

Evaluation of Fenton Process Efficiency in Removal of Tetracycline from Synthetic Wastewater

Yasaman Ghaffari¹,
Amirhossein Mahvi²,
Mahmood Alimohammadi³,
Ramin Nabizadeh⁴,
Alireza Mesdaghinia⁴,
Leila Kazemizad⁵

¹MSc in Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

²Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁵PhD Candidate of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received April 3, 2016; Accepted October 30, 2016)

Abstract

Background and purpose: Recently, concerns regarding high concentrations of antibiotics in the environment have increased. Tetracycline is one of the most common antibiotics in human, agricultural, and veterinary treatments. This study aimed to evaluate the efficiency of Fenton oxidation process for tetracycline removal from synthetic wastewater.

Materials and methods: In this study, we assessed the effect of changes in initial antibiotic concentration (40-80 mg/l), molar ratio of $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ (5-15), and contact time (5-30 minutes) on the efficiency of Fenton process. Tetracycline concentration was determined using high-performance liquid chromatography (HPLC). In addition, biodegradability rate was evaluated through chemical oxygen demand (COD) tests. Data analysis was performed in R software based on central composite design model.

Results: The optimal condition using Fenton process included initial concentration of 57 mg/l, molar ratio of $[H_2O_2]/[Fe^{+2}] = 11.27$, and 30 min contact time which resulted in removal of 90.15% of tetracycline and 74.6% of COD.

Conclusion: Fenton treatment, which is a safe, cost-effective, and easy process could be used as an effective method to remove tetracycline from aqueous environments.

Keywords: antibiotic, advanced oxidation, central composite design, fenton

بررسی کارایی فرآیند فنتون در حذف تتراسایکلین از فاضلاب مصنوعی

یاسمن غفاری^۱

امیرحسین محوی^۲

محمود علی محمدی^۳

رامین نبی زاده^۴

علیرضا مصداقی نیا^۴

لیلا کاظمی زاده^۵

چکیده

سابقه و هدف: در سال‌های اخیر نگرانی‌ها درباره حضور غلظت‌های بالای آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست افزایش یافته است. تتراسایکلین یکی از آنتی‌بیوتیک‌های پرمصرف است که به‌وفور در زمینه درمان انسان، کشاورزی و دامپزشکی استفاده می‌شود. از این رو، در مطالعه حاضر کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در حذف تتراسایکلین از فاضلاب سنتتیک بررسی شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تأثیر متغیرهای غلظت اولیه ($40-80 \text{ mg/L}$)، زمان واکنش ($30-5$ دقیقه) و نسبت‌های مولی $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ ($5-15$) بر روی بازده فرآیند فنتون بررسی شد. غلظت تتراسایکلین با استفاده از دستگاه HPLC و قابلیت تجزیه پذیری زیستی با انجام آزمایش COD تعیین گردید. داده‌ها با کمک نرم‌افزار R و بر مبنای مدل طرح مرکب مرکزی (CCD) تجزیه و تحلیل شدند.

یافته‌ها: طبق نتایج به‌دست آمده، شرایط بهینه فرآیند فنتون برای حذف تتراسایکلین شامل: غلظت اولیه 57 mg/L ، نسبت مولی $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ برابر با $11/27$ و زمان تماس 30 دقیقه بود که موجب دستیابی به حذف $90/15$ درصد از تتراسایکلین و $74/6$ درصد از COD در شرایط بهینه شد.

استنتاج: فنتون یک فرآیند مؤثر در حذف تتراسایکلین از محیط‌های آبی است. همچنین، یک فرآیند ایمن با راهبری آسان می‌باشد که مواد مصرفی آن نیز هزینه کمی دارد.

واژه‌های کلیدی: آنتی‌بیوتیک، اکسیداسیون پیشرفته، تتراسایکلین، طرح مرکب مرکزی، فنتون

مقدمه

حضور و سرنوشت ترکیبات فعال دارویی در کشورهای گوناگون صورت گرفته، بیش از 80 نوع از محیط‌های آبی به‌عنوان یکی از چالش‌های مهم زیست-محیطی مطرح شده است. طبق بررسی‌هایی که در

Email: ahmahvi@yahoo.com

مؤلف مسئول: امیرحسین محوی- تهران: دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۲. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۴. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

۵. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

© تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱/۱۵ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۸/۹ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۸/۹

(*Mycoplasma*) و ریکتزیا (*Rickettsia*) و همچنین در درمان جوش و آکنه، لگاریس و افوزویون پلورال ناشی از سیروز یا بیماری‌های بدخیم مصرف می‌شود. تتراسایکلین به‌وسیله کارخانه سازنده آن، دفع داروهای تاریخ گذشته و یا به‌وسیله نشت از زائادات دامی و کشاورزی به منابع آبی راه پیدا می‌کند (۱۶). به دلیل استفاده گسترده از این آنتی‌بیوتیک، بسیاری از مطالعات تتراسایکلین را یک ترکیب به اصطلاح حاضر در همه جا (Omnipresent) نامیده‌اند (۱۷، ۱۸). ۷۰ درصد آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف به شکل فعال و تغییرنیافته به‌وسیله ادرار و مدفوع انسان و حیوان وارد محیط زیست می‌شوند. طبیعت هیدروفیلیک و فراریت کم این ترکیب نیز، سبب مقاومت چشمگیر آن در محیط‌های آبی شده است (۱۹، ۲۰). با توجه به مطالعات اخیر، حضور تتراسایکلین در محیط‌های آبی سبب اختلال در رشد برخی موجودات و ایجاد مشکلات استروژنیک و مختل شدن غدد درون‌ریز می‌شود. متأسفانه در سطح کشور مطالعات بسیار اندکی در زمینه سرنوشت و سمیت تتراسایکلین در محیط زیست انجام شده است (۱۴، ۲۱).

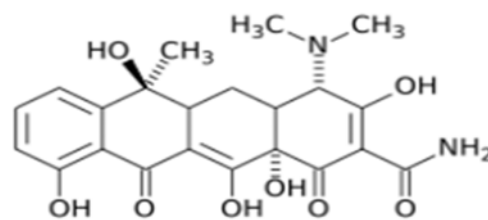
با توجه به مطالعه یزدان بخش و همکاران (۲۰۱۲)، آنتی‌بیوتیک‌ها دارای تأثیرات پایدار در محیط زیست هستند و اهمیت بسیاری دارند. در سال‌های اخیر، ورود آنتی‌بیوتیک‌ها و همچنین متابولیت‌های حاصل از آن‌ها در محیط‌های آبی، نگرانی‌های زیادی را به‌دنبال داشته است که از جمله آن می‌توان به ایجاد مقاومت در باکتری‌ها اشاره کرد. مطالعات انجام‌گرفته، وجود این ترکیبات را در پساب تأیید می‌کند (۲۲).

