

## Performance evaluation of combined Ultrasonic/UV process in removal of Tetracycline Antibiotic from aqueous solutions using Response Surface Methodology

### Mohsen Yazdani

MS.c. Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

### Ali Asghar Najafpoor

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Management & Social Determinants of Health Research Center, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

### Ali Akbar Dehghan

PhD Student of Environmental Health Engineering. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

### Hossein Alidadi

Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Management & Social Determinants of Health Research Center, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

### Mahmood Dankoob

MS.c. Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

### Reyhane Zangi

B.S. Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mashhad University of Medical Science, Mashhad, Iran.

### Sima Nourbakhsh

MS.c. Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

### Reza Ataei

MS.c. Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

### Ali AsgharNavaei fezabady1\*

1 MS.c. Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.  
navaeiaa931@mums.ac.ir

Received: 7 May 2017

Accepted: 24 May 2017

## ABSTRACT

**Background and Objectives:** Tetracycline is known as the second high consumed groups of antibiotics throughout the world, which their entrance into the domestic wastewater will lead to pollute the water resources. The aim of this study was to determine the performance of combined Ultrasonic/UV process in removal of tetracycline antibiotic from aqueous environments.

**Materials and methods:** This experimental study was performed by the ultrasonic bath associated with ultraviolet radiation. To determine the effects of independent variables including contact time (5-60 min), initial antibiotic concentration (5-25 mg/l), pH (3-10) and the input power (100- 300 W) on response variable (tetracycline removal), the samples were taken from reactor in different time intervals and the residual concentrations of tetracycline were measured by spectrophotometer in 261 nm wavelength.

**Results:** The results of this study showed that the removal efficiency of UV and Ultrasonic processes was 16% and 32% in optimum conditions, respectively. While in Ultrasonic /UV process, removal efficiency increased. The best removal efficiency (72%) was observed in pH of 4.5, antibiotic concentration of 10 mg/l, input power of 240 W and contact time of 50 min.

**Conclusion:** According to the obtained results, Ultrasonic/UV process can be used as an effective process to remove the tetracycline antibiotic from aqueous solutions.

**Document Type:** Research article

**Keywords:** antibiotic, ultraviolet waves, ultrasound, aqueous solutions, Response Surface Method.

► **Citation:** Yazdani M, Najafpoor A, Dehghan A, Alidadi H, Dankoob M, Zangi R, Nourbakhsh S, Ataei R, Navaei fezabady A. Performance evaluation of combined Ultrasonic/UV process in removal of Tetracycline Antibiotic from aqueous Solutions using Response surface Methodology. *Journal of Research in Environmental Health*. Spring 2017;3 (1) : 11-20.

## ارزیابی عملکرد فرآیند تلفیقی اولتراسونیک/ تابش فرابنفش در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ

### 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. مطالعه حاضر با هدف تعیین کارایی فرآیند تلفیقی اولتراسونیک/ تابش فرابنفش در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه تجربی با استفاده از حمام اولتراسونیک و در حضور اشعه ماوراء بنفش انجام گرفت. به منظور سنجش تأثیر متغیرهای زمان تماس (۶۰-۵ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی بیوتیک (۲۵-۵ mg/l)، pH (۳-۱۰)، و توان ورودی (۳۰۰-۱۰۰ وات) بر فرآیند، از راکتور در فواصل زمانی مشخص نمونه‌برداری و غلظت باقی‌مانده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۶۱ نانومتر قرائت گردید. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از آزمون ANOVA انجام گرفت.

**یافته‌ها:** در این مطالعه تابش فرابنفش و اولتراسونیک در بهترین شرایط به ترتیب ۱۶ و ۳۲ درصد راندمان در حذف این آلاینده داشتند. با به کارگیری همزمان US/UV، کارایی حذف آنتی بیوتیک افزایش یافت و بهترین راندمان در pH=۴/۵، غلظت اولیه آنتی بیوتیک ۱۰ mg/l و توان ورودی ۲۴۰ وات حاصل شد. در این شرایط بعد از زمان تماس ۵۰ دقیقه، راندمان حذف ۷۲ درصد برای آنتی بیوتیک تتراسایکلین حاصل گردید.

**نتیجه‌گیری:** از فرآیند تلفیقی اولتراسونیک/ تابش فرابنفش می‌توان به عنوان یک فرآیند مؤثر برای حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی استفاده کرد.

**نوع مقاله:** مقاله پژوهشی

**کلید واژه‌ها:** آنتی بیوتیک، امواج فرابنفش، اولتراسونیک، محلول‌های آبی، روش سطح پاسخ.

محسن یزدانی

کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

علی اصغر نجف‌پور

دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات مدیریت و عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

علی اکبر دهقان

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

حسین علی‌دادی

دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات مدیریت و عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

محمود دنکوب

کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

ریحانه زنگی

کارشناس، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

سیما نوربخش

کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

رضا عطایی

کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

علی اصغر نوایی فیض‌آبادی

\* کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران.

navaeiaa931@mums.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۳/۱۰

◀ **استناد:** یزدانی م، نجف‌پور ع، دهقان ع، علی‌دادی ح، دنکوب م، زنگی ر، نوربخش س، عطایی ر، نوایی فیض‌آبادی ع. ارزیابی عملکرد فرآیند تلفیقی اولتراسونیک/ تابش فرابنفش در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی با استفاده از روش سطح پاسخ. فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط. بهار ۱۳۹۶؛ ۳(۱): ۱۱-۲۰.

