

تجزیه فوتوکاتالیستی آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از

UV/TiO₂ و UV/TiO₂/H₂O₂غلامحسین صفری^۱، محمد حسینی^۲، حسین کمانی^۳، روح‌الدین مرادی راد^۴، امیرحسین محوی^{۵*}

۱. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران ۲. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، عضو هیئت علمی دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران ۳. مربی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران ۴. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران ۵. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۲۳۲۱۱۸۲۷، فکس: ۰۲۱۶۶۶۶۲۲۶۷، ایمیل: ahmahvi@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایندهای فوتوکاتالیستی UV/TiO₂ و UV/H₂O₂/TiO₂ در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی می‌باشد.

روش کار: این مطالعه از نوع تجربی- کاربردی بود که به‌صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی صورت پذیرفت و در آن تاثیر پارامترهای مختلفی از قبیل غلظت اولیه تتراسایکلین، غلظت دی اکسید تیتانیوم (TiO₂)، غلظت پراکسید هیدروژن (H₂O₂)، زمان تماس و pH مورد بررسی قرار گرفت. در تمام مراحل آزمایش حجم نمونه‌ها ۲۵۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد. کلیه آزمایشات در یک راکتور ۵۰۰ میلی‌لیتری، در دمای آزمایشگاه (۲۴±۲ درجه سلسیوس) با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه انجام گردید.

یافته‌ها: نتایج حاصله نشان داد که pH نقش مهمی در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین در فرایند UV/TiO₂ دارد. با افزایش زمان تماس و غلظت TiO₂ راندمان حذف افزایش یافت، ولی غلظت TiO₂ بیشتر از ۱ گرم در لیتر و زمان تماس بیشتر از ۹۰ دقیقه تاثیر چشمگیری در راندمان حذف نداشت. حداکثر راندمان حذف (۹۱/۴٪) در pH = ۵، غلظت TiO₂ ۱ گرم در لیتر، غلظت اولیه تتراسایکلین ۲۷ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه به دست آمد. تجزیه فوتوکاتالیستی تتراسایکلین به خوبی از مدل سینتیکی درجه اول کاذب (R² = ۰/۹۹) پیروی می‌کرد. افزودن H₂O₂ به میزان ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر در pH = ۵ و غلظت TiO₂ معادل ۱ گرم در لیتر منجر به حذف کامل تمامی غلظت‌های مختلف تتراسایکلین به کار رفته در این مطالعه بعد از ۳۰ دقیقه زمان تماس گردید.

نتیجه گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فرایند فوتوکاتالیستی UV/H₂O₂/TiO₂ یک فرایند بسیار موثر بوده و می‌توان از این فرایند برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: آلودگی آب، تتراسایکلین، فرایند اکسیداسیون پیشرفته، رادیکال هیدروکسیل، فوتوکاتالیست نیمه رسانا

پذیرش: ۹۳/۴/۱۳

دریافت: ۹۲/۱۲/۲۰

مقدمه

۲۰۰۰۰ تن برآورد شده است. آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف به‌ندرت در بدن به طور کامل متابولیزه می‌شوند و ۳۰-۹۰ درصد آنها پس از دفع به‌صورت فعال باقی می‌مانند. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که سالانه در بهترین شرایط ۳۰۰۰۰ تن و در بدترین شرایط ۱۸۰۰۰۰ تن آنتی‌بیوتیک فعال وارد محیط

از میان ترکیبات دارویی مسبب آلودگی محیط زیست، آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل مصارف پزشکی و دامپزشکی بالا، جایگاه ویژه‌ای دارند (۱). مصرف سالیانه آنتی‌بیوتیک‌ها در جهان بین ۱۰۰۰۰۰ تا

زیست می‌شود (۲-۳). شواهد زیادی وجود دارد که این ترکیبات در بسیاری از منابع آبی در مقادیر نانو تا میکروگرم در لیتر وجود دارند. این ترکیبات در آب‌های سطحی، زیرزمینی، پساب فاضلاب‌ها و حتی در آب آشامیدنی مشاهده شده‌اند. ترکیبات دارویی از طریق منابع مختلفی چون صنایع داروسازی، پساب بیمارستانی و دفع از انسان‌ها و حیوانات به محیط‌های آبی انتقال می‌یابند (۴-۵). وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست و از جمله آب و خاک، حتی در غلظت‌های کم منجر به توسعه پاتوژن‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک می‌شود که به‌طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌نمایند. در سال‌های اخیر بروز باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک افزایش یافته و بسیاری از محققین بر این باورند که این افزایش به علت استفاده بی‌رویه از آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشد (۶-۷). به‌طور کلی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs)، موثرترین و کارآمدترین فن‌آوری برای تجزیه و حذف آلاینده‌های آلی خطرناک، مقاوم و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی در محیط‌های آبی می‌باشند و در طول چند دهه گذشته در سطح وسیعی مورد استفاده قرار گرفته و جایگاه مهمی را در تصفیه آب و فاضلاب کسب نموده‌اند. مکانیسم اصلی این فرایندها بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^*) می‌باشد که این رادیکال‌ها تقریباً قادرند اکثر ترکیبات آلی را به سرعت و بطور غیرگزینشی اکسید نمایند (۶،۸). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مختلفی از قبیل ازن‌زنی (۹)، فتوفنتون (۱۰)، فتوسونواکسیداسیون (۱۱) تابش امواج اولتراسونیک (۱۲-۱۳)، تابش پرتو فرا بنفش (۱۴-۱۵) و... برای حذف آلاینده‌های آلی به‌ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها از آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از میان فرآیندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) یکی از فن‌آوری‌های نوپدید و امیدوارکننده می‌باشد. از مزایای اصلی این فرآیند، عدم محدودیت انتقال