طبق مطالعه Turbay و همکاران (۲۰۱۳) تتراسایکلین در غلظت $1/34 \mu\text{g/L}$ در آب‌های سطحی مشاهده شده است (۲۳).

(۲۰۱). در بسیاری از کشورها نیز حضور باقی‌مانده‌های دارویی و مقاومت باکتریایی نسبت به برخی از این ترکیبات به اثبات رسیده است (۳-۵).

در بین ترکیبات دارویی موجود در محیط زیست، آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل حضور در طیف گسترده توجه محققان را به سمت خود جلب کرده‌اند (۸-۶). آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله ترکیبات دارویی هستند که به‌طور وسیعی برای درمان و جلوگیری از بیماری در انسان و حیوان و همچنین به‌عنوان محرک رشد در چهارپایان و ماکیان استفاده می‌شوند (۹-۱۲). مصرف سالانه آنتی‌بیوتیک‌ها در سراسر جهان ۲۰۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰ تن تخمین زده شده است (۱۳).

از میان انواع آنتی‌بیوتیک‌ها، تتراسایکلین‌ها دومین گروه شایع آنتی‌بیوتیک‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان هستند. برای نمونه، در آمریکا سالانه ۳۲۰۰ تن تتراسایکلین در زمینه دامداری مصرف می‌شود (۱۴).



تصویر شماره ۱: ساختار تتراسایکلین (۱۴)

همان‌طور که از نام تتراسایکلین‌ها برمی‌آید، این داروها شامل چهار حلقه سیکلیک با یک گروه فعال کربوکسی آمید هستند. تصویر شماره ۱ ساختار تتراسایکلین را نشان می‌دهد (۱۵). تتراسایکلین از جمله آنتی‌بیوتیک‌هایی است که به‌جز مصارف انسانی، به‌وفور در زمینه دامپزشکی و کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این دارو در درمان تشدید برونشیت مزمن، عفونت‌های ناشی از بروسلای (*Brucella*)، کلامیدیا (*Chlamydia*)، مایکوپلاسما

با توجه به مطالعه‌ای که توسط Deblonde و همکاران (۲۰۱۱) بر روی آلاینده‌های نوظهور صورت گرفته، تتراسایکلین در غلظت‌های بالاتر از $2/37 \mu\text{g/L}$ در خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب مشاهده شده است (۲۴). وجود تتراسایکلین در کود حیوانی سبب آلوده کردن خاک می‌شود و پس از آن نیز به وسیله روان‌آب‌ها می‌تواند به آب‌های زیرزمینی نفوذ کند و سلامت انسان را به خطر اندازد (۲۵). نکته مهم دیگر این است که تتراسایکلین موجود در خاک می‌تواند توسط گیاهان، محصولات و موجودات ساکن خاک جذب شود. دام‌ها نیز با خوردن گیاهان، تتراسایکلین را وارد بافت خود می‌کنند و از این مسیر سبب ایجاد مشکلات بهداشتی برای انسان می‌شوند (۲۳، ۲۱، ۱۴). در نتیجه، حضور این آنتی‌بیوتیک در محیط زیست، عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌کند؛ بنابراین، برای حذف این ترکیبات از محیط‌های آبی نیاز به یک سیستم کارآمد احساس می‌شود (۲۶، ۲۰، ۱۵).

فرآیندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب برای حذف مقادیر جزئی مواد دارویی از قبیل آنتی‌بیوتیک‌ها طراحی نشده‌اند. با توجه به افزایش تعداد گزارش‌ها از وجود این ترکیبات در محیط، نیاز به توسعه یک روش جایگزین برای حذف این ترکیب و به حداقل رساندن خطرات زیست-محیطی آن به شدت احساس می‌شود (۲۷-۲۹).

روش‌های گوناگونی همچون جذب با کربن فعال و غشاها برای حذف ترکیبات دارویی استفاده شده است؛ اما این روش‌ها آلاینده را از بین نمی‌برند؛ بلکه تنها آن را از یک مرحله به مرحله دیگر منتقل می‌کنند (۳۰).

فرآیندهای استفاده‌شده برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها شامل: فرآیندهای لجن فعال، میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس می‌باشد که کاربرد این فرآیندها مستلزم احیا یا تعویض بستر و

تصفیه پساب‌های ثانویه تولیدی است (۳۱). امروزه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان جایگزینی برای فرآیندهای یادشده استفاده می‌شود. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته معمولاً شامل تولید و استفاده از رادیکال هیدروکسیل آزاد (OH^0) به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی برای تجزیه ترکیباتی است که نمی‌توانند به‌وسیله اکسیدان‌های معمول مثل اکسیژن، ازن و کلر تجزیه شوند (۳۲-۳۴). در حال حاضر، فناوری‌های گوناگونی برای تولید رادیکال هیدروکسیل در فاز آبی وجود دارد که می‌توان فرآیندهای UV/O_3 ، $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ، $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV/O}_3$ ، $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ و $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ نام برد (۳۵، ۳۶). از جمله فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی که در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد دارد، فرآیند فنتون است که در سال‌های اخیر به‌دلیل کارایی بالا در حذف آلاینده‌های سمی و دیر تجزیه‌پذیر بودن، کاربرد بیشتری پیدا کرده است (۳۷).

این فرآیندها می‌توانند ترکیبات آلی مقاوم را اکسید و به ترکیبات تجزیه‌پذیر و غیرزیان‌آور تبدیل کنند و در نهایت موجب معدنی‌سازی و تولید دی‌اکسید کربن و آب شوند که این موضوع سبب می‌شود فنتون به‌عنوان یک گزینه مفید برای تصفیه پساب‌ها پیشنهاد شود (۳۸).

از جمله مزایای اکسیداسیون فنتون می‌توان به قابلیت معدنی‌کردن بخش اصلی بار آلودگی و ایجاد پساب با سمیت کمتر و سهولت تصفیه زیستی نهایی، راهبری و بهره‌برداری آسان‌تر، هزینه کمتر و تنظیم شرایط کاری اشاره کرد. با توجه به ضرورت کاهش باقی‌مانده‌های دارویی و به‌دلیل آثار سوء این ترکیبات بر محیط زیست و همچنین وجود مزیت‌های فراوان و مطالعات موفق در زمینه کاربرد روش اکسیداسیون فنتون، به‌نظر می‌رسد این روش می‌تواند در حذف ترکیبات دارویی به‌کار رود (۳۹، ۵، ۴).

