

Research Paper

Antibiotics, release routes, and their novel removal approaches from the aquatic environments

Fateme Kargar¹, Akram Bemani^{*2}, Mohammad Hoseein Sayadi³, Najmeh Ahmadpour⁴

1. Former MSc Student of Environmental science and engineering Department, Faculty of Agriculture & Natural Resources, Ardakan University, Ardakan, Iran

2. Associate Prof. of Environmental science and engineering Department, Faculty of Agriculture & Natural Resources, Ardakan University, Ardakan, Iran

3. Associate Prof. of Agriculture Department, Faculty of Natural Resources and Environment, Shahid Bahonar University of Kerman, Kerman

4. Ph.D. Environmental science Department, Faculty of Agriculture & Environment, Birjand University, Birjand, Iran

Received: 11/02/2023

Revised: 16/02/2023

Accepted: 18/08/2023

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/wej.2023.31580.2378](https://doi.org/10.30495/wej.2023.31580.2378)

Keywords:

Antibiotics, Emergent pollutants, Activated sludge: advanced oxidation, Water treatment

Abstract

Introduction: In recent years, the consumption of antibiotics has increased significantly all over the world due to health reasons related to human and animal health. The presence of these compounds even in very small amounts causes adverse effects on the environment and living organisms. The purpose of this study is to review different technologies for removing antibiotics from aquatic environments with an emphasis on new technologies.

Methods: In this study, a review of library studies and articles in the Google Scholar, Science Direct, Springer, Scopus, Elsevier, and PubMed databases are used to obtain up-to-date and valid content.

Findings: The results showed that membrane bioreactor systems among biological methods, despite the high cost due to the use of filtration, produce higher quality wastewater and are more effective than other biological treatment systems. Also, the investigation of biological methods showed that the efficiency of removing antibiotics varied from 40 to 95 percent. In recent years, advanced oxidation methods are a suitable option for removing antibiotics, which can completely remove antibiotics, and are also a cheap and environmentally friendly technology. In this study, several antibiotic pollutant purification technologies and their advantages and disadvantages were examined and it was shown that biological and physicochemical technologies, especially advanced oxidation processes, are capable of removing pollutants. They are medicinal. Although photo catalysts have been successfully developed for wastewater treatment on a laboratory scale, more extensive research is needed before the commercialization of these processes.

Citation: Kargar F, Bemani A, Sayadi MH, Ahmadpour N. Antibiotics, release routes, and their novel removal approaches from the aquatic environments. Water Resources Engineering Journal. 2024; 17(60): 27-52.

***Corresponding author:** Akram Bemani

Address: Dept. of Environmental science and engineering, Faculty of Agriculture & Natural Resources, Ardakan University, Ardakan, Iran

Tell: +98913359348

Email: a.bemani@ardakan.ac.ir

Extended Abstract

Introduction

Medicines are emerging pollutants that are widely produced and consumed all over the world. In recent years, drugs have remained in various environmental bodies such as surface water, sewage and soil. These compounds proved a new class of potential pollutants that may be toxic to humans and animals and also lead to increased resistance of microorganisms including bacteria, fungi and viruses. In recent years, the consumption of antibiotics has increased significantly all over the world due to health reasons related to human and animal health. The presence of these compounds even in very small amounts can have adverse effects on the environment and living organisms. The purpose of this study is to review different technologies for removing antibiotics from aquatic environments with emphasis on new technologies. Antibiotics are able to affect the microbial population of sewage systems, and when they enter the treatment systems, they inhibit the bacterial activities of the sewage and as a result, the decomposition of organic matter is seriously affected, and it is also possible cause antibiotic resistance in humans and animals. When antibiotics are partially metabolized and subsequently excreted, they enter the water cycle as the main compounds as well as their metabolites. In general, 50-80% of all main compounds are excreted through urine and partially through feces as a mixture of compounds bound to metabolites. Antibiotics are often not completely destroyed during wastewater treatment and then enter surface water.

Materials and Methods

The research method in this article is review-systematic and library studies and relevant and updated articles available in Google Scholar, Science Direct, Springer, Scopus, Elsevier and PubMed databases have been used. While benefiting from the guidance and opinions of technical professors in order to obtain the desired articles, the key words are biological degradation, optical degradation, advanced oxidation processes, coagulation and coagulation, biological processes, antibiotics, and medicinal pollutants were used.

Findings

The destruction of antibiotics is different depending on their physical and chemical properties and the result of their fate and destruction paths. In conventional wastewater treatment plants, antibiotics undergo mechanical, chemical and biological processes. The removal efficiency of conventional wastewater treatment varies significantly, and they are not designed to remove emerging contaminants such as antibiotics. The results showed that membrane bioreactor systems among biological methods, despite the high cost due to the use of filtration, produce higher quality wastewater and are more effective than other biological treatment systems. Also, the investigation of biological methods showed that the efficiency of removing antibiotics varied from 40 to 95 percent. Because the system of continuous purification methods for purifying newly emerging pollutants in water, such as antibiotics, due to their complex structure and high chemical stability, are not very effective and cannot provide the basis for complete destruction. As a result, it is necessary to adopt more modern systems such as advanced oxidation processes (AOP). Today, the implementation of clean production programs with the aim of reducing polluting wastes and especially the use of environmentally sustainable technologies in industrial processes is of great importance. In recent years, advanced oxidation methods are a suitable option for removing antibiotics, which are able to completely remove antibiotics, and are also a cheap and environmentally friendly technology.

Discussion

In general, membrane bioreactor systems are more effective than other treatment systems in removing some antibiotics despite their higher cost. The combined use of advanced treatment can significantly improve the removal of antibiotics before wastewater disposal.

Conclusion

In this study, a number of antibiotic pollutant purification technologies and their advantages

and disadvantages were investigated, and in order to reach the standard, a combination of different purification technologies needs further investigation. Conventional wastewater treatment facilities are not designed to remove pharmaceutical compounds. Due to variable physicochemical properties, structure, solubility, as well as operating conditions of the biological process, the efficiency with which drugs are removed varies significantly. According to research conducted in recent years, advanced oxidation processes have been successful in removing antibiotics from water. It was also found that photocatalytic processes perform better in photochemical processes. In addition, it is important to note that the goal of progress has been in the use of heterogeneous photocatalysts. Therefore, it was found that although photocatalysts have been successfully developed for wastewater treatment on a laboratory scale, more attention is needed for the commercialization of these methods.

Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

Funding

No funding.

Authors' contributions Design and conceptualization: Akram Bemani, Mohammad Hossein Sayadi.

Methodology and data analysis: fateme Kargar, Akram Bemani, Mohammad Hossein Sayadi, Najmeh Ahmadpour.

Supervision and final writing: Akram Bemani

Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

مقاله پژوهشی

آنتی بیوتیک‌ها، مسیرهای انتشار و روش‌های نوین حذف آنها از محیط‌های آبی

فاطمه کارگر^۱، اکرم بمانی^{۲*}، محمدحسین صیادی^۳، نجمه احمدپور^۴

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد رشته علوم و مهندسی محیط زیست، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران

۲. دانشیار گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران

۳. دانشیار گروه کشاورزی، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

۳. دانش آموخته دکتری رشته محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه بیرجند، ایران

چکیده

مقدمه: در سال‌های اخیر مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها به علت مصارف بهداشتی در ارتباط با سلامت انسان و دام به‌طور قابل توجهی در سراسر جهان افزایش یافته است. حضور این ترکیبات حتی در مقادیر بسیار کم نیز می‌تواند اثرات نامطلوبی بر محیط‌زیست و موجودات زنده داشته باشد. هدف از این مطالعه مروری بر فناوری‌های مختلف برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی با تاکید بر فن‌آوری‌های جدید می‌باشد.

