

Removal of Ciprofloxacin Antibiotic by Potassium Ferrate with Ultrasound Waves (Fe(VI)-US)Mohadeseh Golzadeh¹, **Fatemeh Kardel**², Tahere Taghizade Firozjaee³**Original Article****Abstract**

Background: The presence of antibiotics in water resources is known as a serious threat to human and ecosystem health due to the creation of persistency in microorganisms. Therefore, the aim of this study is to determine the efficiency of potassium ferrate with ultrasound waves (Fe(VI)-US) for the removal of ciprofloxacin.

Methods: This was an experimental study conducted to evaluate the effect of potassium ferrate alone and with ultrasound for the removal of ciprofloxacin. Moreover, the effective parameters, including contact time (5-10 minutes), initial concentration of antibiotic (10 and 15 mg.l⁻¹), pH (4-9), and potassium ferrate concentration (15-150 mg.l⁻¹) were investigated under different frequency (30-70 kHz) in a reactor for the removal of ciprofloxacin. The remained ciprofloxacin concentration in the solution was determined by high performance liquid chromatography (HPLC) with an ultraviolet (UV) detector at 280 nm and reverse phase column C18.

Findings: The removal rate of ciprofloxacin by potassium ferrate was obtained as 65-78%. The efficiency of ciprofloxacin removal increased by 5-8% through the application of potassium ferrate with ultrasound waves (Fe(VI)-US). Moreover, the highest removal efficiency was 86% for the initial antibiotic concentration 10 mg.l⁻¹, potassium ferrate concentration 150 mg.l⁻¹, pH = 5, and frequency 60 kHz.

Conclusion: The results of this study showed that potassium ferrate with ultrasound can be effectively used for the removal of ciprofloxacin in aquatic solutions.

Keywords: Ciprofloxacin; Antibiotic; Potassium ferrate; Ultrasound waves; Water pollution

Citation: Golzadeh M, Kardel F, Taghizade Firozjaee T. **Removal of Ciprofloxacin Antibiotic by Potassium Ferrate with Ultrasound Waves (Fe(VI)-US)**. J Health Syst Res 2020; 16(2): 116-22.

1- MSc Student, Department of Environmental Science, School of Sciences, Mazandaran University, Babolsar, Iran

2- Associate Professor, Department of Environmental Science, School of Sciences, Mazandaran University, Babolsar, Iran

3- Department of Environmental Engineering, School of Environment, University of Tehran, Tehran, Iran

Corresponding Author: Fatemeh Kardel; Assistant Professor, Department of Environmental Science, School of Sciences, Mazandaran University, Babolsar, Iran; Email: f.kardel@umz.ac.ir

حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از فرات پتاسیم به همراه امواج اولتراسوند

محدثه گلزاده^۱، فاطمه کاردل^۲، طاهره تقی‌زاده فیروزجایی^۳

مقاله پژوهشی

چکیده

مقدمه: وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در منابع آبی به دلیل ایجاد مقاومت در میکروارگانیسم‌ها، تهدیدی جدی برای سلامت انسان و اکوسیستم به شمار می‌رود. بنابراین، پژوهش حاضر با هدف تعیین کارایی فرات پتاسیم به همراه امواج اولتراسوند در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی انجام شد.

روش‌ها: این مطالعه از نوع تجربی بود و در آن تأثیر اکسیدکننده فرات پتاسیم به تنهایی و همچنین، همراه با امواج اولتراسوند در حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین و شاخص‌های مؤثر بر راندمان حذف شامل زمان تماس (۵۰-۱۰ دقیقه)، غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک (۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر)، pH (۹-۴)، غلظت فرات پتاسیم (۱۵۰-۱۵ میلی‌گرم بر لیتر) و فرکانس‌های مختلف (۷۰-۳۰ کیلوهرتز) در یک رآکتور مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقی‌مانده سیپروفلوکساسین با استفاده از دستگاه High Performance Liquid Chromatograph (HPLC) مجهز به دتکتور UV و ستون C18 فاز معکوس قرائت گردید.

یافته‌ها: میزان حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از اکسیدکننده فرات پتاسیم به تنهایی ۶۵ تا ۷۸ درصد به دست آمد. با به کارگیری هم‌زمان فرات پتاسیم و امواج اولتراسوند، کارایی حذف آنتی‌بیوتیک ۵ تا ۸ درصد افزایش یافت. بهترین راندمان حذف در غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت فرات پتاسیم ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، $pH = 5$ و فرکانس ۶۰ کیلوهرتز بود که ۸۶ درصد حاصل شد.

