

بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2/ZnO در حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از محیط‌های آبی

مریم نوروزی چلچله^۱، عبدالمجید فدایی^۲، فاضل محمدی مقدم^۳، گشتاسب مردانی^۴

۱- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دپارتمان مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران
 ۲- استادیار مهندسی بهداشت محیط، دپارتمان مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران
 (نویسنده مسئول) ۰۲۸۳۳۳۲۰۲۹۹@ali2fadae@yahoo.com
 ۳- استادیار مهندسی بهداشت محیط، دپارتمان مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد، ایران
 ۴- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کارمند مرکز تحقیقات گیاهان دارویی و سلولی مولکولی دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، شهرکرد

(دریافت ۹۴/۱۰/۲۲ پذیرش ۹۵/۵/۱۳)

چکیده

از نگرانی‌های اصلی آلودگی‌های دارویی حضور آنتی بیوتیک‌ها در منابع آبی و فاضلاب است که سبب مقاومت میکروبی و افزایش مقاومت دارویی در انسان و جمعیت میکروب‌های بیماری‌زای محیط زیست می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/ZnO) در حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از محیط‌های آبی می‌باشد. این مطالعه به روش تجربی انجام گرفت. اندازه نانو ذره اکسید روی با استفاده از روش‌های XRD، SEM و TEM آنالیز شد. پارامترهای مؤثر بر فرایند اکسیداسیون از جمله pH (۳، ۷ و ۱۱)، نسبت مولی H_2O_2/ZnO (۱، ۱/۵ و ۳)، غلظت اولیه سفتریاکسون (۵، ۱۰ و ۱۵ میلی گرم در لیتر) و زمان تماس (۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه) بررسی شد. در این مطالعه از روش آنالیز آماری SPSS (آزمون ANOVA) استفاده شد. یافته‌های حاصل از XRD ساختار کریستالی هگزاگونال نانو ذرات اکسید روی را نشان داد، تصویر TEM کروی بودن این نانو ذرات را تأیید کرد و نتایج حاصل از تصویر SEM نشان داد که اندازه نانو ذره روی در این مطالعه کمتر از ۳۰ نانومتر است. نتایج نشان داد که در pH بهینه برابر با ۱۱ و زمان تماس ۹۰ دقیقه و نسبت مولی H_2O_2/ZnO برابر ۱/۵، کارایی حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون ۹۲ درصد می‌باشد. با توجه به یافته‌های این تحقیق فرایند اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2/ZnO از قدرت بالایی در حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از محلول‌های آبی برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: فرایند اکسیداسیون پیشرفته، نانو ذره اکسید روی، آنتی بیوتیک، سفتریاکسون، پراکسید هیدروژن

۱- مقدمه

می‌باشند که فقط در نوع و فراوانی آن‌ها تفاوت وجود دارد (Jones et al. 2003).

یکی از اثرات بالقوه آلاینده‌های دارویی و از بزرگ‌ترین نگرانی‌های اصلی آلودگی‌های دارویی حضور آنتی بیوتیک‌ها در منابع آبی و فاضلاب شهری است که سبب مقاومت میکروبی و افزایش مقاومت دارویی در انسان و جمعیت میکروب‌های بیماری‌زای محیط زیست (آب، خاک، هوا) می‌شود (Jones et al. 2003; Goldman et al. 1996).

مواد دارویی از عناصر بسیار مهم و جزء اصلی زندگی امروزی محسوب می‌شوند و برای درمان بیماری‌های انسان و حیوان مورد استفاده قرار می‌گیرند (Sayadi et al. 2010). در سراسر جهان سالانه هزاران تن مواد دارویی مصرف می‌شود، اما سرنوشت نهایی بسیاری از آن‌ها مشخص نشده است. دفع بالای ۹۰ درصد از مواد دارویی بدون هیچ‌گونه تغییری از طریق سیستم‌های فاضلاب صورت می‌گیرد، بخش اعظم فاضلاب شهری حاوی داروها

ساختاری به پنی سیلین و حلقه بتالاکتام دارند (Botsoglou & Fletouris 2001)

سفتریاکسون از طریق تزریق داخل وریدی و داخل عضلانی مصرف می شود که در محدوده وسیعی از بیماری های عفونی مورد استفاده قرار می گیرد. حدود ۴۰ تا ۶۵ درصد از یک دز سفتریاکسون به صورت دست نخورده از طریق ادرار و بیش از ۴۰ درصد از طریق مجاری صفراوی دفع می شود (Alvarez-coca et al. 2000; Palanduz et al. 2000)

بعد از دگزامتازون و پنی سیلین ۳-۳-۶، سفتریاکسون سومین داروی پرمصرف کشور ایران است که در سال ۳۳ میلیون دز سفتریاکسون در کشور مصرف می شود (Zamani 2011).

روش های مختلفی برای حذف آنتی بیوتیک ها به کار برده شده از جمله فرایندهای بیولوژیکی که با این روش تجزیه قابل ملاحظه ای در آنتی بیوتیک ها مشاهده نشده است (Homem & Santos 2011).

