

## بررسی کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند نانوسونوشیمیایی و ارزیابی تاثیر پارامترهای موثر بر فرایند

محمد حسینی<sup>۱</sup>، غلامحسین صفری<sup>۱</sup>، حسین کمانی<sup>۲</sup>، جلیل جعفری<sup>۱</sup>، امیرحسین محوی<sup>۳\*</sup>

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۵/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۸/۲۰

### چکیده

زمینه و هدف: از میان انواع مختلف آنتی بیوتیک‌ها، تتراسایکلین‌ها دومین گروه شایع آنتی بیوتیک‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان هستند که ورود آنها به فاضلاب خانگی می‌تواند منجر به آلودگی منابع آب شود. هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی فرایند نانوسونوکاتالیستی در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی است.

روش بررسی: در این مطالعه میزان اثر بخشی فرایند سونولیز به تنهایی و نیز به همراه نانوذرات  $TiO_2$  و پراکسید هیدروژن در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین با تحت مواجهه قرار دادن غلظت‌های مختلف این آلاینده در یک راکتور تحت فرکانس‌های  $35\text{ KHz}$  و  $130\text{ KHz}$  مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت باقیمانده تتراسایکلین با استفاده از دستگاه  $HPLC$  مجهز به دتکتور  $UV$  و ستون  $C18$  فاز معکوس قرائت شد.

یافته‌ها: نتایج حاصله نشان داد که کاربرد اولتراسونیک به تنهایی کارایی ناچیزی در حذف این آلاینده دارد و در بهترین شرایط حداکثر  $20.3\%$  حذف تتراسایکلین در فرکانس  $35\text{ KHz}$  صورت پذیرفت. کاربرد  $TiO_2$  به همراه اولتراسونیک کارایی حذف را بهبود بخشید و با افزایش غلظت نانوذره تا  $250\text{ mg/L}$  راندمان حذف افزایش یافت اما پس از آن افزایش دوز نانوذره تاثیری بر میزان حذف نداشت. بهترین راندمان حذف با افزودن پراکسید هیدروژن به فرایند  $US/TiO_2$  به میزان  $100\text{ mg/L}$  در  $pH$  برابر با ۴ حاصل شد که تحت این شرایط حذف  $94.3\%$  غلظت آنتی بیوتیک تتراسایکلین، بعد از  $60\text{ min}$  زمان تماس حاصل گردید.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصله از این مطالعه نشان داد که فرایند سونوکاتالیستی با کاربرد  $TiO_2$  و  $H_2O_2$  به عنوان یک اکسیدان، بسیار موثر بوده و می‌توان از این فرایند برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی استفاده نمود.

واژگان کلیدی: آنتی بیوتیک، تتراسایکلین، سونوکاتالیست، پراکسید هیدروژن

۱- دانشجوی دکتری بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

۲- مربی، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

۳- نویسنده مسئول: استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

ahmahvi@yahoo.com

## مقدمه

امروزه استفاده بی رویه از آنتی بیوتیک‌ها و متعاقب آن ورود این ترکیبات به محیط، باعث افزایش نگرانی‌هایی در سطح جهانی شده است. سالیانه حدود ۲۰۰۰۰۰-۱۰۰۰۰۰ ton آنتی بیوتیک در جهان استفاده می‌شود (۱). معمولا این مواد دارویی پس از استفاده، بعد از هضم و متابولیسم در بدن، قسمت‌های باقیمانده آن همراه با متابولیت‌های آنها، توسط ادرار و مدفوع انسان به محیط وارد می‌شوند (۲). وجود آنتی بیوتیک‌ها در آب‌های سطحی، زیرزمینی، پساب‌ها و حتی در آب شرب در مقادیر نانوگرم تا میکروگرم در لیتر تشخیص داده شده است. این مواد از طرق مختلف از قبیل فاضلاب صنایع داروسازی، بیمارستان‌ها و مواد دفعی انسان و حیوانات وارد محیط می‌شوند (۳). در سال‌های اخیر، این مواد دارویی بطور مداوم و بدون هیچ محدودیتی به محیط تخلیه شده‌اند؛ گرچه ممکن است میزان ورود آنها به محیط‌های آبی کم باشد، اما راهیابی مستمر آن به دلیل اثر تجمعی می‌تواند خطر بالقوه‌ای برای اکوسیستم‌های آبی و میکروارگانیسم‌های موجود در آن تلقی گردد (۴).

از میان انواع مختلف آنتی بیوتیک‌ها، تتراسایکلین‌ها دومین گروه شایع آنتی بیوتیک‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان هستند که به صورت طبیعی از تخمیر برخی از قارچ‌ها یا بوسیله فرایندهای نیمه سنتتیک به دست می‌آیند و امروزه به طور بی‌رویه و مکرر برای درمان انواع بیماری‌های عفونی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۵، ۶). وجود این آنتی بیوتیک‌ها در محیط و از جمله محیط آبی می‌تواند باعث بروز واکنش‌های مختلف از آلرژی‌های ساده گرفته تا در برخی موارد سمیت مستقیم شود؛ علاوه بر این وجود این مواد دارویی در محیط زیست منجر به توسعه پاتوژن‌های مقاوم به آنتی بیوتیک می‌شود که به طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌نمایند (۴، ۵). بر این اساس، نیاز به یک سیستم کارآمد برای حذف این ترکیبات از محیط آبی احساس می‌شود. فرایندهای متعارف تصفیه آب و فاضلاب قادر به تجزیه و حذف این ترکیبات نیستند (۳). تاکنون روش‌های مختلفی همچون جذب با کربن فعال، اسمز معکوس، عریان‌سازی با هوا و روش‌های بیولوژیک برای حذف این ترکیبات دارویی استفاده گردیده