نتیجه‌گیری: می‌توان از فرات پتاسیم به همراه امواج اولتراسوند، به عنوان فرایند مؤثری جهت حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محلول‌های آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: سیپروفلوکساسین؛ آنتی‌بیوتیک؛ فرات پتاسیم؛ امواج اولتراسوند؛ آلودگی آب

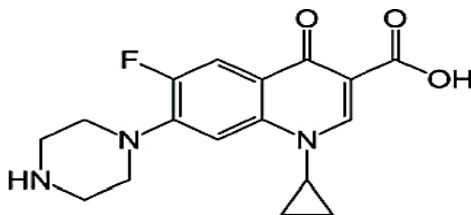
ارجاع: گلزاده محدثه، کاردل فاطمه، تقی‌زاده فیروزجایی طاهره. حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از فرات پتاسیم به همراه امواج اولتراسوند. مجله تحقیقات نظام سلامت ۱۳۹۹؛ ۱۶ (۲): ۱۱۶-۱۲۲

تاریخ چاپ: ۱۳۹۹/۴/۱۵

پذیرش مقاله: ۱۳۹۸/۳/۲۳

دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۱۲/۲۵

Ciprofloxacin)، افلوکساسین (Ofloxacin) و نورفلوکساسین (Norfloxacin) را نام برد (۶، ۷). وجود اتم فلورور در این ترکیبات، باعث ایجاد ثبات و پایداری آن‌ها شده است (شکل ۱) و به همین دلیل به عنوان یک آلاینده پایدار در محیط مطرح می‌شوند (۸).



شکل ۱. ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین

سیپروفلوکساسین طیف وسیعی از آنتی‌بیوتیک فلوروکینولون می‌باشد که علیه باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی فعال است (۹). این آنتی‌بیوتیک در سراسر

مقدمه

گسترش وسیع آنتی‌بیوتیک‌ها در پزشکی و دام‌پزشکی در سال‌های اخیر، سبب افزایش نگرانی‌ها در مورد وجود آلاینده‌های دارویی در آب‌های سطحی و زیرزمینی شده است (۱، ۲). از جمله این آلاینده‌های دارویی می‌توان به آنتی‌بیوتیک‌ها اشاره نمود که بیشتر در طی دوره تصفیه به صورت کامل حذف نمی‌شوند و بخش قابل توجهی از آن‌ها به صورت فعال دفع می‌گردد. وجود آنتی‌بیوتیک‌ها در محیط آبی، منجر به ایجاد باکتری‌های مقاوم می‌شود و اثر کشندگی آن بر روی باکتری‌ها کاهش می‌یابد که ممکن است سلامت انسان‌ها و اکوسیستم را با خطر مواجه کند (۳). آن‌ها اغلب در بدن موجودات متابولیزه می‌شوند و به شکل ماده اصلی یا به عنوان متابولیت‌ها در ادرار و مدفوع به فاضلاب دفع می‌شوند (۴). حدود ۵۰ تا ۹۰ درصد از آنتی‌بیوتیک‌های مصرف شده در فرم‌های غیر متابولیزه شده به فاضلاب‌های داخلی می‌رسند (۵).

از خانواده‌های بزرگ آنتی‌بیوتیکی می‌توان به خانواده فلوروکینولون (Fluoroquinolone) اشاره نمود. از این خانواده می‌توان سیپروفلوکساسین

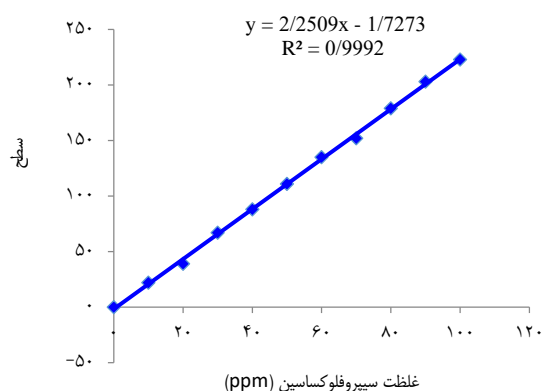
۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

۲- دانشیار، گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

۳- دکتری تخصصی، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

نویسنده مسؤول: فاطمه کاردل؛ استادیار، گروه علوم محیط زیست، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین به وسیله دستگاه HPLC در طول موج ۲۸۰ نانومتر با استفاده از فاز متحرک استونیتریل و آب (استیک اسید ۰/۱ درصد) به نسبت ۱۶ به ۸۴ و سرعت تزریق ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه سنجیده شد. برای رسم منحنی استاندارد سیپروفلوکساسین، محلول‌هایی از سیپروفلوکساسین با غلظت‌های ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر و در pH = ۵ تهیه و به دستگاه HPLC تزریق گردید و از روی مساحت‌های به دست آمده از دستگاه و با استفاده از رابطه رگرسیونی بین مساحت و غلظت، منحنی استاندارد سیپروفلوکساسین رسم شد (شکل ۲).