حضور ترکیب‌ها و باقی‌مانده‌های دارویی در محیط به‌ویژه منابع آبی به دلیل پایداری و عدم تجزیه‌پذیری آنها مسأله مهمی در محیط زیست است (۱، ۲). آنتی‌بیوتیک‌ها به همراه فاضلاب خانگی، پساب صنایع دارویی، فاضلاب بیمارستان‌ها و درمانگاه‌های دام پزشکی، محصولات کشاورزی و حوض‌های پرورش ماهی به طور قابل توجهی وارد منابع آب و محیط زیست می‌شوند (۳). تتراسایکلین‌ها دومین گروه شایع آنتی‌بیوتیک‌ها از نظر تولید و مصرف در سراسر جهان می‌باشند که به صورت طبیعی از تخمیر برخی قارچ‌ها یا به‌وسیله فرآیندهای نیمه سنتتیک به دست می‌آیند و علیه بسیاری از میکروارگانیسم‌ها مؤثر بوده و به صورت بی‌رویه و مکرر مورد استفاده قرار می‌گیرند (۴). وجود این آنتی‌بیوتیک‌ها 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 آنتی‌بیوتیک می‌شود که به طور بالقوه عملکرد اکوسیستم و سلامت انسان را تهدید می‌کند (۵، ۶). تاکنون از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مختلفی برای حذف این آلاینده‌ها در محیط آبی استفاده شده است. مطالعات مختلف نشان داده‌اند روش‌های جذب سطحی، فرآیند الکتروکواگولاسیون و فرآیند غشایی می‌توانند در حذف این ترکیب‌ها استفاده شوند، اما به دلیل کارایی پایین، هزینه بالای سرمایه‌گذاری و راهبری و نگهداری دشوار، این روش‌ها مقرون به صرفه نیستند (۷). در چند سال اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPS) به منظور کاهش آلودگی ناشی از حضور باقی‌مانده دارویی در آب استفاده شده است (۸). از بین دیگر فرآیندها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب حاوی ترکیبات دارویی کاربردی‌تر می‌باشد، زیرا این روش فقط آلودگی‌ها را از یک فاز به فاز دیگر انتقال نمی‌دهد، بلکه برخلاف روش‌های دیگر، آلاینده‌های دارویی را کاملاً حذف می‌کند (۹). مکانیسم اصلی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) می‌باشد که این رادیکال‌ها تقریباً

قادرند اکثر ترکیبات آلی را به سرعت و به‌طور غیرگزینشی اکسید نمایند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مختلفی از قبیل ازن زنی، فتوفنتون، تابش پرتو فرابنفش و غیره برای حذف آلاینده‌های آلی به ویژه آنتی‌بیوتیک‌ها از آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از دیگر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، تابش امواج اولتراسونیک (US) می‌باشد (۱۰). واکنش‌های سونوشیمیایی ناشی از تابش صوتی با شدت بالا در مایعات در فرکانس‌هایی هستند (به‌طور معمول در محدوده ۲۰-۱۰۰۰ kHz) که تولید کاویتاسیون (حفره) می‌نمایند. بنابراین، کاویتاسیون به‌عنوان وسیله متمرکز کننده انرژی منتشر شده اولتراسوند به داخل میکروراکتور بوده که به همراه انتشار همزمان رادیکال‌های واکنش‌پذیر به هر راکتور سرویس‌دهنده 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. علاوه بر این، سونولیز آب،  $H_2O_2$  تولید می‌کند (۱۱). مطالعه حاضر با هدف تعیین عملکرد فرآیند تلفیقی اولتراسونیک/ تابش فرابنفش در حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی انجام شد.

## روش کار

این مطالعه از نوع بنیادی بود که به صورت ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی بر روی غلظت‌های مختلفی از محلول سنتتیک حاوی آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با درجه خلوص بیش از ۹۵ درصد انجام گرفت. در ابتدا با حل کردن نمک تتراسایکلین در آب مقطر، محلول استوک تتراسایکلین (۵۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) به صورت هفتگی تهیه شد و در تاریکی در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری گردید. سپس محلول‌هایی با غلظت‌های مورد نظر با استفاده از محلول استوک تهیه شدند. جهت تنظیم pH از اسیدکلریدریک و سود یک

نرمال استفاده شد. تمام مواد شیمیایی ساخت شرکت مرک آلمان با گرید آزمایشگاهی و درجه خلوص بالا، مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس سایر پژوهش‌های صورت گرفته، پارامترهای مورد مطالعه در این پژوهش شامل: pH (۳-۱۰)، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (۵-۲۵ میلی‌گرم در لیتر)، توان ورودی (۱۰۰-۳۰۰ وات) و زمان تماس (۵-۶۰ دقیقه) بود. برای تعیین حجم نمونه از نرم‌افزار Design Expert (نسخه ۷) استفاده شد. آزمایشات به‌طور جداگانه در حمام اولتراسونیک (مدل Elmasonic P) به حجم سه لیتر و همچنین در راکتور فرابنفش ساخته شده در آزمایشگاه، برای به‌دست آوردن بهترین شرایط و بهترین راندمان حذف آلاینده انجام شد. آزمایشات بر روی نمونه‌های ۵۰ میلی‌لیتری با غلظت‌های مورد نظر آنتی‌بیوتیک صورت گرفت. پس از تنظیم pH، نمونه‌ها در معرض تابش امواج