جرم، بهره‌برداری در شرایط محیطی، در دسترس بودن در اشکال تجاری کریستالی و ویژگی‌های مختلف ذره‌ای، پایداری شیمیایی بالا در محدوده وسیع pH، مقاومت زیاد در برابر شکست شیمیایی و خوردگی نوری و عملکرد خوب می‌باشند. علاوه بر این، کاتالیست دی اکسید تیتانیوم ارزان و غیرسمی بوده و دارای قابلیت استفاده مجدد می‌باشد (۱۸-۱۶). در فرایند فتوکاتالیستی نیمه رسانا، واکنش‌های تجزیه اکسایشی به فراهم بودن سه جزء اساسی شامل سطح کاتالیستی حساس به نور (معمولاً یک نیمه رسانا، مانند دی اکسید تیتانیوم)؛ منبع انرژی فوتون؛ و عامل اکسیدکننده مناسب نیاز دارند. مکانیسم این فرایند شامل فعال سازی یک نیمه رسانا بوسیله نور مصنوعی و یا نور خورشید می‌باشد (۱۶،۱۷). مشخصه اصلی یک نیمه رسانا دارا بودن باندهای ظرفیت و هدایت می‌باشد و به ناحیه بین این دو باند، شکاف باند^۱ اطلاق می‌گردد. جذب فوتون‌هایی با انرژی بالاتری از انرژی شکاف باند منجر به انتقال یک الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت، با تولید همزمان حفره‌هایی در باند ظرفیت می‌گردد (واکنش ۱). این حفره‌ها پتانسیل اکسیداسیون بسیار بالایی دارند، که برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل از مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید جذب شده بر روی سطح نیمه رسانا کافی می‌باشند (واکنش‌های ۲ و ۳). الکترون‌های تشکیل شده می‌توانند با مولکول اکسیژن جذب شده واکنش داده و آن را به رادیکال سوپر اکسید (O_2^-) احیا کنند، که به نوبه خود برای تشکیل رادیکال‌های پراکسید با پروتون واکنش می‌دهند (واکنش‌های ۴ تا ۶). همچنین پراکسید هیدروژن به‌عنوان گیرنده الکترون عمل نموده و مطابق واکنش ۷ تولید رادیکال‌های هیدروکسیل اضافی می‌نماید. سوبسترای جذب شده (RX_{ads}) ممکن است به‌طور مستقیم توسط انتقال الکترون اکسید شود (واکنش ۸) (۱۶،۱۹).

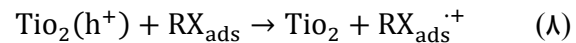
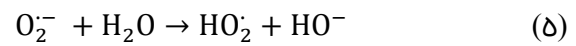
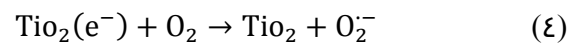
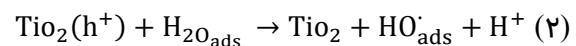
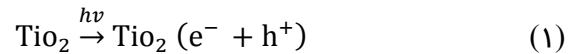
¹ Band Gap

لیتر TiO_2) جهت حذف آنتی‌بیوتیک کلروتتراسایکلین استفاده نمودند. نتایج این تحقیق نشان داد که این فرایند منجر به حذف بیش از ۸۰٪ آنتی‌بیوتیک کلروتتراسایکلین شد. در مجموع نتایج حاصل از مطالعات متعدد نشان می‌دهد که فرایندهای فتوکاتالیستی برای تصفیه آب آشامیدنی، سطحی و زیرزمینی با غلظت کم مواد آلی بسیار امیدوارکننده و کارآمد می‌باشند. با این وجود، کاربرد عملی فرایندهای فتوکاتالیستی در مقیاس بزرگ به دلیل ترکیب مجدد سریع جفت الکترون‌ها/حفره‌های تولید شده نوری محدود می‌باشد (۲۰).

تتراسایکلین‌ها دومین گروه شایع آنتی‌بیوتیک‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان می‌باشند که به صورت طبیعی از تخمیر برخی از فارچ‌ها یا بوسيله فرایندهای نیمه سنتتیک به دست می‌آیند و علیه بسیاری از میکروارگانیسم‌ها موثر بوده و به صورت بی‌رویه و مکرر مورد استفاده قرار می‌گیرند. جذب تتراسایکلین پس از مصرف توسط انسان و حیوانات بسیار ضعیف و متغیر می‌باشد (۸۰-۵۰٪). تتراسایکلین جذب نشده به‌عنوان ترکیبات متابولیزه نشده به فضلاب خانگی دفع و در نهایت منجر به آلودگی محیط زیست می‌گردد (۸). در سال‌های اخیر وجود تتراسایکلین در آبهای سطحی و زیرزمینی گزارش شده است (۲۱،۲۰). هدف از مطالعه حاضر بررسی تجزیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم (UV/TiO_2) و بهبود کارایی فتوکاتالیست با افزودن پراکسید هیدروژن ($\text{UV/H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$) بود.

