

Investigation of the efficiency of Fenton's advanced oxidation process in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions

Dehghani S(M.Sc)¹, Jonidi jafari A(Ph.D)^{2*}, Farzadkia M(Ph.D)¹, Gholami M(Ph.D)¹

1- Department of Environmental Health Engineering, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2-Department of Environmental Health, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: 29 Oct 2011, Accepted: 31 Jan 2012

Abstract

Background: Nowadays, international concern about the impact of antibiotic residues on the environment increased and their removal has received a lot of consideration. The aim of this study was to investigate the efficiency of Fenton's advanced oxidation process (H₂O₂/Fe²⁺) in sulfadiazine antibiotic removal from aqueous solutions.

Materials and Methods: An experimental-laboratory scale study was done on a synthetic wastewater containing sulfadiazine antibiotic with 0.079, 0.19, and 0.47 mM concentrations under Fenton's process. Then optimal values of affecting parameters, such as initial antibiotic concentration, molar ratio of reagents, [Fe²⁺] and [H₂O₂] concentration, detention time, and pH, were determined. The discharged effluent analyzed by HPLC-UV to identify the antibiotic residues.

Results: The results showed that the optimal parameters in the Fenton's oxidation process to remove the sulfadiazine included antibiotics at pH 3.5, molar ratio of [H₂O₂] / [Fe²⁺] equal to 1.5, and contact time of 15 minutes, respectively. In these optimal conditions, the efficiency of removal of antibiotic in concentrations of 0.079, 0.19, and 0.47 mM were 99.82%, 97.97% and 78.23% and the wastewater COD removal degrees were 83.33%, 78.57%, and 78.57%, respectively.

Conclusion: The experiments showed the efficient removal of sulfadiazine antibiotic in wastewater by Fenton's oxidation process. The efficiency of this method can also be considered in eliminating other antibiotics resistant to biological treatment.

Keywords: Advanced oxidation process, Aqueous solution, Fenton's reaction, Sulfadiazine antibiotic

*Corresponding author:

Address: Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Email: a.jonidi@modares.ac.ir

بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در کاهش آنتی بیوتیک سولفادیازین از محیط آبی

سمیه دهقانی¹، احمد جنیدی جعفری^{2*}، مهدی فرزاد کیا³، میترا غلامی³

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

2- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه ای، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

3- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: 90/8/8 تاریخ پذیرش: 90/11/12

چکیده

زمینه و هدف: امروزه نگرانی‌های جهانی در مورد تاثیر باقیمانده‌های آنتی‌بیوتیک بر محیط زیست افزایش یافته و کنترل تخلیه آنها مورد توجه قرار گرفته است. این پژوهش با هدف بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون فنتون (H_2O_2/Fe^{+2}) در کاهش آنتی‌بیوتیک سولفادیازین از محیط‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها: این تحقیق یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی بود. فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های 0/19، 0/079 و 0/47 میلی مولار از آنتی‌بیوتیک سولفادیازین تحت تصفیه با فرآیند فنتون قرار گرفت. سپس تاثیر تغییرات غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، نسبت مولی واکنش گر‌ها، غلظت $[Fe^{+2}]$ ، $[H_2O_2]$ ، زمان تماس و pH بر حذف آنتی‌بیوتیک، ارزیابی و شرایط بهینه برای هر یک از پارامترهای مذکور تعیین گردید. پساب خروجی به منظور سنجش آنتی‌بیوتیک باقیمانده، توسط HPLC-UV آنالیز گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد پارامترهای بهینه در انجام فرآیند فنتون به منظور حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین به ترتیب شامل pH برابر با 3/5، نسبت مولی $[H_2O_2]/[Fe^{+2}]$ برابر با 1/5 و زمان تماس 15 دقیقه می‌باشد. با اعمال این شرایط راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در غلظت‌های 0/19، 0/079 و 0/47 میلی مولار به ترتیب برابر با 99/82 درصد، 97/97 درصد و 78/23 درصد و میزان حذف COD فاضلاب، 83/33 درصد، 78/57 درصد و 78/57 درصد بود.

نتیجه‌گیری: آزمایشات انجام شده نشان دهنده کارایی موثر فرآیند اکسیداسیون فنتون در حذف فاضلاب حاوی آنتی‌بیوتیک سولفادیازین می‌باشد. کارایی این روش در حذف سایر آنتی‌بیوتیک‌های مقاوم به تصفیه بیولوژیکی نیز می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد.