روش: در این مطالعه مروری برای دستیابی به مطالب به‌روز و معتبر از مطالعات کتابخانه‌ای و مقالات موجود در پایگاه‌های اطلاعاتی Elsevier، Scopus، Springer، Science direct، Google Scholar و PubMed کمک گرفته شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که سیستم‌های بیوراکتور غشایی در بین روش‌های بیولوژیکی علی‌رغم هزینه بالا به‌سبب استفاده از فیلتراسیون، پساب با کیفیت‌تری تولید می‌کنند و نسبت به سایر سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی موثرتر هستند. همچنین بررسی روش‌های بیولوژیکی نشان داد که راندمان حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از ۴۰ تا ۹۵ درصد متغیر بود. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در سال‌های اخیر گزینه مناسبی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها هستند که قادر به حذف کامل آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشند، و همچنین فناوری ارزان و دوستدار محیط زیست می‌باشند.

نتیجه‌گیری: در این بررسی، تعدادی از فناوری‌های تصفیه آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی و مزایا و معایب آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت و نشان داد که فناوری‌های بیولوژیکی و فیزیکی شیمیایی خصوصاً فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته قادر به حذف آلاینده‌های دارویی می‌باشند. اگرچه کاتالیزورهای نوری با موفقیت برای تصفیه فاضلاب در مقیاس آزمایشگاهی توسعه یافته‌اند، اما نیازمند تحقیقات گسترده‌تری تا تجاری‌سازی از این فرآیندها صورت می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۲

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۱۲/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۵/۰۱

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/wej.2023.31580.2378](https://doi.org/10.30495/wej.2023.31580.2378)

واژه‌های کلیدی:

آنتی‌بیوتیک، آلاینده‌های نوظهور، لجن فعال، اکسیداسیون‌های پیشرفته، تصفیه آب

* نویسنده مسئول: اکرم بمانی

نشانی: گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه اردکان، اردکان، ایران

تلفن: ۰۹۱۳۳۵۹۳۹۴۸

پست الکترونیکی: a.bemani@ardakan.ac.ir

فاضلاب (۱۴)؛ (ج) غلظت $\text{NH}_3\text{-N}$ و کروم بالا (۱۵)؛ (د) شوری و غلظت مواد جامد معلق بالا (۱۶). کاهش و به حداقل رساندن بهترین راه حل برای کاهش منابع آنتی بیوتیک در محیط است. تجویز دوز پایین می تواند در کاهش بروز هدر دارو رفتن نقش مهمی داشته باشد. همچنین با هدف قرار دادن دوز کمتر، می توان از طریق دفع باعث کاهش ورود آنتی بیوتیک ها به محیط شد (۱۷). ایجاد آگاهی و آموزش مناسب به مردم در خصوص کاهش مصرف و استفاده ی صحیح مواد دارویی می تواند ابزاری موثری برای کاهش این مواد در فاضلاب و پساب باشد. مشکلات محیط زیستی ناشی از اقدامات مراقبت های بهداشتی در گذشته مورد توجه قرار گرفته است، اما به دلیل عدم تعامل و مشارکت متخصصان بهداشت و محیط زیست اغلب نتوانستند راه حل های پایدار را در خود جای دهند. در حال حاضر، دستورالعمل های فنی حاصل از مطالعات مبتنی بر سمیت محیط زیستی و ارزیابی آسیب های محیطی می تواند کمک قابل توجهی در اولویت بندی مصرف دارو و دوز مصرفی قبل از انتشار آن در بازار داشته باشد (۱۸).

در چند دهه گذشته، پیشرفت های زیادی در روش های تحلیلی صورت گرفته است که غلظت های مواد دارویی را بسیار کم (نانو گرم در لیتر تا میکرو گرم) عنوان کرده است. حتی اگر این ترکیبات آلاینده نوظهور به طور مداوم تحت مقررات موجود در مورد کیفیت آب قرار نگیرند، تأثیرات منفی آن ها بر سلامت انسان و محیط زیست به راحتی قابل جبران نمی باشد (۲۳ و ۲۴). خطر مربوط به حضور این آلاینده ها در محیط علاوه بر سمیت حاد آن ها، توانایی آن ها در ایجاد مقاومت در عوامل بیماری زا و خطر تغییرات غدد درون ریز به دلیل ادامه قرار گرفتن موجودات آبی در معرض این آلاینده ها می باشد (۲۵). از طرف دیگر، این محصولات طراحی شده فعال از نظر بیولوژیکی می توانند، حتی در غلظت های بسیار کم بر روی ماهیان و گیاهان آبی تأثیر به سزایی داشته باشند. اثر هم افزایی برخی از این داروها با سایر آلاینده ها نیز شناخته شده است (۲۶ و ۲۷). لذا حذف مواد دارویی با توجه به تأثیر آن ها از آب و فاضلاب ضروری است. هدف از این مطالعه، مروری بر فناوری های مختلف برای حذف آنتی بیوتیک ها از محیط های آبی با تأکید بر فن آوری های جدید می باشد.

مواد و روش ها

روش تحقیق در مقاله حاضر به صورت مروری-سیستماتیک می باشد و از مطالعات کتابخانه ای و مقالات مرتبط و به روز موجود در پایگاه های اطلاعاتی Scopus, Springer, Science Direct, Google Scholar, Elsevier و PubMed استفاده گردیده است. ضمن بهره مندی از راهنمایی ها و نظرات اساتید اهل فن به منظور دستیابی به مقالات مورد نظر واژگان کلیدی تخریب زیستی، تخریب نوری، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، انعقاد و لخته سازی، فرآیندهای بیولوژیکی، آنتی-بیوتیک ها و آلاینده های دارویی مورد استفاده قرار گرفت.

آب یک منبع طبیعی، کمیاب و ضروری برای زندگی انسان است که پایداری محیط زیست را نیز فراهم می کند و از لحاظ کیفی و کمی بخش مهمی برای هر اکوسیستم است. آب در مناطق مختلف جهان از لحاظ کمی و کیفی یکسان نیست. آلودگی اکثر منابع آبی در دنیا، که منجر به ایجاد اکوسیستم های آلوده می شود و همچنین سلامت موجودات زنده و انسان ها را تهدید می کند (۱). طبق داده های WHO و UNICEF، ۷۸۰ میلیون نفر به آب آشامیدنی دسترسی ندارند، از این تعداد ۱۸۵ میلیون نفر برای تأمین نیازهای روزانه خود از آب های سطحی استفاده می کنند (۲). صنعت داروسازی در چند دهه گذشته به سرعت توسعه یافته است به گونه ای که مقدار زیادی دارو در بسیاری از زمینه ها مانند دامپروری و بهداشت انسان مورد استفاده قرار می گیرد (۳). اگرچه استفاده از داروها فواید زیادی برای مردم به همراه داشته است، اما به دلیل پایداری ساختاری و عدم زیست تخریب پذیری آن ها خسارات زیادی را به محیط زیست وارد کرده است (۴). داروها آلاینده های نوظهوری هستند که در سراسر جهان به طور گسترده تولید و مصرف می شوند. در سال های اخیر، داروها در پیکره های مختلف محیط زیستی از جمله آب های سطحی، فاضلاب و خاک باقی مانده است. این ترکیبات طبقه جدیدی از آلاینده های بالقوه را به اثبات رساندند که ممکن است برای انسان و حیوانات سمی بوده (۶ و ۵) و همچنین منجر به افزایش مقاومت میکروارگانیسم ها اعم از باکتری ها، قارچ ها و ویروس ها شود (۷).

