

بررسی کارایی فرایند ازن/ پرسولفات در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از پساب صنایع دارویی

علیرضا رحمانی^۱، امیر شعبانلو^۲، صبا مجیدی^۳، منیره طرلانی آذر^۴، جمال مهرعلی پور^۳

۱- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
(نویسنده مسئول) ۳۴۵۲۳۴۵۱ (۰۸۱) Jamalmehralipour@yahoo.com

(دریافت ۹۳/۲/۲۷ پذیرش ۹۳/۹/۸)

چکیده

حضور پساب‌های حاوی ترکیبات آنتی بیوتیکی مانند پساب صنعت داروسازی از مشکلات جدی در رابطه با آلودگی محیط زیست به حساب می‌آید. فرایند ازن/ پرسولفات، فرایندی نو ظهور در حذف آلاینده‌های مقاوم در برابر تصفیه متداول است. این فرایند با بهره‌گیری از رادیکال آزاد سولفات به‌عنوان اکسید کننده قوی، کارایی بالایی در حذف آلاینده‌های مقاوم دارد. در این مطالعه تجربی، کارایی این فرایند در حضور آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در حضور صفر تا ۱۵ میلی مولار پرسولفات در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه در راکتور نیمه پیوسته با حجم مفید یک لیتر بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه بهره‌برداری شامل: pH برابر ۳، دز پرسولفات برابر ۱۰ میلی مولار، دز ازن برابر ۱ گرم در ساعت و غلظت اولیه آنتی بیوتیک برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، این فرایند قادر است ۹۶ درصد از آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین را حذف نماید. با تغییر در شرایط آزمایش، راندمان فرایند تغییر می‌کند. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد، فرایند ازن/ پرسولفات، می‌تواند یک فرایند مناسب برای حذف آلاینده‌های مقاوم و دیر تجزیه پذیر باشد.

واژه‌های کلیدی: فرایند ازن/ پرسولفات، آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، آلاینده‌های مقاوم، پساب‌های دارویی

۱- مقدمه

حضور آتم فلئور در ترکیب این آنتی بیوتیک‌ها باعث ایجاد ثبات و پایداری آنها می‌شود و به همین دلیل به‌عنوان یک آلاینده در محیط مطرح هستند [۵]. مانند بسیاری از آنتی بیوتیک‌ها، بخش اعظمی از CIP به‌صورت غیرمتابولیزه از بدن انسان و حیوانات دفع می‌شود و پایداری این گونه آنتی بیوتیک‌ها در محیط باعث شده است که غلظت‌های مختلف این آلاینده‌ها در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، آب و شبکه توزیع آب آشامیدنی یافت شوند [۳]. از منابعی که باعث آزاد شدن آنتی بیوتیک‌ها به محیط می‌شوند می‌توان به فاضلاب‌های شهری، فاضلاب‌های صنعتی مرتبط با صنعت ساخت آنتی بیوتیک مانند داروسازی، زائدات حیوانی و شیرابه مواد زائد جامد اشاره نمود که در غلظت‌های مختلف در محدوده نانوگرم تا میلی‌گرم یافت می‌شوند [۶]. غلظت این آلاینده‌ها در پساب کارخانه‌های دارویی به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر نیز می‌رسد [۷].

حضور پساب‌های حاوی ترکیبات آنتی بیوتیکی مانند پساب صنعت داروسازی یکی از مشکلات در رابطه با آلودگی محیط زیست است. افزایش مصرف آنتی بیوتیک‌ها برای درمان انسان و دام باعث حضور این آلاینده در منابع آبی شده است [۱ و ۲]. آنتی بیوتیک‌ها از عوامل شیمی درمانی هستند که باعث جلوگیری از رشد و نابودی میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، پروتوزوئرها و غیره می‌شوند [۳]. از خانواده‌های بزرگ آنتی بیوتیکی، می‌توان به خانواده فلوروکینولون^۱ اشاره نمود. از آنتی بیوتیک‌های مطرح در این خانواده می‌توان سیپروفلوکساسین^۲، افلوکساسین^۳ و نوروفلوکساسین^۴ را نام برد [۴].

¹ Fluor Quinolones (FQs)

² Ciprofloxacin (CIP)

³ Ofloxacin (OFL)

⁴ Neurofloxacin (NOR)

قوی‌ترین اکسیدکننده‌های محیط‌های آبی با پتانسیل ۲/۶ ولت و مشابه رادیکال هیدروکسیل (با پتانسیل ۲/۷ ولت) است. در بین اکسیدکننده‌های قوی، آنیون پرسولفات و رادیکال سولفات ناشی از آن دارای ویژگی‌های خاص و منحصر به فرد از جمله بالا بودن سرعت سینتیک، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی طبیعی که خود سبب تأثیر بیشتر آن بر روی مواد آلی است، می‌باشد [۲۳]. تحت شرایط اتمسفری، اکسیداسیون آنیون پرسولفات تأثیر زیادی بر آلاینده‌های آلی ندارد. اما چنانچه از گرما، نور یا یون‌های فلزی خاصی به‌عنوان کاتالیزور و یا به‌همراه فرایند ازن‌زنی استفاده شود، واکنش پرسولفات به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد و تولید رادیکال سولفات می‌کند [۲۴]. عبدالعزیز حمیدی و همکاران در سال ۲۰۱۳ کارایی فرایند ازن/پرسولفات را در تثبیت شیرابه محل دفن مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه پارامترهای زمان واکنش، دز ازن و پرسولفات و pH مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که در شرایط بهینه، آزمایش راندمان حذف COD، رنگ و ازت آمونیاکی به ترتیب ۷۲،۹۶ و ۷۶ درصد است. در این مطالعه کارایی هر دو فرایند به‌صورت جداگانه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که کارایی فرایندها به‌صورت مجزا کمتر از حالتی است که به‌صورت توأم استفاده می‌شود [۲۵]. سالم و همکاران در سال ۲۰۱۴ تأثیر فرایند ازن‌زنی ساده و ازن‌زنی همراه با پرسولفات بر روی افزایش کارایی تثبیت شبه هوازی بیولوژیکی و خصوصیات محلول شیرابه را مورد مطالعه قرار دادند. در این مطالعه نسبت BOD₅/COD از ۰/۳۴ به ۰/۰۴ و ۰/۲۹ به ترتیب در فرایند ازن‌زنی ساده و ازن/پرسولفات به‌دست آمد. همچنین بخش قابل تجزیه COD از ۲۴ درصد به ۲۸ و ۳۹ درصد افزایش یافت. COD محلول ۵۹ درصد بود که به ۶۵ و ۷۲ درصد رسید [۲۶].

