مقاله پژوهشی

مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اراک
سال 15، شماره 7 (شماره پیاپی 66)، آذر 1391، 29-19

بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در کاهش آنتی بیوتیک سولفادیازین از محیط آبی

سمیه دهقانی[1]، احمد جنیدی جعفری[2*]، مهدی فرزادکیا[3]، میتراغلامی[3]

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
2- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه ای، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
3- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: 90/8/8 تاریخ پذیرش: 90/11/12

چکیده

زمینه و هدف: امروزه نگرانی‌های جهانی در مورد تاثیر باقیمانده‌های آنتی‌بیوتیک بر محیط زیست افزایش یافته و کنترل تخلیه آنها مورد توجه قرار گرفته است. این پژوهش با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون فنتون(H_2O_2/Fe^{+2}) در کاهش آنتی‌بیوتیک سولفادیازین از محیط‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: این تحقیق یک مطالعه تجربی- آزمایشگاهی بود. فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مولار از آنتی‌بیوتیک سولفادیازین تحت تصفیه با فرآیند فنتون قرار گرفت. سپس تاثیر تغیرات غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، نسبت مولی واکنش گرها، غلظت [Fe^{+2}]، [H_2O_2]، زمان تماس و pH بر حذف آنتی‌بیوتیک، ارزیابی و شرایط بهینه برای هر یک از پارامترهای مذکور تعین گردید. پساب خروجی به منظور سنجش آنتی بیوتیک باقیمانده، توسط HPLC-UV آنالیز گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد پارامترهای بهینه در انجام فرآیند فنتون به منظور حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین به ترتیب شامل pH برابر با 3/5 ، نسبت مولی [H_2O_2]/[Fe^{+2}] برابر با 1/5 و زمان تماس 15 دقیقه می‌باشد. با اعمال این شرایط راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در غلظت‌های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مولار به ترتیب برابر با 99/82 درصد، 97/97 درصد و 78/23 درصد و میزان حذف COD فاضلاب، 83/33 درصد، 78/57 درصد و 78/57 درصد بود.

نتیجه‌گیری: آزمایشات انجام شده نشان دهنده کارایی موثر فرآیند اکسیداسیون فنتون در حذف فاضلاب حاوی آنتی‌بیوتیک سولفادیازین می‌باشد. کارایی این روش در حذف سایر آنتی‌بیوتیک‌های مقاوم به تصفیه بیولوژیکی نیز می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد.

واژگان کلیدی: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، محیط آبی، واکنش فنتون، آنتی بیوتیک سولفادیازین

***نویسنده مسئول:** گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
Email: a.jonidi@modares.ac.ir

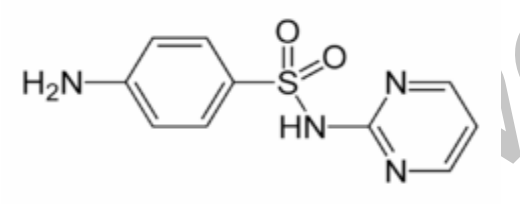
Archive of SID
www.SID.ir

مقدمه

در سال‌های اخیر نگرانی در مورد حضور طیف وسیعی از مواد دارویی در محیط‌های آبی افزایش یافته است. به طور معمول این مواد به دلیل ناکارآمدی تکنولوژی‌های متداول تصفیه فاضلاب، از طریق پساب خروجی به محیط زیست راه یافته‌اند(1، 2). آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله مواد دارویی هستند که به طور گسترده‌ای در پزشکی و دام‌پزشکی مورد استفاده قرار گرفته و از مسیرهای مختلفی مانند روان آب کشاورزی، تخلیه مستقیم از تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری، مواد دفعی انسانی، دفع مستقیم زایدات پزشکی، دام‌پزشکی، صنعت و غیره وارد محیط‌های آبی می‌شوند. در نتیجه، وجود آنها در جریانات محلی و در سراسر جهان، به ویژه در جریان‌هایی که به طور مستقیم پساب تصفیه شده را دریافت می‌کنند، مشاهده شده است(7-3). بررسی انجام شده توسط امانوئل و همکاران بر روی فاضلاب‌های بیمارستانی نشان داد که مواد ویژه‌ای مانند آنتی تومورها، آنتی‌بیوتیک ها، I^{131} (ید 131)و ترکیبات ارگانوهالوژنه غالباً بدون هیچ گونه تجزیه‌ای از تصفیه خانه فاضلاب خارج می‌شوند. این ترکیبات شیمیایی می‌توانند با ایجاد عدم تعادل بیولوژیکی، آلودگی محیط زیست طبیعی را موجب گردند(8). در این میان، سولفونامیدها گروهی از آنتی‌بیوتیک‌ها بوده که به دلیل نرخ بالای دفع و پایداری طی تصفیه فاضلاب و یا در محیط زیست، مورد توجه ویژه قرار دارند(7).