روش کار

این مطالعه از نوع تجربی- کاربردی بود که به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی بر روی غلظت‌های مختلفی از محلول سنتتیک حاوی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین انجام گرفت. در ابتدا با حل کردن نمک تتراسایکلین هیدروکلراید



به‌طور کلی، مکانیسم فتوکاتالیستی نیمه‌رسانا را می‌توان به پنج مرحله اصلی تقسیم کرد: (۱) انتقال واکنش دهنده‌ها در فاز مایع تا سطح، (۲) جذب واکنش دهنده‌ها، (۳) واکنش در فاز جذب شده، (۴) واجذب محصولات و (۵) حذف محصولات از ناحیه اینترفاز. کارایی فرایندهای فوتوکاتالیستی در تجزیه بسیاری از آلاینده‌های آلی از جمله اسیدهای کربوکسیلیک، کلروآیلین‌ها، اسیدهای مونو کلرو کربوکسیلیک، کلروفنل‌ها، کتون‌ها، علف‌کش‌ها و ترکیبات دارویی به اثبات رسیده است (۱۶). کاربرد فرایند فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) در تجزیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط محققان مختلفی مورد مطالعه قرار گرفته است. آدامو^۱ و همکاران از فرایند UV/TiO_2 جهت تجزیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی استفاده نمودند. نتایج این تحقیق نشان داد که میزان تجزیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین و حذف کربن آلی کل به ترتیب بیش از ۹۸ و ۱۰۰٪ بعد از ۱۲۰ دقیقه زمان تماس بود (۲۰). علاوه بر این در مطالعه‌ای که ریس^۲ و همکاران با استفاده از این فرایند (۵/۰ گرم در لیتر TiO_2) انجام دادند نشان داد که میزان تجزیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین و معدنی شدن آن بعد از ۱۲۰ دقیقه زمان تماس به ترتیب ۱۰۰ و ۹۰٪ بود. بو^۳ و همکاران از فرایند TiO_2/UV (۴/۰ گرم در

^۱ Addamo

^۲ Reyes

^۳ Bu

جذب و واجذب نگهداری شد و غلظت اندازه‌گیری شده پس از فرایند (راندمان $2 \pm 1\%$) به عنوان غلظت اولیه بکار گرفته شد. منبع تابش لامپ UV با توان اسمی ۱۸ وات (W) بود که با لوله کوارتزی پوشش داده شد و در وسط راکتور قرار داده شد. درجه حرارت محلول در راکتور به طور مداوم با استفاده از آب خنک‌کننده اطراف راکتور در دمای 2 ± 24 درجه سلسیوس نگهداری شد. نمونه‌ها در فواصل زمانی از پیش انتخاب شده برای تعیین غلظت آنتی‌بیوتیک توسط HPLC برداشت شدند. در نمونه‌های حاوی پراکسید هیدروژن، بلافاصله بعد از نمونه‌برداری و به منظور تجزیه پراکسید هیدروژن و به حداقل رساندن تداخل آن در اندازه‌گیری، pH نمونه به بالاتر از ۱۰ افزایش یافت (۲۲). غلظت تتراسایکلین با استفاده از دستگاه HPLC مجهز به یک ستون فاز معکوس (C18، ۵ میکرومتر، 4.6×250 میلی متر) و آشکارساز پرتو فرا بنفش مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. سرعت جریان ۱ میلی لیتر در دقیقه و حجم تزریق ۲۰ میکرولیتر بود. فاز متحرک استونیتریل (۱/۰، مولار و محلول اسید اگزالیک (30:70, v/v) بود که به عنوان شستشودهنده در طول موج ۳۵۹ نانومتر مورد استفاده قرار گرفت و در نهایت باقیمانده غلظت تتراسایکلین در طول موج ۳۵۹ نانومتر سنجش شد.

یافته‌ها

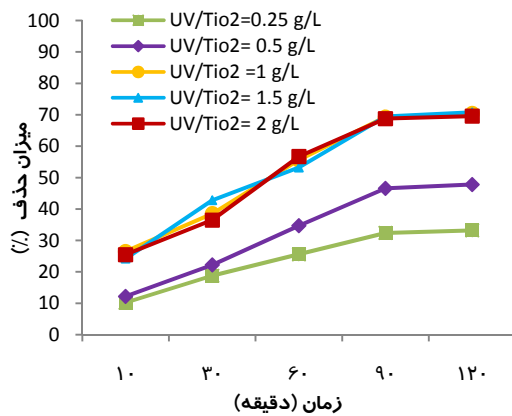
تاثیر پرتو فرا بنفش

به منظور بررسی تاثیر تابش UV به تنهایی و فتولیز آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین، آزمایش‌ها با استفاده از لامپ UV (۱۸ وات) بر روی غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در $pH=5$ و زمان‌های تماس مختلف انجام شد. بعد از ۱۲۰ دقیقه تابش UV، راندمان حذف تتراسایکلین در غلظت‌های ۳۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۱۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب ۲۷/۵، ۲۳/۸، ۲۱/۶ و ۱۸/۴ درصد حاصل شد. کارایی فرایند

