

Efficiency of ciprofloxacin removal by ozonation process with calcium peroxide from aqueous solutions

A. Rahmani*

J. Mehralipour**

A. Shabanlo**

S. Majidi**

*Professor of Environmental Health Engineering, Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

**M.Sc. Student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

*Abstract

Background: Advanced oxidation processes such as catalytic ozonation are efficient for the removal of antibiotics. Calcium peroxide is one of the catalysts that can be used as a source of hydrogen peroxide.

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

Methods: This experimental study was conducted in Hamadan University of Medical Sciences, 2013. The process consisted of ciprofloxacin with a concentration of 10-100 mg/L, pH=3-11 calcium peroxide with a concentration of 0-0.1 mg/L, 1 gr/min ozone (O₃), and 30 min reaction time in a semiconductor reactor.

Findings: In the optimal condition, at pH 3, calcium peroxide 0.025 mg/L, O₃ 1 gr/min, and initial antibiotic concentration of 10 mg/L, 92% of ciprofloxacin was removed and 45% of chemical oxygen demand was reduced.

Conclusion: With regards to the results, the ozonation process with calcium peroxide can be suitable for removal of ciprofloxacin contamination.

Keywords: Ciprofloxacin, Ozone, Calcium Peroxide

Citation: Rahmani A, Mehralipour J, Shabanlo 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.

Corresponding Address: Saba Majidi, Hamadan University of Medical Sciences, Shahid Fahmide Blvd., Hamedan, Iran

Email: saba.majidi44@yahoo.com

Tel: +98-919-3815592

Received: 1 JUN 2014

Accepted: 29 NOV 2014

کارایی فرایند ازن زنی به همراه کلسیم پراکساید در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی

صبا مجیدی**

امیر شعبانلو**

جمال مهرعلی‌پور**

دکتر علیرضا رحمانی*

* استاد مهندسی بهداشت محیط مرکز تحقیقات علوم بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
** دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

آدرس نویسنده مسؤل: همدان، بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، تلفن ۰۹۱۹۳۸۱۵۵۹۲

Email: saba.majidi44@yahoo.com

تاریخ پذیرش: ۹۳/۹/۸

تاریخ دریافت: ۹۳/۳/۱۱

* چکیده

زمینه: روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مانند ازن زنی کاتالیستی در حذف آنتی بیوتیک‌ها کارآمد هستند. از جمله این کاتالیست‌ها کلسیم پراکساید است که می‌توان از آن به عنوان منبع تولید هیدروژن پراکسید استفاده کرد.

هدف: مطالعه به منظور تعیین کارایی فرایند ازن زنی به همراه کلسیم پراکساید در حذف سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی انجام شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی، در سال ۱۳۹۲ در دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. فرایند شامل سیپروفلوکساسین با غلظت ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH ۳ تا ۱۱، کلسیم پراکساید با غلظت ۰ تا ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر، مدت زمان واکنش ۳۰ دقیقه و میزان ازن زنی با ۱ گرم در دقیقه در راکتور نیمه پیوسته بود.

یافته‌ها: در شرایط بهینه شامل pH=۳، میزان کلسیم پراکساید برابر ۰/۰۲۵ میلی‌گرم در لیتر، میزان ازن برابر ۱ گرم در دقیقه و غلظت اولیه آنتی بیوتیک برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، این فرایند قادر بود ۹۲٪ از سیپروفلوکساسین و ۴۵٪ از میزان اکسیژن خواهی شیمیایی را حذف کند.

نتیجه‌گیری: با توجه به یافته‌ها، به نظر می‌رسد فرایند ازن زنی به همراه کلسیم پراکساید می‌تواند برای حذف آلاینده آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین مناسب باشد.

کلیدواژه‌ها: سیپروفلوکساسین، ازن، کلسیم پراکساید

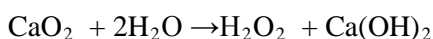
* مقدمه

آنتی بیوتیکی، فلوروکینولون‌ها (Fluor quinolones) هستند که آنتی بیوتیک‌های مطرح در این خانواده مانند سیپروفلوکساسین (Ciprofloxacin)، افلوکساسین (Ofloxacin) و نوروفلوکساسین (norfloxacin)، کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های درمانی دارند.^(۵) حضور اتم فلوئور در ترکیب این آنتی بیوتیک‌ها باعث ایجاد ثبات و پایداری آن‌ها شده است و به همین دلیل به عنوان یک آلاینده در محیط مطرح هستند.^(۶) سیپروفلوکساسین به طور گسترده برای درمان عفونت‌های باکتریایی استفاده می‌شود و غلظت آن در فاضلاب و آب‌های سطحی از یک میکروگرم در لیتر،