اولتراسوند و اشعه فرابنفش قرار گرفتند. منبع تابش لامپ UV با توان اسمی ۴۰ وات (W) بود که با لوله کوآرتزی پوشش داده شد و در وسط راکتور قرار داده شد. کل این سیستم برای جلوگیری از بازتابش، در داخل فویل آلومینیومی پیچیده شده بود. در فواصل زمانی از پیش تعیین شده توسط نرم‌افزار از راکتور نمونه‌برداری گردید و غلظت آنتی‌بیوتیک توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۶۱ نانومتر قرائت گردید. پس از تعیین شرایط بهینه در هر یک از فرایندهای اولتراسونیک و UV، ادامه آزمایشات جهت تعیین راندمان تلفیقی سیستم اولتراسونیک و UV، در شرایط بهینه انجام گرفت. و نتایج توسط دستگاه اسپکتروفتومتر قرائت گردید. نتایج وارد نرم‌افزار Design Expert شد و با استفاده از آزمون آماری ANOVA مورد تجزیه تحلیل قرار گرفت.

#### تصاویر راکتور مورد استفاده در پژوهش



الف) سیستم اولتراسونیک

ب) راکتور فرابنفش

ج) راکتور تلفیقی اولتراسونیک و فرابنفش

#### طراحی مطالعه

در این مطالعه با استفاده از نرم‌افزار Design Expert به بررسی تأثیر فاکتورهای زمان واکنش، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH و توان ورودی در سیستم اولتراسونیک و تأثیر فاکتورهای زمان واکنش، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک و pH در راکتور فرابنفش پرداخته شد. محاسبه حجم نمونه و تعداد آن با روش سطح پاسخ (RSM) و با استفاده از طرح مرکب مرکزی (CCD) انجام گرفت. طراحی مطابق جدول ۱ و در ۵ سطح انجام شد. همچنین راندمان حذف به عنوان پاسخ در طراحی آزمایشات

انتخاب شد که در جدول ۲ نشان داده شده است. پس از انجام آزمایشات و وارد کردن مقادیر پاسخ در جدول طراحی آزمایش نرم‌افزار، انتخاب مدل صورت گرفت. جهت تجزیه و تحلیل داده‌ها از آزمون ANOVA استفاده شد که در آن عدم برازش داده‌ها (Lack of fit، P-value، F-value) و  $R^2$  تعیین شدند. در واقع F-value شاخصی جهت ارزیابی معنادار بودن مدل است که هرچه مقدار عددی آن بزرگ‌تر باشد، مدل معنادارتر است و P-value کمتر از ۰/۰۵ مورد تأیید مدل می‌باشد. ضریب همبستگی  $R^2$  نزدیک بودن داده‌های مدل به داده‌های آزمایشگاهی را نشان می‌دهد که

جدول ۱. متغیرها و محدوده مورد مطالعه

| در سیستم اولتراسونیک   |      |              |             |           |     |      |     |           |
|------------------------|------|--------------|-------------|-----------|-----|------|-----|-----------|
| فاکتور                 | واحد | علامت کد شده | علامت واقعی | سطوح      |     |      |     |           |
|                        |      |              |             | $-\alpha$ | -۱  | صفر  | +۱  | $+\alpha$ |
| زمان تماس              | min  | $X_1$        | A           | ۵         | ۱۱  | ۱۷/۵ | ۲۴  | ۰۳        |
| غلظت اولیه آنتی بیوتیک | mg/l | $X_2$        | B           | ۵         | ۱۰  | ۱۵   | ۲۰  | ۲۵        |
| pH                     | -    | $X_3$        | C           | ۳         | ۴/۵ | ۶/۵  | ۸/۵ | ۱۰        |
| توان ورودی             | W    | $X_4$        | D           | ۱۰۰       | ۱۶۰ | ۲۰۰  | ۲۴۰ | ۳۰۰       |

| در راکتور فرابنفش      |      |              |             |           |     |      |     |           |
|------------------------|------|--------------|-------------|-----------|-----|------|-----|-----------|
| فاکتور                 | واحد | علامت کد شده | علامت واقعی | سطوح      |     |      |     |           |
|                        |      |              |             | $-\alpha$ | -۱  | صفر  | +۱  | $+\alpha$ |
| زمان تماس              | min  | $X_1$        | A           | ۵         | ۱۵  | ۳۲/۵ | ۵۰  | ۶۰        |
| غلظت اولیه آنتی بیوتیک | mg/l | $X_2$        | B           | ۵         | ۱۰  | ۱۵   | ۲۰  | ۲۵        |
| pH                     | -    | $X_3$        | C           | ۳         | ۴/۵ | ۶/۵  | ۸/۵ | ۱۰        |

هرچه مقدار عددی  $R^2$  به عدد ۱ نزدیک تر باشد، پراکندگی داده‌ها کمتر است. در بخش آنالیز داده‌ها، معنادار بودن مدل و مطالعه، میزان تأثیر هر کدام از فاکتورها و برهمکنش فاکتورها بر هم مشخص می‌گردد. متغیر پاسخ در قالب مدل رگرسیون چند جمله‌ای که در معادله ۲ نمایش داده شده است، به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه گردید (۱۲، ۱۳).