واژگان کلیدی: فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، محیط آبی، واکنش فنتون، آنتی بیوتیک سولفادیازین

*نویسنده مسئول: گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه ای، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

Email: a.jonidi@modares.ac.ir

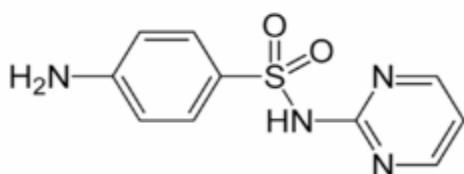
مقدمه

در سال‌های اخیر نگرانی در مورد حضور طیف وسیعی از مواد دارویی در محیط‌های آبی افزایش یافته است. به طور معمول این مواد به دلیل ناکارآمدی تکنولوژی‌های متداول تصفیه فاضلاب، از طریق پساب خروجی به محیط زیست راه یافته‌اند (1، 2). آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله مواد دارویی هستند که به طور گسترده‌ای در پزشکی و دام‌پزشکی مورد استفاده قرار گرفته و از مسیرهای مختلفی مانند روان آب کشاورزی، تخلیه مستقیم از تصفیه خانه‌های فاضلاب شهری، مواد دفعی انسانی، دفع مستقیم زایدات پزشکی، دام‌پزشکی، صنعت و غیره وارد محیط‌های آبی می‌شوند. در نتیجه، وجود آنها در جریان‌ات محلی و در سراسر جهان، به ویژه در جریان‌هایی که به طور مستقیم پساب تصفیه شده را دریافت می‌کنند، مشاهده شده است (7-3). بررسی انجام شده توسط امانوئل و همکاران بر روی فاضلاب‌های بیمارستانی نشان داد که مواد ویژه‌ای مانند آنتی‌تومورها، آنتی‌بیوتیک‌ها، ^{131}I (ید 131) و ترکیبات ارگانوهالوژنه غالباً بدون هیچ گونه تجزیه‌ای از تصفیه خانه فاضلاب خارج می‌شوند. این ترکیبات شیمیایی می‌توانند با ایجاد عدم تعادل بیولوژیکی، آلودگی محیط زیست طبیعی را موجب گردند (8). در این میان، سولفونامیدها گروهی از آنتی‌بیوتیک‌ها بوده که به دلیل نرخ بالای دفع و پایداری طی تصفیه فاضلاب و یا در محیط زیست، مورد توجه ویژه قرار دارند (7).

اگرچه سولفونامیدها، آنتی‌بیوتیک‌های ارزشمندی هستند که از پیشرفت بیماری‌های عفونی جلوگیری می‌کنند، اما در صورت جدا نکردن آنها از پساب واحد تولیدی، تخلیه آنها ضمن ایجاد مشکل در تصفیه بیولوژیکی، مختل کردن عملیات تصفیه و انباشته شدن در ارگانسیم‌های مختلف، باعث ایجاد مقاومت در عوامل

بیماری‌زای موجود در محیط زیست و مشکلات زیست محیطی می‌گردد (2، 3، 5، 9).

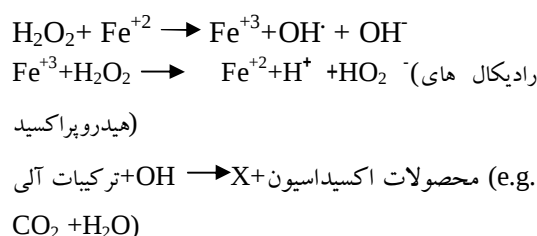
سولفادiazین (Sulfadiazine-SD) از جمله 8 سولفونامید رایج است که به طور متداول مورد استفاده قرار گرفته و طیف گسترده‌ای از سولفونامیدها را تشکیل می‌دهد (2، 10، 11). سولفادiazین یک عامل قوی ضد باکتری بوده که در غلظت‌های بسیار بالای 1160 میکروگرم بر لیتر و در آب‌های زیرزمینی پایین دست محل دفع فاضلاب خانگی، کارخانه‌های مواد دارویی و نیز آب‌های سطحی گزارش شده و میزان دفع آن از بدن انسان 30 درصد می‌باشد (11، 12). بنابراین می‌تواند به زنجیره غذایی وارد شده، بر محیط زیست و سلامت انسان تاثیر گذاشته و موجب ایجاد مقاومت باکتریایی گردد (13). ساختار مولکولی سولفادiazین در شکل 1 نشان داده شده است.



شکل 1. ساختمان مولکولی آنتی‌بیوتیک سولفادiazین

تا کنون روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مختلفی برای حذف باقیمانده‌های دارویی از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفته است (14-16). مطالعات نشان داده‌اند که روش‌های جذب به کمک کربن فعال، ازناسیون و فرایندهای غشایی می‌توانند در حذف برخی از ترکیبات دارویی موثر باشند. برخی از این روش‌ها مانند فرایندهای غشایی به دلیل هزینه سرمایه‌گذاری، راهبری و نگهداری، از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیستند (11). نگرانی اصلی کاربرد فرآیند ازناسیون به منظور اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک‌ها نیز، امکان تبدیل این مواد به ترکیبات واسطه آلی و نیز ترکیبات مقاوم تر به تجزیه می‌باشد (14).