حضور ترکیب‌ها و باقی‌مانده‌های دارویی در محیط به ویژه منابع آبی به دلیل پایداری و عدم تجزیه پذیری آن‌ها مسأله مهمی در محیط زیست است.^(۱) آنتی بیوتیک‌ها به همراه فاضلاب خانگی، پساب صنایع دارویی، فاضلاب بیمارستان‌ها و درمانگاه‌های دام‌پزشکی، محصولات کشاورزی و حوض‌های پرورش ماهی به طور قابل توجهی وارد منابع آب و محیط زیست می‌شود.^(۳) از جمله دلایل اصلی تصفیه آنتی بیوتیک‌ها می‌توان به ایجاد مقاومت باکتریایی اشاره کرد که تهدید مهمی برای سلامت انسان به حساب می‌آیند.^(۴) یکی از خانواده‌های بزرگ

همچنین طبق رابطه ۲ کلسیم پراکساید در آب تجزیه و به هیدروژن پراکساید و کلسیم اکسید تبدیل می‌شود. نسبت تولید هیدروژن پراکساید به کلسیم پراکسید حداکثر ۰/۴۷ است.^(۱۸)

رابطه ۲



از جمله مزایای استفاده از کلسیم پراکساید در تولید هیدروژن پراکساید نسبت به سایر ترکیبها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: استفاده مستقیم از هیدروژن پراکساید به عنوان سفیدکننده، ضد عفونی‌کننده و بوزدا؛ استفاده در حیطه کشاورزی، آبی پروری و پزشکی؛ سازگار بودن با محیط زیست؛ حمل و نقل آسان و هزینه پایین نسبت به سایر ترکیبها، اثر طولانی مدت و تأثیرگذاری بالا، عدم وجود حداکثر سطح غلظت (Maximum concentration level) برای باقی مانده.^(۲۰،۱۹)

یکی از رایج‌ترین روش‌های فرایند ازن‌زنی جهت افزایش کارایی، پراکسون است که طبق رابطه ی ۳ با واکنش بین ازن و هیدروژن پراکساید؛ رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود.^(۳۲،۳۱) رادیکال هیدروکسیل با داشتن قدرت اکسیداسیون و احیای بالا، توانایی حذف ترکیب‌های آلی مقاوم را دارد.

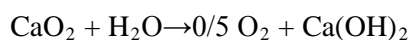
رابطه ۳



بنابراین می‌توان گفت هرچه سرعت تجزیه ازن بالا باشد، تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل و به دنبال آن، اکسیداسیون افزایش خواهد یافت.^(۲۰) با توجه به پژوهش‌های انجام شده توسط محققین گذشته در راستای حذف ترکیب‌های آلی مقاوم از جمله فنل، رنگ و غیره توسط فرایند ازن‌زنی، هدف از این مطالعه ادغام این فرایند با نانو ذرات کلسیم پراکساید جهت حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط‌های آبی بود.

در پساب بیمارستان بیش از ۱۵۰ میکروگرم در لیتر و در کارخانه داروسازی ۳۰ میلی‌گرم در لیتر شناسایی شده است.^(۸،۷) حضور سیپروفلوکساسین حتی در غلظت‌های کم خطرناک است و می‌تواند به گسترش مقاومت آنتی‌بیوتیکی، تأثیرگذاری بر روی پاتوژن‌های غیر هدف، تغییر ساختار جلبک‌های آبی، مداخله بر فتوسنتز و ناهنجاری‌های ظاهری در گیاهان منجر شود.^(۹،۷) فرایندهای متداول در تصفیه آب و فاضلاب، توانایی حذف یا تخریب آنتی بیوتیک‌ها را ندارند و لازم است روشی کارآمد برای حذف این آلاینده‌ها اتخاذ شود.^(۱۰) تاکنون از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مختلفی برای حذف این آلاینده‌ها در محیط آبی استفاده شده است.^(۱۱،۹) مطالعه‌ها نشان داده‌اند روش‌های جذب سطحی، فرایند الکتروکواگولاسیون و فرایند غشایی می‌توانند در حذف این ترکیب‌ها استفاده شوند؛ اما به دلیل کارایی پایین، هزینه بالای سرمایه گذاری، راهبری و نگهداری دشوار، این روش‌ها مقرون به صرفه نیستند.^(۱۲) در چند سال اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به منظور کاهش آلودگی ناشی از حضور باقی‌مانده دارویی در آب استفاده شده است.^(۱۳) یکی از روش‌های AOPs فرایند ازن‌زنی است. در بسیاری از موارد به کارگیری ازن به تنهایی برای حذف ترکیب‌های آلی مقاوم و تجزیه ناپذیر، کارایی پایینی دارد و باعث تولید مواد حد واسط سمی و خطرناک می‌شود. بنابراین طی چند سال اخیر، از فرایندهای ترکیبی استفاده شده است؛ مانند استفاده توأم از ازن و هیدروژن پراکساید تحت عنوان پراکسون، ازن و اشعه فرابنفش فرایند ازن‌زنی توأم با فرایند فنتون و فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری.^(۱۴-۱۶) مطالعه‌ها بیان‌گر این موضوع است که کلسیم پراکساید منبع مؤثری برای تولید هیدروژن پراکساید است.^(۱۷) از ویژگی‌های منحصر به فرد کلسیم پراکساید می‌توان به انحلال آرام در آب و آزاد کردن مولکول اکسیژن طبق رابطه ۱ اشاره نمود.