شکل ۲. منحنی استاندارد سیپروفلوکساسین با استفاده از روش (HPLC) High performance liquid chromatography

برای تهیه غلظت‌های مورد نیاز در آزمایش‌ها، از محلول مادر استفاده شد. محلول مادر، ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین بود که از حل شدن ۵۰ میلی‌گرم پودر سیپروفلوکساسین در ۵۰۰ سی‌سی آب مقطر به دست آمد. برای تهیه محلول مادر، ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر فرات پتاسیم، ۰/۰۱۲۵ گرم پودر فرات پتاسیم در بالن ۲۵ میلی‌لیتری با آب مقطر به حجم ۲۵ میلی‌لیتر رسانده و حل شد. آزمایش‌های اولیه نشان داد که سیپروفلوکساسین در محیط اسیدی راندمان حذف بهتری داشت. بنابراین، برای افزایش کارایی، pH در تمام نمونه‌ها ۵ در نظر گرفته شد. در نهایت، به سرعت در همه آزمایش‌ها، یک قطره از محلول تیوسولفات جهت توقف واکنش‌ها به نمونه‌ها اضافه گردید و نمونه محلول‌ها در فالكون‌های ۵۰ میلی‌لیتری جهت تزریق به دستگاه HPLC در طول موج ۲۸۰ نانومتر به آزمایشگاه انتقال یافت. برای افزایش اطمینان از صحت کار، آزمایش‌ها دو بار انجام گرفت.

یافته‌ها

عوامل مؤثر بر میزان حذف سیپروفلوکساسین در ادامه آمده است. **اسیدیته:** اثر pH محلول بر حذف سیپروفلوکساسین در pH‌های ۴ تا ۹ برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فرات پتاسیم بررسی شد. نتایج تغییرات pH بر میزان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در شکل ۳ ارائه شده است. بر این اساس، با افزایش pH، راندمان حذف کاهش محسوسی یافت.

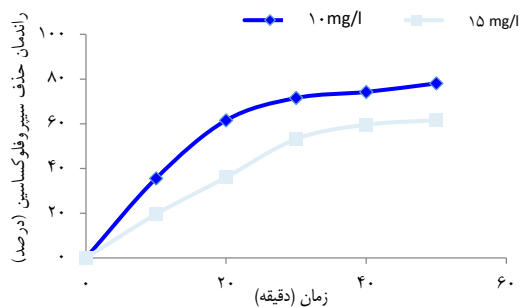
جهان به عنوان دارویی جهت درمان عفونت‌های باکتریایی در انسان و دام مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۱، ۱۰). وجود سیپروفلوکساسین حتی در غلظت‌های کم خطرناک است و می‌تواند منجر به گسترش مقاومت آنتی‌بیوتیکی، تأثیرگذاری بر روی پاتوژن‌های غیر هدف، مداخله بر فتوسنتز، تغییر ساختار جلبک‌ها در محیط آبی و ناهنجاری‌های ظاهری در گیاهان شود (۷).

یکی از روش‌های مورد استفاده در تصفیه پساب‌های حاوی آلاینده‌های مقاوم، استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته تحت عنوان مقدماتی Advanced Oxidation Processes (AOPs) است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های اکسیدکننده قوی استوار می‌باشند که تمایل بالایی در تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها دارند. فرایندهای متفاوتی از اکسیداسیون پیشرفته مانند فرایندهای فتوکاتالیستی، فوتوالکتروکاتالیزور، ازن/پراکسید هیدروژن، واکنش‌های فنتون و فوتوفنتون برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط آبی به کار برده می‌شوند (۶). این فرایندها با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل تا حدودی می‌توانند تمامی ترکیبات آلی را اکسید کنند. از جمله اکسیدکننده‌های مؤثر در فرایند تصفیه پیشرفته، یون فرات (VI) می‌باشد. قدرت اکسیدکنندگی فرات در محیط اسیدی ۲/۲ ولت است که این میزان از قدرت اکسیدکنندگی ازن و کلر که به ترتیب ۲/۰۴ و ۱/۴ ولت می‌باشد، بیشتر است (۱۲). فرات قوی‌ترین اکسیدکننده/گندزدا در میان همه اکسیدان‌ها و گندزدهای متداول در تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد (۱۲). علاوه بر این، در طی فرایند اکسیداسیون و ضد عفونی، یون‌های فرات (VI) به یون‌های آهن (III) یا هیدروکسید فروس کاهش می‌یابند که به طور هم‌زمان سبب انعقاد می‌شوند. از جمله ویژگی‌های فرات می‌توان به خاصیت انتخابگری و پایداری آن در محیط‌های آبی اشاره کرد. همچنین، برخلاف برخی از اکسیدان‌ها و گندزداها که در طی تصفیه محصولات جانبی مضر تولید می‌کنند، فرات محصولات جانبی مضر ایجاد نمی‌کند (۱۵-۱۳). نتایج تحقیقات نشان داده است که کاربرد امواج اولتراسونیک در فرایند تصفیه، می‌تواند با افزایش انرژی در محیط و ایجاد پدیده کاویتاسیون، سبب تولید رادیکال هیدروکسیل در محیط‌های آبی شود و همچنین، سرعت واکنش‌ها را افزایش دهد. بنابراین، سیستم سونوشیمیایی با کاربرد اکسیدکننده، قادر است آنتی‌بیوتیک‌ها را اکسید کند و به محصولات جانبی با سمیت کمتر و یا بی‌ضرر برای میکروارگانیسم‌ها تبدیل کند و همچنین، سبب کاهش میزان اکسیدکننده شود (۱۶). پژوهش حاضر با هدف بررسی حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با استفاده از فرات پتاسیم به همراه امواج اولتراسوند (Fe(VI)-US) انجام شد.