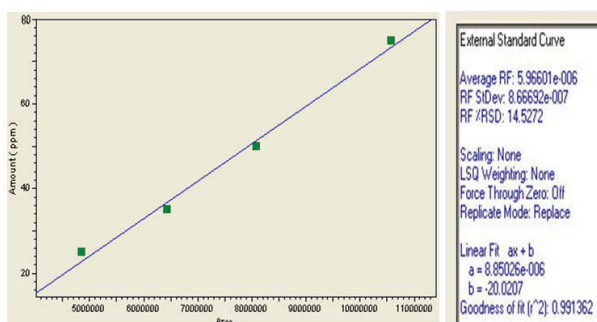
است اما این روش‌ها آلاینده را از بین نمی‌برند بلکه تنها آنرا از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند (۴، ۵). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) روش مناسبی برای تجزیه این ترکیبات بوده و تاکنون فرایندهای متفاوتی از آنها از قبیل کاربرد فرایندهای فتوکاتالیستی (۸-۶)، فتوالکتروکاتالیزور (۹)، ازن/پراکسید هیدروژن (۱۰)، واکنش‌های فنتون و فتوفنتون (۱۱، ۱۲) برای حذف آنها از محیط آبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این فرایندها بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کار می‌کنند که این رادیکال‌ها تقریباً قادرند تمامی ترکیبات آلی را اکسید نمایند و از جمله این فرایندها، سیستم سونوکاتالیستی است (۱۳ و ۱۴). سیستم سونوشیمیایی به همراه کاربرد کاتالیست، قادر است آنتی بیوتیک‌ها را اکسید نموده و به محصولات جانبی با سمیت کمتر و یا بی‌ضرر برای میکروارگانیسم‌ها تبدیل کند (۵). واکنش‌های سونوشیمیایی ناشی از تابش صوتی با شدت بالا از مایعات در فرکانس‌هایی هستند که تولید کاویتاسیون (حفره) می‌نمایند (به طور معمول در محدوده ۲۰ KHz - ۱۰۰۰). بنابراین، کاویتاسیون به عنوان وسیله متمرکز کننده انرژی منتشر شده اولتراسوند به داخل میکروراکتور بوده که به همراه انتشار همزمان رادیکال‌های واکنش‌پذیر به هر راکتور سرویس دهنده به عنوان یک نقطه داغ عمل می‌کند. امواج اولتراسوند تغییرات شیمیایی و فیزیکی در یک محیط مایع را از طریق تولید و متعاقب آن تخریب حباب‌های کاویتاسیون افزایش می‌دهد. این حباب‌ها در طی یک دوره از تعدادی دوره (چرخه) تشکیل شده و رشد می‌کنند تا به یک اندازه تعادلی برای فرکانس خاصی برسند. سرنوشت این حباب‌ها این است که در دوره‌های متراکم (فشرده) بعدی متلاشی می‌شوند تا انرژی لازم برای اثرات شیمیایی و مکانیکی را تولید نمایند (۱۵). علاوه بر این، سونولیز آب،  $H_2O_2$  تولید می‌کند که این عامل همراه با حضور کاتالیست و حضور یون‌های آهن معمولا باعث افزایش تجزیه مواد آلی می‌شود (۱۵، ۱۶).

از بین کاتالیست‌های مختلفی که می‌توان به عنوان کاتالیزور در این فرایند استفاده کرد دی اکسید تیتانیوم به علت فعالیت کاتالیستی بالا، غیر سمی بودن، پایداری در محلول‌های آبی و هزینه نسبتاً اندک، بسیار رایج شده است (۵). فرایند

آنتی بیوتیک باقیمانده برداشت شد. جهت سنجش کارایی افزودن نانوذره و پراکسید هیدروژن به فرایند در میزان حذف، در ابتدا به منظور برقراری تعادل جذب-اجذب نانوذره با آنتی بیوتیک، غلظت‌های مدنظر نانوذره به محلول تتراسایکلین با غلظت‌های مورد آزمایش اضافه شد و به مدت 30 min در تاریکی تحت اختلاط کامل قرار گرفت. پس از آن غلظت‌های مدنظر پراکسید اضافه شد و مجدداً در فواصل زمانی فوق‌الذکر نمونه‌هایی با حجم 2 mL برداشت شد و جهت سنجش توسط دستگاه HPLC از فیلتر سرنگی 0.2 μm از جنس PTFE عبور داده شد. به منظور تجزیه پراکسید هیدروژن و به حداقل رساندن تداخل آن در اندازه‌گیری، بلافاصله بعد از نمونه‌برداری pH نمونه به بالاتر از 10 افزایش یافت.

#### سنجش آنتی بیوتیک باقیمانده

غلظت تتراسایکلین با استفاده از دستگاه HPLC مجهز به یک ستون فاز معکوس (با مشخصات: Waters 5 μm ODS2، 4.6×250mm, C18) و یک آشکارساز اشعه ماوراء بنفش مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. فاز متحرک استونیتریل/اسید اگزالیک (30:70، V/V) در طول موج 395 nm جهت سنجش مورد استفاده قرار گرفت. حجم تزریق 20 μL و زمان ماند تتراسایکلین 3/6 min بود. پیش از سنجش باقیمانده آنتی بیوتیک، منحنی کالیبراسیون دستگاه با استفاده از غلظت‌های تتراسایکلین در دامنه غلظت‌های مورد آزمایش ترسیم گردید که این منحنی در شکل 1 نشان داده شده است.



شکل 1 - نمودار کالیبراسیون دستگاه HPLC مورد استفاده در

سنجش تتراسایکلین

#### یافته‌ها

شکل 2 کارایی فرایند سونولیز به تنهایی در حذف تتراسایکلین با غلظت 74 mg/L در pH=4 و در دو فرکانس 35 KHz

سونوشیمیایی به همراه کاربرد کاتالیست‌ها نسبت به سایر فرایندهای AOPS فرایندی نسبتاً جدید در تصفیه آب و فاضلاب است و با توجه به قدرت تجزیه بالایی که دارد می‌تواند به عنوان یک روش موثر برای تجزیه و حذف آلاینده‌هایی که قابلیت زیست تجزیه‌پذیری پایینی دارند، مثل آنتی بیوتیک‌ها، مورد استفاده قرار گیرد (15). بر این اساس این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرایند سونوکاتالیستی با کاربرد نانوذرات TiO<sub>2</sub> و پراکسید هیدروژن به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه و حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی صورت پذیرفت.