در دهه اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به منظور کاهش آلودگی ناشی از حضور باقیمانده‌های دارویی در آب، مورد استفاده قرار گرفته‌اند (15). اساس این فرآیندها بر پایه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل فعال (OH) است که با ترکیبات آلی واکنش داده و موجب تخریب آنها می‌شوند. اکسیداسیون فنتون یکی از جالب‌ترین روش‌های مورد مطالعه بوده که در آن با حضور یک یون فلزی، انتقال الکترون صورت می‌گیرد (17). عملکرد اصلی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با به کارگیری محلول فنتون را می‌توان به صورت زیر خلاصه نمود (18).



از مزایای این فرآیند می‌توان به کارایی بالا، تکنولوژی ساده، هزینه پایین و سمیت کم واکنش‌گرها اشاره کرد (19). تا کنون مطالعات مختلفی در رابطه با کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون در حذف باقیمانده‌های دارویی مختلف صورت گرفته است. نتایج به دست آمده در تجزیه اکسیداسیونی سولفادiazین (0/02 میلی مولار) به وسیله α-MnO₂ (آلفا - دی اکسید منگنز) نشان داد که این ترکیب در دمای 25 درجه سانتی‌گراد و pH=4/6 به میزان 92/7 درصد حذف می‌گردد (10). در بررسی انجام شده توسط گاروما و همکاران به منظور حذف سولفادiazین، سولفامتیزول، سولفامتوکسازول و سولفاتiazول از محلول آبی به کمک از ناسیون مشاهده گردید که از ناسیون می‌تواند در حذف سولفونامیدها از آب، موثر باشد به طوری که تعداد مول ازن جذب شده توسط محلول برای حذف هر

مول سولفونامید متغیر بوده و در نسبت‌های بالاتر سبب حذف بیش از 99/9 درصد سولفونامیدهای هدف می‌گردد (11). مقایسه عملکرد فرآیند از ناسیون و فنتون به منظور تصفیه کود حاوی آنتی‌بیوتیک نشان داد در هر دو روش بیش از 90 درصد حذف اکسی تتراسایکلین حاصل می‌گردد (20). فرآیند فنتون در تجزیه پساب‌های سمی و غیر قابل تجزیه بیولوژیکی و تبدیل آنها به مواد قابل تجزیه در تصفیه بیولوژیکی به طور موثری عمل کرده و نه تنها به حذف کربن آلی، فلزات سنگین و فسفر کمک می‌کند بلکه باکتری‌ها را نیز غیرفعال می‌سازد. قابلیت معدنی سازی بخش اصلی بار آلودگی و ایجاد پساب با سمیت کمتر، سهولت تصفیه بیولوژیکی نهایی، راهبری و بهره برداری آسان‌تر و بنابراین تنظیم شرایط کاری موجب شده که این فرایند به راحتی در تصفیه آلاینده‌هایی با مقادیر کم، مورد استفاده قرار گیرد (21، 22).

با توجه به مطالعات انجام شده در ارتباط با اثرات مضر آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط زیست و نیز با توجه به مزایای روش فنتون و وجود تجربه‌های موفق در این زمینه، امکان توسعه این روش در کاهش مواد دارویی مورد نظر می‌باشد. لذا در مطالعه حاضر، کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در کاهش آنتی‌بیوتیک سولفادiazین از محیط آبی بررسی گردید.

مواد و روش‌ها

مواد مورد استفاده: در این مطالعه تجربی آزمایشگاهی آنتی‌بیوتیک سولفادiazین (شرکت Alfa Aesar، استونیتریل مورد نیاز دستگاه HPLC از شرکت CALEDON و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش شامل سولفات آهن (FeSO₄ . 7H₂O) (H₂O₂ (30% وزنی)، H₂SO₄، NaOH، استیک اسید (CH₃COOH)، دی کرومات پتاسیم (K₂Cr₂O₇).

سولفات جیوه (HgSO_4)، سولفات نقره (Ag_2SO_4) و پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) (از شرکت MERCK) خریداری گردید.

دستگاه‌های مورد استفاده: به منظور اندازه‌گیری COD نمونه‌های ورودی و خروجی از راکتور COD (مدل DRB200) Hach و دستگاه اسپکتروفتومتر (مدل Aquarius CECIL) استفاده شد. دستگاه pH متر (مدل HQ 40d HACH) برای تنظیم pH محیط واکنش مورد استفاده قرار گرفت. هم‌چنین به منظور اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک سولفادیازین از دستگاه HPLC-UV [ستون C18 (با قطر داخلی 4/6 و طول 250 میلی‌متر) و فاز حامل استونیتریل و استیک اسید 0/5 درصد در طول موج 272 نانومتر] (23)، (مدل CECIL) استفاده گردید. تمام دستگاه‌های مورد استفاده، قبل از انجام آزمایشات، مطابق با کاتالوگ مربوطه، کالیبره شدند و منحنی کالیبراسیون آنها رسم گردید.