در گذشته آنتی بیوتیک ها از محصولات طبیعی تولید می گردیدند که با غربالگری آزمایشگاهی کشف شدند. اما با گذشت زمان آنتی بیوتیک های نیمه مصنوعی نیز مورد استفاده قرار گرفتند (۸). آنتی بیوتیک ها را می توان از طریق ساختار شیمیایی یا مکانیسم عملکرد آن ها طبقه بندی کرد (جدول ۱). با شروع تولید آنتی بیوتیک ها، غلظت چندین میلی گرم در لیتر آنتی بیوتیک در پساب های برخی از کشورهای آسیایی یافت شد. لارسون و همکاران (۲۰۰۷) غلظت بالایی از سیروفلوکساسین را در پساب حاصل از یک کارخانه تولید مواد دارویی در نزدیکی حیدرآباد، هند گزارش کردند (۹). آنتی بیوتیک ها قادر به اثرگذاری بر جمعیت میکروبی سیستم های فاضلاب هستند و با ورود به سیستم های تصفیه منجر به مهار فعالیت های باکتریایی فاضلاب شده و در نتیجه تجزیه مواد آلی به صورت جدی تحت تأثیر قرار می گیرند (۱۰) و همچنین ممکن است سبب ایجاد مقاومت آنتی بیوتیکی در انسان و حیوانات شوند (۱۱). آنتی بیوتیک ها هنگامی که تا حدی متابولیزه و متعاقباً دفع می شوند، به عنوان ترکیبات اصلی و همچنین متابولیت های آنها وارد چرخه آب می شوند. به طور کلی، ۵۰-۸۰٪ از کل ترکیبات اصلی از طریق ادرار و تا حدی از طریق مدفوع به صورت مخلوطی از ترکیبات متصل به متابولیت دفع می شود (۱۲). آنتی بیوتیک ها اغلب در حین تصفیه فاضلاب به طور کامل از بین نمی روند و سپس در آب های سطحی وارد می شوند. مشخصات اصلی فاضلاب دارویی به شرح زیر است: (الف) غلظت زیاد آلاینده های آلی و ترکیبات پیچیده (۱۳). (ب) مقدار بالای BOD و COD و اختلاف زیاد مقدار BOD/COD در

جدول (۱): خصوصیات فیزیک و شیمیایی انواع اصلی آنتی بیوتیک‌ها

منبع	فرمول مولکولی	جرم مولکولی	pKa	log _{kow}	شماره CAS	مخفف	ترکیب	طبقه
(۱۹)	C ₁₂ H ₁₂ C ₁₂ N ₂ O ₅	323.13		1.14	56-75-7	CAP	کلرامفنیکل	کلرامفنیکل (CP)
	C ₁₂ H ₁₅ C ₁₂ NO ₅ S	356.22		-0.27	15318-45-3	TAP	تیامفنیکل	
	C ₁₂ H ₁₄ C ₁₂ FNO ₄	358.21		0.37	76639-94-6	FF	فلورفنیکل	
(۱۹)	C ₃₈ H ₆₉ NO ₁₂	731.95	8.9	3.06	59319-72-1	ETM	اریترومایسین	ماکرولیدها (ML)
	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅	837.05	9.17	2.75	80214-83-1	RTM	روکسی ترومایسین	
۲۰، ۱۹، ۲۱	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O ₂ S	250.28	2.0/6.48	-0.34	68-35-9	SD	سولفادiazین	سولفونامیدها (SA)
	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O ₂ S	264.30	2.06/6.90	0.44	127-79-7	SM	سولفامرازین	
	C ₁₂ H ₁₄ N ₄ O ₂ S	278.34	2.65/7.65	0.14	57-68-1	SMT	سولفاماتازین	
	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	253.28	1.6/5.7	0.89	723-46-6	SMX	سولفامتو کسازول	
	C ₉ H ₉ N ₃ O ₂ S	255.32	2.2/7.24	0.05	72-14-0	ST	سولفاتیاژول	
	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	249.29	2.9/8.54	0.35	144-83-2	SP	سولفاپیریدین	
۲۰، ۱۹، ۲۱	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ ·HCl	444.43	3.3	-1.37	60-54-8	TC	تتراسایکلین	تتراسایکلین (TC)
	C ₂₂ H ₂₃ ClN ₂ O ₈ ·HCl	515.34	3.3/7.55	n/a	64-72-2		کلر تتراسایکلین	
	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ ·HCl	496.90	9.5	-0.9	2058-46-0		اکسی تتراسایکلین	
	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉ ·HCl	544.98	3.02/7.97	2.37	0		داکسی سایکلین هیکلات	
۲۰، ۱۹، ۲۱	C ₁₆ H ₁₈ FN ₃ O ₃	319.33	3.11/6.10	-0.46	70458-96-7	NFC EFC CIP OFC	فلورو کینولونها (FQ)	فلورو کینولونها (FQ)
	C ₁₉ H ₂₂ FN ₃ O ₃	359.4		0.70	93106-60-6		انروفلوکساسین	
	C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃	331.34	3.85/6.19	0.28	85721-33-1		سیپروفلوکساسین	
	C ₁₈ H ₂₀ FN ₃ O ₃	331.34	6.09	-0.02	82419-36-1		افلوکساسین	
(۲۲)		171.5-315.3	2.4	-	0.02-3.9		مترونیدازول ، فنبندازول ، اوکسفندازول	ایمیدازول
(۲۲)				0.9-2.9	2.7	334.4-470.3	پنی سیلین ها ، آمپی سیلین ، مروینم ، سفالوسپورین ها ، سفیتیوفور ، پنی سیلین ، سفوتیانم ، G	β-لاکتام ها

یا هر دو شکل در محیط طبیعی تخلیه می‌شوند (۲۹). آنتی بیوتیک‌های مصرفی توسط انسان از طریق دفع ادرار و یا مدفوع به فاضلاب تخلیه و در نهایت به تصفیه‌خانه‌های فاضلاب در محیط وارد می‌شوند. با این وجود بسیاری از شبکه‌های تصفیه‌خانه‌های فاضلاب تجهیزاتی برای حذف ریزآلاینده‌های بسیار قطبی مانند آنتی بیوتیک‌ها را در نظر نگرفته‌اند (۳۰ و ۳۱)، این مواد می‌توانند به آب‌های سطحی منتقل شده و پس از شستشو به آب‌های زیرزمینی وارد شوند. لجن تولید شده در شبکه‌های تصفیه‌خانه به عنوان کود خاک استفاده می‌شود و در صورت استفاده به عنوان کود می‌تواند مشکلاتی را ایجاد کند. برخی دیگر از منابع آلودگی قابل توجه، استفاده مستقیم آنتی بیوتیک‌های دامپزشکی

نتایج

بر اساس اطلاعات به دست آمده از مقالات مورد نظر در این مطالعه‌ی مروری در ابتدا به منابع ورود این دسته از مواد دارویی به محیط زیست اشاره و ضمن بررسی بروز آنتی بیوتیک‌ها به روش‌ها و فناوری‌های نوین جهت حذف آن‌ها پرداخته می‌شود.