هدف از این مطالعه تعیین کارایی فرایند ازن/پرسولفات در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از پساب حاوی غلظت‌های بالای این آلاینده مانند پساب صنایع داروسازی است.

۲- مواد و روش‌ها

این مطالعه، یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی است که در یک راکتور نیمه پیوسته ازن‌زنی به حجم مفید ۱ لیتر در آزمایشگاه تحقیقات شیمی محیط دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام پذیرفت.

تماس طولانی مدت با آلودگی آنتی‌بیوتیکی باعث ایجاد عوارض مزمن در انسان و تأثیر بر اکوسیستم می‌شود [۸]. علاوه بر آن حضور آنتی‌بیوتیک‌ها در آب‌های طبیعی باعث کمک به ایجاد مقاومت آنتی‌بیوتیکی میکروب‌ها می‌شود. از دیگر نگرانی‌های موجود در رابطه با آنتی‌بیوتیک‌ها، تأثیرگذاری این مواد بر روی پاتوژن‌های غیر هدف، تغییر ساختار، غنای جلبک‌های موجود در منابع آبی، مداخله بر فوتوسنتز گیاهان و ایجاد ناهنجاری‌های مورفولوژی در گیاهان است [۹ و ۱۰]. واحدهای متداول تصفیه آب و فاضلاب قادر به حذف آنتی‌بیوتیک‌ها نیستند؛ بنابراین با استفاده از روش‌های تصفیه پیشرفته باید آنتی‌بیوتیک‌ها را از محیط حذف نمود. از جمله روش‌های مورد استفاده در حذف CIP می‌توان به فرایند سونولیز، فوتوفنتون، فوتوکاتالیست و غیره اشاره نمود [۱۱، ۱۲ و ۱۳]. یکی از روش‌های مورد استفاده در تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده‌های مقاوم استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته تحت عنوان AOPs است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های اکسیدکننده قوی استوار هستند که تمایل بالایی در تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها دارند [۱۴]. واکنش‌های اکسیداسیون، واکنش‌هایی هستند که در طی آنها یک یا چند الکترون از ماده شیمیایی مورد نظر به ماده دیگر که اکسیدکننده نامیده می‌شود، منتقل می‌شود [۱۵].

بنابراین استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته^۱، راهکاری مناسب در راستای تخریب و از بین بردن این گونه آلودگی است. یکی از روش‌های AOPs که مورد استفاده قرار گرفته است، کاربرد فرایند ازن‌زنی است. ازن به تنهایی نمی‌تواند ترکیبات آلی را کاملاً اکسید کرده و باعث معدنی شدن آنها شود و باعث تولید مواد حد واسط سمی و خطرناک می‌شود [۱۶-۱۹]؛ بنابراین طی چندین سال اخیر، از فرایندهای ترکیبی مانند استفاده توأم از ازن و پراکسید هیدروژن، ازن و اشعه فرابنفش، فرایند ازن‌زنی توأم با فرایند فنتون و فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری استفاده شده است [۲۰، ۲۱ و ۲۲]. امروزه استفاده از پرسولفات به‌عنوان یک ماده اکسیدکننده رو به گسترش است. پرسولفات یک آنیون غیرانتخابی، محلول و نسبتاً پایدار در دمای اتاق بوده و قوی‌ترین اکسیدان خانواده پراکسیژن است. پتانسیل اکسیداسیون-احیای آن ۲/۰۱ ولت است و در مقایسه با پراکسید هیدروژن (با پتانسیل ۱/۸ ولت) و پرمنگنات (با پتانسیل ۱/۷ ولت) قوی‌تر است، ولی به مقدار ناچیزی از ازن (با پتانسیل ۲/۲۷ ولت) ضعیف‌تر است. رادیکال سولفات یکی از

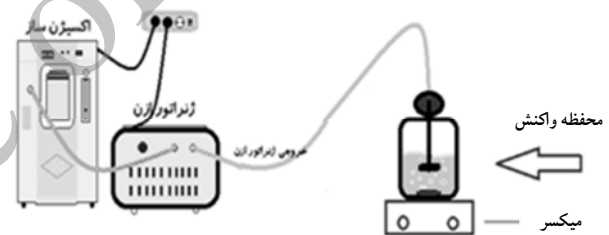
¹ Advanced Oxidation Processes (AOPs)