روش جذب نیز تأثیر چندانی بر حذف آنتی بیوتیک ها نداشته، در این روش آلاینده از بین نمی رود بلکه باعث تغلیظ و جمع شدن آلاینده در یک فاز می شود (Homem & Santos 2011; Adams et al. 2002)

بر اساس بررسی های انجام شده به نظر می رسد تصفیه توسط اسمز معکوس فرایندی مؤثر در حذف اغلب آنتی بیوتیک ها می باشد. با این حال وجود محدودیت هایی همچون گرفتگی غشا به دلیل تشکیل رسوب مواد شیمیایی، رشد میکروبی و تغییر در خصوصیات فیزیکی و شیمیایی سطح غشا، از جمله معایب به کارگیری این روش به شمار می آیند (Adams et al. 2002).

فرایند اکسیداسیون پیشرفته به طور کلی به فرایندی اطلاق می شود که در آن یک کاتالیست مانند اکسید روی، آهن و منگنز و یک ماده اکسید کننده قوی مانند آب اکسیژنه، ازن در حضور یا عدم حضور منبع تابش اشعه فرابنفش مورد استفاده قرار می گیرد (Ren et al. 2010; Al-Momani et al. 2002).

در سال های اخیر فرایند اکسیداسیون پیشرفته که به تولید رادیکال های آزاد و فعال به ویژه OH^{\bullet} منجر می شود، به دلیل قدرت بالای اکسایش و کاهش آلودگی ناشی از مواد دارویی در محیط، بسیار مطرح بوده اند (Arsene et al. 2011; Pouloupoulos et al. 2006; Kusic et al. 2006)

این روش برای تخریب ترکیبات مقاوم نسبت به روش هایی دیگر کاربرد دارد و با توجه به قدرت اکسیدکنندگی بالا تحت شرایط خاص آنها را به شکل معدنی تبدیل

مصرف آنتی بیوتیک ها در درمان بیماری های عفونی انسان روز به روز در حال افزایش است (Hirsch et al. 1999; Hadi et al. 2011)

حدود ۱۵ درصد از مصرف مواد دارویی مربوط به گروه بزرگ آنتی بیوتیک ها می باشد (Yazdanbakhsh et al. 2012).

مصرف سالانه این دارو در سراسر جهان بین ۲۰۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰۰ تن تخمین زده شده است (Rodriguez-Mozaz 2015; Larsson 2014).

ورود مواد دارویی و آنتی بیوتیک ها و همچنین متابولیت های حاصل از آنها در محیط های آبی در سال های اخیر نگرانی های زیادی را به دنبال داشته است (Yazdanbakhsh et al. 2014).

آنتی بیوتیک ها پایدار و چربی دوست بوده و به راحتی تجزیه نمی شوند و ممکن است بخشی از آنها و متابولیت آنها از طریق مسیرهای مختلفی همچون تصفیه خانه های فاضلاب شهری و بیمارستانی، رواناب ها، نشن لندنفیل ها، نشن از حوض های پرورش ماهی، کاربرد فضولات حیوانی در زمین، زمین های کشاورزی و کشتارگاه ها به طور مستقیم یا غیر مستقیم وارد سیستم های آبی و خاکی شوند (Hirsch et al. 1999; Zhang et al. 2012; 2013).

آنتی بیوتیک ها در پساب بیمارستانی با غلظت بالاتر بر حسب میلی گرم در لیتر و در حد متوسط در فاضلاب شهری بر حسب میلی گرم در لیتر گزارش شده اند (Rahmani et al. 2014).

آنتی بیوتیک ها این پتانسیل را دارند که جمعیت میکروبی را در سیستم تصفیه فاضلاب تحت تأثیر قرار دهند. تغییر در جمعیت میکروب ها باعث تأثیر در نرخ تجزیه مواد آلی می شود. در نتیجه اثرات عوامل ضد میکروبی بر جمعیت میکروب ها یک موضوع مهم تلقی می شود (Ding & He 2010).

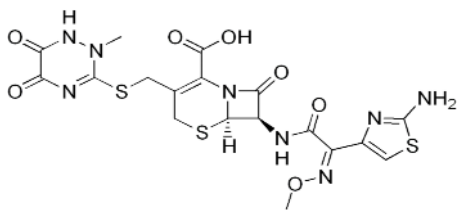
آنتی بیوتیک هایی که در تصفیه خانه فاضلاب حذف نشده اند و یا به مقدار کمی حذف شده اند در نهایت به آب های سطحی خواهند رسید که ممکن است ارگانسیم های مختلف را تحت تأثیر قرار دهند (Kummerer 2009).

یکی از طبقه بندی های مهم آنتی بیوتیک ها بر اساس وجود حلقه بتالاکتام در ساختمان آنها است که آنتی بیوتیک ها به دو دسته بتالاکتام و غیر بتالاکتام تقسیم می شوند (Botsoglou & Fletouris 2001)

آنتی بیوتیک سفتریاکسون یکی از اعضای خانواده بزرگ سفالوسپورین های نسل سوم است. سفالوسپورین ها شباهت

جدول ۱- خصوصیات آنتی بیوتیک سفتریاکسون

Table 1. Chemical specifications of Ceftriaxone

Molecular	Ceftriaxone Sodium
Chemical Formula	$C_{18}H_{16}N_8Na_2O_7S_3 \cdot 3.5H_2O$
Chemical Structure	
Molecular Weight	661.60
Another Name	Rocephin
Density	0.35 gr/mL
Solubility in Water	0.105 mg/mL in 25°C
pH	6.7