۱. منابع آنتی بیوتیک در محیط

در سال‌های اخیر، استفاده از آنتی بیوتیک‌ها در دامپزشکی و داروهای انسانی بسیار گسترده بوده است، و در نتیجه، احتمال آلودگی آب با چنین ترکیباتی افزایش یافته است (۲۸). مطابق شکل ۱، این آلاینده‌ها به‌طور مداوم به‌عنوان ترکیبات اصلی، متابولیت‌ها، محصولات تخریب

بررسی کارایی فرآیند انعقاد در حذف داروی سیپروفلوکساسین صورت گرفت مشخص شد که پلی آلومینیوم کلراید دارای راندمان قابل قبولی برای حذف این دارو طی فرآیند انعقاد و لخته سازی بوده و همچنین دریافتند که انعقاد به‌عنوان روشی کارآمد برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی می‌باشد (۴۹). با این حال، این فرآیند سرعت پایینی در حذف مواد محلول دارد و علاوه بر تولید مقدار زیادی لجن شیمیایی، موفق به حذف کامل عوامل بیماری‌زا و مواد سمی کمیاب نمی‌شود. در نتیجه، اغلب به‌عنوان پیش تصفیه در تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود.

۴-۱-۲. شناور سازی (Flotation)

فرآیند شناورسازی روش مؤثری برای جداسازی از طریق دستیابی به تعداد زیادی از حباب‌های ریز در آب است که باعث می‌شود غلظت آلاینده‌های مشابه در فاضلاب بچسبد، پس از شناورسازی در سطح، جداسازی و حذف آلاینده‌ها انجام می‌شود (۵۰). با توجه به روش‌های مختلف تولید حباب‌های کوچک، فرآیند شناورسازی را می‌توان به شناورسازی الکترو، شناور سازی هوا و شناور سازی هوای محلول تقسیم کرد. در سال ۲۰۱۷ بر اساس پژوهشی که توسط کرد مصطفی - پور و همکاران در خصوص میزان کارایی استفاده از روش شناورسازی با هوای محلول در حذف آنیلین و پنی‌سیلین صورت گرفت دریافتند که این روش به ترتیب برای پنی‌سیلین و آنیلین دارای راندمان ۶۷/۴۵ و ۹۵ درصد است (۵۱). فرآیند شناور سازی معمولاً برای جداسازی ذرات کوچکی که تراکم آن‌ها نزدیک یا کوچکتر از آب است استفاده می‌شود. مزیت این روش سرمایه‌گذاری کمتر، مصرف انرژی کم، فرآیند ساده، نگهداری آسان است.

از طریق اجرای آن در سیستم پرورش آبزیان است. حذف نامناسب داروهای مصرف نشده و منقضی شده نیز می‌تواند به عنوان نقاط قابل توجهی از آلودگی در نظر گرفته شود که مستقیماً از تخلیه فاضلاب یا رسوب دفن زباله، پساب‌های پسماند حاصل از تولید یا ریختن تصادفی حین ساخت یا توزیع به دست می‌آیند (۳۲).

۲. بروز آنتی بیوتیک در محیط زیست

استفاده بی‌رویه از داروها موجب حضور فراگیر آن‌ها در محیط زیست شده است به گونه‌ای که تقریباً تمام جهان وجود آن‌ها را در سیستم‌های طبیعی و مصنوعی تأیید کرده‌اند (۳۳). تحقیقات گسترده‌ای در مورد حضور آنتی بیوتیک‌ها در محیط صورت گرفته است (جدول ۲). با توجه به سایر داروها، غلظت آنتی بیوتیک‌های اندازه‌گیری شده در کشورهای مختلف در محدوده یکسان غلظت در بخش‌های مختلف یافت شده است (۳۵ و ۳۶). گروه‌های آنتی بیوتیکی که تاکنون مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته اند، شامل برخی موارد می‌باشد که درجه اول ماکرولیدها، آمینوگلیکوزیدها، تتراسایکلین‌ها، سولفونامیدها، سولفانیل‌امیدها و کینولون‌ها هستند (۳۷ و ۳۸).

۳. راه‌های حذف و تخریب آنتی بیوتیک‌ها در محیط

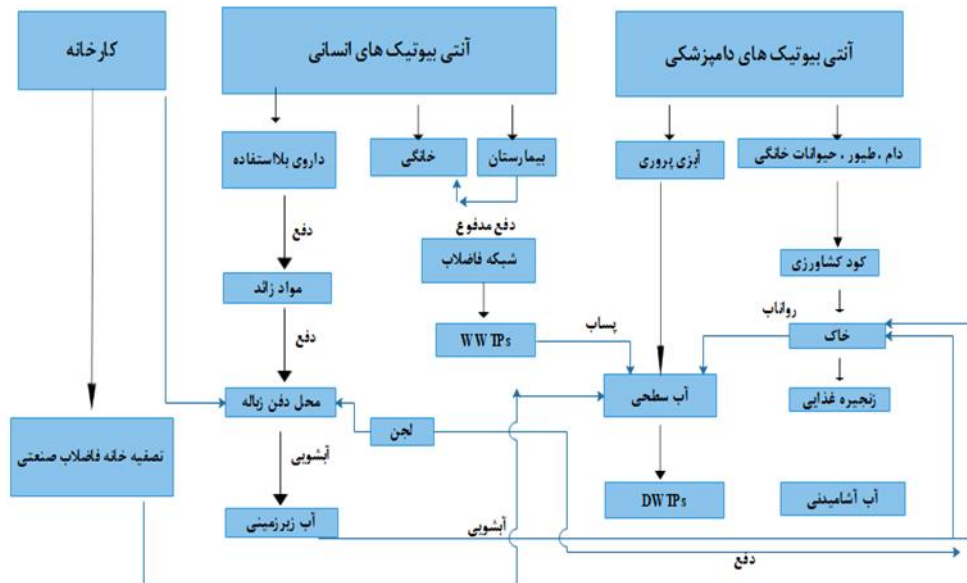
از بین بردن آنتی بیوتیک‌ها بسته به خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها و نتیجه سرنوشت و مسیرهای تخریب‌شان متفاوت است. در تصفیه-خانه‌های متداول فاضلاب، آنتی‌بیوتیک‌ها تحت فرآیندهای مکانیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قرار می‌گیرند. کارایی حذف تصفیه فاضلاب متداول به طور قابل توجهی متفاوت است و آن‌ها برای حذف آلاینده‌های نوظهور مانند آنتی بیوتیک‌ها طراحی نشده‌اند.