روش انجام آزمایش: مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. آزمایش‌های مربوط به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در ظرف واکنش 250 میلی‌لیتری حاوی 200 میلی‌لیتر محلول واکنش انجام شد. برای این کار ابتدا فاضلاب سنتتیک حاوی غلظت‌های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی‌مولار از آنتی‌بیوتیک سولفادیازین ساخته شد و پس از انتقال به ظرف واکنش و تنظیم pH، مقادیر مورد نظر از $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ و H_2O_2 به محیط واکنش اضافه و مخلوط گردید. پس از گذشت زمان مورد نظر (15، 30، 60 دقیقه) و به منظور اندازه‌گیری غلظت آنتی‌بیوتیک سولفادیازین، نمونه پساب حاصل توسط دستگاه HPLC-UV (23) آنالیز شد و بر اساس راندمان حذف محاسبه شده، مقدار بهینه پارامتر مورد بررسی انتخاب و در آزمایش‌های مربوط به بهینه‌سازی متغیر بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

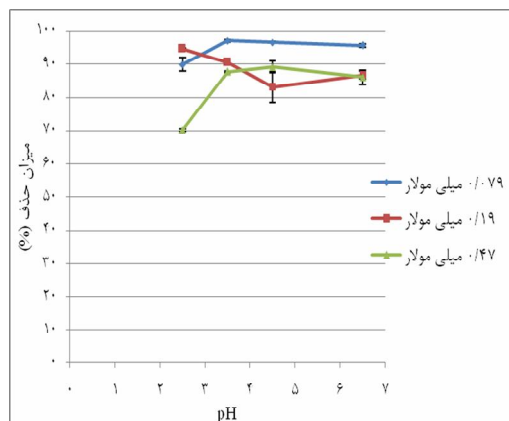
کلیه آزمایش‌ها شامل تعیین مقادیر بهینه pH، نسبت مولی $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ ، میزان غلظت $[\text{H}_2\text{O}_2]$ و $[\text{Fe}^{+2}]$ در فاضلاب و نیز زمان واکنش در مراحل مجزا و در دمای محیط انجام گرفت. در هر مرحله با ثابت نگه داشتن تمامی متغیرها و تنها با تغییر یک متغیر، مقدار بهینه برای پارامتر مورد نظر تعیین گردید.

نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار SPSS (آزمون ANOVA) آنالیز گردیده و نمودارها نیز با استفاده از نرم افزار Excel رسم گردید.

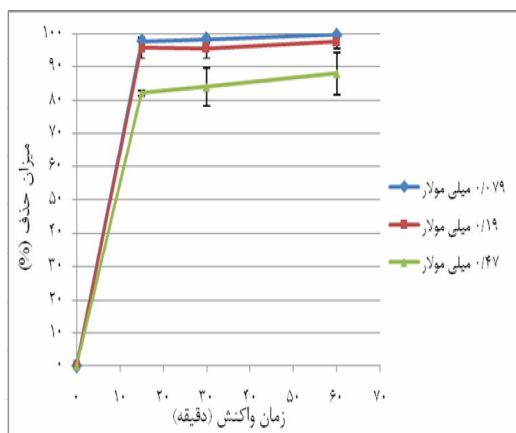
یافته ها

چگونگی تغییرات راندمان حذف آنتی‌بیوتیک موجود در محلول واکنش نسبت به تغییرات نسبت مولی $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ در نمودار 1 نشان داده شده است. در این نمودار ملاحظه می‌گردد که با کاهش مقدار Fe^{+2} یا به عبارتی با افزایش نسبت مولی $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{+2}]$ از 1/5:1 به 5/5:1، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در تمام غلظت‌های مورد بررسی در حدود 20 درصد کاهش یافته است ($p < 0/05$). به منظور بررسی میزان تجزیه آنتی‌بیوتیک در غلظت‌های مختلف H_2O_2 و Fe^{+2} ، مشاهده گردید که در تمام غلظت‌های مورد بررسی آنتی‌بیوتیک، ابتدا با افزایش مقدار H_2O_2 و Fe^{+2} به ترتیب از غلظت 1/47 و 0/98 میلی‌مولار به 2/94 و 1/96 میلی‌مولار، میزان حذف آنتی‌بیوتیک (از 84 درصد به 96/1 درصد و از 54 درصد به 64 درصد به ترتیب برای غلظت 0/19 و 0/47 میلی‌مولار از آنتی‌بیوتیک) افزایش یافت. با افزایش بیشتر در غلظت واکنش گر‌ها، راندمان حذف به میزان کمتری ($\geq 1/2$ درصد) افزایش نشان داد؛ هر چند که در مورد غلظت 0/079 میلی‌مولار از آنتی‌بیوتیک، به طور کلی با افزایش مقدار H_2O_2 و Fe^{+2} در محیط واکنش، تغییرات

همان‌طور که نشان داده شده است، با گذشت زمان از 15 به 60 دقیقه میزان حذف به تدریج افزایش یافت. به طوری که محدوده تغییرات آن در غلظت های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مولار از آنتی بیوتیک به ترتیب برابر با (97/75-99/71 درصد)، (95/82-97/58 درصد) و (82/2-88 درصد) بود.