درصد کاهش آنتی بیوتیک صورت می گیرد (Plaominos et al. 2009). بر اساس مطالعات انجام شده در ارتباط با اثرات مضر آنتی بیوتیک ها در محیط زیست، در این مطالعه به بررسی کارایی روش اکسیداسیون پیشرفته (H_2O_2/ZnO) در حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از محیط های آبی پرداخته شده است.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد و وسایل

مطالعه حاضر از نوع تجربی است. آنتی بیوتیک سفتریاکسون از شرکت سیگما آلدریج^۱ خریداری شد که مشخصات آن در جدول ۱ آورده شده است. سولفات آهن، استونیتریل و متانول مورد نیاز HPLC، اسید کلریدریک و سود از شرکت مرک^۲ آلمان، نانو ذره ZnO از شرکت US Research Nanomaterials آمریکا خریداری شد که خصوصیات آن در جدول ۲ آورده شده است. تعداد نمونه ها به روش فاکتوریل محاسبه شد و برابر ۸۱ نمونه بود. به منظور اندازه گیری pH از دستگاه (Mettler, Model Mp230) و جهت اندازه گیری غلظت باقیمانده آنتی بیوتیک سفتریاکسون از دستگاه HPLC مدل Agilent 1200 با آشکارساز UV و ستون C18 (فاز معکوس، سایز ذرات $5\mu m$ ، قطر داخلی $6/4\text{ mm}$ ، طول 250 mm و سرعت جریان 1 mm/min ، Retention Time برابر $2/3$ دقیقه) استفاده شد.

¹ Sigma Aldrich

² Merck

می کند (Loures et al. 2013). این روش بیشترین کارایی را در حذف ترکیبات آلی دارد، دلیل استفاده از آن کارایی و پتانسیل اکسیداسیون بالا است (Yazdanbaksh et al. 2012). با این وجود معدنی شدن آلاینده های مقاوم آلی نیاز به غلظت بالای اکسید کننده و زمان تصفیه طولانی دارند که سبب افزایش هزینه تصفیه می شود و طی فرایند اکثراً ترکیبات واسطه تشکیل می شود که از تجزیه ترکیبات اولیه جلوگیری می نمایند (Mesdaghnia et al. 2004).

نانو ذرات اکسیدهای فلزی شامل: TiO_2 , ZnO , F_2O_3 می باشد. نانوذرات اکسید روی به خاطر خصوصیات منحصر به فرد نوری، کاتالیکی، نیمه هادی و پیزوالکتریکی به طور گسترده تولید و از نظر تکنولوژی در حال توسعه برای استفاده وسیع می باشند (Ledakowicz et al. 2001).

بررسی های مختلفی در ارتباط با حذف آنتی بیوتیک ها صورت گرفته است. در سال ۲۰۱۰ پژوهشی در مورد روی کاهش آنتی بیوتیک های آموکسی سیلین و آمپی سیلین و کلوکساسیلین از محیط های آبی توسط فتوکاتالیست ZnO انجام و مشاهده شد که میزان بهینه ZnO برابر $0/5$ گرم در لیتر، زمان تابش برابر 180 دقیقه و pH برابر 11 می باشد که تحت این موقعیت تخریب کامل آلاینده رخ داده است (Elmolla & Chauduri 2010). در سال ۲۰۰۹ تحقیقی بر روی کاهش آنتی بیوتیک تتراسایکلین توسط اکسیداسیون فتوکاتالیستی ZnO و TiO_2 انجام و مشاهده شد که با غلظت بهینه TiO_2 برابر $1/5$ گرم در لیتر و pH برابر $8/7$ ZnO برابر 1 گرم در لیتر و pH برابر 11 بعد از 15 دقیقه تابش 80

جدول ۲- خصوصیات نانو ذره اکسید روی

Table 2. Properties of the applied zinc oxide nano-particles

Chemical Name	ZnO
Purity	99.8%
Particulate Size	20 nm
Special Area	m ² /g
Shape	Globular
Color	White Powder
Other elements(negligible)	Al, Fe, Cu, Mg, Ca,.....

و نتایج نهایی به صورت میانگین گزارش شد، همچنین برای رسم نمودارها از نرم افزار اکسل استفاده شد. برای تعیین مورفولوژی و توزیع اندازه ذرات ZnO عکس‌های به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM^۱، TEM^۲، XRD^۳ مورد بررسی قرار گرفت (Ghalay et al. 2014; Noorimotlagh et al. 2013).

۳- نتایج و بحث

۱-۳- یافته‌ها

نتایج حاصل از کارایی حذف آنتی‌بیوتیک با تغییرات pH در شکل ۱ آورده شده است. در این نمودار ملاحظه گردید که با افزایش pH از ۳ به ۱۱ کارایی حذف آلاینده مورد نظر افزایش یافت. ($p < 0.05$)

