

Ciprofloxacin removal by Ozonation from aqueous solutions

ABSTRACT

Introduction: Ciprofloxacin is one of the most important synthetic antibiotics from the fluoroquinolone group and is widely used in medicine and veterinary medicine. The presence of fluorine atom in its composition has made stability and Sustainability. Recently, ozone is used for wastewater treatment, odor control and removal of persistent organic compounds. Ozone acts through direct oxidation or the mechanisms of chain reactions that result in the release of hydroxyl radicals.

Goal: The aim of this study was to determine the efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process from aqueous solutions.

Material and methods: In this study, at first, concentrations of produced ozone of generator were determined by iodometric method. The studied parameters in the process including ciprofloxacin concentrations of 10-50 mg/L, pH of 3-12, a reaction time of 60 min and an ozone concentration of 1.4 mg/lit.min was investigated in a semiconductor reactor. The remained concentrations of ciprofloxacin in the samples were measured by HPLC.

Results: In the optimal condition, at pH: 12, O_3 : 1.4 gr/lit.min, and initial antibiotic concentration of 10 mg/L, 94.6% of ciprofloxacin was removed.

Conclusion: The results showed that ozonation can be a suitable method for removal of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solutions.

Document Type: Research article

Keywords: Advanced oxidation, ciprofloxacin, HPLC.

Ali Asghar Najafpoor

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

Omid nemati sani

* M.Sc. in Environmental Health Engineering, student research committee, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.
Corresponding author's :
omidnemati89@yahoo.com

Hosein Alidadi

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

Ali Akbar Dehghan

PhD Student of Environment Health Engineering, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Saeed Azarmi Moheb Seraj

M.Sc. in Environmental Health Engineering, student research committee, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran.

Received: 24 June 2017

Accepted: 16 September 2017

► **Citation:** Najafpoor AA, nemati sani O, Alidadi H, Dehghan AA, Azarmi Moheb Seraj S. Ciprofloxacin removal by Ozonation from aqueous solutions. *Journal of Research in Environmental Health*. Summer 2017;3 (2) : 116-125.

حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی با روش ازناسیون

چکیده

زمینه و هدف: سیپروفلوکساسین، یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های سنتتیک و از گروه فلوروکوئینولون می‌باشد که کاربرد گسترده‌ای در پزشکی و دامپزشکی دارد. حضور اتم فلوئور در ترکیب آن باعث ایجاد ثبات و پایداری شده است. اخیراً از ازن برای تصفیه فاضلاب، کنترل بو و حذف ترکیبات آلی مقاوم استفاده می‌شود. ازن از طریق اکسیداسیون مستقیم و یا مکانیسم واکنش‌های زنجیره‌ای که منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد می‌شود، عمل می‌کند. مطالعه حاضر با هدف تعیین کارایی فرآیند ازناسیون در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی انجام شد.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی ابتدا غلظت ازن تولیدی ژنراتور به روش یدومتريک تعیین گردید. پارامترهای مورد مطالعه در فرآیند شامل: سیپروفلوکساسین با غلظت ۵۰-۱۰ mg/L، pH ۵.۰ تا ۳ تا ۱۲، مدت زمان واکنش ۶۰ min و میزان ازن برابر ۱/۴ mg/L.min در راکتور نیمه منقطع انجام شد. غلظت باقی‌مانده سیپروفلوکساسین در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه HPLC سنجش شد. **یافته‌ها:** در شرایط بهینه شامل pH برابر ۱۲، میزان ازن ۱/۴ mg/L.min و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک برابر با ۱۰ mg/L، فرآیند ازناسیون قادر بود ۹۴/۶ درصد از آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین را حذف نماید.

نتیجه‌گیری: ازناسیون می‌تواند یک روش مؤثر در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی باشد.

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

کلید واژه‌ها: اکسیداسیون پیشرفته، سیپروفلوکساسین، HPLC

علی اصغر نجف پور

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

امید نعمتی ثانی

* کارشناس ارشد، مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران. (نویسنده مسئول):
omidnemati89@yahoo.com

حسین علی‌دادی

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

علی اکبر دهقان

دکترای بهداشت محیط، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران.

سعید آزرمی محب سراج

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

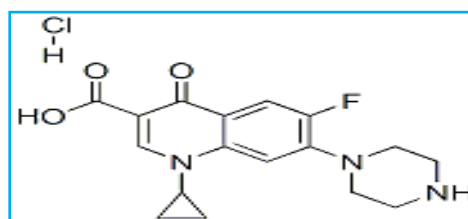
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۶/۲۵

◀ **استناد:** نجف پور ع، نعمتی ثانی الف، حسین علی‌دادی ح، دهقان ع، آزرمی محب سراج س. حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی با روش ازناسیون. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. تابستان ۱۳۹۶؛ ۳(۲): ۱۱۶-۱۲۵