($C_{22}H_{24}N_2O_8 \cdot HCl$) با درجه خلوص بیش از ۹۵٪ در آب مقطر، محلول استوک تتراسایکلین (۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) به صورت هفتگی تهیه شد و در تاریکی در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری گردید. سپس محلول‌های با غلظت‌های مورد نظر با استفاده از محلول استوک تهیه شدند. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مورد استفاده در این مطالعه دارای میانگین اندازه ذرات حدود ۲۱ نانومتر، درجه خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد و سطح مخصوص 15 ± 50 گرم بر متر مربع بود؛ همچنین پراکسید هیدروژن (H_2O_2) ۳۰٪ مورد استفاده قرار گرفت. کلیه مواد شیمیایی ساخت شرکت مرک^۱ آلمان با گرید آزمایشگاهی و درجه خلوص بالا، مورد استفاده قرار گرفت. کلیه آزمایشات بر روی نمونه‌های ۲۵۰ میلی لیتری در یک سیستم ناپیوسته و در دمای آزمایشگاه (2 ± 24 درجه سلسیوس) با استفاده از یک راکتور ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام گرفت. عمل هم‌زنی نمونه‌ها با استفاده از همزن مغناطیسی با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه صورت گرفت. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید. بر اساس سایر تحقیقات صورت پذیرفته پارامترهای مورد مطالعه در این پژوهش شامل pH (۷،۵، ۹ و ۱۱)، غلظت تتراسایکلین (۲۷، ۵۵، ۷۴ و ۱۰۳ میلی گرم در لیتر)، زمان تماس (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) و غلظت دی اکسید تیتانیوم (۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۱، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر) و غلظت H_2O_2 (۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر) بود.

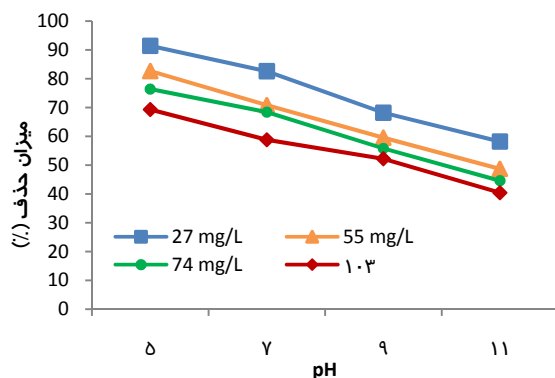
آزمایشات بر روی نمونه‌های ۲۵۰ میلی‌لیتری از محلول با غلظت مورد نظر آنتی‌بیوتیک با مقدار مورد نیاز دی اکسید تیتانیوم در دمای محیط (2 ± 24 درجه سلسیوس) صورت گرفت. پس از تنظیم pH محلول توسط اسید کلریدریک و سود یک نرمال، محلول قبل از مواجهه با تابش پرتو فرا بنفش، به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی به منظور واکنش‌های

^۱ Merck

شکل ۲- تاثیر غلظت TiO₂ در حذف تتراسایکلین

تأثیر pH

به منظور بررسی تأثیر pH در راندمان حذف غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در فرایند UV/TiO₂، آزمایش‌ها در pH های مختلف در گستره ۵ تا ۱۱ و در شرایط بینه آزمایش (غلظت ۱ گرم در لیتر TiO₂ و زمان تابش ۹۰ دقیقه) انجام شد. درصد حذف تتراسایکلین در غلظت‌های ۲۷، ۵۵، ۷۴ و ۱۰۳ میلی گرم در لیتر و در pH های ۵، ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب (۹۱/۴، ۸۲/۶، ۶۸/۲، ۵۸/۲)؛ (۷۰/۸، ۵۹/۵، ۴۸/۷)؛ (۴۰/۴، ۶۸/۴)؛ (۵۵/۸، ۴۴/۶) و (۵۸/۸، ۴۹/۳)؛ (۵۲/۲، ۴۰/۴) بود. تأثیر pH اولیه محلول در راندمان حذف تتراسایکلین در فرایند UV/TiO₂ در شکل ۳ نشان داده شده است.

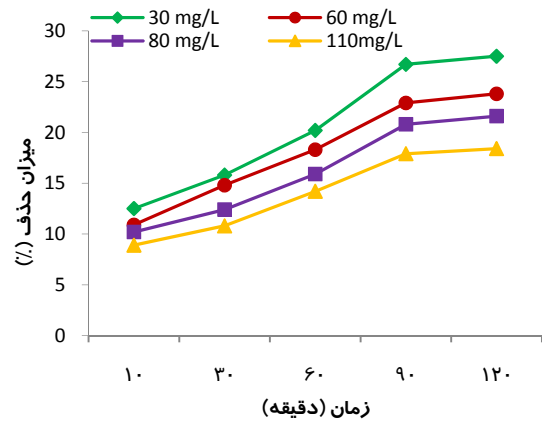


شکل ۳- تأثیر pH اولیه محلول در حذف تتراسایکلین

تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

به منظور تأثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین بر کارایی فرایند UV/TiO₂، آزمایش‌ها در شرایط

UV در حذف غلظت‌های مختلف تتراسایکلین در زمان‌های مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است.