۲-۱- مواد و وسایل

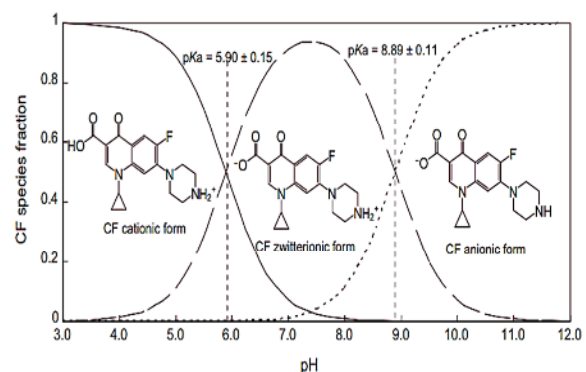
در این مطالعه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین (سیپروفلوکساسین) هیدروکلراید با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد) از شرکت داروسازی البرز و سایر مواد مورد نیاز مانند سدیم پرسولفات با درجه خلوص ۹۸ درصد، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید از شرکت های آلمانی مرک^۱ و سیگما آلدریج^۲ خریداری شد. همچنین در این مطالعه از دستگاه اکسیژن ساز مدل p ۳۳۰، ساخت شرکت ایران نوین و ازن ساز ساخت شرکت هیچ^۳، pH متر ساخت شرکت هیچ، دستگاه سانتریفوژ ساخت شرکت سیگما و دستگاه اسپکتروفتومتر مدل DR5000 ساخت شرکت هیچ استفاده شد. طرح شماتیک فرایند و ساختار شیمیایی آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در pH های مختلف در شکل های ۱ و ۲ ارائه شده است.

۲-۲- مشخصات پایلوت مورد استفاده

در این مطالعه از یک پایلوت به حجم مفید یک لیتر به صورت راکتور نیمه پیوسته که شامل دستگاه اکسیژن ساز، ازن ساز و گاز شوی یک لیتری بود، در زیر هود استفاده شد. سیستم مورد استفاده در این مطالعه امکان تولید ۱ گرم ازن در دقیقه را داشت.



شکل ۱- طرح شماتیک پایلوت مورد استفاده



شکل ۲- ساختار مولکولی CIP و شکل یونی در pH های مختلف و pKa [۸]

۲-۳- روش کار

در ابتدا با حل کردن مقدار مشخصی از پودر آنتی بیوتیک، محلولی با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر به عنوان محلول مادر تهیه شد (تهیه به صورت روزانه). سپس غلظت های ۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر از آنتی بیوتیک برای رسم منحنی کالیبراسیون توسط دستگاه DR5000 در pH برابر ۷ تهیه شد و در ادامه نیز اسکن طول موج و همچنین قرائت نمونه ها در ابتدا و پایان هر مرحله از آزمایش در pH برابر ۷ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر انجام شد. غلظت های مختلف از آنتی بیوتیک در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در محدوده pH بین ۳ تا ۱۱ در حضور پرسولفات در بازه غلظت صفر تا ۱۵ میلی مولار در زمان های مختلف مورد آزمایش قرار گرفت و کارایی فرایند ازن/پرسولفات در حذف این آلاینده بررسی شد. در این مطالعه تنظیم pH محیط با استفاده از اسید سولفوریک ۱ مولار و هیدروکسید سدیم ۱ نرمال صورت گرفت و فرایند ازن زنی/پرسولفات توسط راکتور طراحی شده صورت پذیرفت. در ادامه برای اندازه گیری غلظت اولیه و غلظت باقیمانده پس از فرایند مذکور از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۷۵ نانومتر در pH برابر ۷ استفاده شد [۲۷]. در این مطالعه ۵ سی سی از نمونه در زمان های تعیین شده برداشته شد و تغییر pH به ۷ و پس از ۵ دقیقه سانتریفوژ با استفاده از سل کوارتز در طول موج ذکر شده قرائت شد و با استفاده از منحنی کالیبراسیون و رابطه ۱ میزان غلظت به دست آمد.

$$\text{Removal (\%)} = (C_i - C_f / C_i) \times 100 \quad (1)$$

که در آن

C_i غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر حسب میلی گرم در لیتر، C_f غلظت باقیمانده آنتی بیوتیک بر حسب میلی گرم در لیتر و Removal کارایی حذف آنتی بیوتیک CIP بر حسب درصد است.

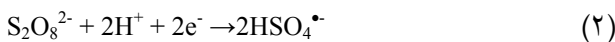
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین زمان تماس بهینه

در بخش نخست برای تعیین زمان واکنش بهینه در شرایط یکسان و ثابت پارامترها که شامل: pH برابر ۳، غلظت آنیون پرسولفات برابر ۵ میلی مولار، غلظت اولیه آنتی بیوتیک برابر ۱۰ میلی گرم در لیتر، دز اسمی ازن برابر ۱ گرم در ساعت بود، از بازه زمانی صفر تا ثابت شدن کارایی فرایند در حذف فرایند نمونه برداری صورت گرفت و در نهایت زمان واکنش ۳۰ دقیقه به عنوان زمان واکنش بهینه تعیین شد. پس از این مدت زمان کارایی فرایند ثابت شد.