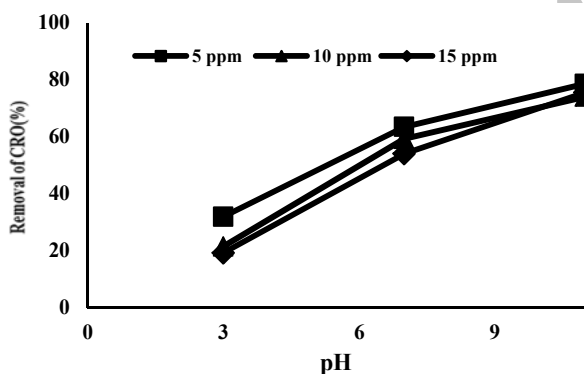


Fig. 1. Effect of pH on Ceftriaxone removal efficiency

شکل ۱- تأثیر pH بر کارایی حذف سفتریاکسون

شکل ۲ نشان‌دهنده تغییرات نسبت مولی H₂O₂/ZnO و تأثیر آن بر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون می‌باشد، که نتایج حاصل نشان می‌دهد با افزایش نسبت مولی از ۱ به ۱/۵ کارایی حذف

۲-۱- روش انجام آزمایش

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. سه غلظت آلاینده، سه زمان واکنش، سه نسبت مولی و سه pH در نظر گرفته شد. برای تعیین حجم نمونه از روش فاکتوریل کامل استفاده شد. آزمایش‌های مربوطه در ظروف ۲۵۰ میلی‌لیتری حاوی ۱۰۰ سی‌سی محلول آزمایش انجام شد. در ابتدا محلول استوک (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با استفاده از استاندارد سفتریاکسون تهیه شد. سپس استانداردهایی با غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم در لیتر از محلول استوک ساخته شدند و پس از انتقال به ظرف واکنش و تنظیم pHهای مورد نظر، مقادیر مورد نظر از ZnO و H₂O₂ به محلول اضافه شد، سپس اختلاط ترکیب با استفاده از شیکر (سرعت ۱۲۰ rpm) در سه زمان ۳۰ و ۶۰ و ۹۰ دقیقه انجام گرفت. از کاغذ استات سلولز ۰/۴۵ میکرومتر به منظور جداسازی کاتالیزور مصرفی استفاده شد و استخراج آلاینده به روش استخراج فاز جامد (SPE) با کمک کارتریج صورت گرفت و در پایان نمونه توسط دستگاه HPLC آنالیز شد. با توجه به کارایی حذف محاسبه شده، مطابق با معادله ۱ مقادیر بهینه مشخص شد

$$\text{Removal\%} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

که در معادله بالا

C₀ غلظت اولیه آلاینده بر حسب میلی‌گرم در لیتر و C_t غلظت نهایی بدست آمده از HPLC بر حسب میلی‌گرم در لیتر است (Mirzaee & Gharbani 2014). در این پژوهش نتایج به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار SPSS (آزمون ANOVA) آنالیز شد. در این مطالعه تأثیر سطوح عامل زمان تماس، مقدار اولیه مواد اکسیدکننده و pH بر روی فرایند حذف آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون مورد بررسی قرار گرفت. مقادیر بهینه بدست آمده سه بار تکرار شد

¹ Scanning electron microscope

² Transmission electron microscopy

³ X-Ray Diffraction

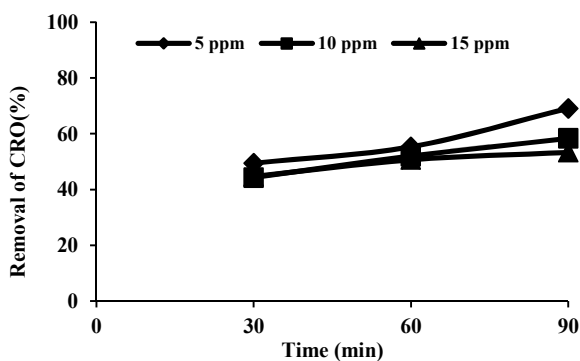


Fig. 3. Effect of contact time on Ceftriaxone removal efficiency

شکل ۳- اثر زمان تماس بر کارایی حذف سفتریاکسون

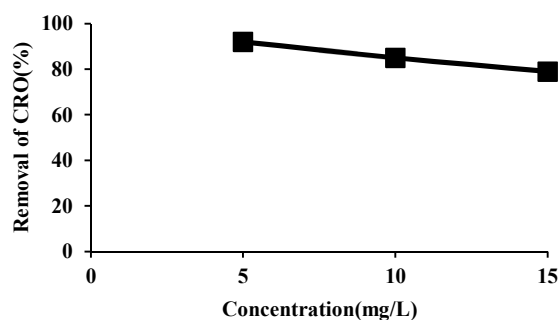


Fig. 4. Effect of initial concentration of Ceftriaxone on its removal efficiency (for a H_2O_2/ZnO molar ratio of 1.5 at pH equal to 11)

شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سفتریاکسون بر کارایی حذف

(نسبت مولی H_2O_2/ZnO برابر ۱/۵، pH برابر ۱۱)