#### مواد و روش‌ها

##### مواد شیمیایی مورد نیاز

غلظت‌های مورد نظر محلول‌های تتراسایکلین با حل کردن نمک تتراسایکلین هیدروکلراید (C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·HCl) با درجه خلوص بیش از 95% در آب مقطر یون‌زدایی شده، تهیه شد. نانوذرات TiO<sub>2</sub> مورد استفاده در این مطالعه، نانوذرات تجاری (P25, Degussa AG, Germany) با میانگین اندازه ذرات 21 nm، درجه خلوص بیش از 99/5% و سطح مخصوص 50 ± 15 g/m<sup>2</sup> بود که در 4 غلظت 100 mg/L، 150 mg/L، 250 mg/L و 500 mg/L به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. همچنین آزمایشات با استفاده از 4 غلظت پراکسید هیدروژن در محدوده 150-500 mg/L صورت پذیرفت. کلیه آزمایشات بر روی حجم نمونه 200 mL صورت گرفت. جهت تنظیم pH در محدوده 4 تا 9 از اسید کلریدریک و سود 1 N استفاده شد. کلیه آزمایشات در یک سیستم ناپیوسته و در دمای آزمایشگاه (24±1°C) با استفاده از دستگاه اولتراسونیک موجود در گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی تهران صورت پذیرفت.

##### روش انجام آزمایش

به منظور بررسی کارایی اولتراسونیک به تنهایی در حذف تتراسایکلین، غلظت‌های مختلف آنتی بیوتیک در زمان ماندهای 120-15 min در دستگاه قرار داده شد و در فواصل از پیش مشخص شده از محلول تحت فرایند، نمونه جهت سنجش

## بحث

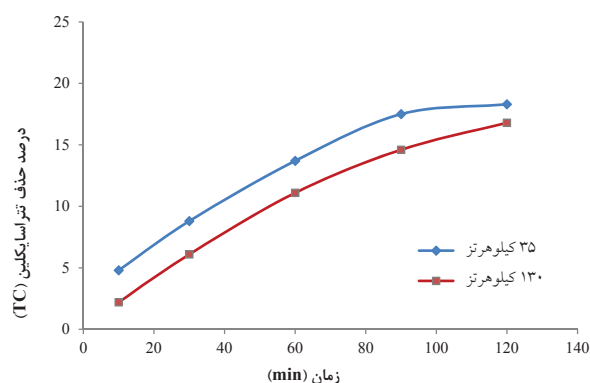
### بررسی تاثیر فرایند اولتراسونیک

همانطور که در شکل ۲ مشخص است راندمان حذف در فرکانس ۳۵ KHz بیشتر است گرچه بطور کلی راندمان سونولیز به تنهایی در حذف تتراسایکلین چشمگیر نیست. با توجه به این نتیجه حاصله، کلیه آزمایشات بعدی تنها در این فرکانس صورت پذیرفت و فرکانس ۱۳۰ KHz در فرایندهای سونوکاتالیستی و تلفیقی مورد استفاده قرار نگرفت. پایین بودن میزان حذف در حضور اولتراسونیک به تنهایی ناشی از این واقعیت است که میزان تشکیل رادیکالهای آزاد  $OH^\circ$  در حضور اولتراسونیک به تنهایی ناچیز است. تنها منبع تولید رادیکال آزاد  $OH^\circ$  در حضور امواج اولتراسونیک، سونولیز آب طبق روابط زیر است (۱۷):



بنابراین از آنجایی که میزان رادیکال تولیدی طی این فرایند ناچیز است بنابراین قدرت تخریب و حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین تحت این شرایط چشمگیر نیست. یکی از مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار بر کارایی فرایند اولتراسونیک ماتریس محلول حاوی آلاینده تحت فرایند است. مطالعات مشخص نموده اند که هرچه قدرت یونی محلول بیشتر باشد کارایی فرایند اولتراسونیک در حذف آلاینده بیشتر است؛ چرا که یون های موجود در محلول می توانند به عنوان تسریع کننده فعالیت رادیکال های آزاد حاصل از سونولیز آب عمل نمایند (۱۸، ۱۹). از اینرو با توجه به اینکه ماتریس محلول حاوی تتراسایکلین در این مطالعه به دلیل استفاده از آب مقطر فاقد یون های محلول بود بنابراین می توان میزان حذف ناچیز تتراسایکلین در این مطالعه را به این امر نسبت داد.

و ۱۳۰ KHz را نشان می دهد. همانطور که در نمودار مشخص است کارایی حذف در فرکانس ۳۵ KHz بیشتر است. در شکل ۳ کارایی فرایند سونولیز در غلظت های مختلف تتراسایکلین در فرکانس ۳۵ KHz و pH برابر با ۵ در زمان ماند های مختلف آورده شده است. همانطور که در این نمودار نشان داده شده است، راندمان حذف در غلظت های پایین تر و نیز با افزایش زمان واکنش افزایش می یابد؛ گرچه نتایج حاصله حاکی از آن است که بطور کلی راندمان فرایند سونولیز به تنهایی چشمگیر نبوده و در بهترین شرایط حداکثر ۲۰/۳٪ حذف صورت گرفته است. شکل ۴ نمودار حذف تتراسایکلین در غلظت های مختلف در برابر غلظت های  $TiO_2$  در زمان ماند ۹۰ min و فرکانس ۳۵ KHz در pH خنثی را نشان می دهد. همانطور که در این نمودار پیداست راندمان حذف با افزایش غلظت  $TiO_2$  تا غلظت ۲۵۰ mg/L افزایش یافته و پس از آن راندمان حذف تقریباً ثابت باقی مانده است.



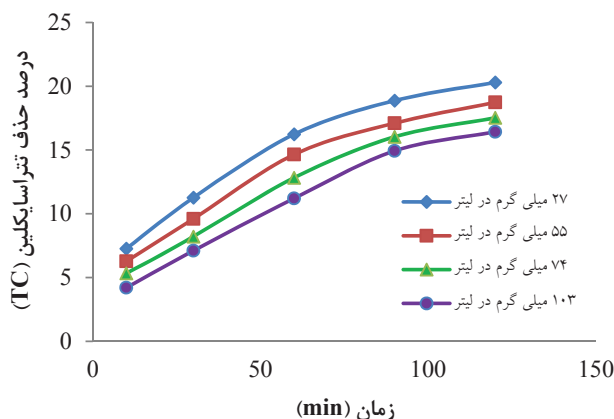
شکل ۲- کارایی فرایند اولتراسونیک در حذف تتراسایکلین در زمان های مختلف در دو فرکانس

افزودن پراکسید هیدروژن به فرایند  $US/TiO_2$  راندمان حذف را بطور چشمگیری افزایش داد بطوری که در غلظت پراکسید هیدروژن معادل ۱۰۰ mg/L حذف ۹۴/۳٪ آنتی بیوتیک تتراسایکلین، بعد از ۶۰ min زمان تماس حاصل گردید. نتایج نشان داد که افزایش زمان واکنش به ۱۲۰ min منجر به حذف آنتی بیوتیک در غلظت های ۲۷ و ۵۵ mg/L تا مقادیر پایین تر از حد تشخیص دستگاه (۵  $\mu g/L$ ) گردید.