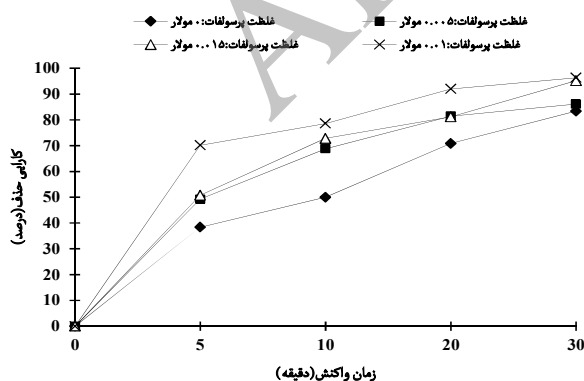
¹ Merck
² Sigma Aldrich
³ HACH

قوی تری نسبت به رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن دارد و به همراه مولکول ازن باعث تخریب ماده آلی می شود. در pH بازی نیز رادیکال پرسولفات در حضور یون هیدروکسیل تولید می شود (رابطه ۲) و به همراه رادیکال هیدروکسیل باعث از بین بردن آلایند آلی می شود. بنابراین طبق شرایط فوق انتظار می رود که در pH اسیدی و بازی راندمان فرایند در حداکثر مقدار خود باشد که نتایج به دست آمده بیانگر این موضوع است. مطالعات پیشین سایر پژوهشگران نیز بیانگر این موضوع است که فرایند ازن/پرسولفات در pH اسیدی و pH قلیایی دارای کارایی مناسبی است. عبدالعزیز و همکاران در سال ۲۰۱۳ طی مطالعه ای که بر روی تثبیت شیرابه با فرایند ازن/پرسولفات انجام داده اند بالاترین کارایی فرایند را در pH برابر ۱۰ گزارش کرده اند که در آن میزان حذف COD شیرابه ۷۲ درصد بوده است [۲۹]. همچنین دنگ و همکاران در سال ۲۰۱۱ بالاترین کارایی حذف COD و آمونیاک توسط پرسولفات فعال شده را ۹۱ و ۱۰۰ درصد در pH برابر ۴ گزارش کرده اند [۳۰].



۳-۳- تعیین غلظت بهینه آنیون پرسولفات

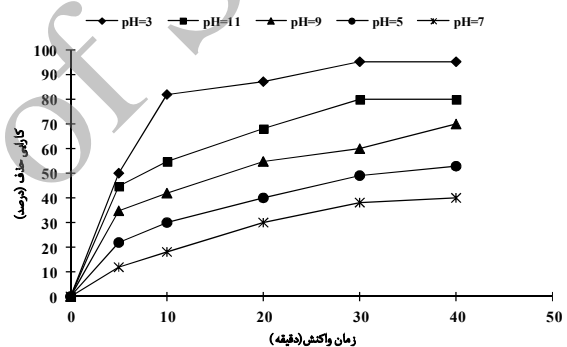
پس از بررسی تأثیر pH محیط و تعیین pH بهینه و زمان واکنش بهینه، در گام بعد تأثیر حضور آنیون پرسولفات در محیط مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله از مطالعه که نتایج آن در شکل ۴ ارائه شده است، در pH برابر ۳ و زمان تماس ۳۰ دقیقه غلظت های ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی مولار از آنیون پرسولفات به محیط واکنش اضافه شد و میزان تأثیر این ماده بر حذف CIP سنجیده شد.



شکل ۴- تأثیر غلظت پرسولفات نسبت به زمان بر کارایی فرایند ازن/پرسولفات (غلظت اولیه CIP=10 mg/L؛ pH=3؛ دز ازن ۱ گرم در ساعت و زمان واکنش ۳۰ دقیقه)

۳-۲- تعیین pH بهینه بر کارایی فرایند

نتایج مطالعات تأثیر pH اولیه محیط (pH_i) در محدوده ۳ تا ۱۱ بر کارایی فرایند در شکل ۳ نشان داده شده است. در این مرحله، غلظت اولیه آنتی بیوتیک CIP برابر ۱۰ میلی گرم در لیتر، میزان دز پرسولفات ۵ میلی مولار، دز اسمی ازن ۱ گرم در ساعت و زمان واکنش بهینه ۳۰ دقیقه بود. نتایج حاکی از تأثیر زیاد pH در کارایی فرایند بود. بعد از ۳۰ دقیقه از فرایند و در pH برابر ۳، حداکثر کارایی حذف ۹۵/۱۶ درصد مشاهده شد. با افزایش pH تا محدوده خنثی، کارایی فرایند کاهش چشمگیری داشت به طوری که در pH برابر ۷ و بعد از ۳۰ دقیقه از فرایند، حداکثر کارایی به ۴۷/۲۴ درصد رسید. اما با افزایش pH اولیه مجدداً افزایش راندمان حذف به دست آمد و در pH برابر ۱۱ راندمان به ۸۰ درصد رسید. همچنین در پایان هر آزمایش pH نهایی (pH_f) اندازه گیری شد، نتایج حاکی از تغییر pH نهایی در همه آزمایش ها بود. تغییر pH برای نمونه های اسیدی بیشتر و برای نمونه های قلیایی کمتر بود.



شکل ۳- تأثیر pH محیط نسبت به زمان بر کارایی فرایند

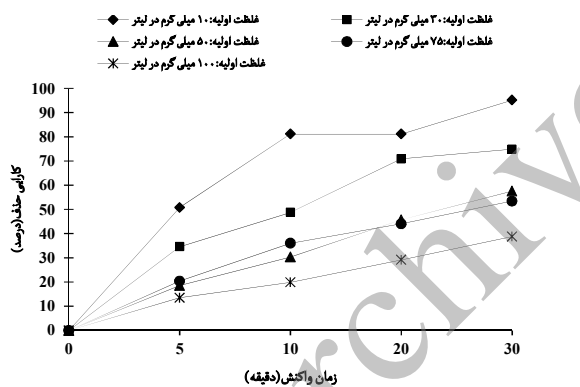
ازن/پرسولفات (غلظت اولیه CIP=10 mg/L؛ دز پرسولفات ۰/۵ میلی مولار؛ دز ازن ۱ گرم در ساعت)

یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر فرایندهای شیمیایی به ویژه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، pH محیط است. سرعت واکنش های شیمیایی به pH محیط بستگی دارد و به صورت مستقیم یا غیر مستقیم بر فرایند تأثیرگذار است. در فرایندهای AOPs تغییرات pH از طریق تولید رادیکال های متنوع بر میزان اکسیداسیون تأثیرگذار است [۲۸]. در این مطالعه همانطور که اشاره شد، محدوده pH بین ۳ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. در این فرایند pH محیط تعیین کننده میزان رادیکال های تولیدی هیدروکسیل و سولفات است. در pH اسیدی طبق رابطه ۱، یون هیدروژن به همراه عامل فعال کننده باعث تولید رادیکال سولفات از آنیون پرسولفات می شود که قدرت اکسیدکنندگی

از ۱ به ۱۰ میلی مولار راندمان حذف بیس فنل از ۵/۵۷ درصد به ۹۹/۲ درصد رسیده است ولی با افزایش غلظت پرسولفات از ۱۰ به ۲۰ میلی مولار، راندمان ثابت مانده است. همچنین مطالعات دیگر از این پژوهشگر بر روی حذف رنگ اسید اورنج ۷ با فرایند مذکور نشان داده است که با افزایش غلظت پرسولفات از ۲ به ۱۲ میلی مولار راندمان افزایش یافته است و در ادامه ثابت مانده است [۳۴].