رابطه ۱



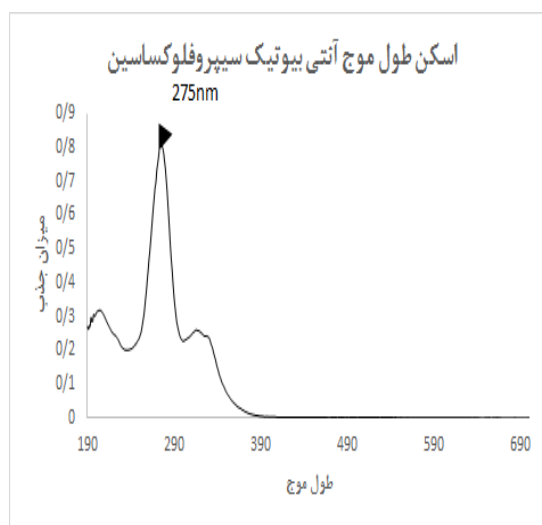
* مواد و روش‌ها:

این مطالعه تجربی در یک راکتور نیمه پیوسته ازن زنی به حجم مفید ۱ لیتر در آزمایشگاه تحقیقات شیمی محیط دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۲ انجام شد. آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین (سیپروفلوکساسین هیدروکلراید با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد) از شرکت داروسازی البرز و سایر مواد مانند کلسیم پراکساید با درجه خلوص ۹۸ درصد، اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید از شرکت‌های مرک و سیگما آلدیرج خریداری شدند. دستگاه‌های مورد استفاده در این مطالعه عبارت بودند از: اکسیژن ساز مدل p۳۳۰، (شرکت ایران نوین)، دستگاه تولیدکننده مولکول ازن (شرکت HACH)، pH متر مدل Sensoal (شرکت HACH)، دستگاه سانتریفوژ (شرکت Sigma) و اسپکتروفوتومتر مدل DR5000 (شرکت HACH).

ابتدا به منظور تعیین طول موج حداکثر، آنتی بیوتیک با غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر ساخته شد. سپس با اسکن انجام شده توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر، طول موج حداکثر جذب ۲۷۵ تعیین شد (نمودار شماره ۱).

نمودار ۱- اسکن طیف نورفرابنفش - نور مرئی

(UV-Vis) آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و تعیین طول موج حداکثر میزان جذب



غلظت ۱ گرم در لیتر از آنتی بیوتیک به عنوان محلول مادر از حل کردن مقدار مشخصی از پودر آنتی بیوتیک به صورت روزانه تهیه شد. غلظت‌های ۱ تا ۱۰ میلی گرم در لیتر آنتی بیوتیک به دلیل امکان قرائت توسط دستگاه DR5000 و کاهش خطای آزمایشگاهی جهت رسم منحنی کالیبراسیون تهیه شد. سپس غلظت‌های مختلف آنتی بیوتیک (محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) با pH های مختلف (۳ تا ۱۱) در حضور کلسیم پراکساید در محدوده ۰ تا ۰/۱ میلی گرم در لیتر انجام شد. در این مطالعه pH محیط با استفاده از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار تنظیم شد. سپس فرایند تصفیه توسط راکتور طراحی شده انجام گردید. در هر مرحله از آزمایش ۵ میلی لیتر از نمونه در محدوده زمانی ۵ دقیقه تا ثابت شدن کارایی فرایند برداشته و پس از ۵ دقیقه سانتریفوژ، جهت اندازه‌گیری غلظت اولیه و غلظت باقی مانده با استفاده از سل کوارتز از دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۲۷۵ نانومتر قرائت شد. (۲۳)

میزان غلظت با استفاده از منحنی کالیبراسیون و رابطه شماره ۴ به دست آمد. هر نمونه برداری سه بار تکرار و متوسط نتایج آن‌ها برای گزارش استفاده شد.