اگرچه سولفونامیدها، آنتی‌بیوتیک‌های ارزشمندی هستند که از پیشرفت بیماری‌های عفونی جلوگیری می‌کنند، اما در صورت جدا نکردن آنها از پساب واحد تولیدی، تخلیه آنها ضمن ایجاد مشکل در تصفیه بیولوژیکی، مختل کردن عملیات تصفیه و انباشته شدن در ارگانیسم‌های مختلف، باعث ایجاد مقاومت در عوامل بیماری‌زای موجود در محیط زیست و مشکلات زیست محیطی می‌گردد(2، 3، 5، 9).

سولفادیازین (Sulfadiazine-SD) از جمله 8 سولفونامید رایج است که به طور متداول مورد استفاده قرار گرفته و طیف گسترده‌ای از سولفونامیدها را تشکیل می‌دهد(2، 10، 11). سولفادیازین یک عامل قوی ضد باکتری بوده که در غلظت‌های بسیار بالای 1160 میکروگرم بر لیتر و در آب‌های زیرزمینی پایین دست محل دفع فاضلاب خانگی، کارخانه‌های مواد دارویی و نیز آب‌های سطحی گزارش شده و میزان دفع آن از بدن انسان 30 درصد می‌باشد(11، 12). بنابراین می‌تواند به زنجیره غذایی وارد شده، بر محیط زیست و سلامت انسان تاثیر گذاشته و موجب ایجاد مقاومت باکتریایی گردد(13). ساختار مولکولی سولفادیازین در شکل 1 نشان داده شده است.



شکل 1. ساختمان مولکولی آنتی بیوتیک سولفادیازین

تا کنون روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی برای حذف باقیمانده‌های دارویی از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است(16-14). مطالعات نشان داده‌اند که روش‌های جذب به کمک کربن فعال، ازناسیون و فرایندهای غشایی می‌توانند در حذف برخی از ترکیبات دارویی موثر باشند. برخی از این روش‌ها مانند فرآیندهای غشایی به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری، راهبری و نگهداری، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند(11). نگرانی اصلی کاربرد فرآیند ازناسیون به منظور اکسیداسیون آنتی بیوتیک‌ها نیز، امکان تبدیل این مواد به ترکیبات واسطه آلی و نیز ترکیبات مقاوم تر به تجزیه می باشد(14).

www.SID.ir
Archive of SID

در دهه اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به منظور کاهش آلودگی ناشی از حضور باقیمانده‌های دارویی در آب، مورد استفاده قرار گرفته‌اند(15). اساس این فرآیندها بر پایه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال (OH) است که با ترکیبات آلی واکنش داده و موجب تخریب آنها می‌شوند. اکسیداسیون فنتون یکی از جالب‌ترین روش‌های مورد مطالعه بوده که در آن با حضور یک یون فلزی، انتقال الکترون صورت می‌گیرد(17). عملکرد اصلی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با به کارگیری محلول فنتون را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود(18).

$$H_2O_2 + Fe^{+2} \longrightarrow Fe^{+3} + OH^{\cdot} + OH^{-}$$

$$Fe^{+3} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{+2} + H^{+} + HO_2^{\cdot}$$

(رادیکال های هیدروپراکسید)

(e.g. محصولات اکسیداسیون + X ⟵ OH + ترکیبات آلی $CO_2 + H_2O$)