می‌شود انرژی امواج اولتراسونیک جهت متفرق کردن آنها کافی نبوده بنابراین راندمان حذف با اضافه شدن مقادیر بیشتر ثابت می‌ماند (۱۹). این نتیجه با نتایج بدست آمده از مطالعاتی که تاثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات  $TiO_2$  را بر روی تجزیه آلاینده‌های آلی مختلف در فرایندهای مختلف AOPs بررسی نموده‌اند همخوانی دارد (۱۷، ۲۱). برخی از مطالعات نشان داده‌اند که در فرایندهای AOPs که از نانوذرات  $TiO_2$  به عنوان کاتالیست برای حذف مواد آلی استفاده شده است، زمانی که غلظت نانوذرات از یک مقدار مشخصی فراتر رود، نانوذره فعال شده می‌تواند در اثر تماس و برخورد با کاتالیست پایه غیرفعال شود، همچنین تجمع و ته‌نشینی نانوذره در غلظت‌های بالای کاتالیست اتفاق می‌افتد (۲۰ و ۲۲)؛ بنابراین به منظور مصرف بیش از اندازه کاتالیست بهینه‌سازی میزان  $TiO_2$  در فرایندهای مبتنی بر حضور کاتالیست ضروری است.

#### بررسی تاثیر pH

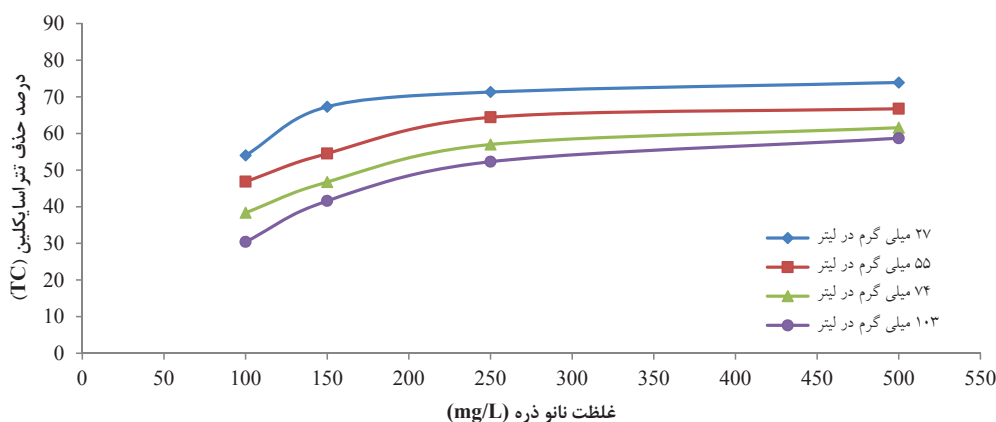
در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، pH می‌تواند بر نرخ تجزیه آلاینده مدنظر تاثیر گذارد. همانطور در شکل ۵ نشان داده شده است تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین حذف تتراسایکلین در pH های مختلف وجود دارد و میزان تجزیه در pH اسیدی بطور قابل ملاحظه‌ای بیشتر است. متغیر pH بر ظرفیت جذب و تفکیک ترکیبات هدف، توزیع بار الکتریکی بر سطح کاتالیست‌ها و پتانسیل اکسیداسیون باند ظرفیت تاثیر می‌گذارد. مطالعات قبلی نشان داده‌اند که pH نقش مهمی در تجزیه و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها ایفا می‌کند.



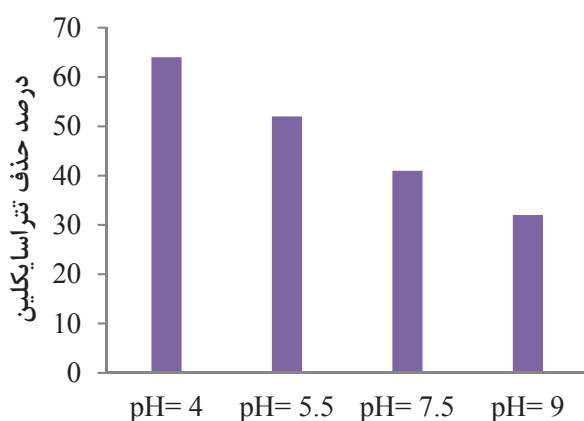
شکل ۳- کارایی فرایند US به تنهایی در حذف غلظت‌های مختلف تتراسایکلین در زمان‌های مختلف (فرکانس ۳۵ KHz)

#### بررسی تاثیر غلظت دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )

همانطور که در شکل ۴ نشان داده شده است راندمان حذف تتراسایکلین با افزایش غلظت  $TiO_2$  تا غلظت  $250 \text{ mg/L}$  افزایش یافت و پس از آن راندمان حذف تقریباً ثابت باقی ماند. این امر را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که زمانی که کل مولکول‌های آنتی‌بیوتیک بر روی نانوذرات نشستند، اضافه کردن مقادیر بیشتر  $TiO_2$  به دلیل عدم وجود مولکول‌های آنتی‌بیوتیک تاثیر بر روی راندمان ندارد (۲۰). بطور کلی اولتراسونیک به عنوان یک منبع انرژی برای فعال‌سازی نانوذره عمل می‌کند. نانوذرات به دلیل مساحت سطحی زیاد و انرژی سطح بالا گرایش به تجمع یافتن دارند اما امواج اولتراسونیک موجب پخش کردن و عدم تجمع این نانوذرات می‌شود. با این وجود زمانی که غلظت نانوذرات از یک مقدار مشخص بیشتر