رابطه ۴:

$$100 \times (C_i - C_f / C_i) = \text{درصد کارایی حذف آنتی بیوتیک}$$

$$C_i = \text{غلظت اولیه آنتی بیوتیک}$$

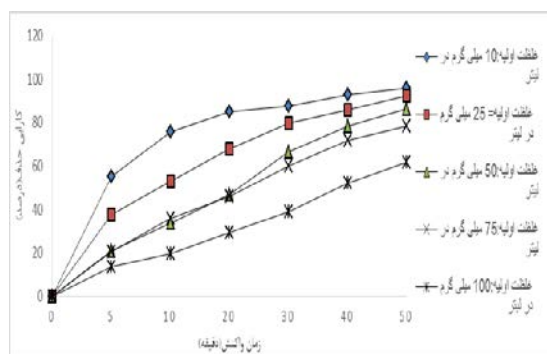
$$C_f = \text{غلظت باقی مانده آنتی بیوتیک}$$

* یافته‌ها:

از نظر تأثیر pH اولیه و تعیین pH بهینه و زمان تماس بهینه بر کارایی فرایند مشاهده شد که ۴۰ دقیقه بعد از فرایند و در pH برابر ۳؛ حداکثر کارایی حذف ۹۱/۱۶ درصد بود. با افزایش pH، کارایی کاهش چشمگیری داشت؛ به طوری که در pH برابر ۱۱ و ۴۰ دقیقه بعد از فرایند، کارایی به ۷۴/۱۵ درصد رسید. pH در پایان فرایند افزایش و حالت قلیایی داشت (نمودار شماره ۲).

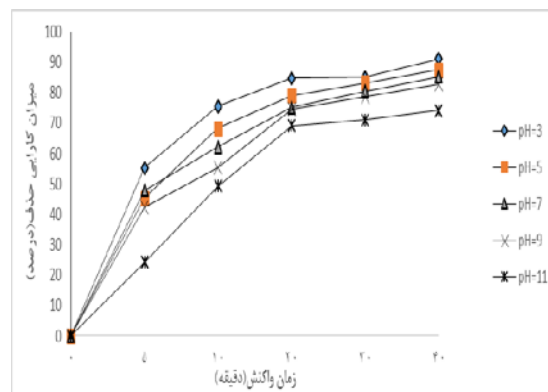
از نظر تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین و تعیین غلظت بهینه بر کارایی فرایند، با افزایش غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین کارایی کاهش یافت؛ به طوری که در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، حداکثر کارایی حذف مشاهده شد (۹۴/۷۸ درصد). با افزایش غلظت آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی فرایند به ۵۳/۴۵ درصد کاهش یافت (نمودار شماره ۴).

نمودار ۴- تأثیر غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بر کارایی فرایند ازن‌زنی به همراه کلسیم پراکساید (pH برابر ۳، غلظت کلسیم پراکساید ۰/۰۲۵ میلی‌گرم در لیتر و میزان ازن ۱ گرم در دقیقه)



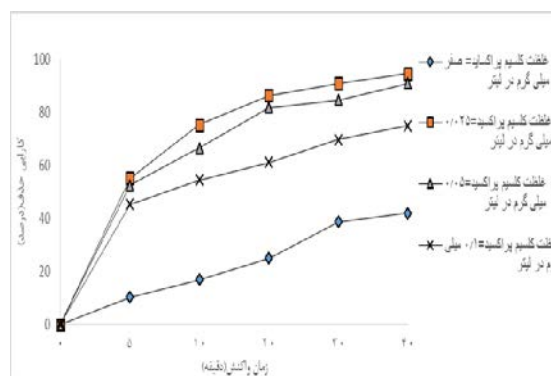
از نظر تأثیر عوامل مختلف بر کارایی فرایند ازن‌زنی به همراه کلسیم پراکساید در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، در شرایط بهینه آزمایش (غلظت اولیه سیپروفلوکساسین برابر ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۳، میزان کلسیم پراکساید برابر ۰/۰۲۵ گرم در لیتر و زمان واکنش ۳۰ دقیقه) کارایی فرایند در حالت حداکثری و برابر ۹۱/۱۱ درصد بود. هنگامی که ازن‌زنی ساده انجام شد، ۵۶/۱۳ درصد از آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین حذف شد. هنگامی که ترت بوتانول در محیط حضور داشت، میزان تجزیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در فرایند ازن‌زنی به همراه کلسیم پراکساید و فرایند ازن‌زنی ساده به ترتیب ۸۲/۱۹ و ۳۴/۲۳ درصد بود. زمانی که اکسیژن‌زنی به همراه کلسیم پراکساید انجام شد کارایی حذف ۳۲ درصد بود، ولی کلسیم پراکساید به تنهایی توانست ۳۰/۷۵ درصد