۴. فناوری‌های حذف آنتی بیوتیک‌ها از محیط‌های آبی

۴-۱. فرایندهای فیزیکوشیمیایی

۴-۱-۱. فرآیند کوآگولاسیون یا انعقاد

فناوری کوآگولاسیون یا انعقاد به دلیل قابلیت اطمینان اقتصادی، اولین انتخاب فناوری‌های تصفیه فیزیکی-شیمیایی است، که امروزه به‌طور گسترده در داخل و خارج از کشور استفاده می‌شود. این فرآیند تحت تأثیر خنثی‌سازی بار و انعقاد با افزودن مواد شیمیایی است (۴۸)، که پایداری کلوئیدها در فاضلاب از بین می‌رود و طی فرآیند به هم پیوستگی، پیوند و رسوب کلوئیدی رخ داده و سرانجام از فاضلاب جدا می‌شوند. در این فرآیند منعقد کننده‌های مشترک به دو دسته تقسیم می‌شوند: منعقد کننده نمک معدنی، عمدتاً آلومینیوم (سولفات آلومینیوم و آلوم) و نمک‌های آهن (کلرید آهن و سولفات آهن) و منعقد کننده‌های پلیمری که می‌توانند به مواد معدنی (PAC, PFS و غیره) و مواد آلی (پلی آکریل آمید و غیره) تقسیم شوند. افزودن مواد منعقد کننده، سبب جذب و لخته‌سازی آلاینده‌ها در فاضلاب و بهبود تجزیه بیولوژیکی می‌شود. در مطالعه‌ای که طی سال ۲۰۱۹ توسط اسدی و احمدی برای



شکل ۱. راه‌های ورود آنتی بیوتیک به محیط زیست (۳۳)

جدول (۲): حضور آنتی بیوتیک ها در آب و فاضلاب

آنتی بیوتیک‌ها	پساب تصفیه‌خانه فاضلاب (نانوگرم در لیتر)	آب سطحی (نانوگرم در لیتر)	آب زیرزمینی* (نانوگرم در لیتر)	منبع
پنی سیلین	بالاتر از ۲۰۰	بالاتر از ۳	-	۳۹
ماکرولاید	بالاتر از ۷۰۰	بالاتر از ۲۰	بالاتر از ۲	۳۹
اریترومایسین	بالاتر از ۲۸۹	-	۴۹	۴۰
کلاریترومایسین	۳۲۸	۶۵	-	۴۱ و ۴۲
روکسی ترومایسین	۷۲	-	۲۶	۴۳
سیپروفلوکساسین	۱۰۶	۹	-	۴۰
نورفلوکساسین	۱۰۱	۱۲۰	-	۴۴
افلوکساسین	۸۲	۲۰	-	۴۵
سولفامتو کسازول	۲۰۰۰	۴۸۰	۴۷۰	۴۶
تتراسایکلین	۲۰	۱	-	۳۹
کلرترتراسیکلین	-	۶۹۰	-	۴۴
کلرامفتیکل	۵۶۰	۶۰	-	۴۵
تیلوزین	-	۲/۸	-	۴۷

نمود (۵۳). جداسازی غشایی می‌تواند با فاضلاب‌هایی که تصفیه آن‌ها با روش‌های سنتی دشوار است مقابله کند و تغییر کیفیت آب تأثیر زیادی در اثر تصفیه نخواهد داشت. از مزایای این روش فرآیند ساده، عملکرد مناسب و عدم تغییر در ماهیت فاضلاب است، اما در حال حاضر گران بودن مازول غشایی و فرسایشی که در اثر آلودگی ایجاد می‌شود از مشکلات این روش محسوب می‌شود.

۴-۱-۴ جذب

فرآیند جذب روشی است که از مواد جامد متخلخل (مانند کربن فعال و سیلیکاژل) برای جذب آلاینده‌های موجود در فاضلاب استفاده می‌کند تا آلاینده‌ها بازیابی یا حذف شوند، در این صورت فاضلاب تصفیه می‌شود

۴-۱-۳ جداسازی غشایی

فرآیند جداسازی غشایی روشی است که شامل دیفیوژن- دیالیز، الکترودیالیز، اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون است که از انرژی خارج یا اختلاف پتانسیل شیمیایی به‌عنوان نیروی محرک برای جدا کردن آلودگی‌ها از فاضلاب استفاده می‌گردد (۵۲). نتایج مطالعه‌ای که بر روی حذف آنتی‌بیوتیک سفکسیم از پساب کارخانه‌جات آنتی‌بیوتیک‌سازی توسط سیستم غشایی میکروفیلتر، نانو فیلتر، اسمز معکوس و کربن فعال انجام شد نشان داد که درصد حذف سفکسیم برای غشا نانو فیلتر و اسمز معکوس به ترتیب ۹۳٪ و ۹۹٪ بوده و همچنین مشخص شد که در غلظت‌های بالای آلودگی پدیده قطبش در غلظت رخ می‌دهد که سبب کاهش عملکرد غشا شده پس بهتر است از غلظت‌های بالا اجتناب

راکتور ناپیوسته به‌طور کامل بر روی الگوی جریان مخلوط می‌شود، که یک نوع راکتور "تزریق آب - واکنش - زهکشی" است. این نوعی فناوری تصفیه فاضلاب، لجن فعال است که با هوادهی متناوب کار می‌کند و شامل: تزریق، واکنش، رسوب، زهکشی، کاهش می‌باشد. تمام فرآیندها به نوبت و درون یک راکتور با دستگاه همزن هوادهی انجام می‌شود، بنابراین نیازی به مخزن رسوب جداگانه نیست (۱۶). این روش از مزایای فرآیند ساده، عملکرد انعطاف پذیر، نگهداری و مدیریت ساده، انطباق زیاد با مقاومت در برابر ضربه و کیفیت پساب پایدار برخوردار است، بنابراین برای تصفیه فاضلاب با نوسانات زیاد کیفیت و مقدار آب مناسب است. با این حال، فرآیند SBR برای انجام رسوب و جداسازی لجن نیازمند زمان زیادی است، و در هنگام تصفیه فاضلاب با غلظت بالا که لازم است غلظت بالای لجن حفظ شود، حجیم شدن با ویسکوزیته بالا اتفاق می‌افتد (۶۶).

۴-۲-۲. بستر لجن بی‌هوازی (UASB)

فرآیند بستر لجن بی‌هوازی با جریان بالا یک فناوری تصفیه بیولوژیکی بی‌هوازی است که راکتور آن عمدتاً از سیستم توزیع آب نفوذی، منطقه واکنش، جدا کننده سه فاز، محفظه گاز و سیستم تخلیه آب تصفیه شده تشکیل شده است. در پایین راکتور، غلظت بالایی از لجن فعال وجود دارد که با عبور فاضلاب از راکتور در جهت پایین به بالا، بیشتر آلاینده‌های آلی را به CO_2 و CH_4 تبدیل می‌کند. به‌دلیل هم زدن گاز و چسبندگی حباب‌ها به لجن، یک لایه تعلیق لجن در بالای لایه لجن تشکیل می‌شود که برای تکمیل جداسازی فازهای گاز، مایع و جامد به جداکننده سه فاز نیاز دارد (۶۷). راکتور UASB دارای مزایای ساختار ساده، ظرفیت پردازش زیاد، بدون هم زدن مکانیکی، اثر تصفیه خوب و هزینه کم سرمایه گذاری است. با این حال، این امر در کشت میکروبی دشوار و در مدیریت پیچیده است. در مرحله اولیه راه‌اندازی، جریان متناوب باید تماس کافی بین سلول‌های باکتری و ماتریس ناشی از تولید ناکافی گاز را جبران کند (۶۸).