همچنین، آب مقطر HPLC grade از شرکت CHEMLAB ساخت کشور بلژیک تهیه شد.

طراحی راکتور

راکتور مورد استفاده در این پژوهش به وسیله نرم افزار Solid works طراحی شده که از نوع ناپیوسته با حجم ۴۰۰ mL بوده و از یک محفظه داخلی از جنس پیرکس تشکیل شده است. محفظه خارجی برای عبور آب و خنک سازی نمونه و در نهایت حفظ شرایط آزمایش در دمای محیط 24 ± 2 تعبیه شده است. در داخل راکتور نیز به منظور اختلاط کامل از یک همزن مغناطیسی استفاده شد. راکتور حاوی یک شیر نمونه برداری بود که در فواصل زمانی مورد نظر بتوان از محلول برداشت کرد. برای جلوگیری از تداخل نور موجود در آزمایشگاه، محفظه خارجی پایلوت تیره رنگ انتخاب شد.

از روش سطح پاسخ بر مبنای طراحی (CCD) برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (بازده حذف تتراسایکلین) استفاده گردید. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل: غلظت اولیه تتراسایکلین (X1)، زمان (X2) و نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ با علامت (X3) بودند که در سه سطح با کدهای ۰، ۱ و -۱ و به ترتیب برای مقادیر بالا، متوسط و پایین می باشند. کدهای +۲ و -۲ نقاط کمکی برای برازش مدل در نظر گرفته شدند (جدول شماره ۱) قبل از طراحی آزمایش با انجام آزمایش های مقدماتی، دامنه ای از متغیرها به دست آمد (۸ آزمایش). سپس، آزمایش اصلی با تعداد ۲۴ آزمایش صورت گرفت که در مجموع شامل ۳۲ آزمایش شد. این روش، از نمونه ها و داده های به دست آمده

هدف از مطالعه حاضر، بررسی امکان پذیری تصفیه فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک تتراسایکلین به وسیله فرآیند فنتون می باشد تا در صورت دسترسی به نتایج قابل قبول، بتوان از این روش در تصفیه فاضلاب بیمارستان ها، کارخانه ها و مراکز پرورش آبزیان استفاده کرد.

روش رویه پاسخ مجموعه ای از تکنیک های آماری است که در بهینه سازی فرآیندها به کار می رود که شامل مدل های گوناگون Box Benken، CCD و غیره می شود. طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design: CCD)، یکی از مدل های است که به طور گسترده ای در زمینه طراحی آزمایش و آنالیز چندگانه متغیرها به کار می رود. استفاده از این روش سبب کاهش تعداد آزمایش و در نهایت، صرفه جویی در زمان و هزینه می شود. با توجه به جستجوهای انجام شده، تحقیقی که کارایی فنتون را در حذف تتراسایکلین با این مدل بررسی کند، وجود نداشت؛ بنابراین، مطالعه حاضر به روش سطح پاسخ انجام شد.

مواد و روش ها

تتراسایکلین هیدرو کلراید ($C_{22}H_{25}Cl N_2O_8.HCl$) از شرکت Sigma Aldrich (آمریکا)، استونیتیل، متانول و اگزالیک اسید مورد استفاده در دستگاه HPLC و دیگر مواد شیمیایی مورد نیاز در این مطالعه شامل هیدروژن پراکسید (۳۰ درصد وزنی)، سولفات آهن ($FeSO_4.7H_2O$)، اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید از شرکت Merck ساخت کشور آلمان خریداری گردید.

جدول شماره ۱: متغیرها و سطوح طراحی آزمایش

سطوح					کد	متغیرها
-۲	-۱	۰	+۱	+۲		
۴۰	۴۸	۶۰	۷۱	۸۰	X 1	غلظت اولیه تتراسایکلین
۵	۱۰	۱۷/۵	۲۴	۳۰	X 2	زمان
۵	۷	۱۰	۱۲	۱۵	X 3	نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$

آهن مورد استفاده ۱۰ mg/l و مقادیر هیدروژن پراکسید با توجه به نسبت‌های در نظر گرفته (۵ تا ۱۵) به محیط واکنش اضافه و کاملاً مخلوط شدند. زمان نیز به وسیله کرومومتر ثبت گردید. سپس، در فواصل زمانی از پیش تعیین شده (۵ تا ۳۰ دقیقه)، نمونه برای سنجش آنتی‌بیوتیک باقی‌مانده برداشت شد. البته این نکته باید بیان شود که بلافاصله پس از نمونه‌برداری برای تثبیت شرایط نمونه و جلوگیری از ادامه اکسیداسیون ترکیبات باقی‌مانده از H₂O₂ و NaOH برای افزایش pH به ۸ استفاده شدند. آزمایش‌های تعیین COD نیز طبق روش شماره 5220D کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب صورت گرفت (۴۰). برای جلوگیری از تداخل H₂O₂ در آزمایش COD از Na₂SO₃ (۰/۰۵ M) استفاده شد (۲۰، ۲۱).

سنجش آنتی‌بیوتیک باقی‌مانده

تعیین غلظت تتراسایکلین باقی‌مانده با استفاده از دستگاه HPLC مدل Knauer، ساخت کشور آلمان با ستون فاز معکوس C18 (۵ μm) با قطر داخلی ۴/۶ × ۲۵۰ ml مجهز به آشکارساز UV در طول موج ۳۶۵ nm انجام شد. سرعت جریان ۱ ml/min و حجم تزریق ۲۰ μL و محلول‌های حامل مورد استفاده، استونیتریل و اسید اگزالییک با نسبت (۳۱:۶۹) و آب مقطر HPLC grade بود. به منظور صاف‌سازی نمونه‌ها و حذف کامل ذرات موجود در آن قبل از تزریق به دستگاه، از فیلتر سرسرنگی ۰/۲۲ با جنس استات سلولز (ساخت شرکت Schleicher & Schull، کشور آلمان) استفاده شد.

