Archive of SID

Journal of Research in Environmental Health

Volume 3, Issue 2, Sammer 2017

Ciprofloxacin removal by Ozonation from aqueous solutions

Ali Asghar Najafpoor
Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Omid nemati sani
* M.Sc. in Environmental Health Engineering, student research committee, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.
Corresponding author's :
omidnemati89@yahoo.com

Hosein Alidadi
Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Ali Akbar Dehghan
PhD Student of Environment Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Saeed Azarmi Moheb Seraj
M.Sc. in Environmental Health Engineering, student research committee, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Received: 24 June 2017
Accepted: 16 September 2017

ABSTRACT

Introduction: Ciprofloxacin is one of the most important synthetic antibiotics from the fluoroquinolone group and is widely used in medicine and veterinary medicine. The presence of fluorine atom in its composition has made stability and Sustainability. Recently, ozone is used for wastewater treatment, odor control and removal of persistent organic compounds. Ozone acts through direct oxidation or the mechanisms of chain reactions that result in the release of hydroxyl radicals.
Goal: The aim of this study was to determine the efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process from aqueous solutions.
Material and methods: In this study, at first, concentrations of produced ozone of generator were determined by iodometric method. The studied parameters in the process includingciprofloxacin concentrations of 10-50 mg/L, pH of 3-12, a reaction time of 60 min and an ozone concentration of 1.4 mg/lit.min was investigated in a semiconductor reactor. The remained concentrations of ciprofloxacin in the samples were measured by HPLC.
Results: In the optimal condition, at pH: 12, O_3: 1.4 gr/lit.min, and initial antibiotic concentration of 10 mg/L, 94.6% of ciprofloxacin was removed.
Conclusion: The results showed that ozonation can be a suitable method for removal of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solutions.
Document Type: Research article
Keywords: Advanced oxidation, ciprofloxacin, HPLC.

▶ **Citation:** Najafpoor AA, nemati sani O, Alidadi H, Dehghan AA, Azarmi Moheb Seraj S. Ciprofloxacin removal by Ozonation from aqueous solutions. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*.Summer 2017;3 (2) : 116-125.

www.SID.ir

Archive of SID

حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی با روش ازناسیون

علی‌اصغر نجف‌پور
دانشیار، گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

امید نعمتی ثانی
* کارشناس ارشد، مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران. (نویسنده مسئول):
omidnemati89@yahoo.com

حسین علیدادی
دانشیار، گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

علی‌اکبر دهقان
دکترای بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

سعید آزرمی محب سراج
کارشناس ارشد، مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۰۳
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۲۵

چکیده

زمینه و هدف: سیپروفلوکساسین، یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های سنتتیک و از گروه فلوروکوئینولون می‌باشد که کاربرد گسترده‌ای در پزشکی و دامپزشکی دارد. حضور اتم فلوئور در ترکیب آن باعث ایجاد ثبات و پایداری شده است. اخیراً از ازن برای تصفیه فاضلاب، کنترل بو و حذف ترکیبات آلی مقاوم استفاده می‌شود. ازن از طریق اکسیداسیون مستقیم و یا مکانیسم واکنش‌های زنجیره‌ای که منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد می‌شود، عمل می‌کند. مطالعه حاضر با هدف تعیین کارایی فرآیند ازناسیون در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی ابتدا غلظت ازن تولیدی ژنراتور به روش یدومتریک تعیین گردید. پارامترهای مورد مطالعه در فرآیند شامل: سیپروفلوکساسین با غلظت ۵۰-۱۰ mg/L تا ۵۰، pH ۳ تا ۱۲، مدت زمان واکنش ۶۰ min و میزان ازن برابر ۱/۴ mg/L.min در راکتور نیمه منقطع انجام شد. غلظت باقی‌مانده سیپروفلوکساسین در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه HPLC سنجش شد.

یافته‌ها: در شرایط بهینه شامل pH برابر ۱۲، میزان ازن ۱/۴ mg/L.min و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر با ۱۰ L/mg، فرآیند ازناسیون قادر بود ۹۴/۶ درصد از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین را حذف نماید.

نتیجه‌گیری: ازناسیون می‌تواند یک روش مؤثر در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی باشد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلید واژه‌ها: اکسیداسیون پیشرفته، سیپروفلوکساسین، HPLC

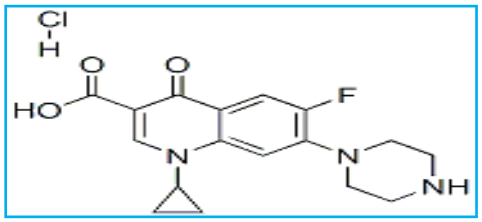
◄ **استناد:** نجف‌پور ع، نعمتی ثانی الف، حسین علیدادی ح، دهقان ع، آزرمی محب سراج س. حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی با روش ازناسیون. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. تابستان ۱۳۹۶؛۳ (۲): ۱۱۶-۱۲۵.