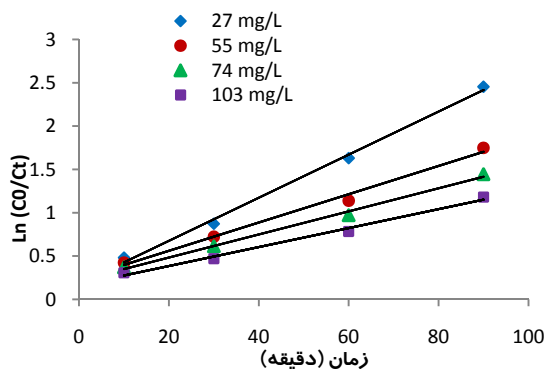


شکل ۱. کارایی فرایند UV در حذف غلظت‌های مختلف تتراسایکلین در زمان‌های مختلف

تأثیر غلظت دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) و زمان تماس

به منظور بررسی تأثیر غلظت دی‌اکسید تیتانیوم، غلظت‌های مختلفی از TiO₂ در گستره ۰/۲۵ تا ۲ گرم در لیتر، استفاده شد. آزمایش‌ها بر روی غلظت تتراسایکلین ۱۰۳ میلی گرم در لیتر در pH=۵ انجام شد. نتایج به دست آمده نشان داد که راندمان حذف تتراسایکلین بعد از ۱۲۰ دقیقه تابش در فرایند UV/TiO₂ ۳۲/۲، ۴۷/۸، ۷۰/۴، ۷۰/۸ و ۶۹/۶ درصد به ترتیب در غلظت‌های TiO₂ معادل ۰/۲۵، ۱، ۰/۵، ۱/۵ و ۲ گرم در لیتر بدست آمد. نتایج حاصله از تأثیر غلظت TiO₂ بر راندمان حذف در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که از شکل ۲ پیداست راندمان حذف تتراسایکلین با افزایش غلظت TiO₂ در محدوده ۰/۲۵ تا ۱ گرم در لیتر افزایش یافته و افزایش غلظت بیشتر از ۱ گرم در لیتر TiO₂ تأثیر چندانی در راندمان حذف تتراسایکلین نداشت.

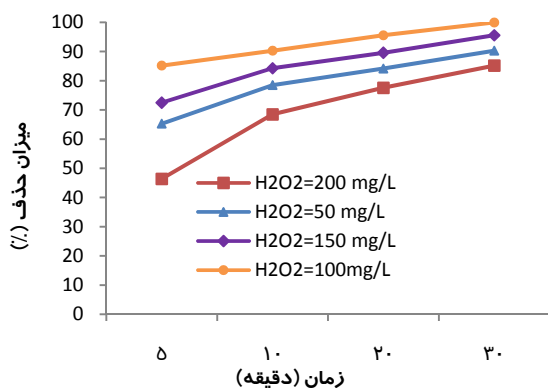
مطالعات انجام شده، معمولاً مدل سنتیک درجه اول کاذب برای توصیف تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات آلی مختلف به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها به کار می‌رود (۲۲، ۷). در این مطالعه نیز از مدل فوق برای توصیف تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین استفاده شد. منحنی سنتیک معادله درجه اول کاذب برای تجزیه تتراسایکلین در شکل ۵ نشان داده شده و نتایج محاسبات آن در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۵. منحنی سنتیک معادله درجه اول کاذب برای تجزیه تتراسایکلین در غلظت‌های مختلف

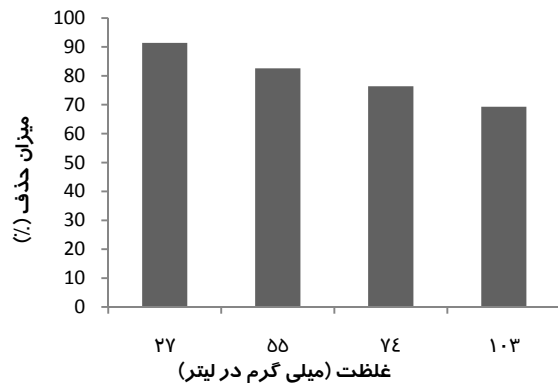
جدول ۲. پارامترهایی سنتیک درجه اول کاذب برای تجزیه تتراسایکلین

Concentration (mg/L)	Equation	k_0 (min ⁻¹)	R^2	$t_{1/2}$ (min)
27	$y = 0.0249x + 0.179$	2.49×10^{-3}	0.9962	27.8
55	$y = 0.0163x + 0.2339$	1.63×10^{-3}	0.9915	42.5
74	$y = 0.0133x + 0.2159$	1.33×10^{-3}	0.9951	52.1
103	$y = 0.0109x + 0.1662$	1.09×10^{-3}	0.9909	63.5



شکل ۶. تعیین غلظت بهینه H_2O_2 در فرایند $UV/H_2O_2/TiO_2$

بهینه آزمایش (غلظت ۱ گرم در لیتر TiO_2 ، زمان تابش ۹۰ دقیقه و $pH=5$) انجام شد که نتایج حاصله در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۴. تاثیر غلظت اولیه تتراسایکلین در راندمان حذف

سنتیک تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین

به منظور بررسی سنتیک تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین در فرایند UV/TiO_2 ، آزمایش‌ها در شرایط بهینه آزمایش (غلظت ۱ گرم در لیتر TiO_2 ، زمان تابش ۹۰ دقیقه و $pH=5$) انجام شد. غلظت اولیه تتراسایکلین برای بررسی سنتیک تجزیه، بعد از ۳۰ دقیقه در تاریکی در نظر گرفته شد. بر اساس

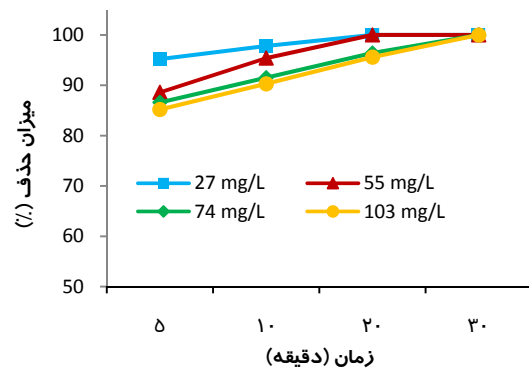
تاثیر افزودن H_2O_2 به سوسپانسیون TiO_2

به منظور بررسی تاثیر H_2O_2 اضافه شده، آزمایش‌ها در غلظت‌های مختلف H_2O_2 در گستره ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت تتراسایکلین ۱۰۳ میلی گرم در لیتر، غلظت ۱ گرم در لیتر TiO_2 و $pH=5$ و زمان‌های تماس ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه انجام شد. تعیین غلظت بهینه H_2O_2 در فرایند $UV/H_2O_2/TiO_2$ و کارایی فرایند فوق در حذف غلظت‌های مختلف تتراسایکلین به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است.