۳-۴- تعیین غلظت CIP بهینه بر کارایی فرایند

در این مرحله از مطالعه و در شرایط بهینه pH محیط برابر ۳ و غلظت پرسولفات برابر ۱۰ میلی مولار و در مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه، غلظت‌های مختلف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) وارد محیط شده و کارایی فرایند بررسی شد. نتایج ارائه شده در شکل ۵ بیانگر این موضوع است که با افزایش غلظت CIP، راندمان کارایی کاهش می‌یابد به طوری که در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر CIP، حداکثر کارایی حذف مشاهده شد که برابر ۹۶/۳۶ درصد است و با افزایش غلظت CIP به ۱۰۰ میلی گرم در لیتر ۳۸/۷۸ درصد کاهش یافت.



شکل ۵- تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک CIP نسبت به زمان بر کارایی فرایند ازن/پرسولفات (pH=3؛ غلظت آنیون پرسولفات ۱۰ میلی مولار؛ دز ازن ۱ گرم در ساعت و زمان واکنش ۳۰ دقیقه)

همان‌گونه که در مقدمه اشاره شد آنتی بیوتیک‌ها در غلظت‌های مختلف در محیط یافت می‌شوند. بنابراین تعیین تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر کارایی فرایندها از جمله فرایند مورد مطالعه، انتخاب روش مناسب بر اساس غلظت اولیه و کارایی فرایند امری ضروری است. بدیهی است که افزایش غلظت آلاینده در محیط باعث مصرف بیشتر مواد اکسیدان مانند رادیکال سولفات، رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن بیشتر می‌شود. کاهش راندمان حذف با افزایش میزان حضور آلاینده را می‌توان این‌گونه تفسیر نمود که در

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، نوع و غلظت ماده اکسیدکننده از فاکتورهای مهم و تأثیرگذار محسوب می‌شود. آنیون پرسولفات با داشتن دو الکترون به‌عنوان یک اکسیدان قوی محسوب می‌شود که طی واکنش‌هایی در حضور فعال‌کننده‌ها (روابط ۳ تا ۶) باعث تولید رادیکال آزاد سولفات با قدرت اکسیداسیون و احیای بالا می‌شود و توان رقابت با مولکول ازن و رادیکال آزاد هیدروکسیل در اکسید کردن مواد آلی را دارد [۳۱]. رادیکال پرسولفات تولید شده یکی از تأثیرگذارترین عوامل اکسید کننده است که توانایی تجزیه ترکیبات آلی مقاوم به دی اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی را دارد، این رادیکال نه تنها توانایی حمله به ترکیبات آلی به صورت مستقیم و تجزیه آنها را دارد، بلکه قادر است به صورت غیر مستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید نماید که خود عامل مهمی در تجزیه مواد آلی به‌شمار می‌رود [۳۲].

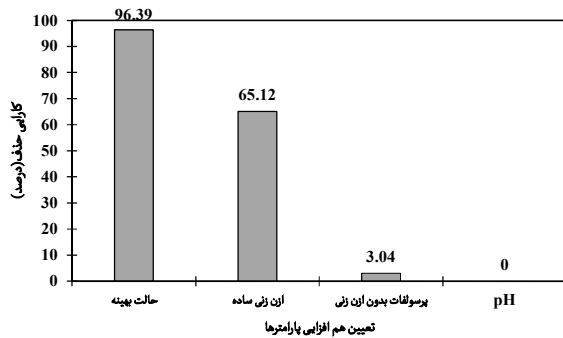


همان‌گونه که از نتایج بر می‌آید افزایش حضور آنیون پرسولفات تا حد خاصی، به‌عنوان منبع تولید رادیکال سولفات که قوی‌ترین رادیکال اکسید کننده است عمل می‌کند و موجب افزایش تولید این رادیکال در محیط می‌شود و این رادیکال باعث تجزیه آنتی بیوتیک می‌شود. اما نتایج نشان می‌دهد که تا غلظت ۱۰ میلی مولار، باعث افزایش کارایی حذف شده و راندمان به ۹۶/۳۶ رسیده است و در ادامه با افزایش غلظت آنیون پرسولفات، راندمان به ۸۸/۷۷ درصد کاهش یافته است. این رفتار پرسولفات را می‌توان با واکنش زیر توضیح داد



با افزایش غلظت ماده اکسید کننده به بیش از مقدار بهینه، رادیکال پرسولفات به‌عنوان رادیکال اسکاونجر عمل کرده و به عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات عمل می‌کند و به‌طور کلی باعث از بین رفتن رادیکال‌های سولفات می‌شود. نتایج به‌دست آمده با مطالعه ژانگ و همکاران در سال ۲۰۱۳ بر روی حذف بیس فنل آ با فرایند پرسولفات فعال شده به روش الکتریکی انجام داده‌اند همخوانی دارد [۳۳]. در مطالعه ژانگ با افزایش غلظت پرسولفات

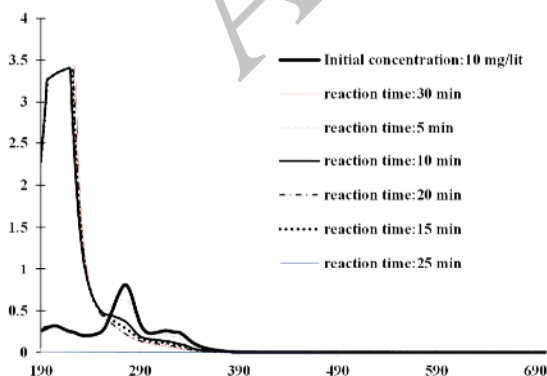
استفاده از سه پارامتر پرسولفات، جریان الکتریکی و یون آهن سه ظرفیتی است [۳۳].