نمودار ۲- تأثیر pH محیط بر کارایی فرایند ازن به همراه کلسیم پراکساید (غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان کلسیم پراکساید ۰/۰۵ میلی‌گرم در لیتر و میزان ازن ۱ گرم در دقیقه)



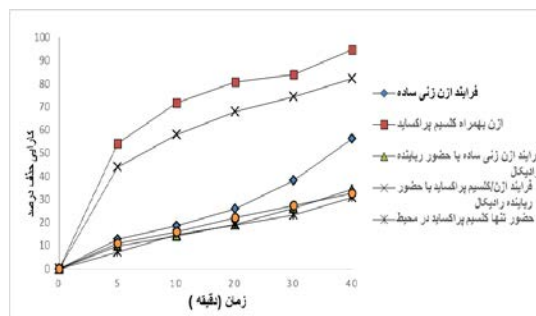
از نظر تأثیر غلظت کلسیم پراکساید ورودی به محیط و تعیین غلظت بهینه کلسیم پراکساید بر کارایی فرایند، بالاترین کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین هنگامی رخ داد که میزان کلسیم پراکساید ۰/۰۲۵ گرم در لیتر بود (۹۴/۷۸ درصد) با کاهش میزان کلسیم پراکساید، کارایی فرایند کاهش یافت. هنگامی که میزان کلسیم پراکساید ورودی صفر میلی‌گرم در لیتر بود، پایین‌ترین کارایی فرایند مشاهده شد که تنها ۴۲/۱۲ درصد از آنتی بیوتیک حذف شده بود (نمودار شماره ۳).

نمودار ۳- تأثیر غلظت کلسیم پراکساید بر کارایی فرایند ازن‌زنی توأم با کلسیم پراکساید (غلظت اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۳ و میزان ازن ۱ گرم در دقیقه)



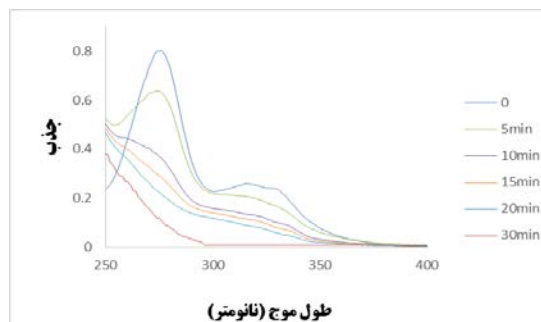
از کل آنتی بیوتیک موجود در محیط را حذف کند (نمودار شماره ۵).

نمودار ۵- تأثیر عوامل مورد مطالعه بر کارایی حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط



از نظر تغییرات ایجاد شده در طیف نور فرابنفش-نور مرئی و تعیین تغییرات آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، بالاترین نقطه موجود در نمونه اولیه آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در طول موج ۲۷۵ نانومتر مشاهده شد که با گذشت زمان واکنش، کاهش می‌یافت و بیان‌گر تجزیه و حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین بود. در همین حال، یک افزایش ناگهانی در جذب در منطقه نور بنفش بعد از شروع واکنش مشاهده شد (نمودار شماره ۶). آزمایش اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) مشخص نمود که تنها ۴۵ درصد از اکسیژن خواهی شیمیایی اولیه در مدت زمان ۳۰ دقیقه حذف شده و برای حذف بالاتر COD به زمان واکنش بیشتری نیاز بود.

نمودار ۶- اسکن طول موج آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین



*بحث و نتیجه‌گیری:

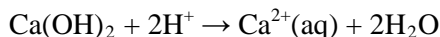
این مطالعه نشان داد کارایی فرایند ازن زنی به همراه کلسیم پراکساید در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین یا کاهش pH، کاهش غلظت اولیه آلاینده و کاهش غلظت کلسیم پراکساید، افزایش یافت.