فاضلاب واقعی به دلیل تداخل آنیون‌هایی چون کلرور، برم، سولفات و فسفات و همچنین به دلیل کاهش شدت نور ممکن است کاهش یابد. نتایج فوق با نتایج دیگر مطالعات گزارش شده در زمینه تجزیه فتوکاتالیستی بیس فنل (۲۷)، کلرامفنیکل (۲۸)، هماتوکسیلین (۲۹)، پاراستامول (۳۰)، آموکسی سیلین، آمپی سیلین و کلوکساسیلین (۲۲) مطابقت دارد. به عنوان مثال در مطالعه عماد و همکاران که از فرایند UV/TiO_2 جهت تجزیه آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی سیلین، آمپی سیلین و کلوکساسیلین از محلول‌های آبی استفاده شد؛ مشخص گردید که میزان تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها با افزایش غلظت TiO_2 در محدوده ۰/۵ تا ۱ گرم در لیتر افزایش یافت ولی افزایش غلظت بیشتر از ۱ گرم در لیتر TiO_2 تاثیر چندانی در میزان تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها نداشت (۲۲). در مطالعه‌ای که سیسو^۱ و همکاران در زمینه اکسیداسیون فتوکاتالیستی هماتوکسیلین؛ و چاتزیتاکیس^۲ و همکاران در زمینه تجزیه فتوکاتالیستی کلرامفنیکل انجام دادند؛ مشاهده گردیده است که حداکثر میزان تجزیه در غلظت ۱ گرم در لیتر TiO_2 بوده است (۲۰).

بررسی تاثیر pH

pH از مهمترین پارامترهای موثر بر راندمان حذف آلاینده‌ها در تصفیه فاضلاب می‌باشد که بر ظرفیت جذب و تجزیه ترکیبات هدف، توزیع بار الکتریکی بر سطح فتوکاتالیست‌ها و پتانسیل اکسیداسیون باند ظرفیت تاثیر می‌گذارد. همچنین مطالعات قبلی نشان داده اند که pH نقش مهمی را در تجزیه و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها ایفا می‌کند (۳۱). در مطالعه فوق نیز pH محلول نقش مهمی در راندمان فرآیند داشت به گونه‌ای که با افزایش آن، راندمان فرایند به دلیل کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش یافت. علت کارایی بالای این فرایند در pH اسیدی را می‌توان به



شکل ۷. کارایی فرایند $UV/H_2O_2/TiO_2$ در حذف غلظت‌های مختلف تتراسایکلین

بحث

بررسی تاثیر پرتو فرا بنفش

همانطور که شکل شماره ۱ نشان می‌دهد، بعد از ۱۲۰ دقیقه زمان تماس، کارایی فرایند UV به‌تنهایی قابل ملاحظه نیست. این میزان حذف، هرچند ناچیز است، اما به هر حال می‌تواند ناشی از فتولیز مستقیم یا هیدرولیز آنتی‌بیوتیک تحت این شرایط باشد. نتیجه حاصله با نتایج مطالعات انجام شده در زمینه تجزیه کلاریترومایسین، اریترومایسین و آزیترومایسین و تتراسایکلین با فرایند UV مطابقت دارد (۲۳).

بررسی تاثیر غلظت دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و زمان تماس

نتایج حاصله (شکل ۲) نشان می‌دهد که راندمان حذف با افزایش غلظت TiO_2 در محدوده ۰/۲۵ تا ۱ گرم در لیتر افزایش می‌یابد و افزایش غلظت TiO_2 بعد از ۱ گرم در لیتر تاثیر چندانی در راندمان حذف ندارد که این امر می‌تواند ناشی از کاهش نفوذ نور، پراکندگی نور و یا تجمع و رسوب TiO_2 در غلظت‌های بالای کاتالیست باشد (۲۴-۲۶). همچنین با افزایش زمان تابش تا ۹۰ دقیقه، راندمان حذف افزایش یافت ولی افزایش زمان تابش بیشتر از ۹۰ دقیقه تاثیری در راندمان حذف نداشت. بنابراین غلظت TiO_2 و زمان تابش بهینه برای فرایند UV/TiO_2 به ترتیب ۱ گرم در لیتر و ۹۰ دقیقه می‌باشد. باید توجه داشت که راندمان فرایند در

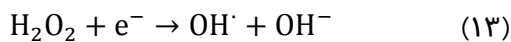
¹ Siso

² Chatzitakis

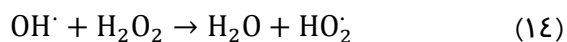
ضرایب تبیین (R^2) بزرگتر از ۰/۹۹ است و ثابت سرعت واکنش با افزایش غلظت تتراسایکلین کاهش می‌یابد.

بررسی تاثیر افزودن H_2O_2

افزودن پراکسید هیدروژن به سوسپانسیون TiO_2 در اکثر موارد منجر به افزایش نرخ اکسیداسیون فتوکاتالیستی می‌گردد. به منظور حفظ کارایی H_2O_2 اضافه شده، انتخاب غلظت H_2O_2 متناسب با نوع و غلظت آلاینده ضرورت دارد. به نظر می‌رسد H_2O_2 دو نقش در اکسیداسیون فتوکاتالیستی داشته باشد. مطابق واکنش (۱۳) یک الکترون تولید شده نوری را از باند هدایت نیمه رسانا به شکل رادیکال OH^\cdot می‌پذیرد و علاوه بر این مطابق واکنش (۱۲) هم تشکیل رادیکال هیدروکسیل می‌دهد (۲۲).