فرآیند لجن فعال در سیستم‌های بیولوژیکی به‌طور گسترده‌ای برای تصفیه پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این سیستم‌ها به‌صورت هوازی یا بی‌هوازی به تخریب ترکیبات آلی می‌پردازند و نیازمند نظارت مداوم دما و اکسیژن می‌باشند (۳۳) که در جدول ۳ برخی مطالعات انجام‌شده در حذف بیولوژیکی آنتی‌بیوتیک‌ها آورده شده است:

۴-۲-۳. بیوراکتور غشایی (MBR)

فرآیند بیوراکتور غشایی ترکیبی از فناوری غشا و تصفیه بیولوژیکی فاضلاب است که به‌جای مخزن رسوب ثانویه از غشای بالای فیلتراسیون برای دستیابی به جداسازی مایع و لجن استفاده می‌کند. این فرآیند به‌عنوان یک فناوری تصفیه فاضلاب که با غلظت و جداسازی یکپارچه شده است، می‌تواند لجن فعال و آلاینده‌های دارویی را توسط دستگاه جداسازی غشا جدا کرده و بر مشکل انبساط لجن در فرآیند لجن فعال شده سنتی غلبه کند (۶۹). علاوه بر این، می‌تواند زمان نگهداری هیدرولیک و زمان ماند لجن را با انعطاف پذیری کنترل کند، غلظت لجن فعال را در مخزن هوادهی افزایش دهد تا سرعت تخریب

(۵۴). معمولاً فرآیند جذب سطحی بر روی کربن فعال انجام می‌گیرد و برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها نیز استفاده شده است و دارای راندمان جذب ۹۰ درصد می‌باشد که بیانگر ظرفیت و سطح جذب بالای آن است (۵۵) و (۵۶). در سال ۲۰۱۰ مطالعه‌ای توسط کیم و همکاران انجام شد و جذب آنتی‌بیوتیک‌ها توسط کربن فعال به صورت گرانولی و پودری مورد بررسی قرار گرفت و جذب برای حالت پودری و گرانولی به ترتیب ۱۰۰٪ و ۹۲٪ گزارش شد (۵۷). در مطالعه‌ای دیگر، ززولی و همکاران در سال ۲۰۱۳ به میزان جذب آنتی‌بیوتیک پنی‌سیلین از محلول آبی توسط کانولای اصلاح شده پرداختند، نتایج این پژوهش نشان داد که حداکثر راندمان جذب برای غلظت‌های بالاتر جاذب (۸ گرم بر لیتر و $pH=3$) تا بالای ۹۷ درصد نیز صورت گرفته است البته شایان ذکر می‌باشد که درصد جذب به پارامترهای دیگری مثل غلظت پنی‌سیلین، زمان انجام واکنش و دیگر موارد نیز بستگی دارد و در نهایت مشخص شد که کانولا می‌تواند به‌عنوان یک جاذب ارزان و مؤثر در حذف پنی‌سیلین از پساب صنایع به کار برده شود (۶۰). به‌طور کلی جذب می‌تواند غلظت مواد آلی از جمله داروها در فاضلاب را کاهش دهد و ضمن بازیابی مواد مفید فرآیند بیوشیمیایی را بهبود بخشد (۳۱). با این حال، هزینه جذب زیاد است و بازسازی جاذب نیاز به مطالعه بیشتری دارد.

۴-۱-۵. الکترولیز

در این روش با استفاده از جریان الکتریکی، مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی اتفاق می‌افتد تا خاصیت و ساختار آلاینده‌های آلی موجود در فاضلاب تغییر یابد در حقیقت طی این فرآیند می‌توان با هیدروژن و اکسیژن تولید شده در دو سطح الکتروود، آلودگی‌های موجود در فاضلاب را اکسید و کاهش داد. در الکترولیز، سازوکارهای متنوعی وجود دارد، مهم‌ترین نقش الکتروشیمیایی، همراه با شناور سازی و لخته‌سازی، به‌منظور حذف آلاینده‌های موجود در محیط‌های آبی است (۶۱). مجیدی و همکاران در سال ۲۰۱۶ مطالعه‌ای با هدف بررسی تأثیر سونوالکتروفوتون بر حذف داروی سیپروفلوکساسین از محیط آبی انجام دادند و نتایج نشان داد که استفاده همزمان فرآیند اولتراسونیک با الکتروفوتون سبب افزایش راندمان حذف تا ۹۷ درصد می‌شود (۵۹). همچنین در سال ۲۰۱۹ براساس مطالعه‌ای که ملکوتیان و همکاران بر روی حذف داروی مترونیدازول از فاضلاب توسط راکتور بستر سیال شده با میکروالکترولیز آهن / زغال انجام دادند متوجه شدند که این سیستم برای فاضلاب واقعی و محلول سنتزی به ترتیب دارای راندمان حذف ۷۸ و ۹۰ درصد بوده و لذا حذف مؤثری آنتی‌بیوتیک‌ها از محلول‌های آبی صورت گرفته و برای مقیاس صنعتی نیز دارای کاربرد می‌باشد (۶۰). فرآیند الکترولیز دارای مزایایی چون بهره‌برداری ساده، تولید پساب با کیفیت پایدار، اثر رنگ‌زدایی تحت تأثیر و پوشش کمتر سطح است اما به‌دلیل مصرف زیاد انرژی زیاد نیازمند هزینه‌های مربوط به پردازش می‌باشد.

۴-۲-۴. فرآیندهای بیولوژیکی

۴-۲-۴. سیستم ناپیوسته متوالی (SBR)

به‌عنوان "سازگار با محیط زیست" توصیف می‌شوند (۷۸). تصفیه با AOPs را می‌توان در دو مرحله توضیح داد: یکی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و دیگری واکنش اکسیداتیو این رادیکال‌ها با مولکول‌ها (۷۹). آلاینده‌های آلی محلول را می‌توان توسط AOPs به CO₂ و H₂O تبدیل کرد. مهم‌ترین مزیت فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته این است که دوست‌دار محیط زیست هستند (۷۶ و ۸۰). یکی از طبقه‌بندی‌های احتمالی AOP ها بر اساس منبع تولید گونه های اکسید کننده یعنی روش تولید رادیکال های هیدروکسیل است. تولید رادیکال هیدروکسیل ممکن است با استفاده از UV/H₂O₂، UV، Fe⁺²/H₂O₂، TiO₂/H₂O₂، UV/O₃، و طی یک یا دو فرآیند انجام شود (۸۱). در واقع فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی را می‌توان در دو گروه طبقه بندی کرد: (۱) AOP غیر فتوشیمیایی (شامل ازن، ازن/پراکسید هیدروژن، اولتراسونیک و فرآیندهای فنتون) و (۲) AOP با استفاده فرآیند فتوشیمیایی (فرآیندهای همگن و ناهمگن) (۸۲).