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

در بین واحدهای مصرف کننده آب، بیمارستان‌ها معمولاً از پرمصرف‌ترین واحدها محسوب می‌شوند که بخش عمده‌ای از این آب پس از مصرف به فاضلاب تبدیل می‌شود (۱). از اجزای معمول فاضلاب بیمارستانی می‌توان به مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیک، مواد معدنی (محلول، کلوئیدی و معلق)، فلزات سمی (جیوه، سرب و ...)، مواد شوینده، مواد گندزدا (کلر، آب اکسیژنه و ...)، پاتوژن‌های میکروبی (باکتری، ویروس)، ترکیبات شیمیایی خطرناک ترکیبات دارویی (آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای هورمونی، داروهای مسکن و ...) و ایزوتوپ‌های رادیواکتیو اشاره کرد (۲، ۳). آنتی‌بیوتیک از دو کلمه آنتی به معنی ضد و بیوزیس به معنای زندگی تشکیل شده است که حدوداً ۱۵ درصد از مصرف کل داروها مربوط به آن‌هاست (۴). حضور آنها در محیط‌های آبی به عنوان یک نگرانی اصلی در ارتباط با آسیب به اکوسیستم مطرح است (۵). مطالعات نشان داده‌اند که اکثر آنتی‌بیوتیک‌ها به صورت جزئی، در بدن متابولیزه می‌شوند و باقی‌مانده آن‌ها که حدود ۹۰-۳۰ درصد است، بدون متابولیزه شدن به سیستم‌های فاضلاب دفع می‌شوند (۶). غلظت‌های کم آنتی‌بیوتیک باعث کاهش مقدار اسپرم، افزایش سرطان پستان و پروستات، سرطان‌زایی و جهش‌زایی، صدمه به DNA و آسیب به لنفوسیت‌ها می‌شود (۷). سیپروفلوکساسین، یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های سنتتیک و از گروه فلوروکوئینولون می‌باشد، حضور اتم فلوئور در ترکیب آن باعث ایجاد ثبات و پایداری شده است و کاربرد گسترده‌ای در پزشکی و دامپزشکی دارد (۸). تجزیه کند و متابولیسم ناقص سیپروفلوکساسین، نشان داده است که بیش از ۹۵ درصد آن متابولیزه نمی‌شود و به فاضلاب راه می‌یابد و باعث پایداری آن در محیط زیست و آلوده کردن آب‌های سطحی و زیر زمینی شده است (۹).



شکل ۱. ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین

امروزه برای تجزیه ترکیبات سمی و آلاینده‌های مقاوم و غیر قابل تجزیه و یا دیر تجزیه، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPS) توجه زیادی را به خود معطوف نموده است. از این فرآیندها معمولاً برای تولید رادیکال هیدروکسیل استفاده می‌شود که می‌تواند سبب اکسیداسیون و معدنی‌سازی بسیاری از مولکول‌ها آلی به CO_2 و یون‌های معدنی شود. رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر و ناپایدار بوده و عمر میانگین آن‌ها کمتر از نانوثانیه می‌باشد (۱۰، ۱۱). یکی از روش‌های AOPS، فرآیند ازن‌زنی است که از قوی‌ترین عوامل اکسید کننده ترکیبات آلی و معدنی می‌باشد (۱۲). از لحاظ تاریخی، ازن ابتدا برای گندزدایی آب استفاده می‌شد، اما پیشرفت‌های اخیر در تولید ازن و فناوری‌های انتقال جرم از آن برای گندزدایی فاضلاب، کنترل بو و حذف ترکیبات آلی مقاوم نسبت به سایر روش‌ها استفاده می‌شود. نیمه عمر ازن در آب به غلظت کربنات و فسفات بستگی دارد و بین ۸ تا ۱۴ min می‌باشد. معادله ۱ نشان دهنده واکنش اکسیداسیون و پتانسیل اکسیدکنندگی ازن می‌باشد (۱۱).

$$O_3+2H^+ + 2e^- \qquad O_2+H_2O \quad E°=2.07\ V \quad (۱$$

مولکول ازن، مواد آلاینده موجود در آب و فاضلاب را با روش اکسیداسیون مستقیم که به صورت انتخابی عمل می‌کند و یا از طریق مکانیسم واکنش‌های زنجیره‌ای که رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد تولید می‌نماید و به صورت غیر انتخابی عمل کند را اکسید می‌کند (۱۳). شناسایی کیفی ترکیبات در HPLC بر مبنای زمان بازداری قرار دارد. زمان بازداری، مدت زمان حرکت ترکیبات موجود در نمونه از محل تزریق به آشکارساز می‌باشد. جهت مشخص شدن پیک‌های مربوطه به ترکیب برای مقدار هر ترکیب از سطح زیر پیک مربوطه استفاده می‌گردد (۱۴). مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی ازناسیون در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از فاضلاب انجام شد. در این مطالعه از دستگاه ازن ژنراتور برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی استفاده شد و سنجش مقادیر آنتی‌بیوتیک با

www.SID.ir

Archive of SID

استفاده از دستگاه HPLC انجام شد و در انتها شرایط بهینه حذف آلاینده بر روی فاضلاب خام بیمارستانی سنجیده شد.