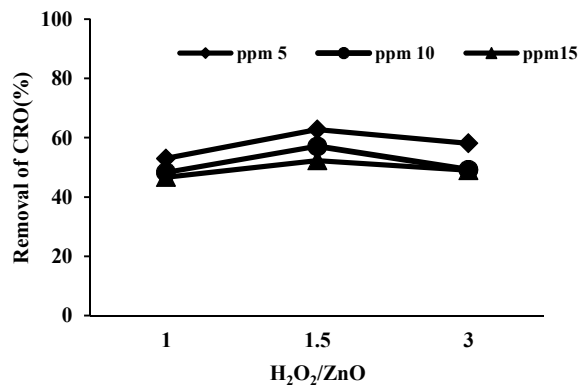


Fig. 2. Effect of H_2O_2/ZnO molar ratio on Ceftriaxone removal efficiency

شکل ۲- تأثیر نسبت مولی H_2O_2/ZnO بر کارایی حذف سفتریاکسون

آلاینده افزایش پیدا کرده است، اما طی تغییر این نسبت مولی از ۱/۵ به ۳ میزان حذف آلاینده کاهش می یابد. ($p > 0.05$). نتایج حاصل از کارایی حذف آنتی بیوتیک با تغییرات زمان در شکل ۳ نشان داده شده است، که با افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۹۰ دقیقه سبب افزایش حدود ۲۰ درصدی کارایی حذف شده است. ($p > 0.05$)

تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر کارایی حذف در شکل ۴ نشان داده شده است. در شکل ۵ تصاویر حاصل، نشان دهنده اندازه ذرات نانو ذره اکسید روی است.

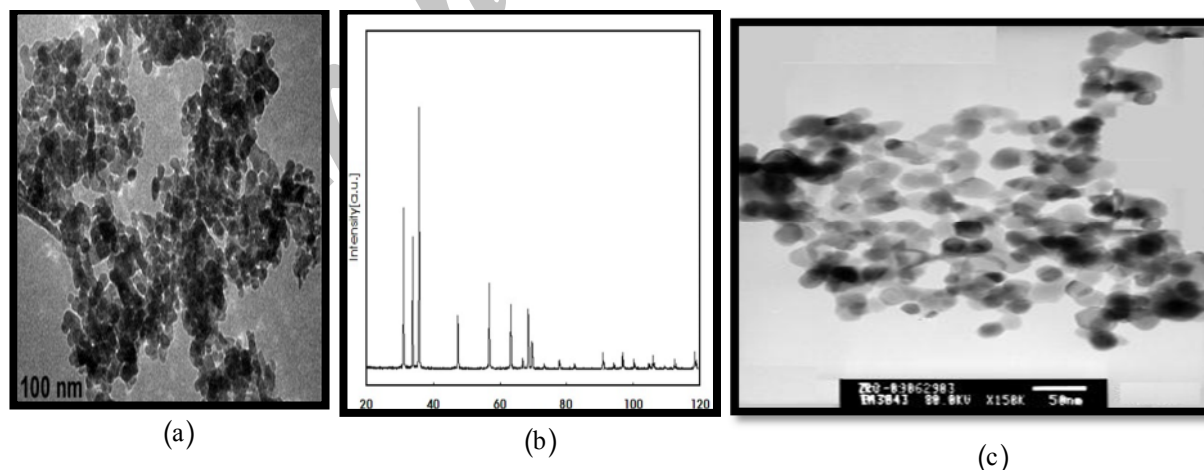


Fig. 5. a) TEM image of Zinc oxide nano-particle, b) XRD image of Zinc oxide nano-particle, and c) SEM image of Zinc oxide nano-particle

شکل ۵- (الف) تصویر TEM از نانو ذره اکسید روی (ب) تصویر XRD از نانو ذره اکسید روی (ج) تصویر SEM از نانو ذره اکسید روی

۳-۲- بحث

۳-۲-۱- نتایج حاصل از عکسبرداری نانو ذره روی

تصویر حاصل از XRD نشان داد نانو ذرات اکسید روی دارای ساختار کریستالی هگزاگونال بوده، تصویر TEM کروی بودن این نانو ذرات را تأیید کرد و نتایج حاصل از تصویر SEM نشان داد که اندازه نانو ذره روی در این مطالعه کمتر از ۳۰ نانومتر (۳۰-۱۰ nm) می باشد و بررسی تکنیک SEM نشان دهنده عدم وجود ناخالصی در نانو ذره اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق است.

۳-۲-۲- تعیین تأثیر pH بر حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون

در این مطالعه با توجه به شکل ۱ با افزایش pH از ۳ به ۱۱ میزان حذف سفتریاکسون افزایش یافته است و مقدار pH برابر ۱۱ به عنوان pH بهینه تعیین شد. تجزیه آنتی بیوتیک سفتریاکسون در pH قلیایی می تواند به دو دلیل باشد، دلیل اول بی ثباتی حلقه بتالاتام و تجزیه آنتی بیوتیک با حضور کاتالیزور ZnO در pH بالا صورت می گیرد.

دلیل دوم حضور OH⁻ بر روی ZnO به شکل رادیکال هیدروکسیل سبب جذب بهتر آنتی بیوتیک و تجزیه آن می شود (Dehghani et al. 2012; Hau & Poole 1971). طبق بررسی المولا و همکاران در سال ۲۰۰۹، بر روی حذف آنتی بیوتیک ها با استفاده از فتوکاتالیست ZnO میزان pH بهینه به دست آمده برابر ۱۱ می باشد (Elmolla & Chaudhuri 2010). در پژوهشی در سال ۲۰۱۴ با افزایش pH به بیشتر از ۹، تجزیه آنتی بیوتیک از ۷۰ درصد به حدود ۱۰۰ درصد نزدیک رسید (Ghali et al. 2014). در پژوهشی در سال ۲۰۱۲ به بررسی اثر نانو ذرات اکسید روی بر تصفیه فاضلاب لبنی پرداخته شد و میزان pH بهینه ۴ به دست آمد (De Abreu et al. 2012).