جدول ۳. نتایج آزمون ANOVA برای مدل راندمان حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین

| راکتور فرابنفش |         |                |    |              |                | سیستم اولتراسونیک |         |                |    |              |                |
|----------------|---------|----------------|----|--------------|----------------|-------------------|---------|----------------|----|--------------|----------------|
| P-Value        | F-Value | میانگین مربعات | df | مجموع مربعات | فاکتور         | P-Value           | F-Value | میانگین مربعات | df | مجموع مربعات | فاکتور         |
| <۰/۰۰۰۱        | ۱۱۴/۱۷  | ۲۹/۰۲          | ۹  | ۲۶۱/۱۷       | مدل            | <۰/۰۰۰۱           | ۷۴/۲۶   | ۹۱/۱۲          | ۱۴ | ۱۲۷۵/۶۸      | مدل            |
| <۰/۰۰۰۱        | ۲۰۴/۴۶  | ۵۱/۹۷          | ۱  | ۵۱/۹۷        | A              | <۰/۰۰۰۱           | ۱۱۶/۹۷  | ۸۳۹/۵۳         | ۱  | ۳۹۸/۵۳       | A              |
| <۰/۰۰۰۱        | ۴۳۳/۴۷  | ۱۱۰/۱۷         | ۱  | ۱۱۰/۱۷       | B              | <۰/۰۰۰۱           | ۶۱/۳۷   | ۲۰۹/۱۰         | ۱  | ۲۰۹/۱۰       | B              |
| <۰/۰۰۰۱        | ۳۲۹/۵۹  | ۸۳/۷۷          | ۱  | ۸۳/۷۷        | C              | <۰/۰۰۰۱           | ۱۱۱/۶۳  | ۳۸۰/۳۳         | ۱  | ۳۸۰/۳۳       | C              |
| ۰/۱۱۰۱         | ۳/۰۷    | ۰/۷۸           | ۱  | ۰/۷۸         | A×B            | <۰/۰۰۰۱           | ۴۳/۳۸   | ۱۴۷/۸۱         | ۱  | ۱۴۷/۸۱       | D              |
| ۰/۰۰۲۸         | ۱۵/۴۲   | ۳/۹۲           | ۱  | ۳/۹۲         | A×C            | ۰/۱۸۱۷            | ۱/۹۶    | ۶/۶۸           | ۱  | ۶/۶۸         | A×B            |
| ۰/۰۰۰۲         | ۳۱/۰۱   | ۷/۸۸           | ۱  | ۷/۸۸         | B×C            | ۰/۰۲۶۴            | ۶/۰۶    | ۲۰/۶۶          | ۱  | ۲۰/۶۶        | A×C            |
| ۰/۰۶۵۲         | ۴/۲۹    | ۱/۰۹           | ۱  | ۱/۰۹         | A <sup>2</sup> | ۰/۰۱۸۸            | ۶/۹۳    | ۲۳/۶۲          | ۱  | ۲۳/۶۲        | A×D            |
| ۰/۰۴۶۶         | ۵/۱۵    | ۱/۳۱           | ۱  | ۱/۳۱         | B <sup>2</sup> | ۰/۰۰۱۳            | ۱۵/۵۶   | ۵۳/۰۰          | ۱  | ۵۳/۰۰        | B×C            |
| ۰/۸۱۰۱         | ۰/۰۶۱   | ۰/۰۱۵          | ۱  | ۰/۰۱۵        | C <sup>2</sup> | ۰/۸۶۲۶            | ۰/۰۳۱   | ۰/۱۱           | ۱  | ۰/۱۱         | B×D            |
| -              | -       | ۰/۲۵           | ۱۰ | ۲/۵۴         | باقی مانده‌ها  | ۰/۵۷۹۷            | ۰/۳۲    | ۱/۰۹           | ۱  | ۱/۰۹         | C×D            |
| ۰/۱۶۶۸         | ۲/۵۲    | ۰/۳۶           | ۵  | ۱/۸۲         | Lack of fit    | ۰/۰۱۷۱            | ۷/۱۸    | ۲۴/۴۶          | ۱  | ۲۴/۴۶        | A <sup>2</sup> |
|                |         |                |    |              |                | ۰/۱۳۷۴            | ۲/۴۶    | ۸/۳۹           | ۱  | ۸/۳۹         | B <sup>2</sup> |
|                |         |                |    |              |                | ۰/۱۶۷۰            | ۲/۱۱    | ۷/۱۹           | ۱  | ۷/۱۹         | C <sup>2</sup> |
|                |         |                |    |              |                | ۰/۱۶۷۰            | ۲/۱۱    | ۷/۱۹           | ۱  | ۷/۱۹         | D <sup>2</sup> |
|                |         |                |    |              |                | -                 | -       | ۳/۴۱           | ۱۵ | ۵۱/۱۱        | باقی مانده‌ها  |
|                |         |                |    |              |                | ۰/۰۷۶۶            | ۳/۸۱    | ۴/۵۲           | ۱۰ | ۴۵/۱۷        | Lack of fit    |