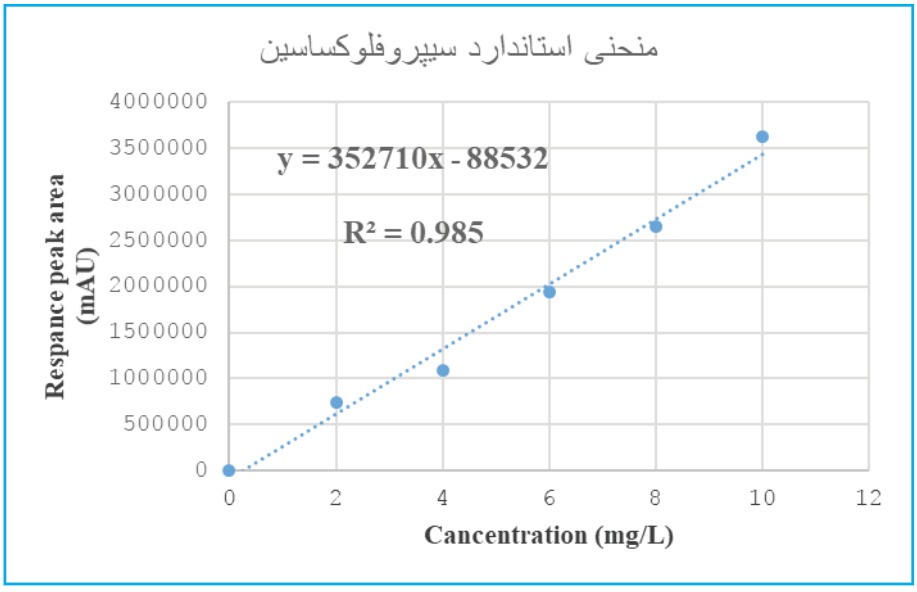
روش کار

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و در یک راکتور نیمه پیوسته ازن‌زنی به حجم مفید ۱L انجام شد. تمام مراحل آزمایش‌ها برای کاهش میزان خطا دوبار تکرار شده است. به منظور جلوگیری از هرگونه خطا، تمام ظروف نمونه‌برداری مورد استفاده اسیدشویی و در نهایت با آب مقطر شست‌وشو شدند. جهت تنظیم pH در مطالعه از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۱ نرمال استفاده شد.

آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد از شرکت داروسازی داروپخش تهیه شد و سایر مواد شیمیایی از جمله آب دی یونیزه، اسیدسولفوریک، متانول، استونیتریل، اسید اگزالیک، اسید استیک، اتانول، تیوسولفات سدیم، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، کلروفرم و یدید پتاسیم از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. همچنین در این مطالعه از دستگاه ژنراتور ازن Anyzone Gold مدل BIO-2002A ، دبی‌سنج روتامتری KFR شرکت KOBOLD، pH متر HQ440d multi, HACH، ترازوی دیجیتال SartoriusBP110S و کروماتوگراف مایع با عملکرد بالا مدل Knauer HPLC with a UV detector استفاده شد.

برای تهیه محلول استوک آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با حل کردن ۰/۱ gr پودر خالص آنتی‌بیوتیک در ۱۰۰ mL آب مقطر، محلول ۱۰۰۰ mg/L به‌دست آمد و با ساختن استوک میانی ۵۰ mg/L، سایر غلظت‌های مورد نیاز ساخته شد.

جهت رسم منحنی استاندارد سیپروفلوکساسین ابتدا محلول‌های استاندارد در غلظت‌های ۰ تا ۱۰ mg/L آنتی‌بیوتیک در آب مقطر دو بار تقطیر تهیه و به دستگاه HPLC تزریق شد.



شکل ۲. منحنی استاندارد سیپروفلوکساسین به‌وسیله HPLC

برای تعیین ظرفیت ازن‌زنی دستگاه ازن ژنراتور و همچنین مقدار ازن وارد شده به سیستم تصفیه، گاز ازن تولید شده توسط ازن ژنراتور با استفاده از روش ۲۳۵۰E (یدید پتاسیم) کتاب استاندارد متد اندازه‌گیری شد (۱۵).

برای تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور، گاز خروجی دستگاه از دو گازشوی سری محتوی ۲۵۰ mL محلول یدید پتاسیم ۲ درصد به مدت ۱۰ min عبور داده شد. پس از سپری شدن زمان فوق مقدار ۲۰۰ mL از محلول یدید پتاسیم در داخل ارلن

www.SID.ir

Archive of SID

ریخته و به آن mL ۱۰ اسید سولفوریک ۲ نرمال اضافه شد. سپس محلول با استفاده از تیوسولفات سدیم ۰/۰۰۵ نرمال تا بی‌رنگ شدن رنگ ید تیتر گردید. با اضافه کردن ۱ تا ۲ قطره چسب نشاسته رنگ محلول آبی گردید و در این زمان تا بی‌رنگ شدن محلول، تیتراسیون ادامه یافت. در انتها مقدار حجم تیترانت مصرفی یادداشت و میزان ازن تولیدی از رابطه ۲ تعیین شد:

$$O_3 \frac{mg}{min} = \frac{(A+B)\times N\times 24}{T\ (min)} \qquad (۲)$$

A: mL تیوسولفات مصرفی در گازشوی اول

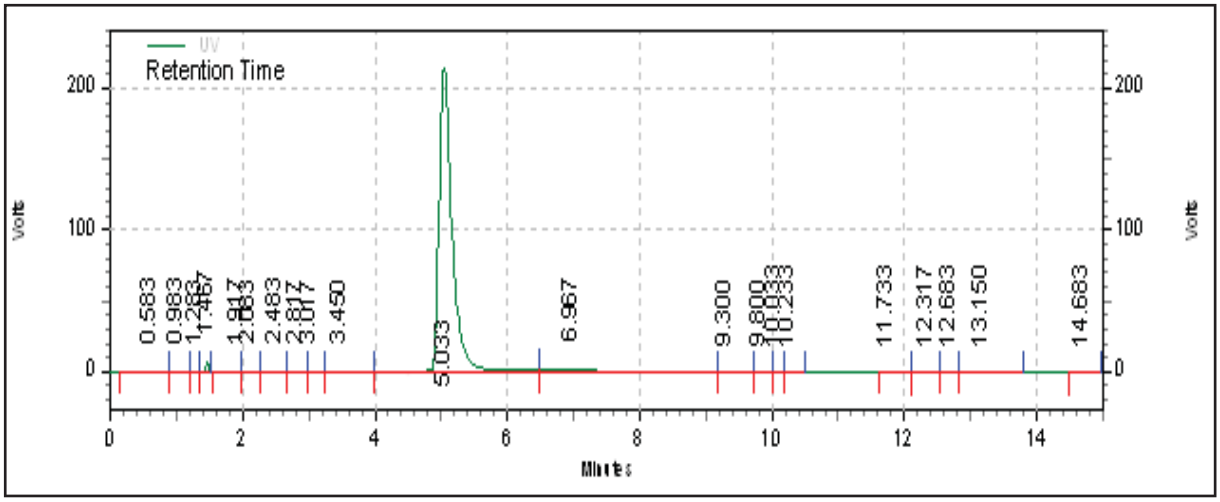
B: mL تیوسولفات مصرفی در گازشوی دوم

T: زمان ازن زنی بر حسب min

N: نرمالیته تیوسولفات سدیم

جریان گاز ورودی به راکتور توسط روتامتر (با ظرفیت اسمی ۳/۵ L/min) با جریان ۰/۵ L/min تنظیم شد. با استفاده از روش ید پتاسیم، مقدار ازن ورودی به راکتور mg/L.min ۱/۴ مشخص شد.

سنجش آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با دستگاه HPLC با استفاده از ستون با مشخصات ۵-۴/۶-۱۵۰C۱۸ ODS μm column، با دتکتور UV در طول موج ۲۸۰ nm و با سه فاز متحرک ارتوفسفریک اسید ۰/۰۲۵ M، استونیتریل و متانول، با نسبت‌های ۷۵/۱۲/۱۳ با زمان بازداری ۵/۰۳ min و فشار ۲۸۰ مگا پاسکال و میزان جریان ورودی ۱ mL/min مورد سنجش قرار گرفت (۱۶). با تزریق نمونه‌های استاندارد به دستگاه، زمان بازداری پیک مربوط به سیپروفلوکساسین، ۵/۰۳ min به‌دست آمد.



شکل۳. کروماتوگرام آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

پس از انجام آزمایش‌ها، مقادیر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک با استفاده از رابطه ۳ محاسبه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

$$\%\ R = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \qquad (۳)$$

R = درصد کارایی حذف

Co= غلظت اولیه آلاینده بر حسب mg/L

Ce = غلظت ثانویه آلاینده بر حسب mg/L

تمام داده‌های آماری حاصل از این مطالعه پس از ثبت و مرتب‌سازی با استفاده از نرم‌افزار آماری Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و نمودارهای مربوطه استخراج گردید.

بهینه‌سازی فرآیند ازناسیون

جهت بهینه‌سازی فرآیند ازناسیون محدوده متغیرهای مؤثر بر راندمان با توجه به سایر مطالعات و تجربیات پژوهشگران

www.SID.ir

Archive of SID

انتخاب گردید؛ بدین منظور آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L، محدوده ۳ تا ۱۲ برای pH و برابر با ۳، ۵/۲۵، ۷/۵، ۹/۷۵ و ۱۲ در زمان‌های مختلف به ترتیب شامل ۲، ۱۰، ۳۰ و ۶۰ min و میزان ازن ورودی ثابت با غلظت ۱/۴ mg/L.min مورد آنالیز قرار گرفت.

تأثیر غلظت سیپروفلوکساسین بر فرآیند ازن‌زنی

غلظت‌های ۱۰-۵۰ mg/L سیپروفلوکساسین از محلول استوک ساخته شد و به مدت یک ساعت در راکتور با غلظت ۱/۴ mg/L.min ازن تماس داده شد و سپس مقادیر حذف شده آنتی‌بیوتیک با توجه به غلظت اولیه آن توسط دستگاه HPLC سنجیده شد.

استخراج آنتی‌بیوتیک از فاضلاب خام

روش استخراج آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در ۳ مرحله و به صورت زیر انجام شد.