۳-۲-۳- تعیین تأثیر نسبت مولی H₂O₂/ZnO بر حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون

در این مطالعه با افزایش نسبت مولی H₂O₂/ZnO از ۱ به ۱/۵ کارایی حذف آنتی بیوتیک مورد نظر افزایش یافت، اما با تغییر این نسبت از ۱/۵ به ۳ میزان حذف کاهش یافته است. کاربرد نسبت های مولی بالا سبب افزایش کارایی حذف نمی شود زیرا در

نسبت های مولی بالاتر، مقادیر اضافی H₂O₂ با رادیکال های OH[°] تولیدی در فرایند، واکنش داده و منجر به تولید رادیکال های ضعیف تری می شود که نسبت به رادیکال های هیدروکسیل موجود فعالیت کمتری برخوردار هستند. رادیکال های هیدروکسیل موجود در محیط واکنش با H₂O₂ در محیط ترکیب شده و رادیکال های اسکاونجر (HO₂[°]) را تشکیل می دهند که ضعیف تر بوده و در کاهش کارایی حذف نقش دارند (Parastar et al. 2013). در مطالعه مدیرشها و همکاران در سال ۱۳۸۷ بر روی حذف نیتروفنول توسط نانو ذره روی به این نتیجه رسیدند که با افزایش بارگذاری ZnO تا ۰/۴ گرم در لیتر حذف آلاینده افزایش می یابد، ولی افزایش بیش از این مقدار سبب کاهش کارایی حذف می شود (Modirshahla et al. 2009). طبق بررسی میرزایی و همکاران در سال ۲۰۱۳ با استفاده از روش H₂O₂/TiO₂، میزان بهینه TiO₂ برابر ۲۵۰ mL/۰/۰۴g و میزان بهینه H₂O₂ برابر ۱۰۰ میلی گرم در لیتر بوده است (Mirzaee & Gharbani 2014). جاوید و همکاران در سال ۲۰۱۳ به بررسی اثر TiO₂ بر کاهش آنتی بیوتیک تراسایکلین پرداخته که میزان بهینه TiO₂ برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر به دست آمده است (Javid et al. 2013).

۳-۲-۴- تعیین تأثیر زمان بر حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون

در بررسی اثر زمان تماس بر کارایی حذف سفتریاکسون بر طبق شکل ۳ مشاهده شد که با افزایش زمان تماس، کارایی حذف سفتریاکسون افزایش می یابد. علت این امر افزایش زمان کافی برای تولید رادیکال هیدروکسیل و انجام واکنش می باشد و همچنین رادیکال های هیدروکسیل فرصت کافی برای واکنش با ترکیبات آلی را می یابند (Javid et al. 2013). در بررسی پرستار و همکاران در سال ۱۳۹۱ بر روی حذف نیترات با استفاده از نانو ذرات روی با افزایش زمان میزان حذف افزایش داشته است (Parastar et al. 2013).

در مطالعه ای در سال ۲۰۱۳ با استفاده از فتوکاتالیست TiO₂ و ZnO در حذف متیلن بلو از پساب در زمان ۹۰ دقیقه بیشترین درصد کاهش آلاینده مشاهده شده است (Zhang et al. 2001). در سال ۲۰۰۸ در پژوهشی کاهش کلروفنل با استفاده از نانو ذره روی و دی اکسید تیتانیم در زمان ۹۰ دقیقه بررسی و کاهش ۱۰۰ درصد آلاینده مشاهده شد (Chatzitakis et al. 2008).

با توجه به افزایش روز افزون آنتی بیوتیک‌ها در محلول‌های آبی و نگرانی‌های موجود، استفاده از روش‌های مؤثر به‌منظور حذف آن‌ها لازم و ضروری است، لذا فرایند اکسیداسیون پیشرفته اثر قابل توجهی در تجزیه و کاهش آنها داشته و می‌تواند میزان آنتی بیوتیک موجود را به حداقل ممکن برساند.

با توجه به نتایج حاصل که نشان دهنده تأثیر بالای فرایند اکسیداسیون پیشرفته H_2O_2/ZnO بر حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون است توصیه می‌شود کارایی این فرایند با استفاده از روش UV هم مورد بررسی قرار بگیرد زیرا UV باعث فعال تر شدن نانو ذرات ZnO شده و کارایی حذف را افزایش خواهد داد و همچنین استفاده از روش‌های تلفیقی جهت کاهش میزان اولیه آنتی بیوتیک مفید بوده و با استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته میزان آلاینده به مقدار مطلوبی کاهش می‌یابد، تا میزان مواد مصرفی برای حذف آلاینده در این روش‌ها را به حداقل رسانده و از لحاظ اقتصادی نیز قابل توجه باشد.

۵- قدردانی

نویسندگان بر خود لازم می‌دانند تا از همکاری مسئولان و کارشناسان آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد و همچنین مسئولان و کارشناسان مرکز تحقیقات سلولی و مولکولی دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد، که در انجام این تحقیق یاری نمودند، قدردانی نمایند.