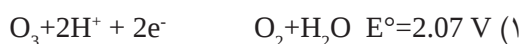
مقدمه

در بین واحدهای مصرف کننده آب، بیمارستان‌ها معمولاً از پرمصرف‌ترین واحدها محسوب می‌شوند که بخش عمده‌ای از این آب پس از مصرف به فاضلاب تبدیل می‌شود (۱). از اجزای معمول فاضلاب بیمارستانی می‌توان به مواد آلی قابل تجزیه بیولوژیک، مواد معدنی (محلول، کلوئیدی و معلق)، فلزات سمی (جیوه، سرب و ...)، مواد شوینده، مواد گندزدا (کلر، آب اکسیژنه و ...)، پاتوژن‌های میکروبی (باکتری، ویروس)، ترکیبات شیمیایی خطرناک ترکیبات دارویی (آنتی‌بیوتیک‌ها، داروهای هورمونی، داروهای مسکن و ...) و ایزوتوپ‌های رادیواکتیو اشاره کرد (۲، ۳). آنتی‌بیوتیک از دو کلمه آنتی به معنی ضد و بیوزیس به معنای زندگی تشکیل شده است که حدوداً ۱۵ درصد از مصرف کل داروها مربوط به آن‌هاست (۴). حضور آنها در محیط‌های آبی به عنوان یک نگرانی اصلی در ارتباط با آسیب به اکوسیستم مطرح است (۵). مطالعات نشان داده‌اند که اکثر آنتی‌بیوتیک‌ها به صورت جزئی، در بدن متابولیزه می‌شوند و باقی‌مانده آن‌ها که حدود ۹۰-۳۰ درصد است، بدون متابولیزه شدن به سیستم‌های فاضلاب دفع می‌شوند (۶). غلظت‌های کم آنتی‌بیوتیک باعث کاهش مقدار اسپرم، افزایش سرطان پستان و پروستات، سرطان‌زایی و جهش‌زایی، صدمه به DNA و آسیب به لنفوسیت‌ها می‌شود (۷). سیپروفلوکساسین، یکی از مهم‌ترین آنتی‌بیوتیک‌های سنتتیک و از گروه فلوروکوئینولون می‌باشد، حضور اتم فلور در ترکیب آن باعث ایجاد ثبات و پایداری شده است و کاربرد گسترده‌ای در پزشکی و دامپزشکی دارد (۸). تجزیه کند و متابولیسم ناقص سیپروفلوکساسین، نشان داده است که بیش از ۹۵ درصد آن متابولیزه نمی‌شود و به فاضلاب راه می‌یابد و باعث پایداری آن در محیط زیست و آلوده کردن آب‌های سطحی و زیر زمینی شده است (۹).



شکل ۱. ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین

امروزه برای تجزیه ترکیبات سمی و آلاینده‌های مقاوم و غیر قابل تجزیه و یا دیر تجزیه، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPS) توجه زیادی را به خود معطوف نموده است. از این فرآیندها معمولاً برای تولید رادیکال هیدروکسیل استفاده می‌شود که می‌تواند سبب اکسیداسیون و معدنی‌سازی بسیاری از مولکول‌ها آلی به CO₂ و یون‌های معدنی شود. رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر و ناپایدار بوده و عمر میانگین آن‌ها کمتر از نانو ثانیه می‌باشد (۱۰، ۱۱). یکی از روش‌های AOPS، فرآیند ازن‌زنی است که از قوی‌ترین عوامل اکسید کننده ترکیبات آلی و معدنی می‌باشد (۱۲). از لحاظ تاریخی، ازن ابتدا برای گندزدایی آب استفاده می‌شد، اما پیشرفت‌های اخیر در تولید ازن و فناوری‌های انتقال جرم از آن برای گندزدایی فاضلاب، کنترل بو و حذف ترکیبات آلی مقاوم نسبت به سایر روش‌ها استفاده می‌شود. نیمه عمر ازن در آب به غلظت کربنات و فسفات بستگی دارد و بین ۸ تا ۱۴ min می‌باشد. معادله ۱ نشان دهنده واکنش اکسیداسیون و پتانسیل اکسیدکنندگی ازن می‌باشد (۱۱).



مولکول ازن، مواد آلاینده موجود در آب و فاضلاب را با روش اکسیداسیون مستقیم که به صورت انتخابی عمل می‌کند و یا از طریق مکانیسم واکنش‌های زنجیره‌ای که رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد تولید می‌نماید و به صورت غیر انتخابی عمل کند را اکسید می‌کند (۱۳). شناسایی کیفی ترکیبات در HPLC بر مبنای زمان بازداری قرار دارد. زمان بازداری، مدت زمان حرکت ترکیبات موجود در نمونه از محل تزریق به آشکارساز می‌باشد. جهت مشخص شدن پیک‌های مربوطه به ترکیب برای مقدار هر ترکیب از سطح زیر پیک مربوطه استفاده می‌گردد (۱۴). مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی ازناسیون در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از فاضلاب انجام شد. در این مطالعه از دستگاه ازن ژنراتور برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی استفاده شد و سنجش مقادیر آنتی‌بیوتیک با

اگزالیک، اسید استیک، اتانول، تیوسولفات سدیم، اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید، کلروفرم و یدید پتاسیم از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. همچنین در این مطالعه از دستگاه ژنراتور ازن Anyzone Gold مدل BIO-2002A، دی‌سنج روتامتری KFR شرکت pH، KOBOLD متر HQ440d multi، ترازوی دیجیتال Sartorius BP110S و کروماتوگراف مایع با عملکرد بالا مدل Knauer HPLC with a UV detector استفاده شد.

