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین بر کارایی فرآیند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{nZVI}$ در شرایط بهینه آزمایش $\text{pH}=۳$ ، $\text{nZVI}=۰/۲ \text{ g/L}$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=۸۰ \text{ mmol/L}$ و توان لامپ UV = ۵۰ وات؛ زمان تماس متغیر

پس از تعیین مقادیر بهینه پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق ($\text{UV}=۵۰ \text{ W}$ ، $\text{pH}=۳$ ، $\text{nZVI}=۰/۲ \text{ g/L}$ ، $\text{H}_2\text{O}_2=۸۰ \text{ mmol/L}$)، آنتی بیوتیک تتراسایکلین (۱۵-۴۵ و ۶۰ میلی گرم در لیتر) مورد ارزیابی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۸ نشان داده است، در طی بازه های زمانی ۹۰-۶۰-۴۵-۳۰-۱۵ دقیقه با افزایش غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین، کارایی حذف کاهش یافت.



شکل ۸: مقایسه میزان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین و COD فاضلاب در شرایط بهینه فرآیند تلفیقی $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{nZVI}$ در غلظت های ۱۵-۳۰-۴۵-۶۰ mg/L آنتی بیوتیک تتراسایکلین

بحث

pH= بطور چشمگیری افزایش یافته است که این میزان برابر با ۱۰ درصد می باشد و این در حالی است که در pH=۳ میزان حذف و کارایی سیستم به شدت کاهش ۹۰ دارد. این نتایج نشان می دهد که pH، نقش اساسی را در کارآیی سیستم ایفا می کند. نانو ذرات آهن صفر در محیط اسیدی قابلیت اتحال بهتری در مقایسه با شرایط قلیایی دارد. 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 پیشرفتی در محیط های اسیدی عملکرد بهتری اکسیداسیون زمان تماس کافی به منظور تولید رادیکال فعال نسبت به محیط های قلیایی خواهد داشت.^{۲۸,۲۷} مطالعات pH نشان داده است که pH اسیدی بین ۴-۳ بهترین محدوده برای واکنش فتوتون 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 H₂O₂ کندر و محدودتر می شود.^{۲۶,۲۵} تاثیر شدید pH بدین علت است که برای فتوتون، واکنشهای 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 فتوتون 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 معمولاً موجب کاهش pH در طی واکنش فتوتون می گردد.^{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 کندر و محدودتر شدن تجزیه H₂O₂ می گردد.^{۲۹} pH پایین (کمتر از ۳) جهت نگهدارشتن یون Fe³⁺ به صورت محلول ضروری می باشد. در pH کمتر از ۳، آهن فریک به صورت محلول می باشد، اما در pH بین ۳-۵ یونهای آهن فریک به صورت ذرات کلوئیدی در آمده و در pH بالاتر از ۵، یونهای آهن فریک به صورت Fe₂O₃+H₂O

براساس یافته های حاصل از این مطالعه، آنتی بیوتیک تراسایکلین 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، کاملاً حذف گردید. اساس فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفتی، تولید رادیکال فعال هیدروکسیل می باشد که به عوامل مختلفی از قبیل زمان تماس شبکی دارد. در این تحقیق با افزایش زمان تماس در شرایط مشابه راندمان حذف افزایش یافت که دلیل این امر احتمالاً افزایش زمان تماس کافی به منظور تولید رادیکال فعال هیدروکسیل و ایجاد فرصت کافی برای واکنش و حمله رادیکال هیدروکسیل و مولکول های تراسایکلین می باشد. از جمله پارامترهای دیگر موثر بر فرآیند اکسیداسیون فتوتون و شبه فتوتون، 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 L 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 ۳

موجود مصرف خواهند شد و بنابراین با افزایش غلظت آلینده کارآبی فرآیند کاهش خواهد یافت.^{۱۰} در تحقیقی که Hung-Yee Shu به میزان حذف COD نمونه (۴/۵۸-۵۰/۱۵) و (۸۵/۴۳) درصد و نتایج حاصل از آنالیز پساب خروجی توسط دستگاه HPLC-UV (۸۵-۹۴/۱۰۰ 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، نانوذرات آهن صفر و پراکسید هیدروژن و در زمان کافی (۹۰ دققه) و در شرایط بهینه $n\text{ZVI}=0.2 \text{ g/L}$, $\text{UV}=50\text{w}$ و $\text{H}_2\text{O}_2=80 \text{ mmol/l}$ و غلظت اولیه 15 mg/L آنتی بیوتیک تتراسایکلین در $\text{pH}=3$ سیستم قادر به حذف کامل تتراسایکلین و حذف 70 درصدی COD خواهد بود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که فرآیند تلفیقی UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/n\text{ZVI}$ روشی مناسب جهت حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین می باشد.

یا Fe(OH)_3 رسوب می نماید.^{۱۰} تحقیقات Catalkaya و Sengul نیز نتایج به دست آمده در این پژوهش را تأیید می کند.^{۱۰}

از جمله پارامترهای دیگر موثر بر کارایی فرآیندهای بر پایه پرتو فرابنفش، قدرت نفوذ پرتو فرابنفش در عمق محلول و تاثیر مستقیم بر آلینده و همچنین تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل می باشد. افزایش کدورت ناشی از مصرف بالای نانوذرات 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 آلینده مورد نظر را نیز کاهش می دهد. در این تحقیق، بهینه در مصرف نانوذرات آهن با ظرفیت صفر g/L به دست آمد. با افزایش توان لامپ UV از 6 وات به 50 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.^{۳۱}

شواهد نشان داد که در غلظت های 60 ppm , 45 ppm , 30 ppm و 15 ppm به ترتیب 78% , 85% , 94% و 100% 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 آلینده در محیط رادیکال

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. KUmmeler 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,
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.

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, Zhanjiang 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. *Chemosphere* 2001;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, Esrafil 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/H₂O₂/Fe²⁺, UV//Fe²⁺ and UV//Fe²⁺ 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, Esrafil 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.

Tetracycline Removal from Aqueous Solution by Nano Zero Valent Iron/UV/H₂O₂ Process

Kourosh Rahmani¹, Ayat Rahmani², Hasan Rahmani^{3*}, Mohammad-Reza Zare⁴

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.rahamani@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/H₂O₂ 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 , H₂O₂ 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/H₂O₂ 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