۳-۲-۵- تعیین تأثیر غلظت اولیه آلاینده بر کارایی حذف آنتی بیوتیک

نتایج حاصل از شکل ۴ نشان می‌دهد، افزایش غلظت آنتی بیوتیک سفتریاکسون سبب کاهش کارایی حذف می‌شود که دلیل آن را می‌توان اشباع شدن سطح پوشش کاتالیست از ترکیبات موجود در محیط واکنش دانست (Nikkheslat & Amin 2011). بر اساس نتایج به دست آمده برای افزایش کارایی در غلظت‌های بالاتر نیاز به افزایش میزان ZnO و H_2O_2 در محیط واکنش است. طبق بررسی نوری مطلق و همکاران در سال ۱۳۹۱ بر روی اثر ZnO بر کاهش متیلن بلو، با افزایش غلظت کارایی حذف افزایش می‌یابد (Noorimotlagh et al. 2013). طبق بررسی قالی و همکاران در سال ۲۰۱۳ در ارتباط با کاهش رنگ اسید رد ۱۲۰، با افزایش غلظت کارایی حذف کاهش می‌یابد (Ghaly et al. 2013).

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش برای حذف آنتی بیوتیک سفتریاکسون از نانو ذره روی و پراکسید هیدروژن استفاده شد. نتایج حاصل از SEM، اندازه کمتر از ۳۰ نانوگرم نانو ذرات روی را تأیید می‌کند. شرایط بهینه جذب در این مطالعه عبارت‌اند از: pH برابر ۱۱، غلظت اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر سفتریاکسون، زمان تماس ۹۰ دقیقه و نسبت مولی H_2O_2/ZnO برابر ۱/۵. حداکثر کارایی حذف در این شرایط ۹۲ درصد بود.

References

- Adams, C., Wang, Y., Lofin, K. & Meyer, M., 2002, "Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes", *Journal of Environmental Engineering*, 128(3), 253-260.
- Al-Momani, F., Touraud, E., Degorce-Dumas, J., Roussy, J. & Thomas, O., 2002, "Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis", *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 7(1), 153-191.
- Alvarez-Coca, G.J., Cebrero, G.M., Vecilla, R.M., Alonso, C.M. & Torrijos, R.C., 2000, "Transient biliary lithiasis associated with the use of ceftriaxone", *An. Esp. Pediatr*, 53(4), 366-368. (In Persian)
- Arsene, D., Musteret, C.P., Catrinescu, C., Apopei, P., Barjoveanu, G. & Teodosiuc, C., 2011, "Combined oxidation and ultrafiltration processes for the removal of priority organic pollutants from wastewaters", *Environmental Engineering and Management Journal*, 10(12), 67-76.
- Botsoglou, N.A. & Fletouris, D.J., 2001, "Drug residues in foods: Pharmacology", *Food Safety, and Analysis*, 23(1), 312-323
- Chatzitakis, A., Berberidou, C., Paspaltsis, I., Kyriakou, G., Sklaviadis, T. & Poullos, I., 2008, "Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol", *Water Research*, 42(1), 386-394.

- deAbreu, P., Pereira, E.L. & Campos, C.M.M., 2012, "Photocatalytic oxidation process(UV/H₂O₂/ZnO) in the treatment and sterilization of dairy wastewater", *Acta Scientiarum Technology*, 35(1), 75-81.
- Dehghani, S., JonidiJafari, A., Farzadkia, M. & Gholami, M., 2012, "Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions", *Arak Medical University Journal*, 15(7), 19-29. (In Persian)
- Ding, C. & He, J., 2010, "Effect of antibiotics in the environment on microbial populations", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 87(3), 925-941.
- Elmolla, E.S. & Chaudhuri, M., 2010, "Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process", *Journal of Hazardous Materials*, 173(1), 445-449.
- Ghaly, M.Y., Ali, M., Österlund, L., Khattab, I.A., Badawy, M.I. & Farah, J.Y., 2014, "ZnO/spiral-shaped glass for solar photocatalytic oxidation of reactive red 120", *Arabian Journal of Chemistry*, 5(1), 322-329.
- Goldman, J.D., White, D.G. & Levy, S.B., 1996, "Multiple antibiotic resistance (mar) locus protects Escherichia coli from rapid cell killing by fluoroquinolones", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 40(5), 1266-1269.
- Hadi, S.R. & Ebrahimzadeh Namvar, A., 2011, "Antibiotic resistance in bacteria isolated from urban sewage and hospital in Hamadan", *Health and Environment*, 18(3), 105-114.
- Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K. & Kratz, K-L., 1999, "Occurrence of antibiotics in the aquatic environment", *Science of the Total Environment*, 225(1), 109-118.
- Homem, V. & Santos, L., 2011, "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review", *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.
- Hou, J. & Poole, J., 1971, "β-lactam antibiotics: Their physicochemical properties and biological activities in relation to structure", *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 60(4), 503-532.
- Jones, O.A., Voulvoulis, N. & Lester, J.N., 2003, "Potential impact of pharmaceuticals on environmental health", *Bulletin of the World Health Organization*, 81(10), 768-769.
- Javid, A., Nasser, S., Mesdaghinia, A., Mahvi, A., Alimohammadi, M. & Aghdam, R.M., 2013, "Performance of photocatalytic oxidation of tetracycline in aqueous solution by TiO₂ nanofibers", *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 11 (24), 2-6.
- Kümmerer, K., 2009, "Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I", *Chemosphere*, 75(4), 417-434.
- Kusic, H., Koprivanac, N. & Srsan, L., 2006, "Azo dye degradation using fenton type processes assisted by UV irradiation: a kinetic study", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 181(2), 195-202.
- Larsson, D. J., 2014, "Antibiotics in the environment", *Upsala Journal of Medical Sciences*, 12(2), 108-119.
- Ledakowicz, S., Solecka, M. & Zylla, R., 2001, "Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes", *Journal of Biotechnology*, 89(2), 175-184.
- Loures, C.C., Alcântara, M.A., IzárioFilho, H.J., Silva, F.T. & Paiva, T.C., 2013, "Advanced oxidative degradation processes: Fundamentals and applications", *Int. Rev. Chem. Eng.*, 5(2), 102-120.
- Mesdaghinia, A.R., Farrokhi, M., Nasser, S. & Yazdanbakhsh, A.R., 2004, "Biodegradation enhancement of 2,4,6 trichlorophenol (TCP) by fenton oxidation process", *Journal of Hakim Scientific*, 7(2), 33-42. (In Persian)
- Mirzaee, A. & Gharbani, P., 2014, "Degradation of aqueous solution of 4-Chloro-2-Nitrophenol in nano-TiO₂/H₂O₂ system", *International Journal of Nano Dimension*, 5(1), 77.
- Modirshahla, N., Behnajady, M.A. & JangiOskui, M.R., 2009, "Investigation of the efficiency of ZnO photocatalyst in the removal of p-Nitrophenol from contaminated water", *Iran Journal of Chemical Engineering*, 28(1), 8-19.