برای تهیه محلول استوک آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با حل کردن ۰/۱ gr پودر خالص آنتی‌بیوتیک در ۱۰۰ mL آب مقطر، محلول ۱۰۰۰ mg/L به دست آمد و با ساختن استوک میانی ۵۰ mg/L، سایر غلظت‌های مورد نیاز ساخته شد.

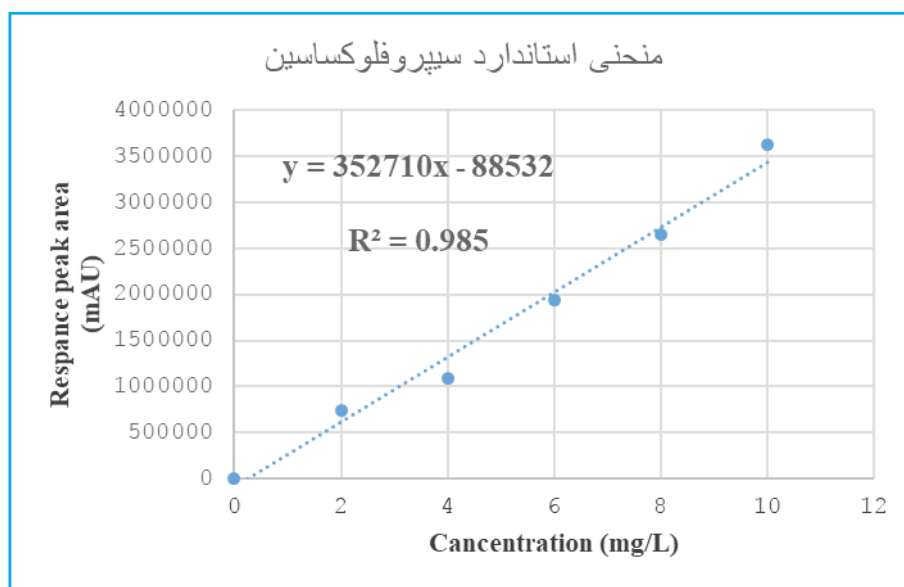
جهت رسم منحنی استاندارد سیپروفلوکساسین ابتدا محلول‌های استاندارد در غلظت‌های ۰ تا ۱۰ mg/L آنتی‌بیوتیک در آب مقطر دو بار تقطیر تهیه و به دستگاه HPLC تزریق شد.

استفاده از دستگاه HPLC انجام شد و در انتها شرایط بهینه حذف آلاینده بر روی فاضلاب خام بیمارستانی سنجیده شد.

روش کار

این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و در یک راکتور نیمه پیوسته ازن‌زنی به حجم مفید ۱ L انجام شد. تمام مراحل آزمایش‌ها برای کاهش میزان خطا دوبار تکرار شده است. به منظور جلوگیری از هرگونه خطا، تمام ظروف نمونه‌برداری مورد استفاده اسیدشویی و در نهایت با آب مقطر شست‌وشو شدند. جهت تنظیم pH در مطالعه از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۱ نرمال استفاده شد.

آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد از شرکت داروسازی داروپخش تهیه شد و سایر مواد شیمیایی از جمله آب دی‌یونیزه، اسید سولفوریک، متانول، استونیتریل، اسید



شکل ۲. منحنی استاندارد سیپروفلوکساسین به وسیله HPLC

برای تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور، گاز خروجی دستگاه از دو گازشوی سری محتوی ۲۵۰ mL محلول یدید پتاسیم ۲ درصد به مدت ۱۰ min عبور داده شد. پس از سپری شدن زمان فوق مقدار ۲۰۰ mL از محلول یدید پتاسیم در داخل ارلن

برای تعیین ظرفیت ازن‌زنی دستگاه ازن ژنراتور و همچنین مقدار ازن وارد شده به سیستم تصفیه، گاز ازن تولید شده توسط ازن ژنراتور با استفاده از روش ۲۳۵۰E (یدید پتاسیم) کتاب استاندارد متد اندازه‌گیری شد (۱۵).

ریخته و به آن ۱۰ mL اسید سولفوریک ۲ نرمال اضافه شد. سپس محلول با استفاده از تیوسولفات سدیم ۰/۰۰۵ نرمال تا بی‌رنگ شدن رنگ ید تیترو گردید. با اضافه کردن ۱ تا ۲ قطره چسب نشاسته رنگ محلول آبی گردید و در این زمان تا بی‌رنگ شدن محلول، تیتراسیون ادامه یافت. در انتها مقدار حجم تیترانت مصرفی یادداشت و میزان ازن تولیدی از رابطه ۲ تعیین شد:

$$O_3 \frac{mg}{min} = \frac{(A+B) \times N \times 24}{T (min)} \quad (2)$$

A: mL تیوسولفات مصرفی در گازشوی اول

B: mL تیوسولفات مصرفی در گازشوی دوم

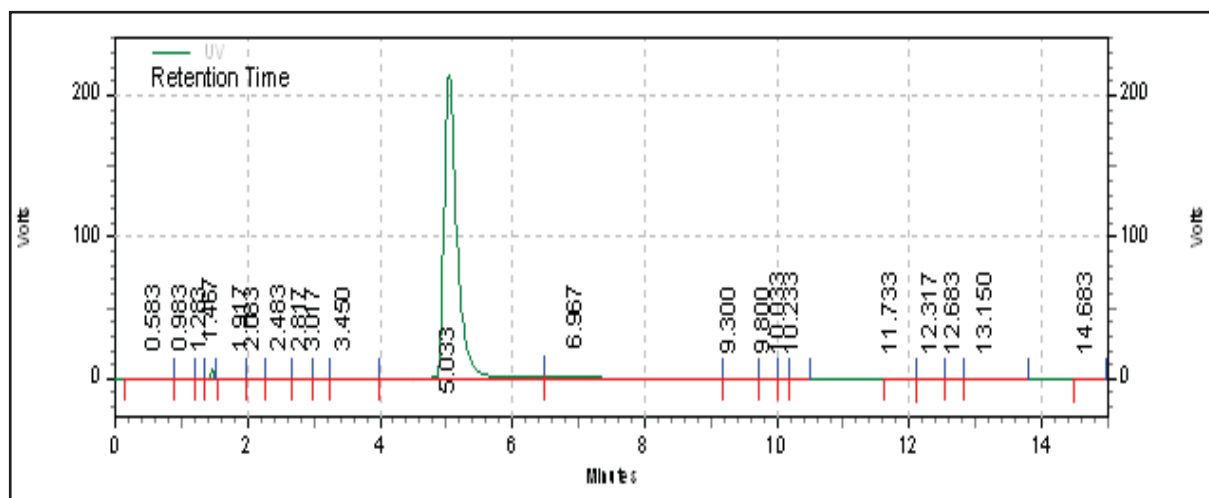
T: زمان ازن زنی بر حسب min

N: نرمالیه تیوسولفات سدیم

جریان گاز ورودی به راکتور توسط روماتر (با ظرفیت

اسمی ۳/۵ L/min) با جریان ۰/۵ L/min تنظیم شد. با استفاده از روش یدید پتاسیم، مقدار ازن ورودی به راکتور mg/L.min ۱/۴ مشخص شد.

سنجش آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با دستگاه HPLC با استفاده از ستون با مشخصات ODS ۱۵۰C۱۸-۴/۶-۵ mm، با دکتور UV در طول موج ۲۸۰ nm و با سه فاز متحرک ارتوفسفریک اسید ۰/۰۲۵ M، استونیتریل و متانول، با نسبت‌های ۷۵/۱۲/۱۳ با زمان بازداری ۵/۰۳ min و فشار ۲۸۰ مگا پاسکال و میزان جریان ورودی ۱ mL/min مورد سنجش قرار گرفت (۱۶). با تزریق نمونه‌های استاندارد به دستگاه، زمان بازداری پیک مربوط به سیپروفلوکساسین، min ۵/۰۳ به دست آمد.



شکل ۳. کروماتوگرام آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین

C_e = غلظت ثانویه آلاینده بر حسب mg/L

تمام داده‌های آماری حاصل از این مطالعه پس از ثبت و مرتب‌سازی با استفاده از نرم‌افزار آماری Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند و نمودارهای مربوطه استخراج گردید.

بهینه‌سازی فرآیند ازناسیون

جهت بهینه‌سازی فرآیند ازناسیون محدوده متغیرهای مؤثر بر راندمان با توجه به سایر مطالعات و تجربیات پژوهشگران

پس از انجام آزمایش‌ها، مقادیر کارایی حذف آنتی‌بیوتیک با استفاده از رابطه ۳ محاسبه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

$$\% R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

R = درصد کارایی حذف

C_0 = غلظت اولیه آلاینده بر حسب mg/L

سولفات مخلوط و ۵۱۵ به شدت تکان داده و ۵ min با دور ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد.

۲- محلول رویی داخل لوله دیگری ریخته شد و رسوب باقی مانده با ۵ mL محلول استخراج اضافه شده و مجدداً سانتریفیوژ شد.

۳- محلول رویی با محلول قبلی اضافه شده و مجدداً ۵ min با دور ۳۰۰۰ سانتریفیوژ کرده و با فیلتر، صاف و به دستگاه HPLC تزریق شد (۱۷).

یافته‌ها

با توجه به شکل ۴ و ثابت بودن پارامترهای pH و غلظت ازن ورودی به راکتور، میزان راندمان حذف آلاینده در غلظت‌های مختلف از آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در زمان‌های ۶۰-۰ مشخص است. بر اساس نتایج به دست آمده، روند افزایشی غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر راندمان حذف تأثیر عکس داشت؛ به طوری که بیشتر حذف در غلظت ۱۰ mg/L به دست آمد که برابر ۷۲ درصد بود.

انتخاب گردید؛ بدین منظور آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در غلظت‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ mg/L، محدوده ۳ تا ۱۲ برای pH و برابر با ۳، ۵/۲۵، ۷/۵، ۹/۷۵ و ۱۲ در زمان‌های مختلف به ترتیب شامل ۲، ۱۰، ۳۰ و ۶۰ min و میزان ازن ورودی ثابت با غلظت ۱/۴ mg/L.min مورد آنالیز قرار گرفت.