شکل ۴- تاثیر غلظت‌های مختلف  $TiO_2$  در حذف تتراسایکلین (زمان ماند ۹۰ min؛ فرکانس ۳۵ KHz)

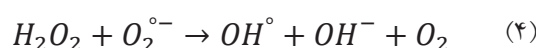
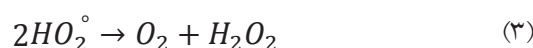


نمودار ۵- تاثیر pH بر روی حذف TC (غلظت تتراسایکلین برابر با ۵۵mg/L، غلظت TiO<sub>2</sub> برابر با ۲۵۰ mg/L و زمان ۹۰ min)

### بررسی تاثیر زمان واکنش و غلظت اولیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین

برای بررسی تاثیر زمان واکنش و غلظت اولیه TC بر روی راندمان حذف، غلظت‌های مختلف TC در ۵ زمان ماند مختلف تحت مواجهه با غلظت‌های بهینه شده TiO<sub>2</sub> (۲۵۰ mg/L) و pH (معادل ۴) و فرکانس ۳۵KHz قرار گرفت. نتایج در نمودار ۶ آورده شده است. همانطور که در این نمودار نشان داده شده است، درصد حذف آنتی بیوتیک با افزایش زمان واکنش از ۱۵ min تا ۹۰ min یافت و پس از آن تا زمان واکنش ۱۲۰ min تقریباً ثابت باقی ماند. علاوه بر آن نتایج حاکی از آن بود که کاهش غلظت اولیه TC افزایش راندمان تجزیه را در پی داشت. به عنوان مثال در غلظت اولیه TC معادل ۲۷ mg/L و زمان واکنش ۹۰ min راندمان حذف ۷۱/۳۲٪ حاصل شد. در حالیکه این راندمان برای غلظت‌های اولیه معادل ۵۵ mg/L، ۷۴ mg/L و ۱۰۵ mg/L به ترتیب معادل ۶۴/۴۱٪، ۵۷٪ و ۵۲/۳۱٪ بود. دلیل این افزایش راندمان تجزیه با کاهش غلظت اولیه TC را می‌توان به این صورت توضیح داد که در شرایط یکسان غلظت نانوذره دی اکسید تیتانیوم، زمان تماس و pH، دانسیته رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (OH<sup>•</sup>) در محلول برابر است، از اینرو واکنش TC با رادیکال‌های OH<sup>•</sup> در غلظت‌های پایین‌تر بیشتر شده و این امر موجب افزایش تجزیه TC توسط رادیکال‌های آزاد می‌شود.

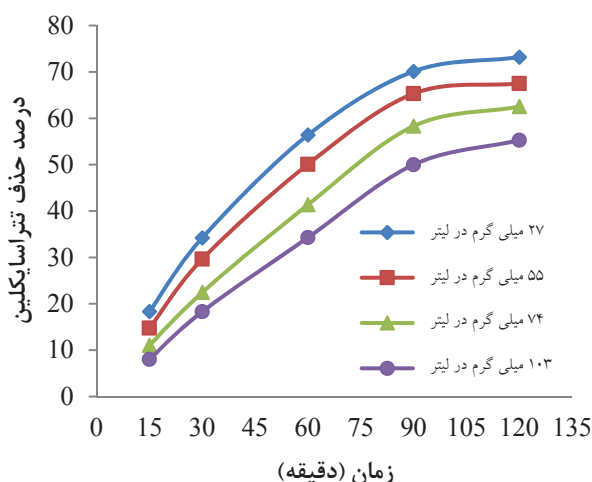
در مطالعه فوق نیز pH محلول نقش مهمی در راندمان فرایند ایفا می‌کند، به گونه‌ای که با افزایش آن راندمان فرایند به دلیل کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. علت کارایی بالای این فرایند در pH اسیدی را می‌توان به انجام واکنش‌های زیر در محیط اسیدی نسبت داد (۱۳، ۱۴):



همانطور که پیش‌تر ذکر گردید مشخص شده است که ذرات TiO<sub>2</sub> هنگام پخش در محیط آبی، تمایل به تجمع شدن دارند که چنین تجمعی به شدت به پارامترهایی از قبیل شدت یونی و pH سوسپانسیون بستگی دارد. همچنین گزارش شده است که تجمع ذرات TiO<sub>2</sub> در شرایط اسیدی در مقایسه با شرایط خنثی کاهش می‌یابد، در نتیجه مساحت سطحی موثر کاتالیست افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند منجر به افزایش تجزیه سونوکاتالیستی در شرایط اسیدی گردد. همچنین افزایش میزان حذف تتراسایکلین در شرایط اسیدی را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که مولکول‌های تتراسایکلین واجد بار مثبت در شرایط اسیدی در اینترفاز مایع-حباب واجد بار منفی، که در آن غلظت رادیکال‌های فعال و دما بالاتر است، تجمع می‌یابند و بنابراین میزان حذف بالاتری اتفاق می‌افتد (۲۴، ۲۵). این نتایج با نتایج به دست آمده توسط De Bel و همکاران (۲۵) که به مطالعه تاثیر pH بر روی تجزیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند سونولیز پرداخته‌اند مطابقت دارد. در مطالعه مزبور محققان دریافته‌اند که تجزیه این آنتی بیوتیک در pH معادل ۳ تقریباً ۴ برابر سریع‌تر از میزان تجزیه در pH معادل ۷ است. این نتایج همچنین با نتایج بدست آمده توسط Guyer و همکاران (۲۶) نیز همخوانی دارد.

### سینتیک تجزیه سونوکاتالیستی تراسایکلین

به منظور بررسی سینتیک تجزیه تراسایکلین با استفاده از فرایند  $US/TiO_2$ ، مدل سینتیک شبه درجه اول (pseudo first-order kinetics) که معمولاً برای توصیف تجزیه کاتالیستی ترکیبات آلی مختلف به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها به کار می‌رود مورد بررسی قرار گرفت (۱۳، ۲۷). برای مطالعه سینتیک تجزیه با این مدل آزمایش‌ها در شرایط بهینه (غلظت  $250 \text{ mg/L}$  نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم و  $\text{pH}$  برابر با ۴ و تا زمان واکنش  $90 \text{ min}$ ) صورت پذیرفت. منحنی سینتیک تجزیه سونوکاتالیستی تراسایکلین در شکل ۷ نشان داده شده و نتایج محاسبات آن در جدول ۱ ارائه شده است. این نتایج با نتیجه Wang و همکاران (۲۸) که به بررسی تجزیه تراسایکلین در آب بوسیله تابش اولتراسونیک پرداخته‌اند همخوانی دارد.