یکی از عوامل تأثیرگذار بر فرایندهای شیمیایی به ویژه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، pH محیط است. سرعت واکنش‌های شیمیایی وابسته به pH محیط است و به صورت مستقیم یا غیرمستقیم بر روند فرایند تأثیرگذار است. در فرایندهای AOPs تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسیداسیون تأثیرگذار است.^(۲۴) در این مطالعه نیز pH نقش مهمی را در واکنش کلسیم پراکساید با آلاینده داشت. واکنش در محیط اسیدی طبق روابط ۵ تا ۷ انجام می‌شود:

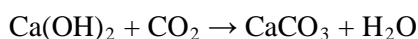
رابطه ۵



رابطه ۶



رابطه ۷



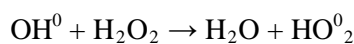
طبق معادله‌های بالا می‌توان نتیجه‌گیری کرد که کلسیم پراکساید در pH پایین، ثبات و انحلال پذیری بالاتری دارد. در pH پایین این ماده با یون‌های هیدروژن واکنش می‌دهد و باعث تولید هیدروژن پراکساید می‌شود. بنابراین هدف اصلی استفاده کلسیم پراکساید در pH اسیدی، تولید هیدروژن پراکساید با سرعت بیشتری است. همچنین آزاد شدن کلسیم کربنات باعث افزایش pH و ایجاد شرایط مناسب پساب جهت تخلیه به محیط زیست می‌شود. بنابراین طبق شرایط فوق انتظار می‌رود در pH اسیدی، کارایی فرایند حداکثر مقدار خود باشد که نتایج مطالعه حاضر نیز بیان‌گر این موضوع بود. سایر پژوهش‌گران نیز نشان داده‌اند که استفاده از کلسیم

رادیکال هیدروکسیل و مولکول ازن می‌شود. کاهش کارایی حذف را می‌توان این‌گونه تفسیر کرد که در شرایطی که تمامی عوامل از قبیل میزان ازن ورودی، غلظت کلسیم پراکساید، میزان تولید هیدروژن پراکساید و رادیکال هیدروکسیل و زمان واکنش ثابت است، غلظت اولیه آلاینده افزایش می‌یابد. در نتیجه فرایند تجزیه آلاینده در غلظت‌های بالا به صورت کامل انجام می‌شود و باعث کاهش کارایی و تولید محصولات حد واسط می‌گردد. نتایج به دست آمده از این مطالعه با نتایج مطالعه اولیایی و همکاران هم‌خوانی داشت. در مطالعه آن‌ها با افزایش غلظت آلاینده از ۰/۲ میلی‌گرم به ۲ میلی‌گرم، کارایی از ۹۱/۸۸ به ۸۸/۷۸ کاهش یافت.^(۲۶)

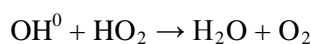
از نظر تعیین تأثیر عوامل مختلف بر کارایی فرایند ازن به همراه کلسیم پراکساید در حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین، بررسی جداگانه عوامل دخیل در مطالعه می‌تواند به خوبی رابطه و واکنش بین این عوامل را مشخص کند. در محیط‌های آبی، تجزیه مولکول ازن به دلیل حضور رباینده‌های رادیکال هیدروکسیل می‌تواند کاهش چشمگیری پیدا کند. ترکیب‌های رباینده رادیکال مانند کربنات، سولفات، ترت بوتانول و غیره توانایی کنترل فرایندهای واکنش زنجیره‌ای رادیکال را دارند. استفاده از ترت بوتانول در فرایند ازن‌زنی ساده به دلیل ثابت بودن سرعت واکنش بالاتر بین ترت بوتانول و مولکول ازن نسبت به سرعت واکنش بین مولکول ازن با آلاینده (5×10^{-4} به 3×10^{-1} مول بر ثانیه)، باعث ایجاد اختلال در فرایند می‌شود و کاهش کارایی را (به دلیل کاهش رادیکال هیدروکسیل) به دنبال خواهد داشت. ولی در فرایند ازن‌زنی به همراه ماده اکسیدکننده (به دلیل حضور این اکسیدکننده) رباینده‌های رادیکال اختلال کم‌تری در فرایند ایجاد می‌کنند و بنابراین کاهش کارایی، چشمگیر نخواهد بود.^(۲۲) از آنجا که در فرایند ازن‌زنی به همراه کلسیم پراکساید، حالت جامد وجود دارد بنابراین انتظار می‌رود بخشی از آلاینده بر روی سطح موجود بر سطح کلسیم پراکساید جذب سطحی شود. پریرا در حذف آنتی بیوتیک