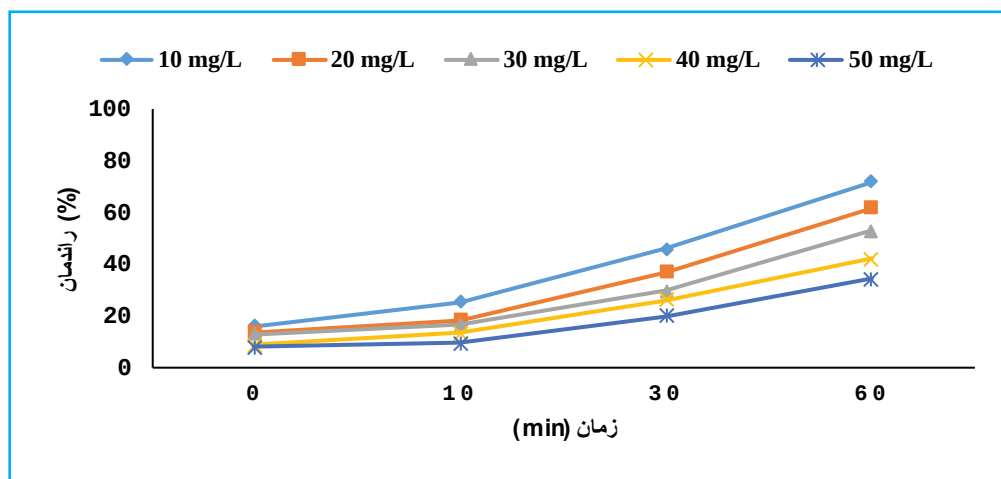
تأثیر غلظت سیپروفلوکساسین بر فرآیند ازن‌زنی

غلظت‌های ۵۰-۱۰ mg/L سیپروفلوکساسین از محلول استوک ساخته شد و به مدت یک ساعت در راکتور با غلظت ۱ mg/L.min ازن ۱/۴ تماس داده شد و سپس مقادیر حذف شده آنتی بیوتیک با توجه به غلظت اولیه آن توسط دستگاه HPLC سنجیده شد.

استخراج آنتی بیوتیک از فاضلاب خام

روش استخراج آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در ۳ مرحله و به صورت زیر انجام شد.

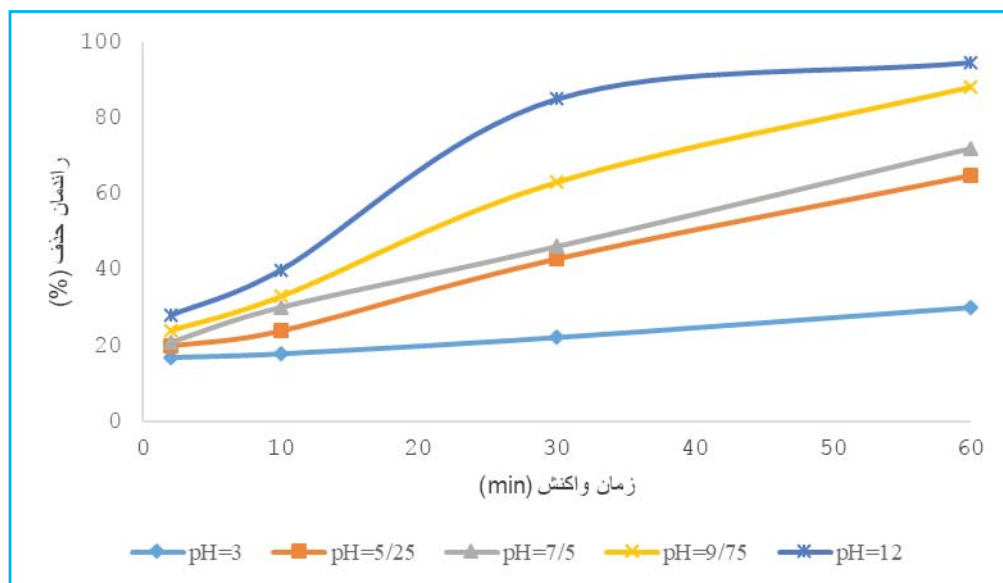
۱- یک mL نمونه در لوله ۱۵ پلی پروپیلنی ریخته شد و ۵ mL از محلول استخراج (اتانول یا آب حاوی ۱ درصد استیک اسید) مورد استفاده قرار گرفت و با ۸/۰ سدیم



شکل ۴. تأثیر غلظت اولیه سیپروفلوکساسین بر راندمان حذف (pH محلول برابر ۷/۵، غلظت ازن ۱/۴ mg/L.min)

به دست آمده، حداکثر میزان حذف آلاینده در pH برابر ۱۲ به مقدار ۹۴/۶ درصد به دست آمد.