نمونه‌ای از کروماتوگرام به دست آمده از سنجش تتراسایکلین در تصویر شماره ۲ آورده شده است که محور X نشانگر زمان و محور Y

یک چندجمله‌ای را ایجاد می‌کند و روابط بین این داده‌ها را توضیح می‌دهد.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=0}^3 \beta_i X_i + \sum_{j=0}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 \beta_{ij} X_i X_j$$

Y نشانگر متغیر پاسخ، β_0 عرض از مبدأ، β_i ضریب رگرسیون، $X_i X_j$ و X_i^2 ضوابط برهم‌کنش (اثر متقابل) و درجه دومی هستند. با توجه به نتایج به دست آمده، مدل‌سازی انجام شد و سپس نقاط بهینه استخراج گردیدند. بهینه‌سازی متغیرها نیز در نرم‌افزار Excel و برای رسیدن به بهترین بازده، براساس ضرایب واقعی متغیرهای حاصل از مدل رگرسیون انجام شد. در این مرحله، از روش‌های عددی متقابل استفاده گردید که برای تخمین بهترین راه‌حل از یک حدس اولیه که معمولاً نقاط مرکزی هستند، آغاز و بازده به وسیله مدل رگرسیون محاسبه شد.

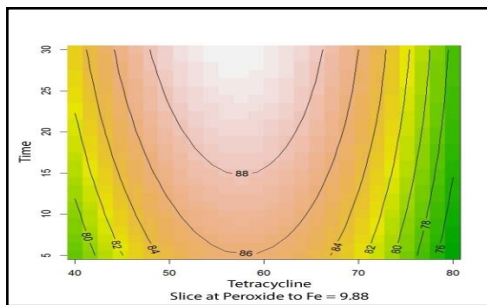
ضریب R² و R²_{adjusted} برای تعیین کیفیت مدل چندجمله‌ای ارائه شده، مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز واریانس (ANOVA) به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده و P < ۰/۰۵ به عنوان معنی‌داری مناسب در نظر گرفته شد. برای درک بهتر تأثیرات منفرد و برهم‌کنش متغیرها، از پلات‌های دوبعدی استفاده گردید.

ترسیم منحنی کالیبراسیون

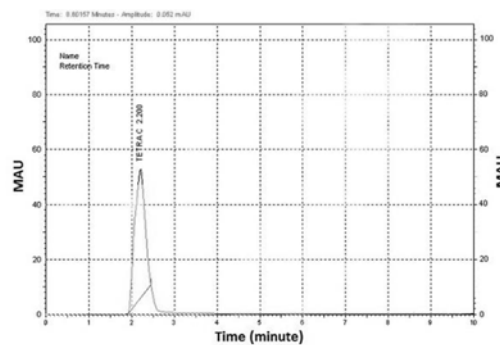
برای ترسیم منحنی کالیبراسیون، غلظت‌های استاندارد از تتراسایکلین تهیه و به دستگاه تزریق شدند.

روش انجام آزمایش

در این مرحله، غلظت‌های مورد نظر از محلول تتراسایکلین (۴۰ تا ۸۰ mg/l) آماده و سپس با استفاده از اسید سولفوریک ۱ M، pH بر روی ۳ تنظیم شدند.



تصویر شماره ۴: اثر متقابل غلظت اولیه تتراسایکلین و زمان با ثابت نگه داشتن نسبت مولی



تصویر شماره ۲: نمونه‌ای از خروجی دستگاه HPLC

اثر متقابل غلظت اولیه تتراسایکلین و زمان در حذف تتراسایکلین در تصویر شماره ۴ و اثر متقابل تغییرات زمان و نسبت‌های مولی هیدروژن پراکسید به آهن در تصویر شماره ۵ آورده شده است.

تصویر شماره ۶ نیز، تأثیر متغیرهای مورد مطالعه در میزان حذف تتراسایکلین را بر روی بازده فرآیند فتون نشان می‌دهد. در تصویرهای شماره ۳، ۴ و ۵ خطوطی که در نمودارهای خروجی نرم‌افزار R نشان داده شده‌اند، نشانگر مقادیر حذف یکسان می‌باشد. رنگ‌ها نیز نشانگر بالا یا پایین بودن مقادیر هستند که مقادیر حذف کم با رنگ سبز و بیش‌ترین حذف با رنگ سفید نشان داده شده است.

با توجه به تصویرهای ۳، ۴ و ۵ و بهینه‌یابی در نرم‌افزار حذف تتراسایکلین، غلظت ۵۷ mg/L، نسبت

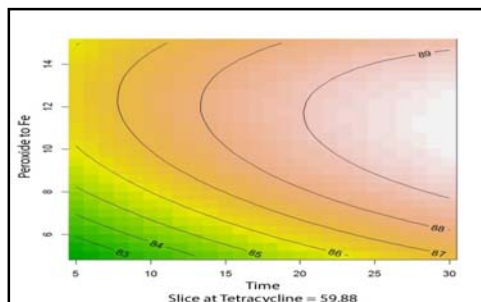
سیگنال متناظر با پاسخ ایجاد شده توسط آنالیت (تتراسایکلین) موجود در سیستم است. غلظت تتراسایکلین را می‌توان با محاسبه سطح زیر منحنی به دست آورد.

یافته‌ها

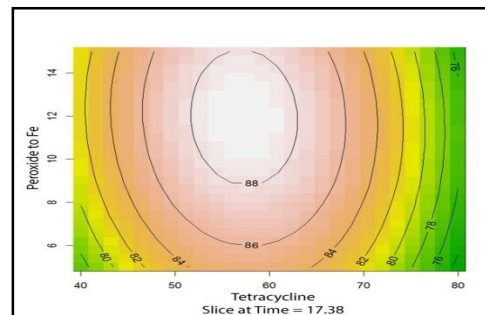
با به کارگیری آنالیز رگرسیون چندگانه بر روی داده‌های آزمایش، متغیر پاسخ یک چندجمله‌ای درجه دوم بود که نتیجه آن در زیر آورده شده است:

$$Y = 88.35 - 2.39X_1 + 1.94X_2 + 1.44X_3 - 0.4X_{12} - 0.46X_{13} - 0.52X_{23} - 9.5X_1^2 - 0.47X_2^2 + 1.95X_3^2$$

تصویر شماره ۳ اثر متقابل غلظت اولیه تتراسایکلین و نسبت‌های مولی هیدروژن پراکسید به آهن را نشان می‌دهد.



تصویر شماره ۵: اثر متقابل تغییرات زمان و نسبت‌های مولی هیدروژن پراکسید به آهن با ثابت نگه داشتن غلظت اولیه

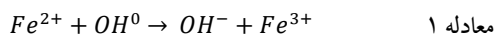


تصویر شماره ۳: اثر متقابل غلظت اولیه تتراسایکلین و نسبت‌های مولی هیدروژن پراکسید به آهن با ثابت نگه داشتن زمان

در pH ثابت و برابر ۳ بررسی شد.