از مزایای این فرآیند می‌توان به کارایی بالا، تکنولوژی ساده، هزینه پایین و سمیت کم واکنش گرها اشاره کرد(19). تا کنون مطالعات مختلفی در رابطه با کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون در حذف باقیمانده‌های دارویی مختلف صورت گرفته است. نتایج به دست آمده در تجزیه اکسیداسیونی سولفادیازین (0/02میلی مولار) به وسیله α-MnO_2 (آلفا- دی اکسید منگنز) نشان داد که این ترکیب در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و pH=4/6 به میزان 92/7 درصد حذف می‌گردد(10). در بررسی انجام شده توسط گارومـا و همکـاران بـه منظـور حـذف سـولفادیازین، سـولفامتیزول، سولفامتوکسازول و سولفاتیازول از محلول آبی به کمک ازناسیون مشاهده گردید که ازناسیون می‌تواند در حذف سولفونامیدها از آب، موثر باشد به طوری که تعداد مول ازن جذب شده توسط محلول برای حذف هر مول سولفونامید متغیر بوده و در نسبت‌های بالاتر سبب حذف بیش از 99/9 درصد سولفونامیدهای هدف می‌گردد(11). مقایسه عملکرد فرآیند ازناسیون و فنتون به منظور تصفیه کود حاوی آنتی‌بیوتیک نشان داد در هر دو روش بیش از 90 درصد حذف اکسی تتراسایکلین حاصل می‌گردد(20). فرآیند فنتون در تجزیه پساب‌های سمی و غیر قابل تجزیه بیولوژیکی و تبدیل آنها به مواد قابل تجزیه در تصفیه بیولوژیکی به طور موثری عمل کرده و نه تنها به حذف کربن آلی، فلزات سنگین و فسفر کمک می‌کند بلکه باکتری‌ها را نیز غیرفعال می‌سازد. قابلیت معدنی سازی بخش اصلی بار آلودگی و ایجاد پساب با سمیت کمتر، سهولت تصفیه بیولوژیکی نهایی، راهبری و بهره برداری آسان‌تر و بنابراین تنظیم شرایط کاری موجب شده که این فرایند به راحتی در تصفیه آلاینده‌هایی با مقادیر کم، مورد استفاده قرار گیرد(21، 22).

با توجه به مطالعات انجام شده در ارتباط با اثرات مضر آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست و نیز با توجه به مزایای روش فنتون و وجود تجربه‌های موفق در این زمینه، امکان توسعه این روش در کاهش مواد دارویی مورد نظر می‌باشد. لذا در مطالعه حاضر، کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در کاهش آنتی‌بیوتیک سولفادیازین از محیط آبی بررسی گردید.

مواد و روش ها

مواد مورد استفاده: در این مطالعه تجربی آزمایشگاهی آنتی‌بیوتیک سولفادیازین (شرکت Alfa Aesar)، استونیتریل مورد نیاز دستگاه HPLC از شرکت CALEDON و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل سولفات آهن($FeSO_4 .7H_2O$)، H_2O_2 (30% وزنی)، H_2SO_4، NaOH، استیک اسید (CH_3COOH)، دی کرومات پتاسیم ($K_2Cr_2O_7$)،

Archive of SID
www.SID.ir

سولفات جیوه ($HgSO_4$)، سولفات نقره (Ag_2SO_4) و پتاسیم هیدروژن فتالات(KHP) (از شرکت MERCK) خریداری گردید.

دستگاه‌های مورد استفاده: به منظور اندازه‌گیری COD نمونه‌های ورودی و خروجی از راکتور COD (مدل DRB200 Hach) و دستگاه اسپکتروفتومتر (مدلAquarius CECIL) استفاده شد. دستگاه pH متر (مدل HQ 40d HACH) برای تنظیم pH محیط واکنش مورد استفاده قرار گرفت. هم‌چنین به منظور اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک سولفادیازین از دستگاه HPLC-UV [ستونC18 (با قطر داخلی 4/6 و طول 250 میلی متر) و فاز حامل استونیتریل و استیک اسید 0/5 درصد در طول موج 272 نانومتر] (23)، (مدل CECIL) استفاده گردید. تمام دستگاه‌های مورد استفاده، قبل از انجام آزمایشات، مطابق با کاتالوگ مربوطه، کالیبره شدند و منحنی کالیبراسیون آنها رسم گردید.

روش انجام آزمایش: مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. آزمایش‌های مربوط به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در ظرف واکنش 250 میلی‌لیتری حاوی 200 میلی‌لیتر محلول واکنش انجام شد. برای این کار ابتدا فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مولار از آنتی‌بیوتیک سولفادیازین ساخته شد و پس از انتقال به ظرف واکنش و تنظیم pH، مقادیر مورد نظر از ($FeSO_4$ $(7H_2O)$ و H_2O_2 به محیط واکنش اضافه و مخلوط گردید. پس از گذشت زمان مورد نظر (15، 30، 60 دقیقه) و به منظور اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک سولفادیازین، نمونه پساب حاصل توسط دستگاه HPLC-UV(23) آنالیز شد و بر اساس راندمان حذف محاسبه شده، مقدار بهینه پارامتر مورد بررسی انتخاب و در آزمایش‌های مربوط به بهینه سازی متغیر بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

کلیه آزمایش‌ها شامل تعین مقادیر بهینه pH، نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$، میزان غلظت $[H_2O_2]$ و $[Fe^{+2}]$ در فاضلاب و نیز زمان واکنش در مراحل مجزا و در دمای محیط انجام گرفت. در هر مرحله با ثابت نگه داشتن تمامی متغیرها و تنها با تغیر یک متغیر، مقدار بهینه برای پارامتر مورد نظر تعین گردید.

نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار SPSS (آزمون ANOVA) آنالیز گردیده و نمودار ها نیز با استفاده از نرم افزار Excel رسم گردید.

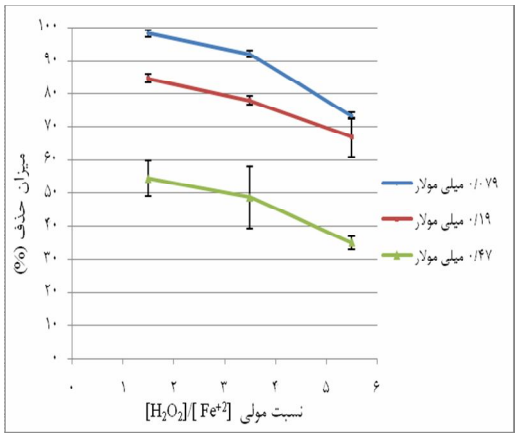
یافته ها

چگونگی تغیرات راندمان حذف آنتی‌بیوتیک موجود در محلول واکنش نسبت به تغیرات نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ در نمودار 1 نشان داده شده است. در این نمودار ملاحظه می‌گردد که با کاهش مقدار Fe+2 یا به عبارتی با افزایش نسبت مولی [Fe+2]/$[H_2O_2]$ از 1: 1/5 به 1: 5/5، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در تمام غلظت‌های مورد بررسی در حدود 20 درصد کاهش یافته است ($p<0/05$). به منظور بررسی میزان تجزیه آنتی بیوتیک در غلظت های مختلف H_2O_2 و Fe+2، مشاهده گردید که در تمام غلظت های مورد بررسی آنتی بیوتیک، ابتدا با افزایش مقدار H_2O_2 و Fe+2 به ترتیب از غلظت 1/47 و 0/98 میلی مولار به 2/94 و 1/96 میلی مولار، میزان حذف آنتی بیوتیک (از 84 درصد به 96/1 درصد و از 54 درصد به 64 درصد به ترتیب برای غلظت0/19 و 0/47 میلی‌مولار از آنتی‌بیوتیک) افزایش یافت. با افزایش بیشتر در غلظت واکنش گرها، راندمان حذف به میزان کمتری(≥1/2 درصد) افزایش نشان داد؛ هر چند که در مورد غلظت 0/079 میلی‌مولار از آنتی‌بیوتیک، به طور کلی با افزایش مقدار H_2O_2 و Fe+2 در محیط واکنش، تغیرات

Archive of SID
www.SID.ir

چندانی(کمتر از 1 درصد) در میزان حذف آنتی بیوتیک مشاهده نگردید.

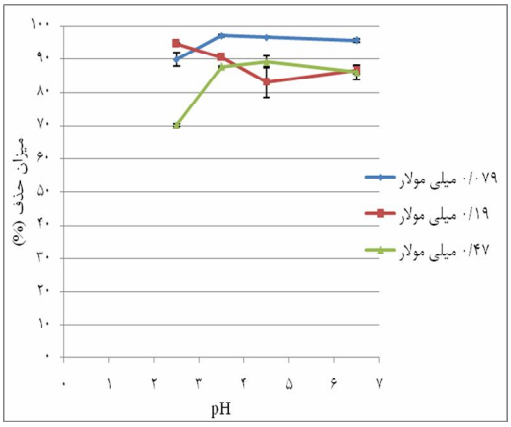
تاثیر pH اولیه نیز بر تجزیه آنتی بیوتیک SD در مقادیر 2/5، 3/5 ، 4/5 و 6/5 ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که در pH: 2/5، راندمان حذف نهایی آنتی بیوتیک([SD]: 0/079، 0/47 میلی مولار) پایین بوده و با افزایش pH به 3/5 این میزان افزایش یافت و سپس با بالاتر رفتن pH، تغیرات مشاهده شده در راندمان حذف به مرور کمتر و اختلاف راندمان ها نزدیک تر شده و به تدریج راندمان حذف کاهش یافت. این روند در مورد [SD]: 0/19 میلی مولار، کاهشی بود(نمودار 2). در شرایط بهینه انجام واکنش اکسیداسیون فنتون، بررسی تغییرات pH محیط واکنش نسبت به زمان و در غلظت های مورد مطالعه آنتی بیوتیک SD نشان داد که در پنج دقیقه اول شروع واکنش، pH محیط به میزان کمتر از یک واحد کاهش یافت و سپس، تغییرات pH کمتر و تقریبا ثابت شد.