شکل ۶- تعیین تأثیر پارامترهای مورد مطالعه بر روی یکدیگر

۳-۶- تغییرات ایجاد شده در طیف UV-VIS و تعیین تغییرات CIP

شکل ۷ تغییرات ایجاد شده در طیف UV-VIS در شرایط بهینه مطالعه را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشخص است بالاترین پیک موجود در نمونه اولیه CIP در طول موج ۲۷۵ نانومتر مشاهده شد و این پیک با گذشت زمان واکنش، کاهش می‌یابد که بیانگر تجزیه و حذف CIP است. در همین حال، یک افزایش ناگهانی در جذب در منطقه UV بعد از شروع واکنش، مشاهده شد که منعکس کننده شکل‌گیری محصولات حد واسطه با حلقه‌های آروماتیک و بیانگر مقاوم بودن این حلقه‌هاست و همچنین نشان می‌دهد که معدنی‌سازی به صورت کامل در مدت زمان ۳۰ دقیقه صورت نمی‌گیرد و می‌توان با افزایش زمان واکنش، درصد بالاتری معدنی‌سازی انجام داد. آزمایش COD مشخص نمود که تنها ۳۵ درصد از COD اولیه در مدت زمان ۳۰ دقیقه حذف شده است و برای حذف بالاتر COD به زمان واکنش بیشتری نیاز است.



شکل ۷- اسکن طول موج آنتی بیوتیک CIP

شرایطی که تمامی پارامترها از قبیل میزان ازن ورودی، غلظت پرسولفات و زمان واکنش ثابت است، در این حالت میزان مشخص و ثابتی از رادیکال سولفات و مولکول ازن به عنوان عوامل اکسید کننده، تولید و وارد محفظه واکنش می‌شود زیرا میزان دبی ازن اسمی ورودی و میزان آنیون پرسولفات موجود در محفظه واکنش ثابت است. در این حالت غلظت اولیه آلاینده، به عنوان مصرف کننده عوامل اکسید کننده افزایش می‌یابد در نتیجه فرایند تجزیه آلاینده در غلظت‌های بالا به دلیل حضور بیشتر آلاینده در محیط به صورت کامل صورت نمی‌گیرد و باعث کاهش راندمان و تولید محصولات حد واسط می‌شود. نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه ادریان و همکاران در سال ۲۰۱۱ و هوانگ و همکاران در سال ۲۰۱۲ بر روی حذف CIP با فرایند ازن زنی کاتالیزوری همخوانی دارد. در این مطالعات نیز بالاترین کارایی فرایندها در پایین‌ترین مقدار CIP مشاهده شد [۳۵ و ۳۶].

۳-۵- تأثیر ازن زنی ساده، میزان غلظت پرسولفات و pH محیط بر کارایی فرایند

در این مرحله از مطالعه به صورت جداگانه تأثیر پارامترهای مورد مطالعه در این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای میزان ازن زنی ساده، میزان غلظت پرسولفات و pH محیط مورد مطالعه قرار گرفت که در شکل ۶ نمایش داده شده است. هدف از این بخش، تعیین تأثیر نسبی هر کدام از پارامترهای مورد مطالعه بر کارایی فرایند و اثر سینرژیستی پارامترها است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در شرایط بهینه آزمایش که عبارت است از غلظت اولیه CIP برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۳، غلظت پرسولفات برابر ۱۰ میلی‌مولار و زمان واکنش ۳۰ دقیقه، کارایی فرایند در حالت حداکثری است و برابر ۹۶/۳۶ درصد است. اما هنگامی که تنها ازن زنی صورت می‌گیرد، ۶۵/۱۲ درصد از CIP و پرسولفات به تنهایی ۳/۰۴ درصد از CIP را حذف نموده است و pH محیط به تنهایی هیچ تأثیری بر حذف CIP ندارد؛ بنابراین میزان هم‌افزایی راندمان مشخص شد.

بررسی تأثیر پارامترهای دخیل در مطالعه می‌تواند به خوبی رابطه و اینتراکتیو بین پارامترها را مشخص نماید. در مطالعه‌ای که توسط ژانگ در حذف بیس فنل آ با استفاده از فرایند الکتروپرسولفات انجام شده است، تأثیر گذاری پارامترهای پرسولفات به تنهایی، یون آهن سه ظرفیتی و پرسولفات، جریان الکتریکی (EC)، جریان الکتریکی و یون آهن سه ظرفیتی، جریان الکتریکی و پرسولفات و پرسولفات و جریان الکتریکی و یون آهن سه ظرفیتی مورد مطالعه قرار گرفته است و نتایج نشان داده که بالاترین کارایی مربوط به

به مدل سازی و اجرای بهتر فرایند در مقیاس کاربردی کمک خواهد نمود. در این مطالعه برای مطالعه سینتیک واکنش از سه مدل سینتیک درجه صفر، درجه یک و درجه دو استفاده شد که اطلاعات مربوط به سینتیک ها در جدول ۱ و نتایج مطالعات سینتیک فرایند در جدول ۲ و شکل ۸ آمده است. همانگونه که مشاهده می شود واکنش در فرایند مورد مطالعه از سینتیک درجه دو تبعیت می کند.

در مطالعات صورت گرفته توسط ژانگ و رونگ ژو نیز از اسکن طول موج در راستای بررسی میزان حذف آلاینده و میزان تولید مواد حد واسط و میزان معدنی سازی استفاده شده است [۳۷].