پراکساید در pH اسیدی، کارایی مناسب‌تری دارد. یاجی و همکاران در سال ۲۰۱۳ طی مطالعه‌ای بر روی عملکرد و خواص کلسیم پراکساید در حذف تولوئن، بالاترین کارایی فرایند را در pH برابر ۶ گزارش کردند.^(۲۵) همچنین ابراهم و همکاران در سال ۲۰۰۸ گزارش کردند، تولید هیدروژن پراکساید با استفاده کلسیم پراکساید با کاهش pH افزایش می‌یابد.^(۱۸) از نظر تأثیر غلظت کلسیم پراکساید ورودی به محیط بر کارایی فرایند، نوع و میزان حضور ماده اکسیدکننده از عوامل مهم و تأثیرگذار در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته محسوب می‌شود. از آنجا که حضور اکسیدکننده بیش از حد در محیط، به عنوان رباینده رادیکال عمل می‌کند و باعث می‌شود بخشی از رادیکال‌های اکسیدکننده به مواد حد واسط و سایر ترکیبات تبدیل شوند.^(۲۶) همانطور که در مقدمه اشاره شد، مکانیسم تجزیه ازن توسط هیدروژن پراکساید طبق رابطه ۳ انجام و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود. به صورت همزمان؛ واکنش‌های زیر (روابط ۸ تا ۱۰) در محیط آبی نیز انجام و باعث کاهش کارایی فرایند در هنگام افزایش حضور رادیکال هیدروکسیل در محیط می‌شود:

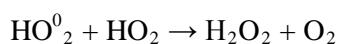
رابطه ۸



رابطه ۹



رابطه ۱۰



نتایج مطالعه حاضر با نتایج به دست آمده در مطالعه اولیایی و همکاران بر روی حذف آرسنیک با نانو ذرات کلسیم پراکساید هم‌خوانی داشت و بیان‌گر تأثیرگذار بودن غلظت کلسیم پراکساید بر کارایی فرایندهای انتخابی بود.^(۲۶) یکی از عوامل مؤثر در انتخاب روش مناسب برای تصفیه فاضلاب حاوی آنتی بیوتیک و همچنین کارایی فرایند، غلظت اولیه آنتی بیوتیک است. افزایش غلظت آلاینده در محیط باعث مصرف بیش‌تر مواد اکسیدان مانند

***مراجع:**

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-Sci Eng* 2008 Sep-Oct; 30 (5): 387-92.
2. Dirany A, Sires I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* 2010 Oct; 81 (5): 594-602.
3. Wynnae O. Antibiotics in the environment TESC 422 case study paper. Available at: <http://www.Consciouschoiccom/health/antibiotics/1207.html>. Updated in: 2003.
4. Lin AY, Lin CF, Chiou JM, Hong PK. O(3) and O(3) H(2)O(2) treatment of sulfonamide and macrolide antibiotics in wastewater. *J Hazard Mater* 2009 Nov 15; 171 (1-3): 452-8.
5. Capriotti AL, Cavaliere C, Piovesana S, Samperi R, Laganà A. Multiclass screening method based on solvent extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of antimicrobials and mycotoxins in egg. *J Chromatogr A* 2012 Dec 14; 1268: 84-90.
6. Peng H, Pan B, Wu M, Liu Y, Zhang D, Xing B. Adsorption of ofloxacin and norfloxacin on carbon nanotubes: Hydrophobicity-and structure-controlled process. *J Hazard Mater* 2012 Sep 30; 233-234: 89-96.
7. Wei R, Ge F, Huang S, Chen M, Wang R. Occurrence of veterinary antibiotics in animal wastewater and surface water around farms in Jiangsu Province, China. *Chemosphere* 2011 Mar; 82 (10): 1408-14.
8. Vieno NM, Tuhkanen T, Kronberg L. Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography tandem

سولفامتوزول با استفاده از فرایند ازن زنی کاتالیزوری با نانولوله‌های کربنی و کربن فعال، تأثیرگذاری عوامل مختلف را بررسی کرد. در مطالعه وی در هر مرحله از آزمایش‌ها نتایج مختلفی به دست آمد که بیان‌گر تأثیرگذار بودن هر یک از عامل‌های مورد مطالعه بود.^(۳۷)

در بررسی تغییرات ایجاد شده در طیف نور فرابنفش نور مرئی افزایش ناگهانی در جذب آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین منعکس کننده شکل‌گیری محصولات حد واسط با حلقه‌های آروماتیک هستند. این امر بیان‌گر مقاوم بودن این حلقه‌هاست و نشان می‌دهد معدنی‌سازی به صورت کامل در مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام نمی‌شود و با افزایش زمان واکنش می‌تواند میزان معدنی‌سازی بالاتری انجام شود. در مطالعه یاجی و همکاران نیز از اسکن طول موج در بررسی میزان حذف آلاینده، تولید مواد حد واسط و معدنی‌سازی استفاده شده است.^(۳۴)