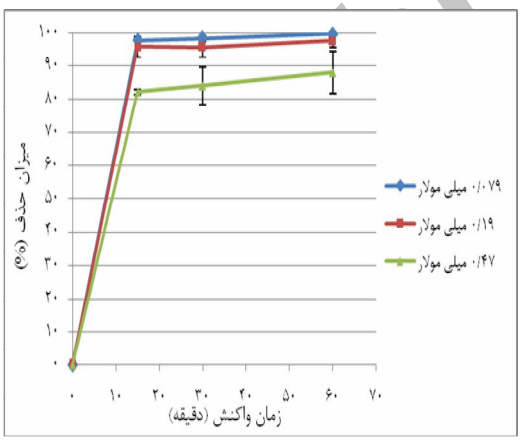
نمودار 1. تاثیر تغیر نسبت های مولی [H2O2]/[Fe+2] در راندمان حذف آنتی بیوتیک SD در شرایط آزمایش [H2O2]: 1/47 (میلی مولار)، [Fe+2]: متغیر(میلی مولار)، pH0: 2/5 ، زمان: 15 (دقیقه)

نتایج راهبری و راندمان تجزیه آنتی بیوتیک SD در زمان‌های 15، 30 و 60 دقیقه در نمودار 3 آمده است.

همان‌طور که نشان داده شده است، با گذشت زمان از 15 به 60 دقیقه میزان حذف به تدریج افزایش یافت. به طوری که محدوده تغیرات آن در غلظت های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی‌مولار از آنتی بیوتیک به ترتیب برابر با (97/75-99/71 درصد)، (95/82-97/58 درصد) و (82/2-88 درصد) بود.



نمودار 2. تاثیر تغیرات pH در راندمان حذف آنتی بیوتیک SD در شرایط آزمایش [H2O2]/[Fe+2]: (1: 1/5)، [H2O2] و [Fe+2]: مقادیر بهینه(میلی مولار)، pH0: متغیر، زمان: 15 دقیقه



نمودار 3. تاثیر تغیرات زمان تماس در راندمان حذف آنتی بیوتیک SD در شرایط آزمایش [H2O2]/[Fe+2]: (1: 1/5)، [H2O2] و [Fe+2]: مقادیر بهینه(میلی مولار)، pH0: 3/5، زمان: متغیر

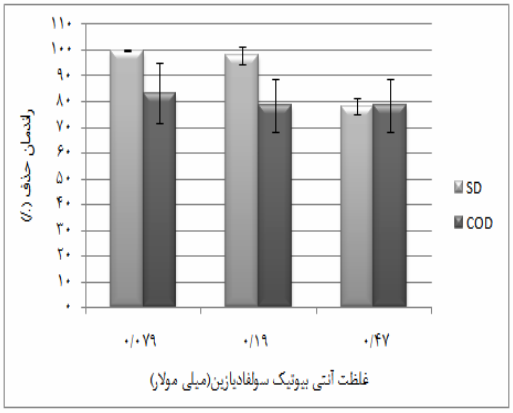
www.SID.ir
Archive of SID

تعین مقادیر بهینه فرآیند فنتون، در غلظت‌های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی‌مولار از آنتی‌بیوتیک SD مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه فرایند، به طور جداگانه برای هر غلظت از آنتی‌بیوتیک تعین گردید(جدول 1).

جدول 1. پارامترهای بهینه فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در حذف آنتی بیوتیک SD

غلظت آنتی بیوتیک (mM)	نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$	$[H_2O_2]$ (میلی مول)	$[Fe^{+2}]$ (میلی مول)	pH	زمان تماس (دقیقه)
0/079	1/5	1/47	0/98	3/5	15
0/19	1/5	2/94	1/96	3/5	15
0/47	1/5	4/41	2/94	3/5	15

با مقایسه مقادیر جدول مشاهده می‌گردد که افزایش غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک تنها موجب افزایش غلظت مورد نیاز $[H_2O_2]$ و [Fe+2] در محیط واکنش گردیده و تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر سایر پارامترها نداشته است. به طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان چنین بیان داشت که فرآیند اکسیداسیون فنتون در غلظت 0/079 میلی‌مولار از آنتی‌بیوتیک SD، راندمان حذف بالاتری را دارا بوده است($p>0/001$). راندمان حذف آنتی‌بیوتیک SD و میزان حذف COD فاضلاب در شرایط بهینه فرآیند اکسیداسیون فنتون در غلظت‌های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی‌مولار در نمودار 4 نشان داده شده است.