روش‌ها

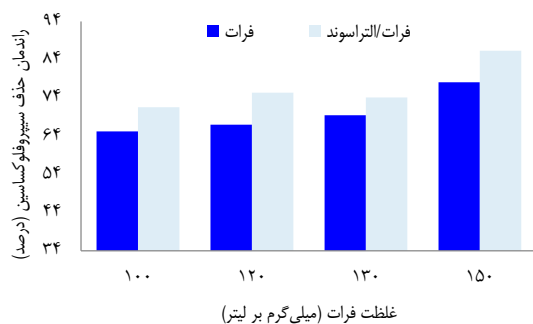
در این مطالعه، فرات پتاسیم با خلوص ۹۰ درصد (شرکت Sigma Aldrich، آمریکا) و آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین با درجه خلوص ۹۹/۸ درصد (شرکت داروسازی داروپخش، ایران) برای تهیه نمونه‌ها خریداری گردید. اسید سولفوریک، سدیم هیدروکسید و سدیم تیوسولفات از (شرکت Merck، آلمان) تهیه شد. در تحقیق حاضر، از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (High performance liquid chromatography یا HPLC) مجهز به دکتور UV و ستون C18 فاز معکوس، دستگاه pH متر پرتابل (Hach_HQ 11D, made in USA)، دستگاه اولتراسونیک (Elma S60 H, singen، آلمان)، دستگاه هم‌زن مغناطیسی، ترازوی دیجیتالی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۰۱ استفاده شد.

۵ نشان داده شده است. بر اساس یافته‌ها، با افزایش زمان، میزان حذف سیپروفلوکساسین افزایش یافت. همچنین، نتایج نشان داد که در دقایق ابتدایی، واکنش به سرعت انجام گرفت؛ به طوری که در زمان ۳۰ دقیقه، سهم عمده واکنش صورت پذیرفت و از این زمان به بعد، نرخ واکنش کاهش یافت. مطابق با شکل ۵، با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین از ۱۰ به ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف کاهش پیدا می‌کند.



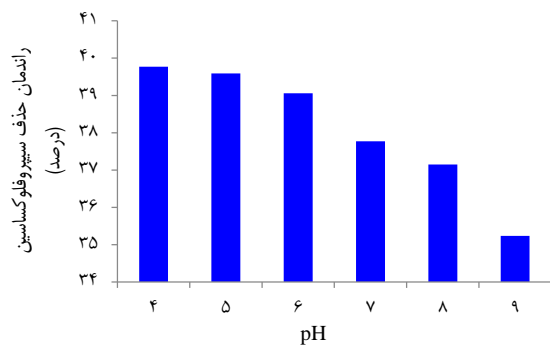
شکل ۵. تأثیر زمان و غلظت‌های مختلف سیپروفلوکساسین بر میزان حذف (غلظت فرات پتاسیم = ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH = ۵)

امواج اولتراسونیک به همراه اکسیدکننده فرات: نتایج حاصل از تأثیر امواج اولتراسونیک به همراه اکسیدکننده فرات بر میزان حذف سیپروفلوکساسین در شکل ۶ نشان داده شده است. ۱۰۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول فرات و ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر محلول سیپروفلوکساسین به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج اولتراسوند با فرکانس ۶۰ کیلوهرتز قرار داده شد. یافته‌ها نشان داد که میزان حذف در مقایسه با فرات تنها به میزان ۵-۸ درصد افزایش یافت.



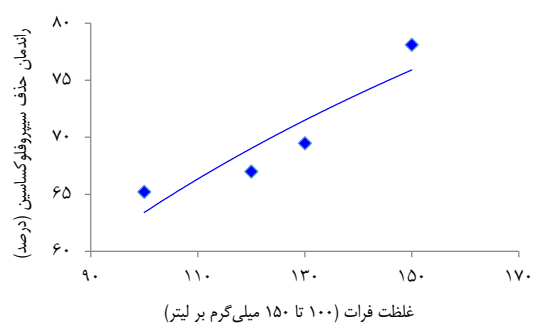
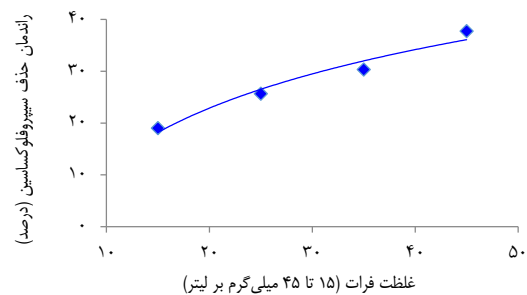
شکل ۶. میزان حذف سیپروفلوکساسین با کاربرد هم‌زمان فرات پتاسیم و امواج اولتراسونیک و فرات به تنهایی (غلظت سیپروفلوکساسین = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت فرات پتاسیم = ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان تماس = ۳۰ دقیقه و pH = ۵)