۳-۷- سینتیک فرایند

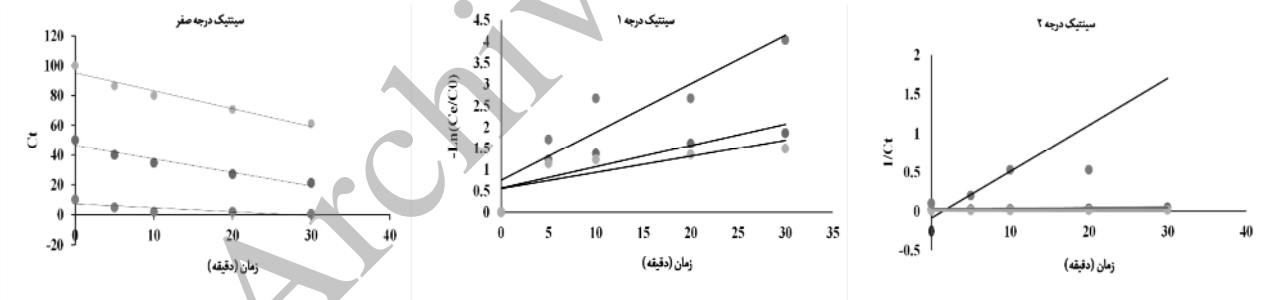
در تمامی فرایندها برای پی بردن به نحوه انجام واکنش حذف آلاینده، مطالعه سینتیک واکنش انجام می شود. این بخش از مطالعه

جدول ۱- معادله سینتیک های درجه صفر، یک و دو

مدل سینتیکی	معادله	شکل خطی
سینتیک درجه صفر	$r_c = dc / dt = K_0$	$C - C_0 = -K_0t$
سینتیک درجه یک	$r_c = dc / dt = K_1C$	$\ln C / C_0 = -K_1t$
سینتیک درجه دو	$r_c = dc / dt = K_2C^2$	$1/C - 1/C_0 = -K_2t$

جدول ۲- نتایج مطالعات سینتیک

سینتیک درجه دو		سینتیک درجه یک		سینتیک درجه صفر		غلظت آلاینده (میلی گرم در لیتر)
R^2	K_2	R^2	K_1	R^2	K_0	
۰/۸	۰/۰۵۹۶	۰/۸۳۴۲	۰/۱۱۲۹	۰/۷۱	۰/۲۶۴۷	۱۰
۰/۹۹	۰/۰۹	۰/۷	۰/۰۵	۰/۹۴	۰/۹۰۵۰	۵۰
۰/۹۹	۰/۰۹۰۱	۰/۵۸	۰/۰۳۷۹	۰/۹۴۸۱	۲/۹۵	۱۰۰



شکل ۸- سینتیک مطالعه

۴- نتیجه گیری

مستقیم است. افزایش غلظت اولیه آلاینده کاهش کارایی فرایند را به دنبال داشت و بیشترین میزان حذف CIP در پایین ترین غلظت و کمترین کارایی حذف در بالاترین غلظت انتخابی آلاینده صورت گرفت. زمان واکنش بهینه در فرایندهای مختلف دارای محدوده گسترده ای است که می تواند از زمان بسیار کوتاه در حد چند دقیقه تا چند روز باشد. زمان واکنش به عنوان یک رکن اصلی در طراحی حجم واحدهای تصفیه محسوب می شود که در تمامی مطالعات به

نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد، pH، غلظت پرسولفات، ازن ورودی به راکتور، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده تأثیر چشمگیری در کارایی فرایند دارد. بیشترین کارایی فرایند در pH اسیدی (pH برابر ۳) مشاهده شد و با تغییر pH کارایی دچار تغییرات شد. به طوری که با افزایش pH تا محدوده قلیایی pH برابر ۱۱ کاهش و مجدداً افزایش یافت. کارایی فرایند با تغییرات افزایشی پرسولفات تا حد مشخصی (۱۰ میلی مولار) دارای رابطه

۵- قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند (شماره طرح مصوب ۹۳۰۲۲۲۸۴۵).

تعیین مقدار این پارامتر اشاره شده است. با افزایش زمان واکنش بهینه در فرایندهای مختلف به حجم بالایی از واحد و در نتیجه افزایش هزینه راهبری فرایند نیاز است. معدنی سازی فرایند به منزله انجام کامل حذف آلاینده تلقی می شود. به دلیل وجود حلقه های آروماتیک در ترکیب این آنتی بیوتیک مسلم است که به زمان بیشتری برای معدنی سازی کامل احتیاج است.