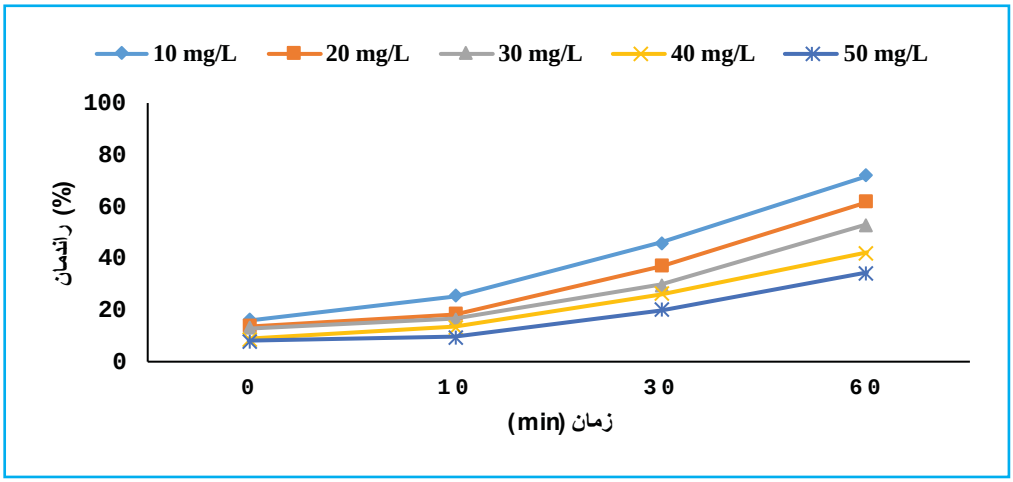
۱- یک mL نمونه در لوله ۱۵ mL پلی‌پروپیلنی ریخته شد و ۵ mL از محلول استخراج (اتانول یا آب حاوی ۱ درصد استیک اسید) مورد استفاده قرار گرفت و با ۰/۸ g سدیم سولفات مخلوط و s۱۵ به شدت تکان داده و ۵ min با دور ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد.

۲- محلول رویی داخل لوله دیگری ریخته شد و رسوب باقی‌مانده با ۵ mL محلول استخراج اضافه شده و مجدداً سانتریفیوژ شد.

۳- محلول رویی با محلول قبلی اضافه شده و مجدداً ۵ min با دور ۳۰۰۰ سانتریفیوژ کرده و با فیلتر، صاف و به دستگاه HPLC تزریق شد (۱۷).

یافته‌ها

با توجه به شکل ۴ و ثابت بودن پارامترهای pH و غلظت ازن ورودی به راکتور، میزان راندمان حذف آلاینده در غلظت‌های مختلف از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در زمان‌های min ۶۰-۰ مشخص است. بر اساس نتایج به‌دست آمده، روند افزایشی غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر راندمان حذف تأثیر عکس داشت؛ به‌طوری‌که بیشتر حذف در غلظت ۱۰ mg/L به‌دست آمد که برابر ۷۲ درصد بود.

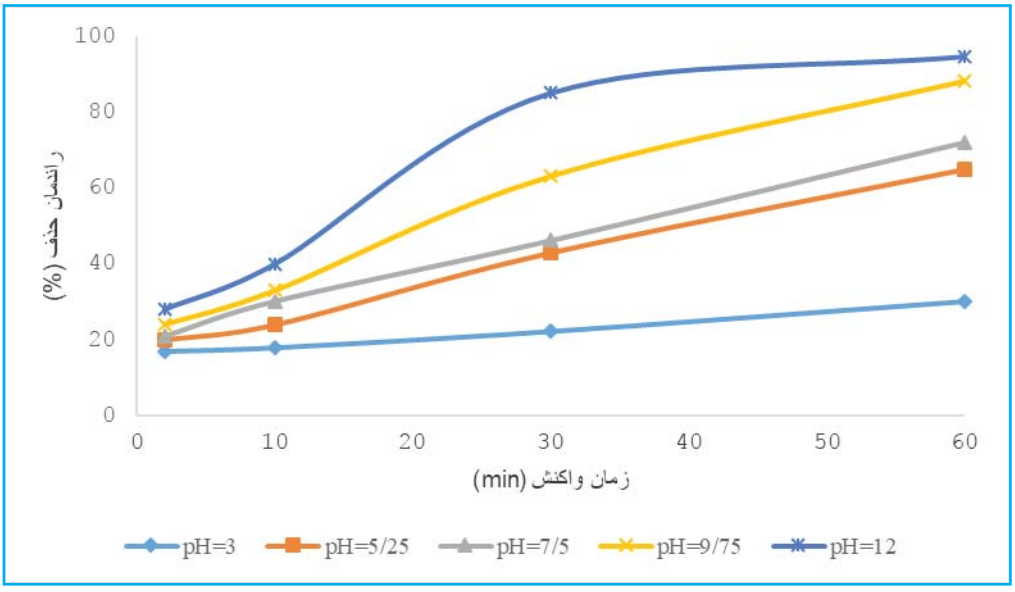


شکل ۴. تأثیر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر راندمان حذف (pH محلول برابر ۷/۵، غلظت ازن ۱/۴ mg/L.min)

محدوده pH اولیه محیط با توجه به سایر مطالعات انجام شده بین ۳ تا ۱۲ در نظر گرفته شد. با توجه به شکل ۵ میزان غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین و مقدار ازن ورودی به راکتور به صورت ثابت در نظر گرفته شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده، حداکثر میزان حذف آلاینده در pH برابر ۱۲ به مقدار ۹۴/۶ درصد به‌دست آمد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۵. تأثیر pH بر راندمان حذف (غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت ازن ۱/۴ mg/L.min)

ازناسیون آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در نمونه فاضلاب واقعی

جهت تأثیر متغیرهای مختلف بر حذف آنتی‌بیوتیک از فاضلاب واقعی، مقدار ۲۰۰ mL نمونه از فاضلاب بیمارستانی تصفیه خانه بیمارستان قائم مشهد برداشته شد. جهت حذف عوامل و پارامترهای مزاحم در سنجش و حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین، سیپروفلوکساسین از فاضلاب خام استخراج خام شد (۱۷).