فرکانس‌های مختلف امواج اولتراسونیک به همراه اکسیدکننده فرات: شکل ۷ نشان داد که با افزایش فرکانس امواج اولتراسونیک، میزان حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از فرات بیشتر شد.



شکل ۳. تأثیر pH‌های مختلف بر میزان حذف سیپروفلوکساسین (غلظت سیپروفلوکساسین = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت فرات پتاسیم = ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان تماس = ۳۰ دقیقه)

غلظت‌های مختلف فرات: نتایج اثر غلظت‌های ۱۵ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر فرات بر میزان حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل ۴ نشان داده شده است. بدین ترتیب، راندمان حذف در غلظت‌های پایین فرات (۱۵ تا ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر)، ۳۷-۱۹ درصد و در غلظت‌های بالای فرات (۱۰۰ تا ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، ۷۸-۶۵ درصد بود.



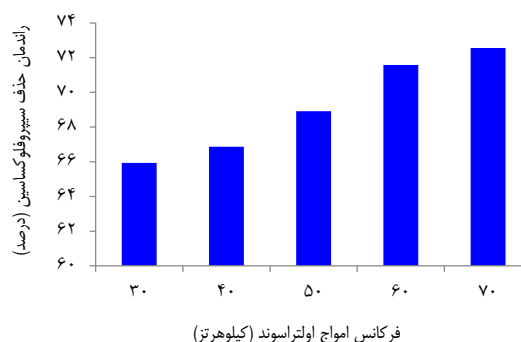
شکل ۴. تأثیر غلظت‌های مختلف فرات در میزان حذف سیپروفلوکساسین (غلظت سیپروفلوکساسین = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان تماس = ۳۰ دقیقه و pH = ۵)

مدت زمان تماس و غلظت‌های مختلف سیپروفلوکساسین: نتایج حاصل از تأثیر زمان (۱۰ تا ۵۰ دقیقه) بر حذف سیپروفلوکساسین در دو غلظت ۱۰ و ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر با استفاده از فرات در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در شکل

هیدروکسیله شدن آن می‌شود (۲۰). بر اساس نتایج تحقیق Barisci و همکاران، فرات با تغییر در بار اتم‌های نیتروژن و اکسیژن، سبب شکستن پیوندهای مولکولی ($-C=O$, $-NH_2$) می‌شود (۱۵). با افزایش مقدار فرات، اتم‌های بیشتری برای حمله و تخریب مولکول‌های سیپروفلوکساسین در دسترس خواهد بود که در نتیجه، راندمان حذف سیپروفلوکساسین افزایش می‌یابد. نتایج پژوهش حاضر با سایر مطالعاتی که از فرات پتاسیم برای حذف مواد آلی (۲۱)، شیمیایی (۲۲)، دارویی (۲۳) و باکتری (۱۰) استفاده کرده بودند، مطابقت داشت. لازم به ذکر است، اگر در مقیاس واقعی از اکسیدکننده فرات برای تصفیه فاضلاب استفاده شود، به دلیل حضور مواد آلی دیگر، علاوه بر سیپروفلوکساسین باید از غلظت‌های بالاتر فرات استفاده شود.