نمودار 4. مقایسه میزان حذف آنتی بیوتیک سولفادیازین و COD فاضلاب در شرایط بهینه فرآیند اکسیداسیون فنتون در غلظت های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مول از آنتی بیوتیک سولفادیازین

بحث

در این مطالعه بهینه سازی پارامترهای موثر در فرآیند اکسیداسیون فنتون به منظور حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین مشاهده گردید که با افزایش نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ از 1: 1/5 به 1: 5/5، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک به ترتیب از 98 درصد به 73 درصد ([SD]: 0/079 میلی‌مولار)، 84 درصد به 67 درصد ([SD]: 0/19میلی‌مولار) و از 54 درصد به 35 درصد ([SD]: 0/47 میلی‌مولار) کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که پراکسید هیدروژن در نسبت‌های بالاتر از بهینه(1: 1/5) نقش بازدارندگی از تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را داشته و موجب کاهش بازدهی فرآیند می‌گردد(24). نسبت بهینه $[H_2O_2]/[Fe+2]$ نه تنها به لحاظ دست یابی به تجزیه موثر آنتی‌بیوتیک بلکه به منظور به حداقل رساندن مقدار مصرف H_2O_2 و Fe+2 و به حداقل رساندن باقیمانده‌های ناشی از تکمیل واکنش اهمیت دارد.از این رو با توجه به نتایج به دست آمده و به منظور دست یابی به راندمان حذف بالاتر آنتی‌بیوتیک سولفادیازین در تمام غلظت‌های مورد بررسی نسبت مولی 1: 1/5 انتخاب گردید.

در مطالعه انجام شده توسط بن و همکاران در زمینه حذف آنتی‌بیوتیک‌های دامی فاضلاب به کمک واکنش فنتون نیز نسبت مشابهی گزارش گردید(22). در

Archive of SID

www.SID.ir

فرآیند اکسیداسیون فنتون توجه به مقادیر آهن و پراکسید هیدروژن افزوده شده به محیط واکنش دارای اهمیت می‌باشد. اگرچه آهن در واکنش با پراکسید هیدروژن سبب افزایش تولید رادیکال $OH^{\cdot}$ می‌گردد(25) اما در صورت حضور در مقادیر بالا به دلیل مصرف رادیکال‌های تولیدی سبب کاهش راندمان فرآیند می‌گردد. غلظت‌های بالای باقیمانده پراکسید هیدروژن نیز در صورت قرارگیری فرآیند بیولوژیکی پس از فرآیند فنتون موجب مهار رشد میکروارگانیسم‌ها می‌شود(24). در مطالعه انجام شده بر روی اکسیداسیون پنی سیلین نوع G با COD 600 (میلی گرم بر لیتر) توسط فرآیند شبه فنتون (Fe^{+3}/H_2O_2/ UV-A) مقدار بهینه پراکسید هیدروژن 25 میلی‌مول بر لیتر تعین گردید(25)؛ حال آن که این پارامتر در مطالعه حاضر و در غلظت‌های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مول از آنتی‌بیوتیک سولفادیازین به ترتیب برابر با 1/47، 2/94 و 4/41 میلی‌مولار به دست آمد. در مجموع با توجه به نتایج به دست آمده به ترتیب مقادیر بهینه $[H_2O_2]$ و $[Fe^{+2}]$ برابر با 1/47 و 0/98 میلی‌مولار برای [SD]: 0/079 میلی مولار، 2/94 و 1/96 میلی‌مولار برای [SD]: 0/19، 4/41 و 2/94 میلی‌مولار برای [SD]: 0/47 میلی مولار حاصل گردید. با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک سولفادیازین بایستی مصرف عامل فنتون افزایش یابد در غیر این صورت و با ثابت نگه داشتن میزان مصرف عامل فنتون، به دلیل تولید کمتر رادیکال‌های هیدروکسیل راندمان حذف آنتی‌بیوتیک کاهش می‌یابد. بنابراین غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک بر انتخاب میزان مناسب $[H_2O_2]$ و $[Fe^{+2}]$ تاثیر مستقیم داشته و متناسب با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک سولفادیازین، مصرف عامل فنتون نیز افزایش می‌یابد.