میزان غلظت آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در فاضلاب خام بیمارستانی توسط دستگاه HPLC ۶/۸۱ mg/L سنجیده شد. سپس در شرایط بهینه حذف (pH برابر با ۱۲ و غلظت ازن ۱/۴ mg/L.min) مورد تجزیه قرار گرفت و میزان راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در فاضلاب خام توسط فرآیند ازناسیون ۳۹/۲۳ درصد به‌دست آمد.

بحث

تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر فرآیند ازن‌زنی

غلظت اولیه آلاینده، یکی از مهم‌ترین پارامترهای مؤثر بر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. با افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک در زمان و pHهای مختلف، کارایی حذف کاهش می‌یابد. علت این است که با توجه به ثابت بودن میزان ازن ورودی به راکتور که موجب ثابت بودن رادیکال هیدروکسیل و ازن موجود در راکتور به‌عنوان عوامل اکسید کننده می‌شود، افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک به عنوان مصرف کننده رادیکال‌های هیدروکسیل و ازن افزایش یافته و در نتیجه غلظت بالای آلاینده موجب تجزیه ناقص آنها شده و راندمان حذف نیز کاهش یابد. همچنین در غلظت‌های بالا، واکنش‌های غیر اکسیدی رقابتی و مصرف رقابتی رادیکال هیدروکسیل به‌وسیله محصولات میانی تولید شده بیشتر شده و مقادیر کمتری از رادیکال هیدروکسیل می‌تواند با مولکول آلاینده واکنش دهد. از طرف دیگر افزایش غلظت آلاینده باعث افزایش در تعداد برخوردهای بین مولکول آلاینده با یکدیگر شده و در نتیجه تعداد برخورد آن‌ها با رادیکال هیدروکسیل کاهش یافته و راندمان حذف کاهش می‌یابد (۱۸). همچنین مطالعه Zheng و همکاران (۲۰۱۰) تحت عنوان عملکرد فرآیند ازن‌زنی در تصفیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از پساب ثانویه تصفیه خانه فاضلاب، نشان داد که با افزایش مقدار اولیه آنتی‌بیوتیک، راندمان حذف کاهش می‌یابد

www.SID.ir

Archive of SID

(۱۹). نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج مطالعه Adrian و همکاران (۲۰۱۱) و Huang و همکاران (۲۰۱۲) بر روی حذف سیپروفلوکساسین با فرآیند ازن‌زنی کاتالیزوری همخوانی داشت (۲۰، ۲۱). اکثر مطالعات صورت گرفته جهت حذف ترکیبات دارویی از فاضلاب بر روی نمونه‌های سنتتیک صورت گرفته است و کمتر بر روی نمونه‌های واقعی کار شده است. دیگر ترکیبات محلول در فاضلاب واقعی موجب مصرف اکسیدان‌ها می‌شود؛ به‌طوری‌که موجب اختلاف چشمگیر میان نمونه‌های سنتتیک و واقعی می‌گردد. از این رو قابل انتظار است که اختلاف عملکرد در میان نمونه‌های سنتتیک و واقعی تفاوت‌های بسیاری را در نتایج به‌وجود آورد (۲۲).

تأثیر pH بر فرآیند ازن‌زنی

یکی از عوامل مؤثر بر فرآیندهای شیمیایی بالاخص اکسیداسیون پیشرفته، pH محیط است. با توجه به مطالعات صورت گرفته، ازن به دو طریق با آلاینده واکنش می‌دهد. در شرایط اسیدی، اکسیداسیون مستقیم عامل اصلی در تجزیه آلاینده‌هاست و در شرایط قلیایی اکسیداسیون غیرمستقیم به وسیله رادیکال هیدروکسیل عامل اصلی حذف آلاینده‌ها می‌باشد. تجزیه ازن در آب کاملاً وابسته به pH بوده و با بالا رفتن pH تسریع می‌گردد (۱۹). ازن در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی با سهولت بیشتری به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود، زیرا یون‌های هیدروکسیل نقش آغاز کننده واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل را ایفا می‌کنند. واکنش‌های زنجیره‌ای پنج مرحله‌ای تجزیه ازن در آب که منجر تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود عبارتند از:

$$O_3 + H_2O \longrightarrow 2HO^{\cdot} + O_2$$
$$O_3 + OH^- \longrightarrow O_2^{\cdot -} + HO_2^{\cdot}$$
$$O_3 + HO^{\cdot} \longrightarrow O_2 + HO_2^{\cdot} \longrightarrow O_2^{\cdot -} + H^+$$
$$2HO_2^{\cdot} \longrightarrow O_2 + H_2O_2$$