تأثیر غلظت‌های مختلف سیپروفلوکساسین و مدت زمان تماس: تعیین غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک، بر راندمان حذف آن در اکسیداسیون پیشرفته به دلیل حضور آنتی‌بیوتیک در غلظت‌های مختلف در محیط‌های آبی بسیار حایز اهمیت است. در این راستا، بسیاری از تحقیقات، اثر تغییرات غلظت اولیه آلاینده بر کارایی و توان عملکرد فرایند حذف را بررسی کردند. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که با افزایش غلظت سیپروفلوکساسین از ۱۰ به ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان حذف آن کاهش می‌یابد (شکل ۵). افزایش غلظت آلاینده، باعث افزایش تعداد برخورد‌های بین مولکول‌های آلاینده با یکدیگر می‌شود. در نتیجه، به دلیل رقابت آن‌ها جهت پیوند با رادیکال‌های هیدروکسیل، تعداد برخورد آن‌ها با این رادیکال‌ها کاهش می‌یابد و این امر منجر به کاهش راندمان حذف می‌شود (۲۴). De Witte و همکاران با بررسی فرایند ازن‌زنی و اکسیداسیون پیشرفته سیپروفلوکساسین در آب، به این نتیجه رسیدند که سریع‌ترین تخریب سیپروفلوکساسین در پایین‌ترین غلظت اولیه سیپروفلوکساسین رخ می‌دهد (۲۵). در مطالعه Wei و همکاران که بر روی سونوتجزیه سیپروفلوکساسین تحت سیستم Ultrasound/CCL₄ انجام شد، نیز نتایج مشابهی به دست آمد (۲۶). نتایج تحقیقات پیشین نشان داد که هرچه غلظت آنتی‌بیوتیک افزایش یابد، راندمان حذف آن کاهش پیدا می‌کند (۲۷). در پژوهش حاضر، بیشترین راندمان حذف در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد که با افزایش زمان تماس، راندمان حذف سیپروفلوکساسین نیز افزایش چشمگیری داشت؛ به طوری که زمان ۳۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه انتخاب گردید. همچنین، Mondal و همکاران نیز در مطالعه خود، زمان ۳۰ دقیقه را به عنوان زمان تماس بهینه برای حذف سیپروفلوکساسین گزارش کردند (۵).

تأثیر فرکانس‌های مختلف امواج اولتراسونیک به همراه اکسیدکننده فرات: بر اساس داده‌های شکل‌های ۶ و ۷، میزان حذف آنتی‌بیوتیک با افزایش فرکانس افزایش می‌یابد. به دلیل این که امواج اولتراسوند با تولید و تخریب حباب‌های کاپوتاسیون، سبب تغییراتی در خواص فیزیکی و شیمیایی آب می‌شوند؛ به طوری که این حباب‌ها در فرکانس معینی از امواج اولتراسوند در طی یک مدت زمان معینی تشکیل و اندازه آن‌ها بزرگ می‌شود. زمانی که تعداد این حباب‌ها زیاد شود، شروع به ترکیدن می‌کنند تا انرژی لازم برای اثرات شیمیایی و مکانیکی را تولید نمایند. همچنین، به کارگیری امواج اولتراسوند، سبب سونولیز آب می‌شود که با وجود یون‌های آهن، تجزیه مواد آلی افزایش می‌یابد. به کارگیری اولتراسونیک به همراه فرات پتاسیم که اکسیدانی قوی است، به علت تولید رادیکال‌های هیدروکسید، باعث آسان‌تر شدن تجزیه می‌شود و راندمان فرایند بالا می‌رود (۲۳). الماسی و همکاران با بررسی تلفیقی امواج اولتراسونیک و پرسولفات در حذف فلز،



شکل ۷. تأثیر میزان فرکانس امواج اولتراسونیک بر حذف

سیپروفلوکساسین با استفاده از فرات (غلظت سیپروفلوکساسین = ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، غلظت فرات پتاسیم = ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، مدت زمان تحت امواج اولتراسونیک = ۳۰ دقیقه و $pH = 5$)

بحث

نتایج پژوهش نشان داد که فرات پتاسیم به تنهایی قادر است ۶۵ تا ۷۸ درصد از سیپروفلوکساسین را از محیط آبی حذف کند، اما راندمان حذف سیپروفلوکساسین با کاربرد فرات پتاسیم همراه با امواج اولتراسونیک در مقایسه با فرات، تنها به میزان ۵ تا ۸ درصد افزایش یافت. همچنین، نتایج نشان داد که با افزایش فرکانس امواج اولتراسونیک، میزان حذف سیپروفلوکساسین افزایش پیدا می‌کند.

تأثیر pH بر حذف سیپروفلوکساسین: یکی از عوامل مؤثر بر فرایندهای شیمیایی به خصوص فرایند اکسیداسیون پیشرفته، pH محیط می‌باشد. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH با تولید رادیکال‌ها، بر میزان اکسیداسیون تأثیر می‌گذارد (۱۷). مقدار pH عامل مهمی است که باعث افزایش تجزیه سیپروفلوکساسین در شرایط اسیدی می‌شود (۱۰). بر اساس داده‌های شکل ۳، در محیط اسیدی ($pH = 4$)، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک افزایش می‌یابد. با توجه به این که pK_a سیپروفلوکساسین ۸ می‌باشد، در اسیدیته پایین‌تر از ۸، راندمان حذف افزایش می‌یابد که این به دلیل حضور بیشتر سیپروفلوکساسین و قابلیت انعقاد بهتر آن از جزء تجزیه شده است. نتایج مطالعه حاضر با نتایج تحقیقات پیشین که نشان دادند محیط اسیدی نقش مهمی در تجزیه و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها دارد (۱۹، ۱۸، ۱۰)، همسو بود. De Bel و همکاران با بررسی تجزیه سیپروفلوکساسین با استفاده از فرایند سونولیز، به این نتیجه رسیدند که تجزیه این آنتی‌بیوتیک در $pH = 3$ حدود چهار برابر سریع‌تر از میزان تجزیه آن در $pH = 7$ است (۱۵). Sayed و همکاران در تجزیه سیپروفلوکساسین با فرایند اکسیداسیون پیشرفته در محلول‌های آبی، دریافتند که راندمان بالای حذف سیپروفلوکساسین در $pH = 3/6$ رخ می‌دهد (۱۰). نتایج پژوهش Weller و همکاران نشان داد که راندمان حذف سیپروفلوکساسین با استفاده از روش H_2O_2 -UV در $pH = 3$ بسیار بالا است (۱۹).