- Mohabansi, N., Patil, V. & Yenkie, N., 2011, "A comparative study on photodegradation of methylene blue dye effluent by advanced oxidation process by using TiO_2/ZnO photocatalyst", *Rasayan Journal of Chemistry*, 4(4), 814-819.
- Nik Kheslat, A. & Amin, M., 2011, "Study on photocatalytic degradation of phenol by a process of oxidation in the presence of titanium dioxide batch ultraviolet radiation", *Fourteenth National Conference of Environmental Health*, Medical University of Yazd, Yazd, Iran. (In Persian)
- Noori Motlagh, Z., Shams Khoramabadi, Gh. & Godini, H., 2013, "The efficiency of photocatalytic process of ZnO nanoparticles on methylene blue bleaching and COD removal from synthetic wastewater", *Lorestan Scientific Journal*, 14(5), 51-61. (In Persian)
- Palanduz, A., Yalçın, I., Tonguç, E., Güler, N., Öneş, Ü. & Salman, N., 2000, "Sonographic assessment of ceftriaxone-associated biliary pseudolithiasis in children", *Journal of Clinical Ultrasound*, 28(4), 166-168.
- Palominos, R., Freer, J., Mondaca, M. & Mansilla, H., 2008, "Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic flumequine", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193(2), 139-145.
- Parastar, S., Pooreshgh, Y. & Nasser, S., 2013, "Investigation of photocatalytic removal of nitrate from aqueous solution using the ZnO / UV ", *Health and Environment Journal*, 3(3), 54-61.
- Poulopoulos, S., Arvanitakis, F. & Philippopoulos, C., 2006, "Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide", *Journal of Hazardous Materials*, 8(1), 64-129.
- Rahmani, H., Gholami, M., Mahvi, A. & Alimohamadi, M., 2014, "Tinidazole removal from aqueous solution by sonolysis in the presence of hydrogen peroxide", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 92(3), 341-346.
- Ren, C., Yang, B., Wu, M., Xu, J., Fu, Z. & Guo, T., 2010, "Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance", *Journal of Hazardous Materials*, 9(1), 123-182.
- Rodriguez-mozaz, S., 2015, "Occurrence of antibiotics and antibiotics resistance genes in hospital and urban wastewater and their impact on the receiving river", *Water Research*, 69(1), 234-242.
- Sayadi, M., Trivedy, R. & Pathak, R., 2010, "Pollution of pharmaceutical in environment", *Journal of Industrial Pollution Control*, 26(1), 89-94.
- Yazdanbakhsh, A.R., Manshouri, M., Sheikhmohmmadi, A. & Sardar, M., 2012, "Investigation the efficiency of combined coagulation and advanced oxidation by fenton process in the removal of clarithromycin and antibiotics COD", *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 23, No. 2 (82), 22-29. (In Persian)
- Zamani, M., 2011, "4 antibiotics between 10 drugs with high use in Iran", *Sepid Journal*, 1(5), 2-3. (In Persian)
- Zhang, R., Zhang, G., Zheng, Q., Tang, J., Chen, Y. & Xu, W., 2012, "Occurrence and risks of antibiotics in the Laizhou Bay, China: Impacts of river discharge", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 80, 208-215.
- Zhang, R., Tang, J., Li, J., Cheng, Z., Chaemfa, C. & Liu, D., 2013, "Occurrence and risks of antibiotics in the coastal aquatic environment of the Yellow Sea, North China", *Science of the Total Environment*, 450(3), 197-204.
- Zhang, T., Oyama, T., Aoshima, A., Hidaka, H., Zhao, J. & Serpone, N., 2001, "Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO_2 dispersions under UV irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 140(2), 163-172.