به طور کلی، به نظر می‌رسد pH، غلظت کلسیم پراکساید، ازن ورودی به راکتور و غلظت اولیه آلاینده تأثیر چشم‌گیری در کارایی فرایند دارند. بیش‌ترین کارایی فرایند در pH اسیدی (pH=۳) مشاهده و با تغییر pH، کارایی دچار تغییرات شد. به طوری که با افزایش pH تا محدوده قلیایی (pH=۱۱)، کارایی کاهش و مجدداً افزایش یافت. کارایی فرایند با تغییرات افزایشی کلسیم پراکساید تا حد مشخص (۰/۰۲۵ میلی گرم در لیتر) رابطه مستقیم داشت. افزایش غلظت اولیه آلاینده، کاهش کارایی فرایند را به دنبال داشت. بیش‌ترین میزان حذف آنتی بیوتیک سیپروفلوکساسین در پایین‌ترین غلظت و کم‌ترین کارایی حذف، در بالاترین غلظت انتخابی آلاینده انجام شد. با استفاده از کلسیم پراکساید مشکلات مربوط به استفاده از ماده هیدروژن پراکساید رفع شد.

***سپاس‌گزاری:**

از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان در انجام این مطالعه تشکر می‌شود.

- mass spectrometry detection. *J Chromatogr A* 2006 Nov 17; 1134 (1-2): 101-11.
9. Le-Minh N, Khan SJ, Drewes JE, Stuetz RM. Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes. *Water Res* 2010 Aug; 44 (15): 4295-323.
10. El-Shafey el-SI, Al-Lawati H, Al-Sumri AS. Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets. *J Environ Sci (China)* 2012; 24 (9): 1579-86.
11. Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environ Int* 2009 Feb; 35 (2): 402-17.
12. Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere* 2010 May; 79 (8): 814-20.
13. Linares-Hernández I, Barrera-Díaz C, Bilyeu B, Juárez-GarcíaRojas P, Campos-Medina E. A combined electrocoagulation–electrooxidation treatment for industrial wastewater. *J Hazard Mater* 2010 Mar 15; 175 (1-3): 688-94.
14. Lucas MS, Peres JA, PumaGL. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep Purif Technol* 2010 May 11; 72 (3): 235-41.
15. Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, von Gunten U. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. *Water Res* 2006 Dec; 40 (20): 3695-704.
16. Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B-Environ* 2010; 99 (1-2): 27-42.
17. Khodaveisi J, Banejad H, Afkhami A, Olyaie E, Lashgari S, Dashti R. Synthesis of calcium peroxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation. *J Hazard Mater* 2011 Sep 15; 192 (3): 1437-40.
18. Northup A, Cassidy D. Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *J Hazard Mater* 2008 Apr 15; 152 (3): 1164-70.
19. Ma Y, Zhang BT, Zhao L, Guo G, Lin JM. Study on the generation mechanism of reactive oxygen species on calcium peroxide by chemiluminescence and UV-visible spectra. *Luminescence* 2007 Nov-Dec; 22 (6): 575-80.
20. Cassidy DP, Irvine RL. Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in a saturated soil. *J Hazard Mater* 1999 Oct 1; 69 (1): 25-39.
21. Hoigné J, Bader H. “Ozone Initiated Oxidations of Solutes in Wastewater: A Reaction Kinetic Approach.” *Progress in Water Technology* 1978; 10 (516): 657.
22. Staehelin J, Hoigne J. Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environ Sci Technol* 1982; 16 (10): 676-81.
23. Nagaralli B, Seetharamappa J, Melwanki MB. Sensitive spectrophotometric methods for the determination of amoxicillin, ciprofloxacin and piroxicam in pure and pharmaceutical formulations. *J Pharm Biomed Anal* 2002 Jul 31; 29 (5): 859-64.
24. Rahim Pouran S, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *J Clean Prod* 2014 Feb 1; 64: 24-35.

25. Qian Y, Zhou X, Zhang Y, Zhang W, Chen J. Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal. *Chemosphere* 2013 Apr; 91 (5): 717-23.
26. Olyaie E, Banejad H, Afkhami A, Rahmani A, Khodaveisi J. Development of a cost-effective technique to remove the arsenic contamination from aqueous solutions by calcium peroxide nanoparticles. *Sep Purif Technol* 2012; 95: 10-5.
27. Gonçalves AG, Órfão JJ, Pereira MF. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways. *J Hazard Mater* 2012 Nov 15; 239-240: 167-74.