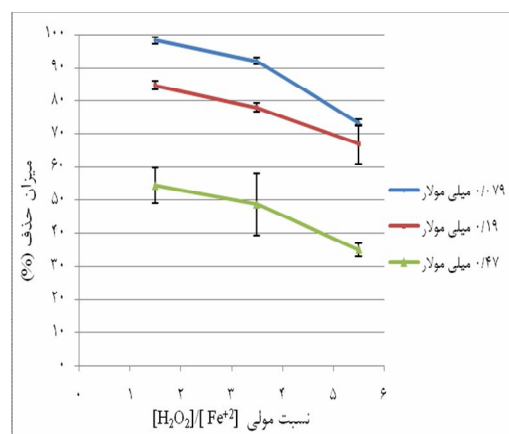
نمودار 2. تاثیر تغییرات pH در راندمان حذف آنتی بیوتیک SD در شرایط آزمایش $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$: (1/5)، $[H_2O_2]$ و $[Fe^{2+}]$: مقادیر بهینه (میلی مولار)، pH0: متغیر، زمان: 15 دقیقه



نمودار 3. تاثیر تغییرات زمان تماس در راندمان حذف آنتی بیوتیک SD در شرایط آزمایش $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$: (1/5)، $[H_2O_2]$ و $[Fe^{2+}]$: مقادیر بهینه (میلی مولار)، pH0: 3/5، زمان: متغیر

چندانی (کمتر از 1 درصد) در میزان حذف آنتی بیوتیک مشاهده نگردید.

تاثیر pH اولیه نیز بر تجزیه آنتی بیوتیک SD در مقادیر 2/5، 3/5، 4/5 و 6/5 ارزیابی گردید. نتایج نشان داد که در pH: 2/5، راندمان حذف نهایی آنتی بیوتیک (SD): 0/079، 0/47 میلی مولار) پایین بوده و با افزایش pH به 3/5 این میزان افزایش یافت و سپس با بالاتر رفتن pH، تغییرات مشاهده شده در راندمان حذف به مرور کمتر و اختلاف راندمان ها نزدیک تر شده و به تدریج راندمان حذف کاهش یافت. این روند در مورد [SD]: 0/19 میلی مولار، کاهش بود (نمودار 2). در شرایط بهینه انجام واکنش اکسیداسیون فنتون، بررسی تغییرات pH محیط واکنش نسبت به زمان و در غلظت های مورد مطالعه آنتی بیوتیک SD نشان داد که در پنج دقیقه اول شروع واکنش، pH محیط به میزان کمتر از یک واحد کاهش یافت و سپس، تغییرات pH کمتر و تقریباً ثابت شد.



نمودار 4. تاثیر تغییر نسبت های مولی $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ در راندمان حذف آنتی بیوتیک SD در شرایط آزمایش $[H_2O_2]$: 1/47 (میلی مولار)، $[Fe^{2+}]$: متغیر (میلی مولار)، pH: 2/5، زمان: 15 دقیقه

نتایج راهبری و راندمان تجزیه آنتی بیوتیک SD در زمان های 15، 30 و 60 دقیقه در نمودار 3 آمده است.

بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه فرایند، به طور جداگانه برای هر غلظت از آنتی بیوتیک تعیین گردید (جدول 1).

تعیین مقادیر بهینه فرآیند فنتون، در غلظت‌های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مولار از آنتی بیوتیک SD مورد

جدول 1. پارامترهای بهینه فرآیند اکسیداسیون پیشرفته فنتون در حذف آنتی بیوتیک SD

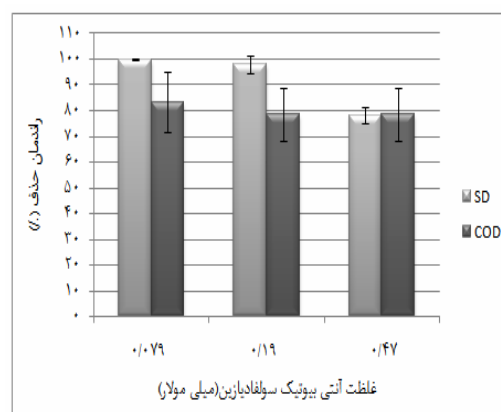
زمان تماس (دقیقه)	pH	[Fe ⁺²] (میلی مول)	[H ₂ O ₂] (میلی مول)	نسبت مولی [H ₂ O ₂]/[Fe ⁺²]	غلظت آنتی بیوتیک (mM)
15	3/5	0/98	1/47	1/5	0/079
15	3/5	1/96	2/94	1/5	0/19
15	3/5	2/94	4/41	1/5	0/47