۳-۴-۱-۱-۱ فرآیند اکسیداسیون شیمیایی با استفاده از ازن

ازن یک اکسید کننده قوی است که قادر به واکنش با تعداد زیادی از ترکیبات آلی و غیرآلی است و به طور فزاینده برای تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود (۸۳). پتانسیل اکسیداسیون بالای آن (E=2.08V) و عدم تشکیل محصولات جانبی خطرناک در طی فرآیند تصفیه، اهمیت این روش را در تصفیه آب و فاضلاب طی دهه‌های گذشته افزایش داده است.

بیولوژیکی را بهبود بخشد و به کنترل اتوماتیک دست یابد. این امر علاوه بر بهبود کارایی حذف آلاینده‌ها، در بسیاری از موارد باعث بازیافت مستقیم پساب می‌شود (۷۰). در مطالعه‌ای کیمورا و همکاران در سال ۲۰۰۵ میزان حذف ترکیبات دارویی توسط بیوراکتورهای غشایی را بررسی کردند و دریافتند که واحد انعقاد و لخته‌سازی تأثیر قابل توجهی در حذف این مواد نداشت اما داروی ایبوپروفن به‌صورت کامل توسط تصفیه بیولوژیکی حذف شد و همچنین علی‌رغم عدم حذف دیکلوفناک و دیکلوپروفن توسط فرآیند لجن فعال و MBR، برای داروهای ناپروکسن، کتوپروفن و مفنامیک اسید دارای عملکرد بهتری است (۷۱). بیوراکتور غشایی از مزایای توانایی جداسازی زیست توده میکروبی قوی، پایداری عملکرد بالا و کیفیت پساب بالا برخوردار است. با این حال، هنوز هم برخی از معایب مانند هزینه‌های بالا، آلودگی آسان ماژول غشا، عمر مفید محدود غشا وجود دارد (۷۲). در جدول ۴ مزایا و معایب این تصفیه های رایج بطور خلاصه شرح داده شده است:

۳-۴-۲ فرآیندهای شیمیایی

۳-۴-۱ فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP)

از آنجا که سیستم روش‌های تصفیه متداول برای تصفیه آلاینده‌های نو ظهور در آب، مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، با توجه به ساختار پیچیده و ثبات شیمیایی بالایی که دارند، کارایی چندانی ندارند و نمی‌توانند زمینه را برای تخریب کامل آن‌ها فراهم کنند، در نتیجه، لازم است سیستم‌های مدرن‌تری مانند فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) اتخاذ شود. امروزه اجرای برنامه‌های تولید پاک با هدف کاهش پساب‌های آلاینده و به‌ویژه استفاده از فناوری‌های پایدار محیط زیست در فرآیندهای صنعتی، از اهمیت بالایی برخوردار است (۷۳) لذا استفاده از فناوری‌های AOP در حال توسعه است. AOP ها فناوری‌های جدید تصفیه آب هستند که با توجه به قابلیت کاربردی‌شان مورد استفاده قرار گرفته‌اند (۷۴) و گروهی از روش‌های بسیار کارآمد را برای تصفیه آب و فاضلاب تشکیل می‌دهند (۷۵).

در طول اکسیداسیون آلاینده‌های آلی، هدف تولید مولکول‌های معدنی ساده و نسبتاً بی‌ضرر است (۷۶). این فرآیندها عمدتاً بر اساس تولید "in situ" رادیکال هیدروکسیل (OH) می‌باشد که یک اکسیدان بسیار قوی است، و در غلظت‌های کافی به اندازه کافی برای تأثیر بر کیفیت آب مشخص می‌شود. رادیکال‌های هیدروکسیل در گروه اکسیدان‌های قدرتمند بهینه هستند زیرا مجموعه‌ای از نیازها را برآورده می‌کنند (۸):

- آلاینده‌های ثانویه تولید نمی‌کنند.
- آن‌ها سمی نیستند و طول عمر بسیار کمی دارند.
- برای قطعات تجهیزات خورنده نیستند.
- کاربرد آن ساده است.

فرآیندهای AOP به اثربخشی رادیکال OH بستگی دارد، که دومین گونه شناخته شده با قدرت اکسیدان بالاتر پس از فلور است (۷۷). در شرایط عملیاتی بهینه، به‌عنوان مثال زمان تماس کافی، می‌تواند آلاینده مورد نظر را به CO₂ و H₂O، پایدارترین محصولات نهایی اکسیداسیون شیمیایی و مواد معدنی تبدیل کند. به‌همین دلیل، تعریف فوق‌العاده AOPs در مورد فرآیندهای شیمیایی این است که آن‌ها به‌طور کامل

جدول (۳): حذف آنتی‌بیوتیک‌ها توسط فرآیندهای بیولوژیکی

منبع	راندمان حذف (%)	دارو	شرایط	نوع سیستم
۶۲	۹۵	تیلوزین	pH= 6.5-7.8 راکتور بی‌هوای با جریان رو به بالا دوره بازگست: ۲ تا ۴ روز	هضم بی‌هوای
۶۳	۷۵	کلروتتراسایکلین	pH= 7.5 دما= ۳۵ طول دوره: ۳۳ روز	هضم بی‌هوای
۶۴	>۴۰	تتراسایکلین	چرخه ۶ساعته با ۲ دقیقه غذادهی، ۱۰۰ دقیقه شرایط بی‌هوای و ۲۰۰ دقیقه هوای رمان ماند هیدرولیکی: ۱۶٫۵ ساعت	سیستم ناپوسته متوالی
۶۵	۸۸/۶	سیپروفلوکساسین	-	بیوراکتور غشایی
۶۵	۹۱/۴	آزیترومایسین	-	بیوراکتور غشایی

جدول (۴): مزایا و معایب انواع مختلف تصفیه آب

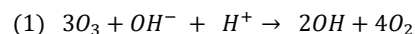
تصفیه فیزیکی یا فیزیکوشیمیایی	تصفیه بیولوژیکی	تصفیه شیمیایی	نوع آلاینده
صنعتی (آلی، معدنی، فلزات)	صنعتی و خانگی (غلظت کم آلی و برخی مواد غیر آلی)	صنعتی (آلی، معدنی، فلزات)	
فیلتراسیون جذب هوای شناور استخراج گوالکواسیون ته نشینی	بی‌هوای هوای لجن‌های فعال	اکسیداسیون حرارتی (احتراق) اکسیداسیون شیمیایی تبادل یونی رسوب شیمیایی	روش‌ها
هزینه کم سرمایه نسبتاً ایمن کار با آن آسان است	نگهداری آسان نسبتاً ایمن از بین بردن محلول آلاینده‌ها کار با آن آسان است	درجه بالایی از تصفیه از بین بردن آلاینده‌های محلول	مزایا
انتشار مواد فرار هزینه انرژی بالا تعمیر و نگهداری مجتمع	انتشار مواد فرار به از بین بردن لجن‌های باقی‌مانده حساس به سموم یا آنتی‌بیوتیک‌ها	هزینه‌های بالای سرمایه و بهره‌برداری عملیات دشوار	معایب

اگر اکسیداسیون با واسطه O_3 تحت pH اسیدی یا تقریباً خنثی انجام شود، تخریب آلاینده‌ها عمدتاً از طریق واکنش‌های مستقیم بین O_3 و مولکول‌های آلی اتفاق می‌افتد. چندین پارامتر عملیاتی بر تشکیل O_3 و تبدیل به رادیکال‌های $\cdot OH$ تأثیر می‌گذارند. از بین این پارامترها، ساختار شیمیایی آلاینده، غلظت آلاینده، کیفیت پساب، pH و دما باید در نظر گرفته شوند.