نکته مهم دیگر، نقش بارز آهن در واکنش با پراکسید هیدروژن است که سبب افزایش تولید OH^0 می‌گردد؛ بنابراین، تعیین مقدار آن بسیار حائز اهمیت است. آهن به صورت یون‌های فروس و فریک در pH: ۴ به‌عنوان کاتالیست عمل می‌کند (۴۴).

ازسوی دیگر، هنگامی که میزان یون آهن در محیط واکنش بالا باشد، یون فرو به‌عنوان واکنش‌دهنده، نه کاتالیزور، در فرآیند فنتون استفاده می‌شود. درواقع، افزایش بیشتر یون فرو سبب می‌شود این یون فلزی با رادیکال‌های OH^0 ترکیب شود و آن‌ها را از محیط واکنش خارج سازد.

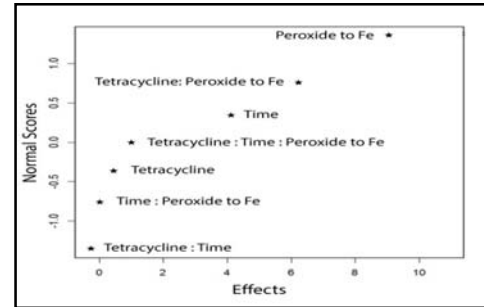


ازسوی دیگر، افزایش بیش از اندازه آهن کدورت را افزایش می‌دهد و با تشکیل $\text{Fe}(\text{OH})_3$ موجب ایجاد رنگ قهوه‌ای می‌شود (۴۵، ۴۶).

تحلیل داده‌های به‌دست آمده در نرم‌افزار نشان می‌دهد که R-squared Adjusted حاصل از آنالیز فرآیند فنتون، ۰/۸۷ و Multiple R-squared برابر با ۰/۹ و نشانگر این است که مدل برازش با داده‌های به‌دست آمده از آزمایش تطابق دارد. همچنین، رابطه معنی‌داری بین غلظت اولیه تتراسایکلین، زمان و نسبت‌های مولی با میزان حذف این آنتی‌بیوتیک وجود دارد.

تصویر شماره ۳ تأثیر تغییرات نسبت‌های مولی هیدروژن پراکسید به آهن و غلظت‌های گوناگون آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بر بازده حذف را در زمان ۱۷/۳۸ دقیقه و pH: ۳ در خروجی نرم‌افزار R نشان می‌دهد.

در تصویر شماره ۳ برای بررسی تأثیر تغییرات غلظت با ثابت نگه‌داشتن نسبت مولی و تغییر دادن غلظت، می‌توان غلظتی را که در آن بالاترین بازده حذف حاصل شده است، مشاهده کرد. برعکس، با ثابت نگه‌داشتن غلظت و



تصویر شماره ۶: تأثیر متغیرهای مورد مطالعه

مولی ۱۱/۲۷ و زمان تماس ۳۰ دقیقه به‌دست آمد که در جدول شماره ۲ نشان داده شده است.

طبق تصویر شماره ۶ نیز، مؤثرترین پارامتر در حذف تتراسایکلین، متغیر نسبت‌های مولی و بالاترین مقدار حذف COD در نقطه بهینه، ۷۴/۶ درصد به‌دست آمد.

جدول شماره ۲: نقاط بهینه فرآیند فنتون

	واحد	نقاط بهینه
X 1	Tetracycline	۵۷ mg/L
X 2	Time	۳۰ دقیقه
X 3	$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$	۱۱/۲۷ بدون واحد
		۹۰/۱۵۶ درصد بازده در نقطه بهینه

بحث

یکی از فاکتورهای مهم و مؤثر در فرآیند فنتون، مقدار pH است؛ زیرا در اکسیداسیون ترکیبات آلی به‌طور مستقیم و غیرمستقیم اثر می‌گذارد. به‌عبارتی، مقادیر pH تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و کارایی اکسیداسیون را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

در pH قلیایی، خاصیت اکسیدکنندگی هیدروژن پراکسید به‌شدت کاهش یافته و به آب تبدیل می‌شود. ازسوی دیگر، دستیابی به بازده‌های بالای حذف در pH: ۳ می‌تواند به این دلیل باشد که در این pH، بخش محلول یون آهن و نیز قدرت اکسیدکنندگی رادیکال هیدروکسیل بیشتر است (۴۳-۴۱). با توجه به مطالب یادشده، این فرآیند

هیدروژن پراکسید اضافی، نقش بازدارندگی از تولید رادیکال‌های هیدروکسیل دارد و سبب کاهش بازدهی فرآیند می‌گردد. در واقع، در مقادیر بالاتر از نسبت‌های بهینه، رادیکال‌های اسکاونجر (HO_2^0) تولید می‌شوند که بازده حذف را کاهش می‌دهند (۴۷، ۴۸).

اثر متقابل غلظت اولیه تتراسایکلین و زمان

نتایج به‌دست‌آمده از بررسی تغییرات غلظت اولیه تتراسایکلین و زمان، با ثابت نگه‌داشتن نسبت مولی در بازده حذف تتراسایکلین در تصویر شماره ۴ نشان داده شده است.

زمان، از این جهت در انجام فرآیندهای شیمیایی اهمیت دارد که کاهش زمان واکنش می‌تواند افزایش مواد شیمیایی را به‌دنبال داشته باشد. از طرف دیگر، افزایش زمان اکسیداسیون، افزایش حجم راکتور و هزینه ساخت را به همراه خواهد داشت که به‌لحاظ اقتصادی توجیه‌پذیر نخواهد بود.

آزمایش‌های انجام‌شده نشان داد که در غلظت ثابت 57 mg/L با افزایش زمان، بازده حذف افزایش می‌یابد و در زمان ۳۰ دقیقه به بالاترین حد خود می‌رسد که بهینه‌یابی مقدار دقیق آن در نرم‌افزار Excel نیز گویای همین حقیقت است.

با توجه به مطالعه اسلامی و همکاران (۲۰۱۶) در زمینه تجزیه تتراسایکلین به‌وسیله فرآیند سونوشیمیایی ارتقایافته که با رادیکال سولفات انجام شده بود، بازده حذف در شرایط بهینه غلظت اولیه 50 mg/L ، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، $\text{pH}: 3$ ، دوز $3/5 \text{ mmol/L}$ Ag_2SO_4 و 70 mmol/L از $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ بیش از ۸۳ درصد اعلام شد (۴۹).