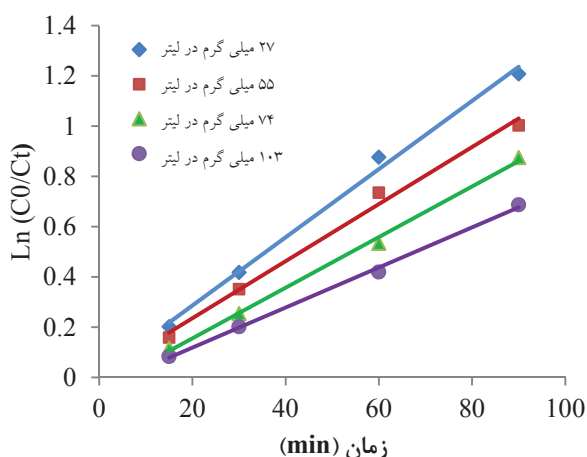
شکل ۶- تاثیر غلظت اولیه تراسایکلین و زمان واکنش در راندمان حذف (غلظت  $TiO_2$  معادل  $250 \text{ mg/L}$ ،  $\text{pH}$  معادل ۴ و فرکانس  $35 \text{ KHz}$ )

جدول ۱- پارامترهای سینتیک شبه درجه اول برای تجزیه تراسایکلین

غلظت ( $\text{mg/L}$ )	معادله خط	$k_0$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
۲۷	$y = 0.0136x + 0.0152$	$1/36 \times 10^{-2}$	۰/۹۹۴	۵۰/۹۵
۵۵	$y = 0.0114x + 0.0087$	$1/14 \times 10^{-2}$	۰/۹۹۲	۶۰/۷۸
۷۴	$y = 0.0101x - 0.0458$	$1/10 \times 10^{-2}$	/۹۹۷	۶۸/۶۱
۱۰۵	$y = 0.008x - 0.0406$	$8 \times 10^{-3}$	۰/۹۹۷	۸۶/۶۲

### بررسی تاثیر افزودن پراکسید هیدروژن

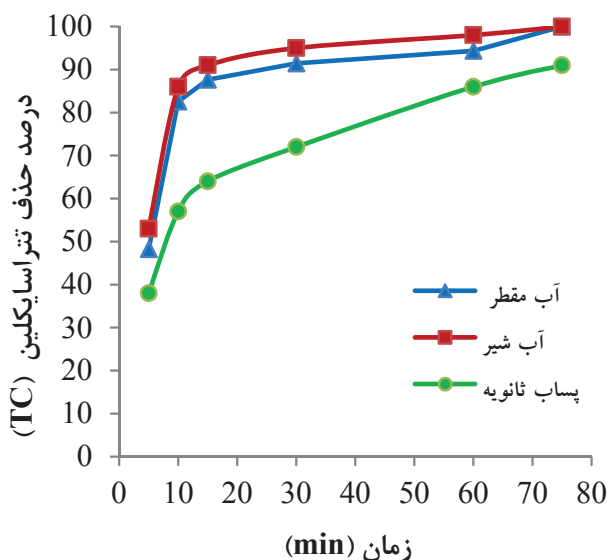
در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر حضور کاتالیست‌ها، افزودن پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسیدان تولید کننده رادیکال آزاد هیدروکسیل به سوسپانسیون غالباً منجر به افزایش نرخ اکسیداسیون کاتالیستی می‌گردد. به منظور حفظ کارایی  $H_2O_2$  اضافه شده، انتخاب غلظت  $H_2O_2$  متناسب با نوع و غلظت آلاینده ضرورت دارد. به منظور بررسی تاثیر  $H_2O_2$  اضافه شده، آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف  $H_2O_2$  در چهار غلظت  $50 \text{ mg/L}$ ،  $75 \text{ mg/L}$ ،  $100 \text{ mg/L}$  و  $150 \text{ mg/L}$  غلظت  $TiO_2$  معادل  $250 \text{ mg/L}$  و  $\text{pH}$  برابر با ۴ انجام شد. نتایج حاصله نشان داد که کاربرد پراکسید اکسیژن به همراه فرایند سونوکاتالیست راندمان حذف آنتی‌بیوتیک تراسایکلین را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. به



شکل ۷- منحنی سینتیک معادله شبه درجه اول برای تجزیه تراسایکلین در غلظت‌های مختلف

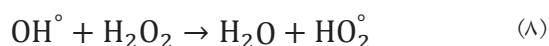
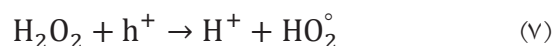
### بررسی تاثیر ماتریس آب بر کارایی فرایند

به منظور بررسی تاثیر ماتریس آب و بنابراین ارزیابی عملکرد فرایند در نمونه‌های واقعی، آزمایشات بر روی سه نوع نمونه شامل آب مقطر، آب آشامیدنی (آب شیر) و پساب ثانویه فاضلاب در شرایط بهینه صورت پذیرفت. تاثیر ماتریس آب بر روی راندمان حذف تتراسایکلین در شرایط بهینه در شکل ۹ آورده شده است. همانطور که در این شکل نشان داده شده است راندمان حذف در نمونه‌ای که از آب شیر برای ساخت محلول تتراسایکلین استفاده شده بود بیشتر از آب مقطر بوده است هرچند که این افزایش راندمان چندان چشمگیر نبوده است و به عنوان مثال در زمان واکنش ۳۰ min تنها ۳٪ اختلاف حذف مشاهده شد. افزایش کارایی حذف تتراسایکلین در این شرایط را می‌توان به حضور یون‌های دوظرفیتی در آب شیر در مقایسه با آب مقطر دانست که می‌تواند به عنوان یک عامل محرک در تولید رادیکال‌های آزاد در حضور امواج اولتراسونیک عمل نمایند. این نتایج با نتایج به دست آمده توسط Villegas-Guzman و همکاران (۲۹) که به مطالعه تاثیر ماتریس آب بر بروی حذف سونوشیمیایی آنتی بیوتیک دیکلوکساسیلین (dicloxacin) پرداخته‌اند مطابقت دارد.