محدوده pH اولیه محیط با توجه به سایر مطالعات انجام شده بین ۳ تا ۱۲ در نظر گرفته شد. با توجه به شکل ۵ میزان غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و مقدار ازن ورودی به راکتور به صورت ثابت در نظر گرفته شد. با توجه به نتایج



شکل ۵. تأثیر pH بر راندمان حذف (غلظت اولیه آنتی بیوتیک برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت ازن ۱/۴ mg/L.min)

آنتی بیوتیک در زمان و pHهای مختلف، کارایی حذف کاهش می یابد. علت این است که با توجه به ثابت بودن میزان ازن ورودی به راکتور که موجب ثابت بودن رادیکال هیدروکسیل و ازن موجود در راکتور به عنوان عوامل اکسید کننده می شود، افزایش غلظت اولیه آنتی بیوتیک به عنوان مصرف کننده رادیکال های هیدروکسیل و ازن افزایش یافته و در نتیجه غلظت بالای آلاینده موجب تجزیه ناقص آنها شده و راندمان حذف نیز کاهش یابد. همچنین در غلظت های بالا، واکنش های غیر اکسیدی رقابتی و مصرف رقابتی رادیکال هیدروکسیل به وسیله محصولات میانی تولید شده بیشتر شده و مقادیر کمتری از رادیکال هیدروکسیل می تواند با مولکول آلاینده واکنش دهد. از طرف دیگر افزایش غلظت آلاینده باعث افزایش در تعداد برخورد های بین مولکول آلاینده با یکدیگر شده و در نتیجه تعداد برخورد آنها با رادیکال هیدروکسیل کاهش یافته و راندمان حذف کاهش می یابد (۱۸). همچنین مطالعه Zheng و همکاران (۲۰۱۰) تحت عنوان عملکرد فرآیند ازن زنی در تصفیه آنتی بیوتیک تتراسایکلین از پساب ثانویه تصفیه خانه فاضلاب، نشان داد که با افزایش مقدار اولیه آنتی بیوتیک، راندمان حذف کاهش می یابد

ازناسیون آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در نمونه فاضلاب واقعی

جهت تأثیر متغیرهای مختلف بر حذف آنتی بیوتیک از فاضلاب واقعی، مقدار ۲۰۰ mL نمونه از فاضلاب بیمارستانی تصفیه خانه بیمارستان قائم مشهد برداشته شد. جهت حذف عوامل و پارامترهای مزاحم در سنجش و حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، سیپروفلوکساسین از فاضلاب خام استخراج خام شد (۱۷). میزان غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در فاضلاب خام بیمارستانی توسط دستگاه HPLC mg/L ۶/۸۱ سنجیده شد. سپس در شرایط بهینه حذف (pH برابر با ۱۲ و غلظت ازن ۱/۴ mg/L.min مورد تجزیه قرار گرفت و میزان راندمان حذف آنتی بیوتیک در فاضلاب خام توسط فرآیند ازناسیون ۳۹/۲۳ درصد به دست آمد.

بحث

تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک بر فرآیند ازن زنی

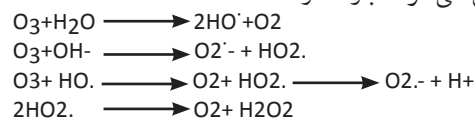
غلظت اولیه آلاینده، یکی از مهم ترین پارامترهای مؤثر بر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می باشد. با افزایش غلظت اولیه

مستقیم بر غلظت OH- در محلول اثر می گذارد، بلکه بر تعادل اسید و باز اثر گزار است و به این ترتیب بر واکنش های کلی تجزیه ازن اثر می گذارد. افزایش pH محلول ($pH < 6$) باعث افزایش قابل توجه غلظت HO₂- و OH- شده و به این ترتیب باعث افزایش مقدار تولید رادیکال OH می شود (۲۳، ۱۱). با توجه به نتایج و نمودارهای به دست آمده مشخص می شود راندمان حذف در محدوده pH های قلیایی بهبود می یابد که می تواند ناشی از تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل باشد و حداکثر میزان حذف در pH برابر ۱۲ به دست می آید. مطالعه Rahmani و همکاران (۲۰۱۲) نیز نشان داد که عملکرد فرآیند ازن زنی در pH های قلیایی بهبود می یابد که ناشی از افزایش سرعت تجزیه ازن و تبدیل آن به رادیکال های فعال بیان شده است (۲۴). نتایج سایر محققین در این زمینه مؤید این مسئله می باشد که pH های قلیایی باعث بهبود عملکرد فرآیند می شود (۱۹، ۲۷-۲۵). در مطالعه De Witte و همکاران (۲۰۰۹) تحت عنوان "حذف سیپروفلوکساسین از محلول های آبی توسط ازن زنی و اکسیداسیون پیشرفته با فرآیند پراکسون" در بلژیک که اثر پارامترهایی مانند غلظت ورودی ازن، غلظت سیپروفلوکساسین، دما، pH و غلظت H₂O₂ را مورد بررسی و آزمایش قرار دادند، حذف سیپروفلوکساسین به شدت وابسته به pH بود و بیشترین حذف در pH برابر ۱۰ به دست آمد (۲۸). در مطالعه Wijannarong و همکاران (۲۰۱۳) تحت عنوان "حذف رنگ راکتیو از پساب صنعت رنگریزی توسط فرآیند ازناسیون" که در تایلند انجام شد، فاضلاب حاوی رنگ های راکتیو در یک راکتور ناپیوسته ازن زنی انجام شد و دمای این راکتور در ۵ تا ۳۵ °C حفظ شد. آن ها نمونه ها را بعد از زمان های ۵ تا ۳۶۰ مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که کارایی حذف با افزایش زمان تماس افزایش می یابد؛ به طوری که در زمان ۵ تا ۱۲۰ min، کارایی حذف رنگ به ترتیب از ۳۲/۸۳ درصد به ۵۶/۸۲ درصد رسید و کاهش رنگ ۹۰ درصد در زمان تماس ۵ h به دست آمد (۲۹).