در مطالعه‌ای که توسط Jiao و همکاران (۲۰۰۸) انجام شد، هدف مطالعه بررسی تخریب تتراسایکلین با استفاده از فتولیز مستقیم بود که پس از ۳۰۰ دقیقه تابش، بازده حذف ۷۳ درصد تتراسایکلین به‌دست آمد (۵۰).

تغییر دادن نسبت مولی، می‌توان نسبتی را که در آن بالاترین بازده حذف حاصل شده، مشاهده کرد.

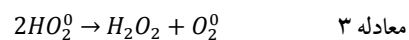
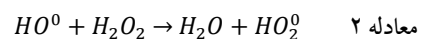
اگر نسبت مولی ثابت در نظر گرفته شود، با افزایش غلظت از ۴۰ تا 57 mg/L بازده افزایش می‌یابد و به بالاترین مقدار ممکن می‌رسد. مقدار دقیق این عدد با توجه به بهینه‌یابی در نرم‌افزار Excel، $90/15$ درصد به‌دست آمد. این روند حاکی از آن است که در این غلظت، امکان برخورد آلاینده با واکنش‌گرها به‌تدریج بیشتر می‌شود و در غلظت 57 mg/L به بهترین حالت خود می‌رسد؛ به عبارت دیگر، در این غلظت نسبت آلاینده و واکنش‌گر مناسب بوده است.

در مطالعه انجام‌شده توسط Uslu و همکاران در ارتباط با مقایسه عملکرد فرآیند ازناسیون و فتون به‌منظور تصفیه کود حاوی آنتی‌بیوتیک، در هر دو روش ۹۰ درصد حذف اکسی تتراسایکلین مشاهده شد (۲۵).

اگر غلظت ثابت در نظر گرفته شود، با افزایش نسبت مولی تا نقطه بهینه آن، بازده افزایش می‌یابد. پس از آن نیز با بالاتر رفتن نسبت‌های مولی، بازده کاهش می‌یابد که مقدار آن $11/27$ به‌دست آمد.

با توجه به مطالب یادشده، می‌توان نتیجه گرفت در نسبت‌های مولی کم، مقادیر رادیکال‌های تولیدشده پایین است و نسبت آلاینده به واکنش‌گر مناسب نیست. در نهایت، بازده نیز کم است. با افزایش نسبت‌های مولی، به‌تدریج بازده نیز افزایش می‌یابد؛ اما این افزایش تا نقطه معینی اتفاق می‌افتد و از آن به بعد هیدروژن پراکسید خود مانعی برای تجزیه مواد آلی به‌شمار می‌آید.

معادلات زیر گویای این موضوع هستند:



با توجه به معادله ۲ و ۳، می‌توان بیان کرد که

تصویر شماره ۵ تأثیر تغییرات نسبت‌های مولی هیدروژن پراکسید به آهن و زمان در غلظت ثابت $59/88 \text{ mg/L}$ را نشان می‌دهد. در این غلظت، از تتراسایکلین و در زمان ثابت با افزایش نسبت‌های مولی تا نقطه بهینه، بازده حذف تتراسایکلین روند صعودی دارد و پس از آن نقطه بازده کاهش می‌یابد. در نسبت‌های مولی ثابت نیز با افزایش زمان، بازده حذف افزایش می‌یابد و در زمان ۳۰ دقیقه به بالاترین مقدار می‌رسد.

به‌طور کلی در فرآیند فنتون، نسبت پراکسید هیدروژن به آهن باید تا حد امکان مناسب باشد تا از ترکیب آن‌ها جلوگیری شود و تولید لجن کمپکس آهن کاهش یابد. Homem و همکاران در سال ۲۰۱۰ در مطالعه‌ای مشابه که در زمینه تجزیه آنتی‌بیوتیک آموکسی‌سیلین توسط فرآیند فنتون انجام دادند، مشاهده کردند که در نسبت‌های مولی بهینه، امکان دست‌یابی به تجزیه کلی آموکسی‌سیلین پس از ۳۰ دقیقه واکنش وجود دارد (۳۴).

انتخاب مؤثرترین پارامتر بر روی بازده حذف آنتی‌بیوتیک نقش چشمگیری در کاهش هزینه‌های عملیاتی دارد؛ زیرا با دانستن مؤثرترین پارامتر می‌توان پژوهش را بر آن اساس پیش برد.

از صفر تا ۱۰ هرچه عدد بزرگ‌تر می‌شود، تأثیر پارامتر مورد مطالعه بر بازده حذف بیشتر می‌شود. با توجه به این تصویر، تأثیر تغییرات نسبت‌های هیدروژن پراکسید به آهن در حذف آنتی‌بیوتیک بیشتر از تأثیر دیگر پارامترها در حذف آنتی‌بیوتیک است.

ززولی و همکاران (۲۰۰۹) تأثیر محلول شیمیایی و مواد آلی پلیمری طبیعی در حذف باقی‌مانده‌ی آنتی‌بیوتیک‌های سفالکسین، تتراسایکلین، استامینوفن، آموکسی‌سیلین و ایندومتاسین توسط نانوفیلتراسیون را بررسی کردند که درصد حذف تتراسایکلین ۷۵ تا ۹۵ درصد به‌دست آمد (۵۱).

در مطالعه صورت‌گرفته توسط پوراعتدال و همکاران

(۲۰۱۴) که کارایی کربن فعال تهیه‌شده از چوب تاک را در حذف آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین، آموکسی‌سیلین، سفالکسین و پنی‌سیلین بررسی کردند، بازده حذف تتراسایکلین ۸۸-۷۴ درصد به‌دست آمد (۵۲).

نسبت مولی بهینه نه تنها به لحاظ دست‌یابی به تجزیه مؤثر آنتی‌بیوتیک؛ بلکه به‌منظور به حداقل رساندن مقدار مصرف H_2O_2 و Fe^{+2} و همچنین به حداقل رساندن باقی‌مانده‌های ناشی از تکمیل واکنش اهمیت دارد (۴۷-۴۵).

همچنین، غلظت‌های بالای باقی‌مانده هیدروژن پراکسید در صورت قرارگیری فرآیند زیستی پس از فرآیند فنتون، می‌تواند موجب مهار رشد میکروارگانیسم‌ها شود. در نتیجه، توجه به مقادیر آهن و هیدروژن پراکسید افزوده‌شده به محیط واکنش اهمیت دارد. در واقع، تعیین نسبت مولی بهینه $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ به‌منظور دستیابی به حداکثر تولید رادیکال OH ضروری به‌نظر می‌رسد (۲۷، ۴۱، ۴۳).