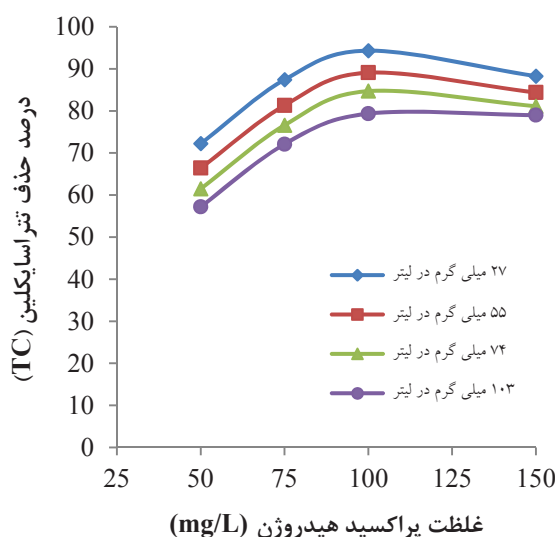


شکل ۹- تاثیر ماتریس آب بر کارایی حذف تتراسایکلین در شرایط بهینه آزمایش در زمان‌های مختلف (غلظت نانوذره ۲۵۰ mg/L و غلظت پراکسید هیدروژن ۱۰۰ mg/L و شرایط اسیدی)

عنوان مثال در غلظت ۲۷ mg/L تتراسایکلین و در زمان ماند ۶۰ min که کارایی فرایند سونوکاتالیست به تنهایی معادل ۳۱٪ بود با کاربرد ۱۰۰ mg/L پراکسید هیدروژن (غلظت بهینه) راندمان حذف به ۹۴/۳٪ رسید. شکل ۸ نمودار راندمان حذف تتراسایکلین در مقابل غلظت پراکسید هیدروژن را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل نشان داده شده است راندمان حذف در کلیه غلظت‌های اولیه تتراسایکلین با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا ۱۰۰ mg/L افزایش می‌یابد و سپس کاهش می‌یابد. این امر را می‌توان به واکنش  $H_2O_2$  بیش از حد با  $OH^\circ$  مطابق با واکنش‌های زیر و تشکیل  $HO_2^\circ$  که در مقایسه با رادیکال آزاد هیدروکسیل قدرت اکسید کنندگی ناچیزی دارد نسبت داد (۱۳، ۱۴):



شایان ذکر است که راندمان‌های حذف نشان داده شده در نمودار ۸ در زمان واکنش ۶۰ min حاصل شده‌اند. نتایج نشان داد که افزایش زمان واکنش به ۱۲۰ min منجر به حذف آنتی بیوتیک در غلظت‌های ۲۷ و ۵۵ mg/L تا مقادیر پایین تر از حد تشخیص دستگاه (۵ µg/L) گردید.



شکل ۸- کارایی فرایند  $US/H_2O_2/TiO_2$  در حذف غلظت‌های مختلف تتراسایکلین (زمان واکنش ۶۰ min، غلظت نانوذره ۲۵۰ mg/L و pH معادل ۴)

این فرایند ترکیبی را به عنوان روشی سودمند جهت حذف این آلاینده زیست‌ستیز و سخت تجزیه‌پذیر از آب و فاضلاب بکار گرفت. بر اساس نتایج حاصله شرایط بهینه برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین کاربرد فرکانس ۳۵ KHz دستگاه اولتراسونیک، غلظت ۲۵۰ mg/L نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم و ۱۰۰ mg/L پراکسید هیدروژن، تحت شرایط اسیدی و زمان واکنش ۹۰ min بود. در نهایت نتایج مطالعه نشان داد که کارایی این فرایند در پساب‌های حاوی غلظت بالای مواد آلی و یون‌های معدنی بطور قابل ملاحظه‌ای کمتر از آب مقطر و آب‌های حاوی غلظت‌های پایین آلاینده‌های آلی و معدنی مثل آب آشامیدنی است.

### تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از طرح تحقیقاتی با عنوان "بررسی کارایی فرایند نانوسونوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات  $TiO_2$  در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محیط آبی" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۹۲ با کد ۲۰۵۰۱ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

نتایج مطالعه نشان داد که زمانی که از پساب ثانویه فاضلاب به عنوان ماتریس نمونه استفاده شد راندمان حذف تتراسایکلین بطور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت که این اختلاف راندمان حذف به عنوان مثال در زمان واکنش ۳۰ min نسبت به آب شیر ۲۰٪ بوده است. دلیل این کاهش راندمان را می‌توان به مقادیر بالای مواد آلی در پساب فاضلاب نسبت داد که بر روی میزان امواج اولتراسونیک رسیده به تتراسایکلین به عنوان آلاینده هدف و نیز به نانوذره و فعال‌سازی آن تاثیر گذشته و بنابراین تشکیل رادیکال‌های آزاد کاهش می‌دهد. علاوه بر آن مقادیر بالای این مواد آلی و نیز غلظت‌های بالای یون‌های بی‌کربنات و کلراید موجود در پساب به عنوان عوامل رباینده رادیکال‌های  $OH^\circ$  تولیدی عمل نموده و بنابراین منجر به کاهش راندمان حذف تتراسایکلین می‌شوند (۳۰).

### نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند سونولیز به تنهایی نمی‌تواند به عنوان روشی کارآمد برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد؛ اما افزودن کاتالیست  $TiO_2$  و پراکسید هیدروژن راندمان حذف را بطور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌بخشد و از اینرو می‌توان

## منابع

- 1- Martinez JL. Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants. *Environmental Pollution*. 2009;157(11):2893-902.
- 2- Zhang J, Fu D, Xu Y, Cuiyun L. Optimization of parameters on photocatalytic degradation of chloramphenicol using TiO<sub>2</sub> as photocatalyst by response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;22(8):1281-89.
- 3- Emad SE, Chaudhuri M. The feasibility of using combined TiO<sub>2</sub> photocatalysis-SBR process for antibiotic wastewater treatment. *Desalination*. 2011;272:218-24.
- 4- Emad SE, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. 2010;256:43-47.
- 5- Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*. 2009;75(4):417-34.
- 6- Gad-Allah TA, Ali ME, Badawy MI. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186(1):751-55.
- 7- Xiong P, Hu J. Degradation of acetaminophen by UVA/LED/TiO<sub>2</sub> process. *Separation and Purification Technology*. 2012;91:89-95.
- 8- Hapeshi E, Achilleos A, Vasquez MI, Michael C, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D, et al. Drugs degrading photocatalytically: Kinetics and mechanisms of ofloxacin and atenolol removal on titania suspensions. *Water Research*. 2010;44(6):1737-46.
- 9- Daghrrir R, Drogui P, Ibrahim K, Khakani AE. Photoelectrocatalytic degradation of chlortetracycline using Ti/TiO<sub>2</sub> nanostructured electrodes deposited by means of a Pulsed Laser Deposition process. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;199-200:15-24.
- 10- Balçoglu A, Ötoker M. Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Chemosphere*. 2003;50(1):85-95.
- 11- Bautitz IR, Nogueira RF. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 2007;187(1):33-39.
- 12- Elmolla E, Chaudhuri M. Improvement of Biodegradability of Synthetic Amoxicillin Wastewater by Photo-Fenton Process. *World Applied Science Journal*. 2009;5:53-58.
- 13- Elmolla E, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Desalination*. 2010;252(1-3):46-52.
- 14- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-A review. *Journal of Environmental Management*. 2011;92(10):2304-47.
- 15- Michael I, Rizzo L, McArdell CS, Manaia CM, Merlin C, Schwartz T, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review. *Water Research*. 2013;47:957-95.
- 16- Emery RJ, Papadaki M, Freitas dos Santos LM, Mantzavinos D. Extent of sonochemical degradation and change of toxicity of a pharmaceutical precursor (triphenylphosphineoxide) in water as a function of treatment conditions. *Environment International*. 2005;31:207-11.
- 17- Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Separation and Purification Technology*. 2012;84:147-52.
- 18- Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*. 2009;35:402-17.
- 19- Sanchez-Prado L, Barro R, Garcia-Jares C, Llopart M, Lores M, Petrakis C, et al. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008;15:689-94.
- 20- Salehi M, Hashemipour H, Mirzaee M. Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO<sub>2</sub> nanopowder. *American Journal of Environmental Engineering*. 2012;2(1):1-7.
- 21- Hoseini M, Nabizadeh R, Nazmara S, Safari GH. Influence of under pressure dissolved oxygen on tri-

- chloroethylene degradation by the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> process. *Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*. 2013;11(38):1-6.
- 22- Ghanbarian M, Nabizadeh R, Mahvi AH, Nasser S, Naddafi K. Photocatalytic degradation of linear alkyl benzene sulfonate from aqueous solution by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2011;8:309-16.
- 23- Joseph CG, Puma GL, Bono A, Krishnaiah D. Sono-photocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009;16:583-89.
- 24- Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Ghanbarain M, Mahvi AH. Sonocatalytic degradation of tetracycline antibiotic in aqueous solution by sonocatalysis. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2013;95 (10):1680-89.
- 25- De Bel E, Dewulf J, Witte BD, Langenhove VH, Janssen C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. *Chemosphere*. 2009;77:291-95.
- 26- Guyer GT, Ince NH. Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2009;18:114-19.
- 27- Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. 2010;256(1): 43-47.
- 28- Wang X, Wang Y, Li D. Degradation of tetracycline in water by ultrasonic irradiation. *Water Sciences and Technology*. 2013;67(4):715-21.
- 29- Villegas-Guzman P, Silva-Agredo J, Giraldo-Aguirre AL, Flórez-Acosta O, Petrier C, Torres-Palma RA. Enhancement and inhibition effects of water matrices during the sonochemical degradation of the antibiotic dicloxacillin. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015;22:211-19.
- 30- Sirtori C, Agüera A, Gernjak W, Malato S. Influence of water-matrix composition on Trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. *Water Research*. 2010;44(9):2735-44.

# Survey on Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions by Nano-Sonochemical Process and Evaluation of the Influencing Parameters

M. Hoseini<sup>1</sup>, Gh.H. Safari<sup>1</sup>, H. Kamani<sup>2</sup>, J. Jaafari<sup>1</sup>, AH. Mahvi<sup>\*3</sup>

<sup>1</sup> PhD Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Academic Instructor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Received: 18 August 2014; Accepted: 11 November 2014

## ABSTRACT

**Background and Objectives:** Among the different types of antibiotics, tetracycline antibiotics are the second most common group around the world that their entrance into domestic sewage can result in contamination of water sources. The aim of this study was to investigate the efficacy of the nano-sonocatalytic process on removal of tetracycline antibiotics from aqueous solutions.

**Materials and Methods:** In this study, the effectiveness of ultrasonic irradiation without and with TiO<sub>2</sub> nanoparticles and hydrogen peroxide were studied in tetracycline antibiotics removal. For this purpose, a reactor different concentrations of tetracycline was exposed to two irradiation frequencies of 35 and 130 KHz. Concentration of residual antibiotic was measured using HPLC equipped with a C18 reverse phase column and a UV detector.

**Results:** It was found that the efficacy of ultrasonic irradiation alone in removal of this pollutant was negligible and at the best conditions only 20.3% removal was achieved at the frequency of 35 KHz. Addition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles improved the removal efficiency; the removal rate increased with the increase in TiO<sub>2</sub> concentration until 250 mg/L, after which it remained approximately stable. The best removal efficiency was achieved by adding 100 mg/l hydrogen peroxide to US/TiO<sub>2</sub> process at pH 4 in which 94.3% removal was achieved after 60 minute.

**Conclusion:** The results of this study showed that the sonocatalytic process using TiO<sub>2</sub> nanoparticles and along with adding H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an oxidant is very effective and can be used for removal of tetracycline antibiotics from aqueous solutions.

**Key words:** Antibiotic, Tetracycline, Sonocatalyst, Hydrogen Peroxide

---

\*Corresponding Author: [ahmahvi@yahoo.com](mailto:ahmahvi@yahoo.com)