بحث

در این مطالعه بهینه سازی پارامترهای موثر در فرآیند اکسیداسیون فنتون به منظور حذف آنتی بیوتیک سولفادیازین مشاهده گردید که با افزایش نسبت مولی [H₂O₂]/[Fe⁺²] از 1: 1/5 به 5/5: 1/5، راندمان حذف آنتی بیوتیک به ترتیب از 98 درصد به 73 درصد ([SD]: 0/079 میلی مولار)، 84 درصد به 67 درصد ([SD]: 0/19 میلی مولار) و از 54 درصد به 35 درصد ([SD]: 0/47 میلی مولار) کاهش می یابد. این بدان معنی است که پراکسید هیدروژن در نسبت های بالاتر از بهینه (1: 1/5) نقش بازدارندگی از تولید رادیکال های هیدروکسیل را داشته و موجب کاهش بازدهی فرآیند می گردد (24). نسبت بهینه [H₂O₂]/[Fe+2] نه تنها به لحاظ دست یابی به تجزیه موثر آنتی بیوتیک بلکه به منظور به حداقل رساندن مقدار مصرف H₂O₂ و Fe+2 و به حداقل رساندن باقیمانده های ناشی از تکمیل واکنش اهمیت دارد. از این رو با توجه به نتایج به دست آمده و به منظور دست یابی به راندمان حذف بالاتر آنتی بیوتیک سولفادیازین در تمام غلظت های مورد بررسی نسبت مولی 1: 1/5 انتخاب گردید.

در مطالعه انجام شده توسط بن و همکاران در زمینه حذف آنتی بیوتیک های دامی فاضلاب به کمک واکنش فنتون نیز نسبت مشابهی گزارش گردید (22). در

با مقایسه مقادیر جدول مشاهده می گردد که افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک تنها موجب افزایش غلظت مورد نیاز [H₂O₂] و [Fe+2] در محیط واکنش گردیده و تاثیر قابل ملاحظه ای بر سایر پارامترها نداشته است. به طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده می توان چنین بیان داشت که فرآیند اکسیداسیون فنتون در غلظت 0/079 میلی مولار از آنتی بیوتیک SD، راندمان حذف بالاتری را دارا بوده است (p>0/001). راندمان حذف آنتی بیوتیک SD و میزان حذف COD فاضلاب در شرایط بهینه فرآیند اکسیداسیون فنتون در غلظت های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مولار در نمودار 4 نشان داده شده است.



نمودار 4. مقایسه میزان حذف آنتی بیوتیک سولفادیازین و COD فاضلاب در شرایط بهینه فرآیند اکسیداسیون فنتون در غلظت های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مول از آنتی بیوتیک سولفادیازین

فرآیند اکسیداسیون فنتون توجه به مقادیر آهن و پراکسید هیدروژن افزوده شده به محیط واکنش دارای اهمیت می باشد. اگرچه آهن در واکنش با پراکسید هیدروژن سبب افزایش تولید رادیکال $\text{OH}^\cdot$ می گردد (25) اما در صورت حضور در مقادیر بالا به دلیل مصرف رادیکال های تولیدی سبب کاهش راندمان فرآیند می گردد. غلظت های بالای باقیمانده پراکسید هیدروژن نیز در صورت قرارگیری فرآیند بیولوژیکی پس از فرآیند فنتون موجب مهار رشد میکروارگانیسم ها می شود (24). در مطالعه انجام شده بر روی اکسیداسیون پنی سیلین نوع G با COD 600 (میلی گرم بر لیتر) توسط فرآیند شبه فنتون ($\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-A}$) مقدار بهینه پراکسید هیدروژن 25 میلی مول بر لیتر تعیین گردید (25)؛ حال آن که این پارامتر در مطالعه حاضر و در غلظت های 0/079، 0/19 و 0/47 میلی مول از آنتی بیوتیک سولفادیازین به ترتیب برابر با 1/47، 2/94 و 4/41 میلی مولار به دست آمد. در مجموع با توجه به نتایج به دست آمده به ترتیب مقادیر بهینه $[\text{H}_2\text{O}_2]$ و $[\text{Fe}^{+2}]$ برابر با 1/47 و 0/98 میلی مولار برای [SD]: 0/079 میلی مولار، 2/94 و 1/96 میلی مولار برای [SD]: 0/19، 4/41 و 2/94 میلی مولار برای [SD]: 0/47 میلی مولار حاصل گردید. با افزایش غلظت آنتی بیوتیک سولفادیازین بایستی مصرف عامل فنتون افزایش یابد در غیر این صورت و با ثابت نگه داشتن میزان مصرف عامل فنتون، به دلیل تولید کمتر رادیکال های هیدروکسیل راندمان حذف آنتی بیوتیک کاهش می یابد. بنابراین غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر انتخاب میزان مناسب $[\text{H}_2\text{O}_2]$ و $[\text{Fe}^{+2}]$ تاثیر مستقیم داشته و متناسب با افزایش غلظت آنتی بیوتیک سولفادیازین، مصرف عامل فنتون نیز افزایش می یابد.