بیشترین بازده حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، ۹۰/۱۵ درصد بوده و این بازده در غلظت 57 mg/L و نسبت مولی هیدروژن پراکسید به آهن ۱۱/۲۷ و زمان ۳۰ دقیقه به‌دست آمده است. از این رو، اعداد مذکور به‌عنوان نقاط بهینه فرآیند انتخاب شدند.

با توجه به نتایج به‌دست آمده، می‌توان گفت اگر نسبت بهینه آلاینده به واکنش‌گر محاسبه شود، می‌توان از نتایج به‌دست آمده این پژوهش در صنایع گوناگون استفاده کرد؛ به‌عبارت‌دیگر، برای هر مقدار آلاینده مقادیر مورد نیاز عوامل واکنش‌گر را می‌توان به‌دست آورد.

محاسبه COD برای رسیدن به استانداردهای خروجی سباب نیاز است. بازده حذف COD در نقطه بهینه و حذف ۹۰/۱۵ درصدی، ۷۴/۶ درصد به‌دست آمد.

نتایج حاصل از بررسی میزان حذف COD در

بیش از ۹۰ درصد آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بود. غلظت اولیه آلاینده در بازده حذف به‌دست‌آمده در فرآیند فنتون مؤثر بوده است؛ به‌طوری‌که بالاترین بازده حذف در غلظت ۵۷ mg/L به‌دست آمد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که نسبت‌های مولی مناسب برای فرآیند فنتون ۱۱/۲۷ و زمان ۳۰ دقیقه می‌باشد.

با توجه به نتایج به‌دست‌آمده و با در نظر داشتن اهداف تصفیه و استانداردهای موجود برای تخلیه پساب و کم‌بودن هزینه عملیاتی، از این فرآیند می‌توان به‌عنوان تصفیه نهایی پساب و یا پیش‌تصفیه در مقیاس وسیع‌تر نیز استفاده کرد. از طرفی، این فرآیند می‌تواند برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های با ساختار مشابه و یا افزایش زیست‌تخریب‌پذیری آن‌ها استفاده شود.

سپاسگزاری

این مقاله بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی تهران با کد ۲۷۳۶۹ می‌باشد. نویسندگان وظیفه خود می‌دانند از دانشگاه علوم پزشکی تهران و همچنین دکتر اله بخش جاوید، دکتر مریم فرجی و خانم دکتر سمیه دهقانی که امکان اجرای این مطالعه را فراهم نمودند، تشکر و قدردانی نمایند.

شرایط بهینه فنتون، نشان داد که در مقایسه با بازده حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، میزان حذف COD کمتر بود. در واقع، به‌دنبال انجام فرآیند اکسیداسیون بخشی از آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به‌طور کامل تجزیه نشده و با تبدیل شدن به محصولات واسطه‌آلی موجب کاهش بازده حذف COD در مقایسه با بازده حذف آنتی‌بیوتیک گردیده است. به‌عبارتی، می‌توان بیان داشت که مقادیری از آنتی‌بیوتیک به‌طور کامل به ترکیبات معدنی مورد انتظار H_2O و CO_2 تجزیه نشده و در مقابل به محصولات فرعی آلی تبدیل گردیده است (۲۷، ۱۹، ۱۵). در غلظت‌های بالا نیز با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک، احتمال رقابت حد واسطه‌های تشکیل‌شده در اثر تجزیه با مولکول‌های اولیه وجود دارد و این مزاحمت در مقادیر زیاد حد واسطه‌های تولیدی (در غلظت‌های اولیه بالا) افزایش می‌یابد. در مطالعه انجام‌شده توسط دهقانی و همکاران بر روی کارایی فرآیند فنتون در حذف آنتی‌بیوتیک سولفامتاکسازول و سولفادیازین از فاضلاب سنتتیک و در زمان ۱۵ دقیقه میزان کاهش COD آنتی‌بیوتیک به ترتیب ۶۴/۷ درصد و ۷۸ درصد به‌دست آمد (۲۹).

براساس نتایج آزمایشگاهی به‌دست‌آمده در این پژوهش، مشخص شد که فرآیند فنتون قادر به کاهش مؤثر

References

- Webb S, Ternes T, Gibert M, Olejniczak K. Indirect human exposure to pharmaceuticals via drinking water. *Toxicol Lett.* 2003;142(3): 157-167.
- Cunningham VL, Binks SP, Olson MJ. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regul Toxicol Pharmacol.* 2009; 53(1): 39-45.
- Fatta-Kassinos D, Meric S, Nikolaou A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Anal Bioanal Chem.* 2011; 399(1): 251-275.
- Kim I, Yamashita N, Tanaka H. Performance of UV and UV/ H_2O_2 processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *J Hazard Mater.* 2009;166(2-3): 1134-1140.
- Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D.

- Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int.* 2009; 35(2): 402-417.
6. Brown KD, Kulis J, Thomson B, Chapman TH, Mawhinney DB. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Sci Total Environ.* 2006 ; 366(2-3): 772-783.
 7. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere.* 2009; 75(4): 417-434.
 8. Le-Minh N, Khan SJ, Drewes JE, Stuetz RM. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res.* 2010;44(15): 4295-4323.
 9. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part II. *Chemosphere.* 2009; 75(4): 435-441.
 10. Ghaffari, Y, et al. Effect of Antibiotics on environment. The 11th conference an exhibition on environment, energy and clean industry, November 2013.
 11. Martinez JL. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environ Pollut.* 2009; 157(11): 2893-2902.
 12. Sharma VK, Johnson N, Cizmas L, McDonald TJ, Kim H. A review of the influence of treatment strategies on antibiotic resistant bacteria and antibiotic resistance genes. *Chemosphere.* 2016;150:702-714.
 13. Babaei AA, Ahmadi K, Kazeminezhad I, Alavi SN, Takdastan A. Synthesis and Application of Magnetic Hydroxyapatite for Removal of Tetracycline from Aqueous Solutions. *Mazandaran Univ Med Sci.* 2016, 26(136): 146-159.
 14. Daghrir R, Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment :a review. *E Environ Chem Lett.* 2013; 11(3): 209-227.
 15. Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere.* 2010;78(5): 533-540.
 16. Javid A, Nassiri S, Mesdaghinia A, Mahvi AH, Alimohammadi M, Aghdam R, et al. Performance of photocatalytic oxidation of tetracycline in aqueous solution by TiO₂ nanofibers. *J Environ Health Sci Eng.* 2013;11:24.
 17. Wammer KH, Slattery MT, Stemig AM, Ditty JL. Tetracycline photolysis in natural waters: Loss of antibacterial activity. *Chemosphere.* 2011; 85(9): 1505-1510.
 18. Wan Y, Jia A, Zhu Z, Hu J. Transformation of tetracycline during chloramination: Kinetics, products and pathways. *Chemosphere.* 2013; 90(4): 1427-1434.
 19. Bautitz IR, Nogueira RFP. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. *J Photochem Photobiol A Chem.* 2007;187(1): 33-39.
 20. Gómez-Pacheco CV, Polo SM, Rivera-Utrilla J, López-Peñalver JJ. Tetracycline degradation in aqueous phase by ultraviolet radiation. *Chem Eng J.* 2012; 187: 89-95.
 21. López-Peñalver, Sanchez-Polo M, Pacheco GC, Utrilla JR. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes. *J Chem Technol Biotechnol.* 2010; 85(10): 1325-1333.
 22. Yazdanbakhsh A, Manshouri M, Sheikh-mohammadi A, Sardar M. Investigation the