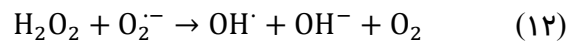
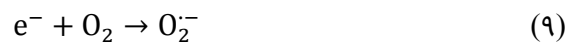
با افزایش غلظت H_2O_2 در گستره ۵۰-۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، راندمان حذف افزایش یافت و در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، $pH = 5$ و غلظت دی‌اکسید تیتانیوم ۱ گرم در لیتر منجر به حذف کامل تمامی غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به کار رفته در این مطالعه، بعد از ۳۰ دقیقه زمان تماس شد. اما افزایش غلظت H_2O_2 بیشتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر باعث کاهش راندمان حذف شد. این ممکن است به دلیل واکنش H_2O_2 بیش از حد با OH^\cdot و تشکیل H_2O مطابق با واکنش‌های ۱۴ و ۱۵ باشد (۳۳). این نتایج با نتایج دیگر مطالعات گزارش شده در زمینه تجزیه فتوکاتالیستی کلرامفنیکل (۲۸)، آموکسی سیلین، آمپی سیلین و کلوکساسیلین (۲۲) مطابقت دارد.



نتیجه گیری

مطالعه حاضر نشان داد که تابش پرتو UV به تنهایی کارایی قابل ملاحظه‌ای در حذف آنتی‌بیوتیک

انجام واکنش‌های ۹-۱۲ در محیط اسیدی نسبت داد (۲۲، ۱۶):



علاوه بر این، گزارش شده است که تجمع ذرات TiO_2 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 فتوکاتالیستی در شرایط اسیدی گردد (۳۲).

بررسی تاثیر غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین

همانطور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود، راندمان حذف با افزایش غلظت تتراسایکلین کاهش یافت. کاهش میزان حذف در اثر افزایش غلظت تتراسایکلین را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که نظر به اینکه در تمامی غلظت‌ها مقدار دی‌اکسید تیتانیوم، زمان تماس و pH یکسان بوده در نتیجه مقدار رادیکال‌های تولیدشده نیز در هر ۴ غلظت یکسان می‌باشد. بنابراین حذف تتراسایکلین در نمونه‌های با غلظت کمتر بیشتر خواهد بود. دلیل دوم برای توجیه این پدیده این است که با افزایش غلظت تتراسایکلین، پرتو تابیده شده به وسیله مولکول‌های تتراسایکلین جذب می‌شود و به سطح کلیه ذرات کاتالیست نمی‌رسد و در نتیجه عدم تحریک همه ذرات کاتالیست، مقدار تجزیه تا میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد.

بررسی سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی تتراسایکلین

نتایج حاصل از مطالعه سینتیک تجزیه تتراسایکلین توسط فرایند UV/TiO_2 (شکل ۵ و جدول ۲) نشان می‌دهد که مدل سینتیک درجه اول کاذب مدل مناسبی برای توصیف سرعت واکنش است و برای تمامی غلظت‌های مختلف تتراسایکلین این مدل به خوبی نتایج را پوشش می‌دهد به طوری که مقادیر

پراکسید هیدروژن در $\text{pH}=5$ و غلظت دی اکسید تیتانیوم ۱ گرم در لیتر منجر به حذف کامل تمامی غلظت‌های مختلف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به کار رفته در این مطالعه، بعد از ۳۰ دقیقه زمان تماس گردید. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تلفیق $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ فرایندی بسیار موثر در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران ابراز می‌دارند.

تتراسایکلین ندارد. راندمان حذف تتراسایکلین در فرایند UV/TiO_2 با افزایش غلظت TiO_2 در محدوده ۰/۲۵ تا ۱ گرم در لیتر افزایش یافت و افزایش غلظت TiO_2 بیشتر از ۱ گرم در لیتر تاثیر چندانی در راندمان حذف تتراسایکلین نداشت. همچنین راندمان حذف با افزایش غلظت تتراسایکلین کاهش و با افزایش زمان تابش افزایش یافت، ولی افزایش زمان تابش بیشتر از ۹۰ دقیقه تاثیری در راندمان حذف تتراسایکلین نداشت. pH محلول نقش مهمی در راندمان فرآیند ایفا می‌کند، به گونه‌ای که با افزایش آن راندمان فرایند به دلیل کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد. افزودن

References

- 1- 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.
- 2- Newman R. Antibiotics in the Environment: A Lose-Lose Situation? *aps.group.shef.ac.uk*.
- 3- Kümmerer K. Significance of antibiotics in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*. 2003; 52(1): 5-7.
- 4- Halling-Sørensen B, Nors Nielsen S, Lanzky PF, Ingerslev F, Holten Lützhøft HC, Jørgensen SE. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment—a review. *Chemosphere*. 1998; 36(2): 357-393.
- 5- Tolls J. Sorption of veterinary pharmaceuticals in soils: a review. *Environmental Science & Technology*. 2001; 35(17): 3397-3406.
- 6- Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*. 2009; 75(4): 417-434.
- 7- Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. 2010; 256(1): 43-47.
- 8- Sarmah AK, Meyer MT, Boxall A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*. 2006; 65(5): 725-759.
- 9- Khan MH, Bae H, Jung JY. Tetracycline degradation by ozonation in the aqueous phase: Proposed degradation intermediates and pathway. *Journal of hazardous materials*. 2010; 181(1): 659-665.
- 10- Bautitz IR, Nogueira RFP. Degradation of tetracycline by photo-Fenton process—Solar irradiation and matrix effects. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007; 187(1): 33-39.
- 11- Mahvi AH, Maleki A. Photochemical degradation of phenol in water. *Desalination and Water Treatment*. 2010; 20(1-3): 197-202.
- 12- Mahvi AH. Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment. *Iranian Journal of Public Health*. 2009; 38(2): 1-17.
- 13- Mahvi AH, Maleki A, Rezaee R, safari M. Reduction of humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2009. 6(4): 233-240.
- 14- Maleki A, Mahvi AH, Mesdaghinia AR, Naddafi K. Degradation and toxicity reduction of phenol by ultrasound waves. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 2007; 21(1): 33-38.