بر اساس مطالعات انجام شده، واکنش فنتون در pH بین 2/8-3 بالاترین راندمان را دارا می باشد. علت این است که در محیط اسیدی، آهن به شکل پایدار باقی مانده و

پتانسیل احیای سیستم واکنش کاهش می یابد (22). بدین طریق تولید رادیکال $\text{OH}^\cdot$ افزایش می یابد. از طرف دیگر تنظیم pH اولیه فاضلاب در سطح بهینه مذکور مستلزم مصرف میزان قابل توجهی اسید می باشد (22). بنابراین توجه هم زمان به راندمان واکنش و تاثیر بر هزینه های تصفیه امری ضروری است. با توجه به نتایج آزمایشات انجام گرفته، pH برابر با 3/5 در تمام غلظت های مورد بررسی آنتی بیوتیک سولفادیازین، به عنوان pH بهینه انتخاب گردید. مطالعه انجام شده توسط آویسار و همکاران (2010) در رابطه با تصفیه ترکیب سولفامتوکسازول، اکسی تراسایکلین و سیپروفلوکساسین توسط UV و بررسی تاثیر pH، نشان داد که افزایش pH از 5 به 7 می تواند سبب کاهش سرعت تجزیه سولفامتوکسازول و افزایش سرعت تجزیه اکسی تراسایکلین و سیپروفلوکساسین گردد (26).

طی انجام و پیشرفت واکنش اکسیداسیون فنتون حذف سریع آنتی بیوتیک سولفادیازین در 15 دقیقه اول واکنش اتفاق افتاد و سپس تا گذشت زمان 60 دقیقه شیب نمودار تقریباً ثابت بود. این امر می تواند به دلیل تشکیل ترکیبات واسطه به دنبال زمان طولانی واکنش باشد که خود به عنوان رقیب ترکیبات اولیه با رادیکال های هیدروکسیل واکنش داده و به عنوان مصرف کننده رادیکال $\text{OH}^\cdot$ عمل می کنند. بنابراین با توجه به عملکرد بهتر حذف، زمان 15 دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. بررسی انجام شده بر روی تصفیه محلول های آمپی سیلین با استفاده از واکنش های فنتون و فوتوفنتون نشان داد که شرایط بهینه واکنش های فنتون و فوتوفنتون بسیار مشابه بوده و حذف کامل آمپی سیلین بعد از 10 و 3 دقیقه به ترتیب برای فنتون و فوتوفنتون حاصل گردید (27). در مطالعه حاضر با توجه به میزان حذف COD فاضلاب (83/33 درصد - 78/57 درصد)، از طرفی نتایج حاصل از آنالیز پساب خروجی توسط دستگاه HPLC-UV، می توان چنین بیان داشت که

اسرافیلی، خانم مهندس حسنی و تمامی کسانی که بدون همکاری ایشان انجام این تحقیق میسر نبود اعلام می‌دارم.

منابع

1. Gagnon C, Lajeunesse A, Cejka P, Gagne F, Hausler R. Degradation of selected acidic and neutral pharmaceutical products in a primary-treated wastewater by disinfection processes. *Ozone: Science and Engineering*. 2008; 30(5): 387-92.
2. Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*. 2010; 81(5):594-602.
3. Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, Melis M, Fanelli R. Source, occurrence and fate of antibiotics in the Italian aquatic environment. *Journal of hazardous materials*. 2010; 179(1): 1042-8.
4. Massey LB, Haggard BE, Galloway JM, Loftin KA, Meyer MT, Green WR. Antibiotic fate and transport in three effluent-dominated Ozark streams. *Ecological Engineering*. 2010; 36(7): 930-8.
5. Xian Q, Hu L, Chen H, Chang Z, Zou H. Removal of nutrients and veterinary antibiotics from swine wastewater by a constructed macrophyte floating bed system. *Journal of environmental management*. 2010;91(12):2657-61.
6. Plósz BG, Leknes H, Liltved H, Thomas KV. Diurnal variations in the occurrence and the fate of hormones and antibiotics in activated sludge wastewater treatment in Oslo, Norway. *Science of the Total Environment*. 2010;408(8):1915-24.
7. Stoob K, Singer HP, Goetz CW, Ruff M, Mueller SR. Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography–tandem mass spectrometry: Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low

احتمال تشکیل ترکیبات قطبی و غیر فرار در طی فرآیند تجزیه آنتی‌بیوتیک سولفادیازین با استفاده از اکسیداسیون فنتون وجود دارد. در پایان با توجه به نتایج حاصل از پژوهش که نشان دهنده کارایی موثر فرآیند فنتون در کاهش آنتی‌بیوتیک سولفادیازین است، پیشنهاد می‌گردد کارایی فرایند تلفیقی این روش همراه با فرآیند تصفیه بیولوژیکی به منظور حذف و یا افزایش تجزیه پذیری آنتی‌بیوتیک‌های مقاوم به تجزیه بیولوژیکی و در مقیاس واقعی، هم‌چنین شناسایی ترکیبات قطبی احتمالی ناشی از انجام واکنش نیز مورد بررسی قرار گیرد.