جدول ۲. مقادیر کارایی حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین

| مقادیر کد شده در راکتور فرابنفش |       |                               |              | مقادیر کد شده در سیستم اولتراسونیک |                  |    |                               | شماره اجرا   |
|---------------------------------|-------|-------------------------------|--------------|------------------------------------|------------------|----|-------------------------------|--------------|
| راندمان حذف (%)                 | pH    | غلظت اولیه آنتی بیوتیک (mg/l) | زمان (دقیقه) | راندمان حذف (%)                    | توان ورودی (وات) | pH | غلظت اولیه آنتی بیوتیک (mg/l) | زمان (دقیقه) |
| ۶/۱۴                            | ۰     | ۰                             | ۰            | ۲۰/۲۹                              | ۱                | -۱ | ۱                             | ۱            |
| ۱۲/۱۴                           | ۰     | -۱/۶۸                         | ۰            | ۳۲/۰۲                              | ۱                | -۱ | -۱                            | ۲            |
| ۶/۱۴                            | ۰     | ۰                             | ۰            | ۱۷/۹۵                              | ۰                | ۰  | ۰                             | ۳            |
| ۳/۱۱                            | ۱     | ۱                             | ۱            | ۶/۸                                | -۱               | ۱  | ۱                             | ۴            |
| ۶/۸۲                            | ۰     | ۰                             | ۰            | ۱۵                                 | ۱                | ۱  | -۱                            | ۵            |
| ۱۰/۱۹                           | -۱    | -۱                            | -۱           | ۱۱/۰۳                              | ۰                | ۰  | ۰                             | ۶            |
| ۷/۰۵                            | ۰     | ۰                             | ۰            | ۱۶/۱۷                              | -۱               | -۱ | -۱                            | ۷            |
| ۲/۰۴                            | ۰     | ۰                             | -۱/۶۸        | ۱۳/۳۱                              | ۱                | -۱ | ۱                             | ۸            |
| ۷/۵۶                            | -۱    | ۱                             | ۱            | ۲۳/۵۷                              | ۲                | ۰  | ۰                             | ۹            |
| ۳/۵۵                            | -۱    | ۱                             | -۱           | ۱۳/۸۴                              | ۰                | ۰  | ۰                             | ۱۰           |
| ۲/۷۳                            | ۱/۶۸  | ۰                             | ۰            | ۷/۰۳                               | ۰                | ۲  | ۰                             | ۱۱           |
| ۱۶/۱۷                           | -۱    | -۱                            | ۱            | ۲۶/۳۲                              | ۱                | -۱ | -۱                            | ۱۲           |
| ۴/۵۷                            | ۱     | -۱                            | -۱           | ۲۰/۳۳                              | ۰                | -۲ | ۰                             | ۱۳           |
| ۱/۸۱                            | ۱     | ۱                             | -۱           | ۱۱/۴۴                              | -۱               | ۱  | ۱                             | ۱۴           |
| ۷/۰۳                            | ۱     | -۱                            | ۱            | ۱۲/۵۴                              | ۰                | ۰  | ۰                             | ۱۵           |
| ۶/۶                             | ۰     | ۰                             | ۰            | ۱۰/۸۳                              | -۱               | ۱  | -۱                            | ۱۶           |
| ۲/۴۹                            | ۰     | ۱/۶۸                          | ۰            | ۲۱/۵۶                              | -۱               | -۱ | -۱                            | ۱۷           |
| ۶/۸۲                            | ۰     | ۰                             | ۰            | ۲۱/۸۴                              | ۰                | ۰  | -۲                            | ۱۸           |
| ۹/۳۳                            | ۰     | ۰                             | ۱/۶۸         | ۸/۳۵                               | ۱                | ۱  | ۱                             | ۱۹           |
| ۱۰/۰۱                           | -۱/۶۸ | ۰                             | ۰            | ۹/۰۸                               | ۰                | ۰  | ۰                             | ۲۰           |
|                                 |       |                               |              | ۶/۹۲                               | -۲               | ۰  | ۰                             | ۲۱           |
|                                 |       |                               |              | ۱۰/۱۴                              | -۱               | -۱ | ۱                             | ۲۲           |
|                                 |       |                               |              | ۸/۵                                | -۱               | ۱  | -۱                            | ۲۳           |
|                                 |       |                               |              | ۱۱/۶۷                              | ۰                | ۰  | ۰                             | ۲۴           |
|                                 |       |                               |              | ۱۲/۳۲                              | ۰                | ۰  | ۰                             | ۲۵           |
|                                 |       |                               |              | ۶/۶۵                               | -۱               | -۱ | ۱                             | ۲۶           |
|                                 |       |                               |              | ۵/۱۹                               | ۰                | ۰  | ۲                             | ۲۷           |
|                                 |       |                               |              | ۱۳/۶۲                              | ۰                | ۰  | ۰                             | ۲۸           |
|                                 |       |                               |              | ۱۶/۲۴                              | ۱                | ۱  | ۱                             | ۲۹           |
|                                 |       |                               |              | ۲۵/۰۶                              | ۱                | -۱ | ۱                             | ۳۰           |

## یافته‌ها

به منظور بررسی راندمان حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین توسط فرآیند تلفیقی اولتراسونیک/ تابش فرابنفش از طرح مرکب مرکزی (CCD) یکی از روش‌های سطح پاسخ (RSM) استفاده شد و تأثیر پارامترهای زمان واکنش، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH و توان ورودی مورد بررسی قرار گرفت. میزان پاسخ در جدول ۲ آورده شده است.