یون‌های OH^-و یون هیدروکسید ($OH^{\cdot}$) به عنوان آغازگر واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه ازن می‌باشند. pH محلول فاکتور بسیار مهمی در تجزیه ازن از طریق تشکیل $^{\circ}OH$ می‌باشد. همچنین به این نکته نیز باید توجه شود که pH نه تنها به طور مستقیم بر غلظت OH^- در محلول اثر می‌گذارد، بلکه بر تعادل اسید و باز اثرگزار است و به این ترتیب بر واکنش‌های کلی تجزیه ازن اثر می‌گذارد. افزایش pH محلول ($pH>6$) باعث افزایش قابل توجه غلظت HO_2^- و OH^- شده و به این ترتیب باعث افزایش مقدار تولید رادیکال OH می‌شود (۱۱، ۲۳). با توجه به نتایج و نمودارهای به‌دست آمده مشخص می‌شود راندمان حذف در محدوده pHهای قلیایی بهبود می‌یابد که می‌تواند ناشی از تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل باشد و حداکثر میزان حذف در pH برابر ۱۲ به‌دست می‌آید. مطالعه Rahmani و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان داد که عملکرد فرآیند ازن‌زنی در pHهای قلیایی بهبود می‌یابد که ناشی از افزایش سرعت تجزیه ازن و تبدیل آن به رادیکال‌های فعال بیان شده است (۲۴). نتایج سایر محققین در این زمینه مؤید این مسئله می‌باشد که pHهای قلیایی باعث بهبود عملکرد فرآیند می‌شود (۱۹، ۲۷-۲۵). در مطالعه De Witte و همکاران (۲۰۰۹) تحت عنوان "حذف سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی توسط ازن‌زنی و اکسیداسیون پیشرفته با فرآیند پراکسون" در بلژیک که اثر پارامترهایی مانند غلظت ورودی ازن، غلظت سیپروفلوکساسین، دما، pH و غلظت H_2O_2 را مورد بررسی و آزمایش قرار دادند، حذف سیپروفلوکساسین به شدت وابسته به pH بود و بیشترین حذف در pH برابر ۱۰ به‌دست آمد (۲۸). در مطالعه Wijannarong و همکاران (۲۰۱۳) تحت عنوان "حذف رنگ راکتیو از پساب صنعت رنگرزی توسط فرآیند ازوناسیون" که در تایلند انجام شد، فاضلاب حاوی رنگ‌های راکتیو در یک راکتور ناپیوسته ازن‌زنی انجام شد و دمای این راکتور در $C^{\circ}35$ حفظ شد. آن‌ها نمونه‌ها را بعد از زمان‌های ۵ تا min ۳۶۰ مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که کارایی حذف با افزایش زمان تماس افزایش می‌یابد؛ به‌طوری‌که در زمان ۵ تا min ۱۲۰، کارایی حذف رنگ به ترتیب از ۳۲/۸۳ درصد به ۵۶/۸۲ درصد رسید و کاهش رنگ ۹۰ درصد در زمان تماس h ۶ به‌دست آمد (۲۹).

www.SID.ir

Archive of SID

عملکرد فرآیند در حذف آنتی‌بیوتیک از فاضلاب بیمارستان

در مطالعه حاضر با توجه به شرایط بهینه تعیین شده فاضلاب خام مورد تصفیه قرار گرفت که نشان داد فاضلاب بیمارستان حاوی مقادیر چشم‌گیری از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین می‌باشد که در وحله اول می‌بایست یک سیستم تصفیه مناسب برای بیمارستان طراحی کرد. با توجه به نتایج به‌دست آمده در مطالعه، برای فاضلاب واقعی بیمارستانی می‌توان از سایر سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته در کنار ازناسیون جهت به‌دست آوردن نتایج بهتر استفاده کرد. از جمله این روش‌ها می‌توان به اکسیداسیون فتوکاتالیستی، اکسیداسیون الکتروشیمی، فرآیند فنتون و الکتروفنتون همراه ازناسیون اشاره کرد.

نتیجه گیری

غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH، ازن ورودی به راکتور و زمان واکنش، تأثیر بسزایی در کارایی فرآیند دارند. بیشترین کارایی فرآیند در pH برابر ۱۲ و در کمترین غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک به‌دست آمد. در نتیجه غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک رابطه عکس و pH و زمان واکنش رابطه مستقیم با کارایی فرآیند دارند. زمان واکنش بهینه در فرآیندهای مختلف دارای محدوده گسترده‌ای است که می‌تواند از زمان بسیار کوتاه در حد چند دقیقه تا چند روز باشد. همچنین زمان واکنش می‌تواند به‌عنوان یک پارامتر اصلی در طراحی حجم واحدهای تصفیه نقش پذیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از پایان‌نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی مشهد با کد طرح ۹۴۰۹۷۴ می‌باشد که با حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه انجام شده است. بدین‌وسیله از تمام افرادی که ما را در انجام این پژوهش یاری کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