همانند سایر کارهای تجربی، علیرغم قابل تعمیم بودن این حیطه، برای بررسی در خارج از محدوده‌های مذکور و یا سایر شرایط، انجام آزمایشات بیشتر و مطالعات تکمیلی نیاز می‌باشد.

نتیجه گیری

در این مطالعه شرایط راهبری بهینه واکنش فنتون به منظور دستیابی به راندمان موثر حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین و دوز اقتصادی مواد شیمیایی مورد ارزیابی قرار گرفت. بر اساس نتایج آزمایشگاهی به دست آمده مشخص گردید که فرآیند فنتون قادر به کاهش موثر آنتی‌بیوتیک سولفادیازین تحت شرایط بهینه بوده و این روش می‌تواند برای حذف آنتی‌بیوتیک‌های با ساختار مشابه و افزایش زیست تخریب پذیری آنها مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی تهران با کد 12548 می‌باشد. بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه به لحاظ حمایت مالی پروژه، دکتر شفیع، دکتر

- concentrations in surface waters. *Journal of Chromatography a*. 2005; 1097(1):138-47.
8. Emmanuel E, Perrodin Y, Keck G, Blanchard JM, Vermande P. Effects of hospital wastewater on aquatic ecosystem. *Federación Mexicana de Ingeniería Sanitaria y Ciencias Ambientales*; 2002.
9. Clarke BO, Smith SR. Review of emerging organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids. *Environment international*. 2011; 37(1):226-47.
10. Dong J, Li Y, Zhang L, Liu C, Zhuang L, Sun L, et al. The oxidative degradation of sulfadiazine at the interface of α - MnO₂ and water. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2009; 84(12):1848-53.
11. Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*. 2010; 79(8): 814-20.
12. Wang Y, Liang JB, Liao XD, Wang L, Loh TC, Dai J, et al. Photodegradation of Sulfadiazine by Goethite– Oxalate Suspension under UV Light Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010; 49(8): 3527-32.
13. Sukul P, Lamshöft M, Zühlke S, Spiteller M. Sorption and desorption of sulfadiazine in soil and soil-manure systems. *Chemosphere*. 2008; 73(8):1344-50.
14. Le-Minh N, Khan SJ, Drewes JE, Stuetz RM. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Research*. 2010;44(15):4295-323.
15. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*. 2009; 35(2): 402-17.
16. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I .*Chemosphere*. 2009; 75(4):417-34.
17. Manshouri M, Yazdanbakhsh A, Sardar M, Sheykh Mohammadi A. Investigation of Effective Factors for Fenton like Process in Para-Chlorophenol Removal from Aqueous Solutions. *Iran J Health & Environ*. 2011; 3(4):381-88
18. Aliabadi M, Fazel S, Vahabzadeh F. Application of Acid Cracking and Fenton Processes in Treating Olive Mill Wastewater. *WATER AND WASTEWATER*. 2006; 57(17): 30-6.
19. Homem V, Alves A, Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Science of the Total Environment*. 2010; 408(24):6272-80.
20. Uslu MÖ, Balçıoğlu IIA. Comparison of the ozonation and Fenton process performances for the treatment of antibiotic containing manure. *Science of the Total Environment*. 2009; 407(11): 3450-8.
21. Barbusiński K. Fenton reaction-controversy concerning the chemistry. *Ecolog Chem Eng*. 2009; 16(3):347-58.
22. Ben W, Qiang Z, Pan X, Chen M. Removal of veterinary antibiotics from sequencing batch reactor (SBR) pretreated swine wastewater by Fenton's reagent. *Water research*. 2009; 43(17): 4392-402.
23. Malintan NT, Mohd MA. Determination of sulfonamides in selected Malaysian swine wastewater by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography a*. 2006; 1127(1):154-60.
24. Farrokhi M, Kouti M, Mousavi GR, Takdastan A. The study on biodegradability enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2009; 2(2):114-23.[persian]
25. Yazdanbakhsh A, Sheykh Mohammadi A, Sardar M, Manshouri M. Investigation of combined process of coagulation and Fenton-like advanced oxidation to remove the antibiotic clarithromycin COD synthetic wastewater. *lorestan university of medical sciences*. 2011; 13(1):11-9.

26. Avisar D, Lester Y, Mamane H. pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. Journal of hazardous materials. 2010; 175(1-3): 1068-74.
27. Rozas O, Contreras D, Mondaca MA, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. Journal of hazardous materials. 2010; 177(1-3):1025-30.