اعتبار مدل‌های ارائه شده از طریق آزمون ANOVA مورد سنجش قرار گرفت. نتایج آزمون ANOVA به پاسخ‌های مشاهده شده در جدول ۳ نشان داده شده است. (۱) مدل ارائه شده در سیستم اولتراسونیک:

$$Y_{(\%) } = 13.91 + 4.08A - 2.95B - 3.98C + 2.48D - 1.14AC + 1.22AD + 1.82BC + 0.77A^2$$

(۲) مدل ارائه شده در راکتور فرابنفش:

$$Y_{(\%) } = 6.36 + 1.95A - 2.84B - 2.48C - 0.7AC + 0.99BC + 0.33A^2$$

بر اساس نتایج به‌دست آمده، کاربرد فرآیند تابش فرابنفش و اولتراسونیک به تنهایی کارایی ناچیز و در بهترین شرایط به ترتیب ۱۶ و ۳۲ درصد راندمان در حذف این آلاینده داشتند (شکل ۱ و ۲). با کاربرد همزمان این دو فرآیند، کارایی حذف آنتی‌بیوتیک افزایش یافت و بهترین راندمان در pH=۴/۵، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک ۱۰ mg/l و توان ورودی ۲۴۰ وات حاصل شد. در شرایط بهینه بعد از ۵۰ دقیقه زمان تماس، راندمان حذف تتراسایکلین ۷۲ درصد حاصل گردید.

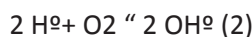
که در این روابط A، B، C و D به ترتیب مقادیر کد شده فاکتورهای زمان واکنش، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، pH و توان ورودی می‌باشد. همچنین رگرسیون خطی آزمون دیگری است که برای اعتبارسنجی مدل مورد استفاده قرار گرفت. در این آزمون ضریب تعیین ( $R^2$ )، ضریب تعیین تعدیل شده ( $Adj.R^2$ ) و ضریب تعیین پیشگویی ( $Pred.R^2$ ) محاسبه و گزارش شد. نتایج این آنالیز برای مدل‌ها در جدول ۴ ارائه شده است.

جدول ۵. شرایط بهینه سیستم‌های مورد استفاده در پژوهش

| ردیف | فرایند                     | شرایط بهینه                                                              | راندمان پیش‌بینی شده توسط نرم‌افزار |
|------|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| ۱    | اولتراسونیک                | pH=۴/۵، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک: ۱۰ mg/l، Power=۷۲۴۰، زمان تماس: ۲۵ دقیقه | ۷۳۵٪                                |
| ۲    | تابش امواج فرابنفش         | pH=۴/۵، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک: ۱۰ mg/l، زمان تماس: ۵۰ دقیقه             | ۷۱۸٪                                |
| ۳    | اولتراسونیک/ امواج فرابنفش | pH=۴/۵، غلظت آنتی‌بیوتیک: ۱۰ mg/l، Power=۷۲۴۰، زمان تماس: ۵۰ دقیقه       | -                                   |

جدول ۴. نتایج آنالیز رگرسیون خطی برای مدل‌های اصلاح شده

| شاخص رگرسیونی                      | پاسخ راندمان حذف (%) | سیستم اولتراسونیک |
|------------------------------------|----------------------|-------------------|
| ضریب تعیین ( $R^2$ )               | ۰/۹۴۲۲               | ۰/۹۸۳۳            |
| ضریب تعیین تعدیل شده ( $Adj.R^2$ ) | ۰/۹۲۰۲               | ۰/۹۷۵۵            |
| ضریب تعیین پیشگویی ( $Pred.R^2$ )  | ۰/۸۵۷۱               | ۰/۹۵۴۷            |
| دقت                                | ۲۵/۷۷۲               | ۴۲/۱۲۰            |



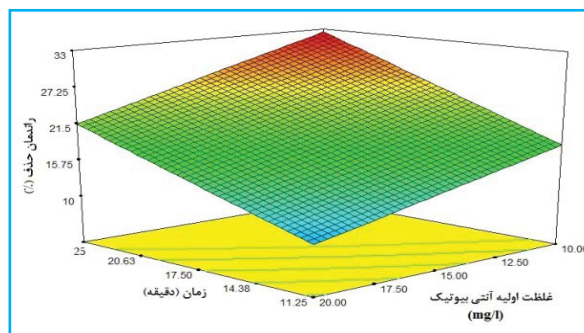
بنابراین از آنجایی که میزان رادیکال تولیدی طی این فرآیند ناچیز است، بنابراین قدرت تخریب و حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین تحت این شرایط چشمگیر نیست (۱۶، ۱۵). در مطالعه محوی و همکاران (۲۰۱۵)، اولتراسونیک به تنهایی تأثیر ناچیز و در بهترین شرایط ۲۰/۳ درصد راندمان در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین داشت (۱۷).