- 15- Dobaradaran S, Nabizadeh R, Mahvi AH, Mesdaghinia AR, Naddafi K, Yunesian, et al. Survey on degradation rates of trichloroethylene in aqueous solutions by ultrasound. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2010. 7(4): 307-312.
- 16- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—A review. *Journal of environmental management*. 2011; 92(10): 2304-2347.
- 17- Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*. 2009; 35(2): 402-417.
- 18- Michael I, [1] J. Jeong, W. Song, W.J. Cooper, J. Jung and J. Greaves, Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemo*. 2010; 78(6): 533-540.
- 19- Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*. 1999; 53(1): 51-59.
- 20- Daghri R, and Drogui P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2013; 11(3): 209-227.
- 21- Batt AL, Aga DS. Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination. *Analytical chemistry*. 2005; 77(9): 2940-2947.
- 22- Elmolla ES, Chaudhuri M. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis. *Desalination*. 2010; 252(1): 46-52.
- 23- Kim I, Yamashita N, Tanaka H. Performance of UV and UV/H₂O₂ processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of hazardous materials*. 2009; 166(2): 1134-1140.
- 24- Kansal S, Singh M, Sud D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of hazardous materials*. 2007; 141(3): 581-590.
- 25- Mahmoodi NM, Arami M, Yousefi N, Nooshin L, Tabrizi S. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2005; 112(1): 191-196.
- 26- San N, Kılıc M, Tuiebakhova Z, Cınar Z. Enhancement and modeling of the photocatalytic degradation of benzoic acid. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2007; 10(1): 43-50.
- 27- Kaneco S, Rahman MA, Suzuki T, Katsumata H, Ohta K. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004; 163(3): 419-424.
- 28- Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of Chloramphenicol. *Water Research*. 2008; 42(1): 386-394.
- 29- Sioi M, Bolosis A, Kostopoulou E, Poullos I. Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: photocatalytic oxidation of hematoxylin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006; 184(1): 18-25.
- 30- Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*. 2008; 42(13): 3480-3488.
- 31- Daghri R, Drogui P, Khakani MAE. Photoelectrocatalytic oxidation of chlortetracycline using Ti/TiO₂ photo-anode with simultaneous H₂O₂ production. *Electrochimica Acta*. 2012; 43(6): 1354-1359.
- 32- French RA, Jacobson AR, Kim B, Isley SL, Penn RL, Baveye PC. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles. *Environmental Science & Technology*. 2009; 43(5): 1354-1359.
- 33- Behnajady M, Modirshahla N, Daneshvar N, Rabbani M. Photocatalytic degradation of CI Acid Red 27 by immobilized ZnO on glass plates in continuous-mode. *Journal of hazardous materials*. 2007; 140(1): 257-263.

Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂

Safari GH¹, Hoseini M², Kamali H³, Moradirad R⁴, Mahvi AH *⁵

1. PhD Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, and academic member in Tabriz University of Medical Sciences
2. PhD Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, and academic member in Shiraz University of Medical Sciences
3. MSc Student of Occupational Health, School of public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
4. Assistant Professor in Department of Environmental Health, School of public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

* *Corresponding author.* Tel: +989123211827 Fax: +982166662267 E-mail: ahmahvi@yahoo.com

Received: 11 Mar 2014 Accepted: 4 Jul 2014

ABSTRACT

Background & Objectives: This study aimed to investigate the efficiency of Photocatalytic processes of UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ on removal of tetracycline antibiotic from aqueous solution.

Methods: All experiments were undertaken in lab scale and batch system. The effects of various parameters such as tetracycline (TC) initial concentrations, TiO₂ and H₂O₂ concentrations, contact time, and pH were investigated. Sample volume for all the experiments was 250 ml. All the experiments were done in a 500 ml reactor at the temperature of 24±2 °C using a magnetic mixer at 150 rpm.

Results: Results showed that pH plays an important role on removal of TC antibiotic by UV/TiO₂ process. Removal efficiency was increased with increasing contact time and TiO₂ concentration. However, increasing contact time to >90 minutes and TiO₂ concentrations to above 1 g/L had no significant effect on removal efficiency. Maximum removal efficiency (i.e. 91.4 %) was obtained at pH=5, TiO₂ concentration of 1.0 g/L, TC initial concentration of 27 mg/L, and contact time of 90 minutes. Photocatalytic degradation of tetracycline well followed Pseudo-first order kinetics model (R²=0.99). Addition of 100 mg/l H₂O₂ at pH= 5 and TiO₂ concentration of 1.0 g/L resulted in complete removal of all the TC concentrations used in the study, after 30 min.

Conclusion: The results of this study suggested that UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalytic process is an effective process and can be used to remove TC antibiotic from aqueous solution.

Keywords: Water Pollution; Tetracycline; Advanced Oxidation Process; Hydroxyl Radical; Semiconductor Photocatalysis.