- Efficiency of Combined Coagulation and Advanced Oxidation by Fenton Process in the Removal of Clarithromycin Antibiotic COD. *Water & Wastewater*.2011;23(2):22-29.
23. Yamal-Turbay, Jaén E, GraellseM, Pérez-Moya M. Enhanced photo-Fenton process for tetracycline degradation using efficient hydrogen peroxide dosage. *J Photochem Photobiol A Chem* .2013. 267: 11-16.
24. Deblonde T , Cossu-Leguille C, Hartemann P.Cossu-Leguille, and P. Hartemann, Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *Int J Hyg Environ Health*. 2011;214(6): 442-448.
25. Ötker Uslu, Balcioglu M. Akmehmet Balcioglu, Simultaneous removal of oxytetracycline and sulfamethazine antibacterials from animal waste by chemical oxidation processes. *J Agric Food Chem*. 2009. 57(23): 11284-11291.
26. Javid A, Nasser S, Mesdaghinia A, Mahvi AH, Alimohammadi M, Aghdam RM, et al., Performance of photocatalytic oxidation of tetracycline in aqueous solution by TiO₂ nanofibers. *J Environ Health Sci Eng*. 2013. 11(1): 24.
27. Ay F , Kargi F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment. *J Hazard Mater*. 2010. 179(1-3): 622-627.
28. Bautitz IR, Nogueira RFP. Photodegradation of lincomycin and diazepam in sewage treatment plant effluent by photo-Fenton process. *Catalysis Today*. 2010; 151(1): 94-99.
29. Dehghani S, Jonidi Jafari A , Farzadkia M, Gholami M. Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions. *Arak Medical University Journal*. 2012;15(7): 19-29.
30. Asl FB, Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, mokammel A, et al. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *J Mazandaran Univ Med. Sci* 2015, 24(121): 131-140.
31. Babaei AA, AhmadiK , Kazeminezhad I, Alavi SN, Takdastan A. Synthesis and Application of Magnetic Hydroxyapatite for Removal of Tetracycline from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* .2016; 26(136):146-159.
32. Elmolla E, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *J Hazard Mater*. 2009;170(2): 666-672.
33. Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination* .2010;256(1-3):43-47.
34. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *J Environ Manage*. 2011;92(10): 2304-2347.
35. TrovóA, Nogueira FPR, Agüera A, Fernandez-AlbaA, MalatoC. Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process—chemical and toxicological assessment. *Water research*, 2011; 45(3): 1394-1402.
36. Yuan F, Hu C, Hu X, Wei D, Chen Y, Qu J. Photodegradation and toxicity changes of antibiotics in UV and UV/H₂O₂ process. *J Hazard Mater*. 2011 ;185(2-3):1256-1263.
37. Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-

- Fenton processes. *Chemosphere*. 2006;63(2): 269-276.
38. Zazouli M, Yousefi Z, Eslami A, Bagheri Ardebilian M. Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes: Effect of some variables. *Iranian J Environ Health Sci Eng*. 2012. 9(1):3
39. Petrovic M, Radjenovic J, Barcelo D. Advanced oxidation processes (AOPs) applied for wastewater and drinking water treatment. Elimination of pharmaceuticals. *The Holistic Approach to Environment*, 2011;1(2): 63-74.
40. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 1994.
41. Bautista P, Moledano AF, Casas J A, Zazo J A, Rodriguez J J. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *J Chem Technol Biotechnol*. 2008. 83(10): 1323-1338.
42. Barbusinski K. Fenton reaction-controversy concerning the chemistry. *Ecol Chem Eng S*. 2009;16(4): 347-358.
43. Parsons S. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. London. IWA Publishing. 2015.
44. Hermosilla D, Cortijo M, Huang C. The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes. *Chem Eng J*. 2009; 155(3): 637-646.
45. Suty H, De Traversay C, Cost M. Applications of advanced oxidation processes: present and future. *Water Sci Technol*. 2004; 49(4): 227-233.
46. Tekin H1, Bilkay O, Ataberk SS, Balta TH, Ceribasi IH, Sanin FD, et al. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J Hazard Mater*. 2006; 136(2): 258-265.
47. Homem V, Alves A, Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Sci Total Environ*. 2010; 408(24): 6272-6280.
48. Pérez-Moya M1, Graells M, Castells G, Amigó J, Ortega E, Buhigas G, et al. Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process. *Water Res*. 2010; 44(8): 2533-2540.
49. Eslami A, Bahrami H, Asadi A, Alinejad A. Enhanced sonochemical degradation of tetracycline by sulfate radicals. *Water Sci Technol*. 2016;73(6): 1293-1300.
50. Jiao S, Zheng S, Yin D, Wang L, Chen L. Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminescent bacteria. *Chemosphere*. 2008;73(3): 377-382.
51. Zazouli MA, Susanto H, Nasser S, Ulbricht M. Influences of solution chemistry and polymeric natural organic matter on the removal of aquatic pharmaceutical residuals by nanofiltration. *Water Res*. 2009; 43(13): 3270-3280.
52. Pouretedal HR, Sadegh N. Effective removal of Amoxicillin, Cephalexin, Tetracycline and Penicillin G from aqueous solutions using activated carbon nanoparticles prepared from vine wood. *J Water Process Eng*. 2014. 1: 64-73.