تأثیر غلظت‌های مختلف فرات پتاسیم بر حذف سیپروفلوکساسین: نتایج مطالعه حاضر نشان داد که رابطه خطی و مثبتی بین افزایش غلظت فرات پتاسیم با راندمان حذف سیپروفلوکساسین وجود دارد. علت آن است که فرات به دلیل خاصیت اکسیدکنندگی، سبب شکستن حلقه کینولونی در سیپروفلوکساسین و

مصرف فرات پتاسیم به دلیل گران بودن، از امواج اولتراسوند نیز استفاده گردید. بر اساس نتایج تحقیق حاضر، با به کارگیری هم‌زمان فرات پتاسیم و امواج اولتراسوند، به دلیل افزایش برخورد فرات پتاسیم با سیپروفلوکساسین و همچنین، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل توسط امواج، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک ۵ تا ۸ درصد افزایش می‌یابد. بیشترین راندمان اقتصادی حذف این آنتی‌بیوتیک در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر سیپروفلوکساسین با استفاده از ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر فرات پتاسیم در $\text{pH} = 5$ همراه با امواج اولتراسونیک با فرکانس ۶۰ کیلوهرتز بود که ۸۶ درصد حاصل شد. pH تعیین‌کننده میزان پایداری و قدرت اکسیدکنندگی یون فرات می‌باشد که pH اسیدی بهترین شرایط را در حذف سیپروفلوکساسین دارد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر برگرفته از پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد علوم محیط زیست با شماره ۱۴۵۹۰۳۶، مصوب دانشگاه مازندران می‌باشد. بدین وسیله از معاونت پژوهش و فن‌آوری دانشگاه مازندران به جهت حمایت مالی این طرح و تمام دوستانی که در انجام مطالعه مساعدت نمودند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آورد.

به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت ماده اکسیدکننده، تا حد مشخصی سرعت واکنش را افزایش می‌دهد (۲۸). به کارگیری مدل‌های تلفیقی جهت تجزیه آنتی‌بیوتیک‌ها توسط Santos و Homem نیز پیشنهاد شده بود (۲۹) که با نتایج تحقیق حاضر مشابهت داشت. اگرچه امواج اولتراسونیک به دلیل توانایی در تولید رادیکال هیدروکسیل در محلول، راندمان حذف آنتی‌بیوتیک‌ها را افزایش می‌دهد، اما نتایج پژوهش‌های متعدد در چند سال اخیر نشان داده است که به کارگیری این امواج به تنهایی به دلیل راندمان پایین، نیاز به زمان تماس بیشتر و انرژی ورودی بسیار بالا دارند. بنابراین، جهت افزایش بیشتر راندمان حذف، می‌توان روش‌های ترکیبی دیگری مانند $\text{O}_3\text{-US}$ ، $\text{H}_2\text{O}_2\text{-US}$ و Fe(VI)-US را پیشنهاد نمود (۲۳، ۲۹). به کارگیری روش‌های تلفیقی، سبب افزایش کارایی و کاهش مصرف انرژی می‌شود (۱۷).

نتیجه‌گیری

فرات پتاسیم به عنوان یک اکسیدکننده قوی و دارای خاصیت منعقدکنندگی، برای حذف آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین از محیط آبی بسیار مؤثر است. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که اکسیدکننده فرات پتاسیم به تنهایی قادر به حذف سیپروفلوکساسین با راندمان ۶۵ تا ۷۸ درصد می‌باشد. همچنین، جهت کاهش