### بررسی تأثیر پرتو فرابنفش:

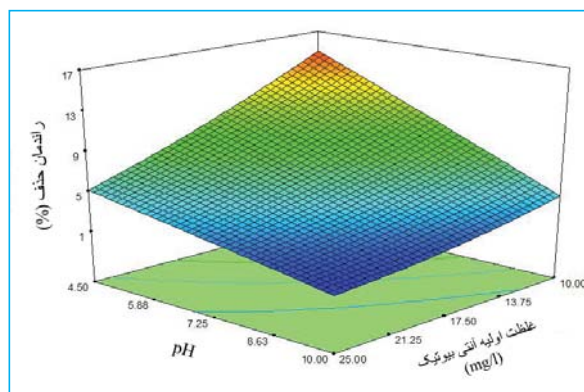
با توجه به نتایج، کارایی فرآیند UV قابل ملاحظه نیست. این میزان حذف، هرچند ناچیز است، اما به هر حال می تواند ناشی از فتولیز مستقیم یا هیدرولیز آنتی بیوتیک تحت این شرایط باشد. نتیجه حاصله با نتایج مطالعه کیم و همکاران (۲۰۰۹) در زمینه تجزیه کلاریترومایسین، اریترومایسین، آزیتروماکسیلین و تتراسایکلین با فرآیند UV مطابقت داشت (۱۸).

### تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر فرآیند:

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود با کاهش غلظت اولیه آنتی بیوتیک، راندمان حذف این آلاینده افزایش یافت. بهروزی نوید و همکاران (۲۰۱۱) حذف آنتی بیوتیک مترونیدازول از پساب کارخانجات داروسازی را با روش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که کاهش غلظت آنتی بیوتیک بر افزایش میزان حذف تأثیر مثبت دارد، چون افزایش غلظت آنتی بیوتیک به معنی افزایش ماده تحت تابش است که اولاً به زمان بیشتری برای انجام فرآیند نیاز دارد، ثانیاً ماده به عنوان فیلتر عمل می کند و در نتیجه باعث کاهش نفوذ تابش اشعه UV می شود. در نتیجه روند افزایش سرعت با روند افزایش غلظت ماده (آنتی بیوتیک) دو نقطه مقابل یکدیگر می باشند (۱۹). در یک تحقیق مشابه دیگر، شاونجون و همکاران (۲۰۰۸)، تجزیه تتراسایکلین را با استفاده از اشعه UV بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که سرعت فتولیز به غلظت اولیه تتراسایکلین وابسته است؛ بدین صورت که با افزایش غلظت اولیه تتراسایکلین، سرعت فتولیز به صورت چشمگیری کاهش می یابد (۲۰).



شکل ۱. تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و زمان بر راندمان حذف با اولتراسونیک، pH=۴/۵ ، Power = ۲۴۰ w



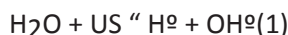
شکل ۲. تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک و pH بر راندمان حذف با UV، زمان ۵۰ دقیقه

### بحث

بر اساس نتایج آزمایشات، فرآیندهای اولتراسونیک و تابش فرابنفش هر کدام به تنهایی کارایی ناچیز و در بهترین شرایط به ترتیب ۱۶ و ۳۲ درصد راندمان در حذف این آلاینده داشتند. با کاربرد همزمان این دو فرآیند، راندمان حذف آلاینده به ۷۲ درصد افزایش یافت.

### بررسی تأثیر فرآیند اولتراسونیک:

پایین بودن میزان حذف در حضور اولتراسونیک به تنهایی ناشی از این واقعیت است که میزان تشکیل رادیکال های آزاد OH<sup>°</sup> در حضور اولتراسونیک به تنهایی ناچیز است. تنها منبع تولید رادیکال آزاد OH<sup>°</sup> در حضور امواج اولتراسونیک، سونولیز آب طبق روابط زیر است (۱۴).



در راندمان حذف در زمان‌های اولیه واکنش، ایجاد حفره و خوردگی بیشتر در سطح نانوذره و در نتیجه افزایش سطح مقطع جذب و کارایی حذف می‌باشد (۲۴). در مطالعه کرد مصطفی پور و همکاران (۲۰۱۶) به این نتیجه رسیدند که زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه، برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین مناسب می‌باشد (۲۵).

**نتیجه‌گیری:** فرآیند اولتراسونیک و تابش امواج فرابنفش هر کدام به تنهایی نمی‌توانند به عنوان روش کارآمدی برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین از محلول‌های آبی مورد استفاده قرار گیرند، اما با کاربرد همزمان دو فرآیند راندمان حذف افزایش می‌یابد از این رو می‌توان فرآیند ترکیبی اولتراسونیک/ تابش فرابنفش را به عنوان روشی سودمند جهت حذف این آلاینده از آب و فاضلاب به کار گرفت.

### تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از طرح پژوهشی با شماره طرح ۹۵۰۵۰۳ است که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی مشهد انجام شد. بدین‌وسیله از تمام کسانی که در انجام این تحقیق همکاری کردند، تشکر و قدردانی می‌شود.