(۱۹). نتایج حاصل از این مطالعه با نتایج مطالعه Adrian و همکاران (۲۰۱۱) و Huang و همکاران (۲۰۱۲) بر روی حذف سیپروفلوکساسین با فرآیند ازن زنی کاتالیزوری همخوانی داشت (۲۰، ۲۱). اکثر مطالعات صورت گرفته جهت حذف ترکیبات دارویی از فاضلاب بر روی نمونه های سنتتیک صورت گرفته است و کمتر بر روی نمونه های واقعی کار شده است. دیگر ترکیبات محلول در فاضلاب واقعی موجب مصرف اکسیدان ها می شود؛ به طوری که موجب اختلاف چشمگیر میان نمونه های سنتتیک و واقعی می گردد. از این رو قابل انتظار است که اختلاف عملکرد در میان نمونه های سنتتیک و واقعی تفاوت های بسیاری را در نتایج به وجود آورد (۲۲).

تأثیر pH بر فرآیند ازن زنی

یکی از عوامل مؤثر بر فرآیندهای شیمیایی بالاخص اکسیداسیون پیشرفته، pH محیط است. با توجه به مطالعات صورت گرفته، ازن به دو طریق با آلاینده واکنش می دهد. در شرایط اسیدی، اکسیداسیون مستقیم عامل اصلی در تجزیه آلاینده هاست و در شرایط قلیایی اکسیداسیون غیرمستقیم به وسیله رادیکال هیدروکسیل عامل اصلی حذف آلاینده ها می باشد. تجزیه ازن در آب کاملاً وابسته به pH بوده و با بالا رفتن pH تسریع می گردد (۱۹). ازن در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی با سهولت بیشتری به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می شود، زیرا یون های هیدروکسیل نقش آغاز کننده واکنش های زنجیره ای تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل را ایفا می کنند. واکنش های زنجیره ای پنج مرحله ای تجزیه ازن در آب که منجر تشکیل رادیکال های هیدروکسیل می شود عبارتند از:



یون های OH- و یون هیدروکسید (OH) به عنوان آغازگر واکنش های زنجیره ای تجزیه ازن می باشند. pH محلول فاکتور بسیار مهمی در تجزیه ازن از طریق تشکیل °OH می باشد. همچنین به این نکته نیز باید توجه شود که pH نه تنها به طور

عملکرد فرآیند در حذف آنتی بیوتیک از فاضلاب بیمارستان

در مطالعه حاضر با توجه به شرایط بهینه تعیین شده فاضلاب خام مورد تصفیه قرار گرفت که نشان داد فاضلاب بیمارستان حاوی مقادیر چشم گیری از آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین می باشد که در حله اول می بایست یک سیستم تصفیه مناسب برای بیمارستان طراحی کرد. با توجه به نتایج به دست آمده در مطالعه، برای فاضلاب واقعی بیمارستانی می توان از سایر سیستم های اکسیداسیون پیشرفته در کنار از ناسیون جهت به دست آوردن نتایج بهتر استفاده کرد. از جمله این روش ها می توان به اکسیداسیون فتوکاتالیزتی، اکسیداسیون الکتروشیمی، فرآیند فنتون و الکتروفتون همراه از ناسیون اشاره کرد.

نتیجه گیری

غلظت اولیه آنتی بیوتیک، pH، ازن ورودی به راکتور و زمان

واکنش، تأثیر بسزایی در کارایی فرآیند دارند. بیشترین کارایی فرآیند در pH برابر ۱۲ و در کمترین غلظت اولیه آنتی بیوتیک به دست آمد. در نتیجه غلظت اولیه آنتی بیوتیک رابطه عکس و pH و زمان واکنش رابطه مستقیم با کارایی فرآیند دارند. زمان واکنش بهینه در فرآیندهای مختلف دارای محدوده گسترده ای است که می تواند از زمان بسیار کوتاه در حد چند دقیقه تا چند روز باشد. همچنین زمان واکنش می تواند به عنوان یک پارامتر اصلی در طراحی حجم واحدهای تصفیه نقش پذیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله برگرفته از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی مشهد با کد طرح ۹۴۰۹۷۴ می باشد که با حمایت مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه انجام شده است. بدین وسیله از تمام افرادی که ما را در انجام این پژوهش یاری کردند، تشکر و قدردانی می شود.