References

- Ji Y, Ferronato C, Salvador A, Yang X, Chovelon JM. Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics. *Sci Total Environ* 2014; 472: 800-8.
- Jones OA, Voulvoulis N, Lester JN. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Res* 2002; 36(20): 5013-22.
- Velo-Gala I, Piran-Montano JA, Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M, Mota Antonio J. Advanced Oxidation Processes based on the use of UVC and simulated solar radiation to remove the antibiotic tinidazole from water. *Chem Eng J* 2017; 323: 605-17.
- Garoma T, Umamaheshwar SK, Mumper A. Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere* 2010; 79(8): 814-20.
- Mondal SK, Saha AK, Sinha A. Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization. *J Clean Prod* 2018; 171: 1203-14.
- Nasseh N, Barikbin B, Taghavi L, Nasser MA. Antibiotics Pollution Damaging Effects on Environment and Review of Efficiency of Different Methods for Removing them. *Nurse and Physician Within War* 2016; 4(10): 50-62. [In Persian].
- Rahmani A, Shabanlo A, Majidi S, Tarlani-Azar M, Mehralipour J. Efficiency of Ciprofloxacin (CIP) Removal from Pharmaceutical Effluents Using the Ozone/Persulfate(O_3/PS) Process. *Journal of Water and Wastewater* 2016; 27(1): 40-8. [In Persian].
- 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; 233-234: 89-96.
- Vasconcelos TG, Kummerer K, Henriques DM, Martins AF. Ciprofloxacin in hospital effluent: degradation by ozone and photoprocesses. *J Hazard Mater* 2009; 169(1-3): 1154-8.
- Sayed M, Ismail M, Khan S, Tabassum S, Khan HM. Degradation of ciprofloxacin in water by advanced oxidation process: Kinetics study, influencing parameters and degradation pathways. *Environ Technol* 2016; 37(5): 590-602.
- Yahya MS, Oturan N, El Kacemi K, El Karbane M, Aravindakumar CT, Oturan MA. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: Kinetics and oxidation products. *Chemosphere* 2014; 117: 447-54.
- Jiang JQ, Lloyd B. Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Res* 2002; 36(6): 1397-408.
- Acosta-Rangel A, Sanchez-Polo M, Rozalen M, Rivera-Utrilla J, Polo AMS, Berber-Mendoza MS, et al. Oxidation of sulfonamides by ferrate(VI): Reaction kinetics, transformation byproducts and toxicity assesment. *J Environ Manage* 2020; 255: 109927.
- Han Q, Dong W, Wang H, Liu T, Tian Y, Song X. Degradation of tetrabromobisphenol A by ferrate(VI) oxidation: Performance, inorganic and organic products, pathway and toxicity control. *Chemosphere* 2018; 198: 92-102.
- Barisci S, Ulu F, Sillanpaa M, Dimoglo A. The usage of different forms of ferrate (VI) ion for amoxicillin and ciprofloxacin removal: density functional theory based modelling of redox decomposition. *J Chem Technol Biotechnol* 2016; 91(1): 257-66.

16. Hoseini M, Safari G, 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. *Iran J Health Environ* 2015; 8(2): 141-52. [In Persian].
17. Rahim Pouran S, Abdul Raman AA, Wan Daud WMA. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. *Journal of Cleaner Production* 2014; 64: 24-35.
18. De Bel E, Dewulf J, Witte BD, Van LH, Janssen C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. *Chemosphere* 2009; 77(2): 291-5.
19. Weller MF, Roma MJ, Wentzell SL. Removal of Ciprofloxacin from Water using Adsorption, UV Photolysis and UV/H₂O₂ Degradation [Project]. Worcester, MA: Worcester Polytechnic Institute; 2011.
20. Feng M, Wang X, Chen J, Qu R, Sui Y, Cizmas L, et al. Degradation of fluoroquinolone antibiotics by ferrate (VI): Effects of water constituents and oxidized products. *Water Res* 2016; 103: 48-57.
21. Feyzi Z, Ebrahimi A. Making potassium ferrate and its effect on removal of humic acid from aqueous solutions. *J Health Syst Res* 2018; 14(2): 272-8. [In Persian].
22. Moradnia M, Panahi Fard M, Dindarlo K, Ali Jamali H. Optimizing potassium ferrate for textile wastewater treatment by RSM. *Environ Health Eng Manag* 2016; 3(3): 137-42.
23. Zhang K, Luo Z, Zhang T, Gao N, Ma Y. Degradation Effect of Sulfa Antibiotics by Potassium Ferrate Combined with Ultrasound (Fe(VI)-US). *Biomed Res Int* 2015; 2015: 169215.
24. Sharma VK. Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant. *Advances in Environmental Research* 2002; 6(2): 143-56.
25. De Witte B, Dewulf J, Demeestere K, Van Langenhove H. Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water. *J Hazard Mater* 2009; 161(2-3): 701-8.
26. Wei H, Shi J, Yang X, Wang J, Li K, He Q. CCl₄-Enhanced Ultrasonic Irradiation for Ciprofloxacin Degradation and Antibiotic Activity. *Water Environ Res* 2018; 90(7): 579-88.
27. Fang Z, Chen J, Qiu X, Qiu X, Cheng W, Zhu L. Effective removal of antibiotic metronidazole from water by nanoscale zero-valent iron particles. *Desalination* 2011; 268(1): 60-7.
28. Almasi H, Asgari G, Leili M, Sharifi Z, Seid-Mohammadi A. The study of phenol removal from aqueous solutions using oxidizing agents of peroxide hydrogen, persulfate and periodate activated by ultrasound. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2017; 15(9): 835-48. [In Persian].
29. Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review. *J Environ Manage* 2011; 92(10): 2304-47.