### References

1. Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*. 2010;81(5):594-602.
2. 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.
3. Rahmani A, Mehralipour J, Shabamlo A, Majidi S. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions. *J Qazvin Univ Med Sci*. 2015; 19 (2): 55-64.(Persian)
4. Sarmah AK, Meyer MT, Boxall AB. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*. 2006;65(5):725-59.
5. Elmolla ES, Chaudhuri M. Comparison of different advanced oxidation processes for treatment of antibiotic aqueous solution. *Desalination*. 2010;256(1):43-7.
6. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*. 2009;75(4):417-34.
7. Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*. 2010;79(8):814-20.
8. Linares-Hernández I, Barrera-Díaz C, Bilyeu B, Juárez-GarcíaRojas P, Campos-Medina E. A combined electrocoagulation-electrooxidation treatment for industrial wastewater. *Journal of hazardous materials*. 2010;175(1):688-94.
9. Yuan F, Hu C, Hu X, Qu J, Yang M. Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*. 2009;43(6):1766-74.
10. Safari G, Hoseini M, Kamali H, Moradired R, Mahvi A. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions Using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Health*. 2014;5(3):203-2013.(Persian)
11. Michael I, Rizzo L, McArdeell C, Manaia C, Merlin C, Schwartz

### تأثیر pH بر فرآیند:

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با کاهش pH راندمان حذف آنتی‌بیوتیک افزایش یافت. روما و همکاران (۲۰۱۱) تجزیه و حذف سیپروفلوکساسین را با استفاده از روش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، در سه pH (۳، ۷ و ۱۰) در محیط آبی بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که روش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در pH=۳ بسیار موفقیت‌آمیز بوده است (۲۱). نائثو و همکاران (۲۰۰۹) در یک تحقیق مشابه تجزیه داروهای دیکلوفناک، آموکسی‌سیلین و کاربامازپین را تحت تابش اشعه UV در محلول ساده (آب خالص حاوی فقط یک دارو) و سه محلول مخلوط (از ۳ داروی مذکور) همراه با پساب فاضلاب شهری ارزیابی کردند. آنها دریافتند که با کاهش pH میزان تجزیه داروها افزایش می‌یابد (۲۲). المولا و چادحوری (۲۰۰۹) نیز گزارش کردند که در pH کم به دلیل تشکیل یون‌های اکسونیم، پراکسید هیدروژن ثابت‌تر است و یون‌های اکسونیم پایدار H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> را بهبود می‌بخشد (۲۳).

### بررسی تأثیر زمان بر فرآیند:

نتایج مطالعه حاضر نشان داد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف تتراسایکلین نیز افزایش چشمگیری می‌یابد. دلیل افزایش

- T, et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review. *Water Research*. 2013;47(3):957-95.
12. Davoudi M, Gholami M, Naseri S, Mahvi AH, Farzadkia M, Esrafil A, et al. Application of electrochemical reactor divided by cellulosic membrane for optimized simultaneous removal of phenols, chromium, and ammonia from tannery effluents. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2014;96(9):1310-32.
13. Doltabadi M, Alidadi H, Davoudi M. Comparative study of cationic and anionic dye removal from aqueous solutions using sawdust-based adsorbent. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2016.
14. 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.
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. Sanchez-Prado L, Barro R, Garcia-Jares C, Llompart M, Lores M, Petrakis C, et al. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2008;15(5):689-94.
17. Hoseini M, Safari GH, Kamani H, Jaafari J, Mahvi A. Survey on Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions by Nano-Sonochemical Process and Evaluation of the Influencing Parameters. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;8(2):141-52.(Persian)
18. Kim I, Yamashita N, Tanaka H. Performance of UV and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes for the removal of pharmaceuticals detected in secondary effluent of a sewage treatment plant in Japan. *Journal of hazardous materials*. 2009;166(2):1134-40.
19. Behrouzi-Navid M, Olya M, Monakhian K, editors. Removal of Metronidazole in pharmaceutical industrial effluents by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The 5th National Conference and Exhibition on Environmental Engineering; 2011.
20. Shaojun J, ZHENG S, Daqiang Y, Lianhong W, Liangyan C. Aqueous oxytetracycline degradation and the toxicity change of degradation compounds in photoirradiation process. *Journal of Environmental Sciences*. 2008;20(7):806-13.
21. Roma M. Removal of Ciprofloxacin from Water using Adsorption, UV Photolysis and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Degradation: Worcester Polytechnic Institute; 2011.
22. Naddeo V, Meriç S, Kassinos D, Belgiorno V, Guida M. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. *Water Research*. 2009;43(16):4019-27.
23. Elmolla E, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2009;170(2):666-72.
24. Tyrovola K, Peroulaki E, Nikolaidis NP. Modeling of arsenic immobilization by zero valent iron. *European Journal of Soil Biology*. 2007;43(5):356-67.
25. Kord Mostafapour F, Bazrafshan E, Belarak D, Khoshnamvand N. Survey of Photo-catalytic Degradation of Ciprofloxacin Antibiotic Using Copper Oxide Nanoparticles (UV / CuO) in Aqueous Environment. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 2016;15(4):307-18.(Persian)