۶- مراجع

1. Levy, S.B. (2002). *The antibiotic paradox*, Da Capo Press, USA.
2. Carrasquillo, A.J., Bruland, G. L., Mackay, A.A., and Vasudevan, D. (2008). "Sorption of ciprofloxacin and oxytetracycline zwitterions to soils and soil minerals: Influence of compound structure." *Environmental Science and Technology*, 42(20), 7634-7642.
3. Ji, Y., Ferronato, C., Salvador, A., Yang, X., and Chovelon, J.M. (2014). "Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics." *Science of the Total Environment*, 472, 800-808.
4. Capriotti, A.L., Cavaliera, Ch., Piovesana, S., Samperi, R., and Legana, A. (2012). "Multiclass screening method based on solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of antimicrobials and mycotoxins in egg." *J. of Chromatography A*, 1268, 84-90.
5. Peng, H., Pan, B., Wu, M., Liu, Y., Zhang, D., and Xing, B. (2012). "Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: Hydrophobicity-and structure-controlled process." *J. of Hazardous Materials*, 233, 89-96.
6. LaPara, T.M., Burch, T.R., Macnamara, P. J., Tan, D.T., Yan, M., and Eichmiller, J.J. (2011). "Tertiary-treated municipal wastewater is a significant point source of antibiotic resistance genes into Duluth-Superior Harbor." *Environmental Science and Technology*, 45(22), 9543-9549.
7. Watkinson, A., Murby, E., and Costanzo, S. (2007). "Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling." *Water Research*, 41(18), 4164-4176.
8. Li, Z. (2011). "A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite." *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88(1), 339-344.
9. Gu, C. (2007). "Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid." *Chemosphere*, 66(8), 1494-1501.
10. Wei, R. (2011). "Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China." *Chemosphere*, 82(10), 1408-1414.
11. De Bel, E., Dewulf, J., De Witte, B., Van Langenhove, H., and Janssen, C. (2009). "Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products." *Chemosphere*, 77(2), 291-295.
12. Bobu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., and Schulte Hostede, S. (2008). "Degradation studies of ciprofloxacin on a pillared iron catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(1), 15-23.
13. Gad-Allah, T.A., Ali, M.E., and Badawy, M.I. (2011). "Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight." *J. of Hazardous Materials*, 186 (1), 751-755.
14. Matilainen, A., and Sillanpää, M. (2010). "Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes." *Chemosphere*, 80(4), 351-365.
15. Manhal, A., Regis, O., Driss, M., Florence, P., Bertrand, G., Vel Leiten, N. K., and Baukari, S. (2012). "An optimal control of a wastewater treatment reactor by catalytic ozonation." *Control Engineering Practice.*, 21(1), 105-112.
16. Adedapo, R. (2005). "Disinfection by-product formation in drinking water treated with chlorine following UV photolysis and UV/H₂O₂." Thesis Presented to the University of Waterloo, Ontario, Canada.
17. Busca, G., and Berardinelli, S. (2008). "Technologies for the removal of phenol from fluid stream: A short review of recent developments." *J. of Hazardous Material*, 160, 268-288.

18. Fernando, J.B., Francisco, J.R., and Ramon, M.E. (2009). "Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor." *Appl Catal B: Environmental*, 39, 221-231.
19. Laisheng, L., Wanpeng, Z., and Pengyi, Z. (2007). "UV/O₃-BAC Process for removing organic pollutants in secondary effluents." *Desalination*, 207, 114-124.
20. Lucas, M.S., Peres, J.A., and Puma, G.L. (2010). "Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics." *Separation and Purification Technology*, 72(3), 235-241.
21. Rosenfeldt, E.J., Linden, K.G., Canonica, S., and Gunten, U.S. (2006). "Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂." *Water Research*, 40(20), 3695-3704.
22. Nawrocki, J., and Kasprzyk-Hordern, B. (2010). "The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation." *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1), 27-42.
23. Waldemer, R.H., Tratney, R, P.G., Johnson, R.L., and Nurmi, J.T. (2007). "Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: Kinetics and products." *Environmental Science and Technology*, 41(3), 1010-1015.
24. Wang, W.H., Hoag, G.E., Collins, J.B., and Naidu, R. (2013). "Evaluation of surfactant-enhanced in situ chemical oxidation (S-ISCO) in contaminated soil." *Water, Air, and Soil Pollution*, 224(12), 1-9.
25. Abu Amr, S.S., Abdui Aziz, H., and Adlan, M.N. (2013). "Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process." *Waste Management*, 33(6), 1434-1441.
26. Abu Amr, A., Abdui Aziz, H., Adlan, M. N., and Alkaseh, J. M. A. (2013). "Effect of ozone and ozone/persulfate processes on biodegradable and soluble characteristics of semiaerobic stabilized leachate." *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 33(1), 184-191.
27. Nagaralli, B., Seetharamappa, J., and Melwanki, M. (2002). "Sensitive spectrophotometric methods for the determination of amoxicillin, ciprofloxacin and piroxicam in pure and pharmaceutical formulations." *J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 29(5), 859-864.
28. Rahim Pouran, S., Abdul Raman, A.A., and Wan Daud, W.M.A. (2014). "Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions." *J. of Cleaner Production*, 64, 24-35.
29. Abu Amr, S.S., Aziz, H.A., and Adlan, M.N. (2013). "Optimization of stabilized leachate treatment using ozone/persulfate in the advanced oxidation process." *Waste Management*, 33(6), 1434-1441.
30. Deng, Y., and Ezyske, C.M. (2011). "Sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for simultaneous removal of refractory organic contaminants and ammonia in landfill leachate." *Water Research*, 45(18), 6189-6194.
31. Yang, S., Wang, P., Yang, X., Wei, G., Zhang, W., and Shan, L. (2009). "A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation." *J. of Environmental Sciences*, 921(9), 1175-1180.
32. Ta, N., Hong, J., Tingfeng, L., and Sun, Ch. (2006). "Degradation of atrazine by microwave-assisted electrodeless discharge mercury lamp in aqueous solution." *J. of Hazardous Materials*, 138(1), 187-194.
33. Lin, H., Wu, J., and Zhang, H. (2013). "Degradation of bisphenol a in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process." *Separation and Purification Technology*, 117, 18-23.
34. Wu, J., Zhang, H., and Qiu, J. (2012). "Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process." *J. of Hazardous Materials*, 215, 138-145.
35. Sui, M., Xing, S., Sheng, L., Huang, S.H., and Guo, H. (2012). "Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst." *J. of Hazardous Materials*, 227, 227-236.
36. Prieto, A., Moder, M., Rodil, R., Adrian, L., and Marco-Urrea, E. (2011). "Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products." *Bioresource Technology*, 102(23), 10987-10995.
37. Zhang, X., Zhang, Y., Zhao, H., He, Y., Li, X., and Yuan, Z. (2013). "Highly sensitive and selective colorimetric sensing of antibiotics in milk." *Analytica Chimica Acta*, 778, 63-69.