بر اساس مطالعات انجام شده، واکنش فنتون در pH بین 3-2/8 بالاترین راندمان را دارا می‌باشد. علت این است که در محیط اسیدی، آهن به شکل پایدار باقی مانده و پتانسیل احیای سیستم واکنش کاهش می‌یابد(22). بدین طریق تولید رادیکال $OH^{\cdot}$ افزایش می‌یابد. از طرف دیگر تنظیم pH اولیه فاضلاب در سطح بهینه مذکور مستلزم مصرف میزان قابل توجهی اسید می‌باشد(22). بنابراین توجه هم‌زمان به راندمان واکنش و تاثیر بر هزینه‌های تصفیه امری ضروری است. با توجه به نتایج آزمایشات انجام گرفته، pH برابر با 3/5 در تمام غلظت‌های مورد بررسی آنتی‌بیوتیک سولفادیازین، به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. مطالعه انجام شده توسط آویسار و همکاران (2010) در رابطه با تصفیه ترکیب سولفامتوکسازول، اکسی تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین توسط UV و بررسی تاثیر pH، نشان داد که افزایش pH از 5 به7 می‌تواند سبب کاهش سرعت تجزیه سولفامتوکسازول و افزایش سرعت تجزیه اکسی تتراسایکلین و سیپروفلوکساسین گردد(26).

طی انجام و پیشرفت واکنش اکسیداسیون فنتون حذف سریع آنتی‌بیوتیک سولفادیازین در 15 دقیقه اول واکنش اتفاق افتاد و سپس تا گذشت زمان 60 دقیقه شیب نمودار تقریباً ثابت بود. این امر می‌تواند به دلیل تشکیل ترکیبات واسطه به دنبال زمان طولانی واکنش باشد که خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش داده و به عنوان مصرف کننده رادیکال $OH^{\cdot}$ عمل می‌کنند. بنابراین با توجه به عملکرد بهتر حذف، زمان 15 دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. بررسی انجام شده بر روی تصفیه محلول‌های آمپی‌سیلین با استفاده از واکنش‌های فنتون و فتوفنتون نشان داد که شرایط بهینه واکنش‌های فنتون و فتوفنتون بسیار مشابه بوده و حذف کامل آمپی‌سیلین بعد از 10 و 3 دقیقه به ترتیب برای فنتون و فتوفنتون حاصل گردید(27). در مطالعه حاضر با توجه به میزان حذف COD فاضلاب (83/33 درصد- 78/57 درصد)، از طرفی نتایج حاصل از آنالیز پساب خروجی توسط دستگاه HPLC-UV، می‌توان چنین بیان داشت که

Archive of SID
www.SID.ir

احتمال تشکیل ترکیبات قطبی و غیر فرار در طی فرآیند تجزیه آنتی‌بیوتیک سولفادیازین با استفاده از اکسیداسیون فنتون وجود دارد. در پایان با توجه به نتایج حاصل از پژوهش که نشان دهنده کارایی موثر فرآیند فنتون در کاهش آنتی‌بیوتیک سولفادیازین است، پیشنهاد می‌گردد کارایی فرایند تلفیقی این روش همراه با فرآیند تصفیه بیولوژیکی به منظور حذف و یا افزایش تجزیه پذیری آنتی‌بیوتیک‌های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی و در مقیاس واقعی، هم‌چنین شناسایی ترکیبات قطبی احتمالی ناشی از انجام واکنش نیز مورد بررسی قرار گیرد.

همانند سایر کارهای تجربی، علیرغم قابل تعمیم بودن این حیطه، برای بررسی در خارج از محدوده‌های مذکور و یا سایر شرایط، انجام آزمایشات بیشتر و مطالعات تکمیلی نیاز می باشد.

نتیجه گیری

در این مطالعه شرایط راهبری بهینه واکنش فنتون به منظور دستیابی به راندمان موثر حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین و دوز اقتصادی مواد شیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج آزمایشگاهی به دست آمده مشخص گردید که فرآیند فنتون قادر به کاهش موثر آنتی‌بیوتیک سولفادیازین تحت شرایط بهینه بوده و این روش می‌تواند برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های با ساختار مشابه و افزایش زیست تخریب پذیری آنها مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی تهران با کد 12548 می‌باشد. بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه به لحاظ حمایت مالی پروژه، دکتر شفیعی، دکتر اسرافیلی، خانم مهندس حسنی و تمامی کسانی که بدون همکاری ایشان انجام این تحقیق میسر نبود اعلام می‌دارم.