References

1. Kang Za, Gholami M, Farzadkia M, Javadi Z, Moabedi I. Performance Evaluation Of Iran University Of Medical Sciences›hospital Wastewater Treatment Plants (Persian). Iran Occupational Health Journal 2010;6(4):8.
2. Amouei A, Asgharnia H, Fallah H, Faraji H, Barari R, Naghipour D. Characteristics of Effluent Wastewater in Hospitals of Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran. Health Scope. 2015;4(2).
3. Verlicchi P, Galletti A, Masotti L. Management of hospital wastewaters: the case of the effluent of a large hospital situated in a small town. Water Science and Technology. 2010;61(10):2507-19.
4. Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. Journal of hazardous Materials. 2005;122(3):243-50.
5. Sayadi A, Asadpour M. Pharmaceutical Pollution of the eco-system and Its Detrimental Effects on Public Health. Rafsanjan University of Medical Sciences. 2011;11(3):16.
6. Bajpai S, Chand N, Mahendra M. The adsorptive removal of a cationic drug from aqueous solution using poly (methacrylic acid) hydrogels. Water SA. 2014;40(1):49-56.
7. Yoosefian M, Ahmadzadeh S, Aghasi M, Dolatabadi M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. Journal of Molecular Liquids. 2017;225:544-53.
8. Jawetz, Melnick, Adelberg. Medical Microbiology 26, editor. United States2013. 877 p.
9. Carabineiro S, Thavorn-Amornsri T, Pereira M, Figueiredo J. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. Water research. 2011;45(15):4583-91.
10. Brillas E, Sirés I, Oturan MA. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. Chemical Reviews. 2009;109(12):6570-631.
11. mussavi g, jafari j. advanced oxidation for water and waste water treatment tehran: fani hosseinian; 2014. 166 p.
12. Rahmani A, Mehralipour J, Shabanlo A, Majidi S. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions (Persian). The Journal of Qazvin University of Medical Sciences. 2015;19(2):10.
13. Yang L, Hu C, Nie Y, Qu J. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide. Environmental science & technology. 2009;43(7):2525-9.
14. Samanidou V, Demetriou C, Papadoyannis I. Direct determination of four fluoroquinolones, enoxacin, norfloxacin, ofloxacin, and ciprofloxacin, in pharmaceuticals and blood serum by HPLC. Analytical and bioanalytical chemistry. 2003;375(5):623-9.
15. Zazouli MA, Yousefi M, Dianati RA, Roohafzaee M,

www.SID.ir

Archive of SID

Marganpour AM. Disinfection of water contaminated with fecal coliform using ozone: Effect of Some Variables. Journal of health research in community. 2015;1(2):55-62.
16. Muchohi SN, Thuo N, Karisa J, Muturi A, Kokwaro GO, Maitland K. Determination of ciprofloxacin in human plasma using high-performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection: application to a population pharmacokinetics study in children with severe malnutrition. Journal of Chromatography B. 2011;879(2):146-52.
17. Piñero M-Y, Fuenmayor M, Arce L, Bauza R, Valcárcel M. A simple sample treatment for the determination of enrofloxacin and ciprofloxacin in raw goat milk. Microchemical Journal. 2013;110:533-7.
18. Rahmani A, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehralipour J. survey of Ozone / Persulfate Process Efficiency in Ciprofloxacin Antibiotic Removal from Pharmaceutical Waste (persian). Bimonthly Journal of Water and Wastewater. 2014;1:9.
19. Zheng S, Cui C, Liang Q, Xia X, Yang F. Ozonation performance of WWTP secondary effluent of antibiotic manufacturing wastewater. Chemosphere. 2010;81(9):1159-63.
20. Prieto A, Möder M, Rodil R, Adrian L, Marco-Urrea E. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. Bioresource technology. 2011;102(23):10987-95.
21. Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. Journal of hazardous materials. 2012;227:227-36.
22. Vasconcelos TG, Kummerer K, Henriques DM, Martins AF. Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses. Journal of Hazardous Materials. 2009;169:1154-1158.
23. Covinich LG, Massa P, Fenoglio RJ, Area MC. Oxidation of hazardous compounds by heterogeneous catalysis based on Cu/Al2o3 system in fenton type reactions. Critical Reviews in Environmental Science and Technology. 2016(just-accepted):00-.
24. Rahmani A, Asgari G, Barjasteh F. Investigation of the catalytic ozonation performance using copper coated zeolite in the removal of reactive red 198 from aqueous solutions (persian). Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences. 2012;21(3):11.
25. Carbajo JB, Petre AL, Rosal R, Herrera S, Letón P, García-Calvo E, et al. Continuous ozonation treatment of ofloxacin: Transformation products, water matrix effect and aquatic toxicity. Journal of Hazardous Materials. 2015;292:34-43.
26. Lüddeke F, Heß S, Gallert C, Winter J, Güde H, Löffler H. Removal of total and antibiotic resistant bacteria in advanced wastewater treatment by ozonation in combination with different filtering techniques. Water Research. 2015;69:243-51.
27. Uslu MÖ, Balcıoğlu IA. Comparison of the ozonation and Fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure. Science of The Total Environment. 2009;407(11):3450-8.
28. De Witte B, Dewulf J, Demeestere K, Van Langenhove H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. Journal of hazardous materials. 2009;161(2):701-8.
29. Wijannarong S, Aroonsrimorakot S, Thavipoke P, Sangjan S. Removal of reactive dyes from textile dyeing industrial effluent by ozonation process. APCBEE Procedia. 2013;5:279-82.

www.SID.ir