References

- Kang Za, Gholami M, Farzadkia M, Javadi Z, Moabedi I. Performance Evaluation Of Iran University Of Medical Sciences hospital Wastewater Treatment Plants (Persian). Iran Occupational Health Journal 2010;6(4):8.
- Amouei A, Asgharnia H, Fallah H, Faraji H, Barari R, Naghipour D. Characteristics of Effluent Wastewater in Hospitals of Babol University of Medical Sciences, Babol, Iran. Health Scope. 2015;4(2).
- Verlicchi P, Galletti A, Masotti L. Management of hospital wastewaters: the case of the effluent of a large hospital situated in a small town. Water Science and Technology. 2010;61(10):2507-19.
- Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. Journal of hazardous Materials. 2005;122(3):243-50.
- Sayadi A, Asadpour M. Pharmaceutical Pollution of the eco-system and Its Detrimental Effects on Public Health. Rafsanjan University of Medical Sciences. 2011;11(3):16.
- Bajpai S, Chand N, Mahendra M. The adsorptive removal of a cationic drug from aqueous solution using poly (methacrylic acid) hydrogels. Water SA. 2014;40(1):49-56.
- Yoosefian M, Ahmadzadeh S, Aghasi M, Dolatabadi M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. Journal of Molecular Liquids. 2017;225:544-53.
- Jawetz, Melnick, Adelberg. Medical Microbiology 26, editor. United States 2013. 877 p.
- Carabineiro S, Thavorn-Amornsri T, Pereira M, Figueiredo J. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. Water research. 2011;45(15):4583-91.
- Brillas E, Sirés I, Oturan MA. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. Chemical Reviews. 2009;109(12):6570-631.
- mussavi g, jafari j. advanced oxidation for water and waste water treatment tehran: fani hosseinian; 2014. 166 p.
- Rahmani A, Mehralipour J, Shabanlo A, Majidi S. Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions (Persian). The Journal of Qazvin University of Medical Sciences. 2015;19(2):10.
- Yang L, Hu C, Nie Y, Qu J. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide. Environmental science & technology. 2009;43(7):2525-9.
- Samanidou V, Demetriou C, Papadoyannis I. Direct determination of four fluoroquinolones, enoxacin, norfloxacin, ofloxacin, and ciprofloxacin, in pharmaceuticals and blood serum by HPLC. Analytical and bioanalytical chemistry. 2003;375(5):623-9.
- Zazouli MA, Yousefi M, Dianati RA, Roohafzaee M,

- Marganpour AM. Disinfection of water contaminated with fecal coliform using ozone: Effect of Some Variables. *Journal of health research in community*. 2015;1(2):55-62.
16. Muchohi SN, Thuo N, Karisa J, Muturi A, Kokwaro GO, Maitland K. Determination of ciprofloxacin in human plasma using high-performance liquid chromatography coupled with fluorescence detection: application to a population pharmacokinetics study in children with severe malnutrition. *Journal of Chromatography B*. 2011;879(2):146-52.
 17. Piñero M-Y, Fuenmayor M, Arce L, Bauza R, Valcárcel M. A simple sample treatment for the determination of enrofloxacin and ciprofloxacin in raw goat milk. *Microchemical Journal*. 2013;110:533-7.
 18. Rahmani A, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani Azar M, Mehrilipour J. survey of Ozone / Persulfate Process Efficiency in Ciprofloxacin Antibiotic Removal from Pharmaceutical Waste (persian). *Bimonthly Journal of Water and Wastewater*. 2014;1:9.
 19. Zheng S, Cui C, Liang Q, Xia X, Yang F. Ozonation performance of WWTP secondary effluent of antibiotic manufacturing wastewater. *Chemosphere*. 2010;81(9):1159-63.
 20. Prieto A, Möder M, Rodil R, Adrian L, Marco-Urrea E. Degradation of the antibiotics norfloxacin and ciprofloxacin by a white-rot fungus and identification of degradation products. *Bioresource technology*. 2011;102(23):10987-95.
 21. Sui M, Xing S, Sheng L, Huang S, Guo H. Heterogeneous catalytic ozonation of ciprofloxacin in water with carbon nanotube supported manganese oxides as catalyst. *Journal of hazardous materials*. 2012;227:227-36.
 22. Vasconcelos TG, Kummerer K, Henriques DM, Martins AF. Ciprofloxacin in hospital effluent: Degradation by ozone and photoprocesses. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;169:1154-1158.
 23. Covinich LG, Massa P, Fenoglio RJ, Area MC. Oxidation of hazardous compounds by heterogeneous catalysis based on Cu/Al₂O₃ system in fenton type reactions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2016(just-accepted):00-.
 24. Rahmani A, Asgari G, Barjasteh F. Investigation of the catalytic ozonation performance using copper coated zeolite in the removal of reactive red 198 from aqueous solutions (persian). *Scientific Journal of Ilam University of Medical Sciences*. 2012;21(3):11.
 25. Carbajo JB, Petre AL, Rosal R, Herrera S, Letón P, García-Calvo E, et al. Continuous ozonation treatment of ofloxacin: Transformation products, water matrix effect and aquatic toxicity. *Journal of Hazardous Materials*. 2015;292:34-43.
 26. Lüddecke F, Heß S, Gallert C, Winter J, Güde H, Löffler H. Removal of total and antibiotic resistant bacteria in advanced wastewater treatment by ozonation in combination with different filtering techniques. *Water Research*. 2015;69:243-51.
 27. Uslu MÖ, Balcioglu IA. 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.
 28. De Witte B, Dewulf J, Demeestere K, Van Langenhove H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *Journal of hazardous materials*. 2009;161(2):701-8.
 29. Wijannarong S, Aroonsrimorakot S, Thavipoke P, Sangjan S. Removal of reactive dyes from textile dyeing industrial effluent by ozonation process. *APCBEE Procedia*. 2013;5:279-82.