منابع

1. Gagnon C, Lajeunesse A, Cejka P, Gagne F, Hausler R. Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes. Ozone: Science and Engineering. 2008; 30(5): 387-92.

2. Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. Chemosphere. 2010; 81(5):594-602.

3. Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, Melis M, Fanelli R. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. Journal of hazardous materials. 2010; 179(1): 1042-8.

4. Massey LB, Haggard BE, Galloway JM, Loftin KA, Meyer MT, Green WR. Antibiotic fate and transport in three effluent-dominated Ozark streams. Ecological Engineering. 2010; 36(7): 930-8.

5. Xian Q, Hu L, Chen H, Chang Z, Zou H. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. Journal of environmental management. 2010;91(12):2657-61.

6. Plósz BG, Leknes H, Liltved H, Thomas KV. Diurnal variations in the occurrence and the fate of hormones and antibiotics in activated sludge wastewater treatment in Oslo, Norway. Science of the Total Environment. 2010;408(8):1915-24.

7. Stoob K, Singer HP, Goetz CW, Ruff M, Mueller SR. Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low

Archive of SID

www.SID.ir

concentrations in surface waters. Journal of Chromatography a. 2005; 1097(1):138-47.
8. Emmanuel E, Perrodin Y, Keck G, Blanchard JM, Vermande P. Effects of hospital wastewater on aquatic ecosystem. Federación Méxicana de Ingenieria Sanitaria y Ciencias Ambientales; 2002.
9. Clarke BO, Smith SR. Review of emerging'organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. Environment international. 2011; 37(1):226-47.
10. Dong J, Li Y, Zhang L, Liu C, Zhuang L, Sun L, et al. The oxidative degradation of sulfadiazine at the interface of α‐MnO2 and water. Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2009; 84(12):1848-53.
11. Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. Chemosphere. 2010; 79(8): 814-20.
12. Wang Y, Liang JB, Liao XD, Wang L, Loh TC, Dai J, et al. Photodegradation of Sulfadiazine by Goethite− Oxalate Suspension under UV Light Irradiation. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010; 49(8): 3527-32.
13. Sukul P, Lamshöft M, Zühlke S, Spiteller M. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. Chemosphere. 2008; 73(8):1344-50.
14. Le-Minh N, Khan SJ, Drewes JE, Stuetz RM. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. Water Research. 2010;44(15):4295-323.
15. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment international. 2009; 35(2): 402-17.
16. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I .Chemosphere. 2009; 75(4):417-34.
17. Manshouri M, Yazdanbakhsh A, Sardar M, Sheykh Mohammadi A. Investigation of Effective Factors for Fenton like Process in Para-Chlorophenol Removal from Aqueous Solutions. Iran J Health & Environ. 2011; 3(4):381-88
18. Aliabadi M, Fazel S, Vahabzadeh F. Application of Acid Cracking and Fenton Processes in Treating Olive Mill Wastewater. WATER AND WASTEWATER. 2006; 57(17): 30-6.
19. Homem V, Alves A, Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. Science of the Total Environment. 2010; 408(24):6272-80.
20. Uslu MÖ, BalcIoglu IIA. 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.
21. Barbusiński K. Fenton reaction-controversy concerning the chemistry. Ecolog Chem Eng. 2009; 16(3):347-58.
22. 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 research. 2009; 43(17): 4392-402.
23. Malintan NT, Mohd MA. Determination of sulfonamides in selected Malaysian swine wastewater by high-performance liquid chromatography. Journal of Chromatography a. 2006; 1127(1):154-60.
24. Farrokhi M, Kouti M, Mousavi GR, Takdastan A. The study on biodegradability enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation. Iranian Journal of Health and Environment. 2009; 2(2):114-23.[persian]
25. Yazdanbakhsh A, Sheykh Mohammadi A, Sardar M, Manshouri M. Investigation of combined process of coagulation and Fenton-like advanced oxidation to remove the antibiotic clarithromycin COD synthetic wastewater. lorestan university of medical sciences. 2011; 13(1):11-9.

Archive of SID

www.SID.ir

26. Avisar D, Lester Y, Mamane H. pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. Journal of hazardous materials. 2010; 175(1-3): 1068-74.

27. Rozas O, Contreras D, Mondaca MA, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. Journal of hazardous materials. 2010; 177(1-3):1025-30.