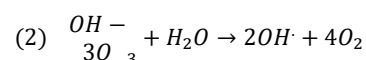
۴-۳-۱-۲ فرآیند ازن/پراکسید هیدروژن (O_3/H_2O_2)

سیستم اکسیداسیون ترکیبی O_3/H_2O_2 در مواردی که واکنش مستقیم آلاینده ازن از یک سیستم حرکتی کند به دلیل مشکلات انتقال ماده مایع گاز-مایع برخوردار است، بازدهی بالاتری نسبت به ازن تولید می‌کند (۸۴). مکانسیم تخریب پراکسید هیدروژن/ازن می‌تواند در مقایسه با روش ازن به تنهایی بازده بالاتری داشته باشد و H_2O_2 ضمن افزایش درصد تجزیه O_3 در آب، منجر به تولید تعداد بیشتری از رادیکال‌های $\cdot OH$ بسیار واکنش‌دهنده در محلول واکنش شود (۸۶ و ۸۷). به دلیل

ازن به دو روش مختلف مستقیم (واکنش مستقیم با ازن محلول (O_3) و غیرمستقیم (از طریق تشکیل رادیکال‌ها (OH)). با مواد واکنش می‌دهد. این دو مسیر واکنش توسط انواع مختلف سینتیک مدیریت شده و منجر به تولید محصولات مختلف اکسیداسیون می‌شوند (۸۴). گسترش هر دو مکانیزم در طول تخریب یک ترکیب به عواملی مانند ماهیت آلاینده، دوز ازن یا pH محیط بستگی دارد. در شرایط اسیدی ($pH < 4$) ازن زدایی مستقیم وجود دارد (واکنش ۱):



مقادیر بالای pH (> 11) باعث کارایی بیشتر می‌شود و ازن با تمام ترکیبات آلی و غیر آلی موجود در محیط واکنش به طور تصادفی رفتار می‌کند (۸۵). مکانسیم واکنش ساده ازن در pH بالا در زیر آورده شده است (واکنش ۲):



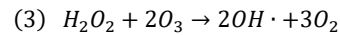
در این شرایط، آهن را می‌توان به عنوان یک کاتالیزور واقعی در نظر گرفت (واکنش ۸) (۹۱). در غیاب نمک آهن یا فریک، هیچ شواهدی از تشکیل رادیکال هیدروکسیل وجود ندارد. با افزایش غلظت آهن، میزان اکسیداسیون ترکیبات آلی تا جایی افزایش می‌یابد که افزایش اضافی غلظت آهن بی‌اثر است. بازده فرآیند با pH محلول که مقادیر مطلوب آن بین ۲ تا ۴ و همچنین نسبت کاتالیزور در محلول است ارتباط دارد (۷۳). سرعت واکنش در فرآیند فنتون با افزایش دما افزایش می‌یابد، که این اثر در دماهای زیر ۲۰ درجه سانتی‌گراد بارزتر می‌شود. با این حال، هنگامی که دما به ۴۰-۵۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد، اثربخشی معرف کاهش پیدا می‌کند. این به دلیل تجزیه سریع H_2O_2 به اکسیژن و آب است. از نظر عملی، بیشترین کاربردهای تجاری این معرف در دمای بین ۲۰-۴۰ درجه سانتی‌گراد اتفاق می‌افتد. مزایای این روش در تصفیه آب / فاضلاب شامل کاربردی ساده و قابل انعطاف، مواد شیمیایی با کاربرد آسان و نسبتاً ارزان و همچنین عدم نیاز به انرژی ورودی است (۹۲). اثر شرایط عملیاتی فرآیند فنتون در بهبود تجزیه بیولوژیکی و معدنی شدن آنتی‌بیوتیک‌های آموکسی‌سیلین، آمپی‌سیلین و کلوکساسیلین در محلول آبی بررسی شد. نتایج نشان داد که کارایی بالای حذف برای محلول آبی حاوی ۱۰۴، ۱۰۵ و ۱۰۳ میلی‌گرم در لیتر به ترتیب برای آموکسی‌سیلین، آمپی‌سیلین و کلوکساسیلین در شرایط بهینه ۰/۳ گرم در لیتر فنتون و pH 3 اتفاق می‌افتد. این مطالعه نشان داد که فرآیند فنتون می‌تواند برای پیش تصفیه فاضلاب آموکسی‌سیلین، آمپی‌سیلین و کلوکساسیلین برای تصفیه بیولوژیکی استفاده شود (۹۹).

۴-۳-۱-۴ فرآیند اولتراسونیک

امواج التراسونیک به عنوان انواع امواج مکانیکی طبقه‌بندی می‌شوند که در آن‌ها نوسان فرکانس فراتر از محدوده شنوایی انسان است (۲۰-۲۰ KHZ). این امواج با داشتن ویژگی‌های خاص، عملکردهای متنوع و جالبی را ارائه می‌دهند. بنابراین، امواج مافوق صوت، دارای خصوصیات انحراف، انعکاس، نفوذ پذیری و پراش هستند. روش‌های مختلفی برای تولید این امواج وجود دارد (۹۳ و ۹۴).

یکی از ویژگی‌های این روش، تأثیر بر روی مواد آلی با حلالیت کم یا فرار بودن زیاد و همچنین تأثیر آن بر ریز آلانده‌ها مانند داروها است (۹۵). همچنین در این فرآیند تأثیر بسیاری از فاکتورها بر روی کارایی آن مانند فرکانس صوت، تراکم صوتی، نوع و ماهیت آلانده، دمای آب و ماتریس آب وجود دارد (۹۶). حذف آلانده دارویی از محلول‌های آبی توسط فرآیند اولتراسونیک در حضور نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و همچنین پراکسید هیدروژن انجام شد. بالاترین تخریب ایوپروپرفن ۹۲/۵۸٪ بود که در فرکانس ۳۵ کیلوهرتز، زمان ماند ۹۰ دقیقه و pH = 3 اتفاق افتاد. یافته‌های حاصل از این مطالعه نشان داد که امواج فراصوت همراه با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بیشترین بازده را برای تخریب آلانده دارویی از محلول‌های آبی داشته‌اند. علاوه بر این، پارامترهای غلظت پراکسید هیدروژن، pH، فرکانس اولتراسونیک، کل کربن آلی و زمان فراصوت در تخریب آلانده مؤثر بوده است (۹۳). در جدول ۵ بخشی از مطالعات صورت گرفته در حذف آلانده‌های آنتی-بیوتیکی توسط فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی آورده شده است:

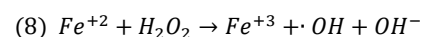
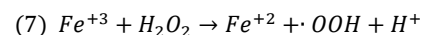
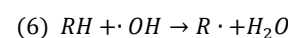
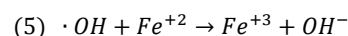
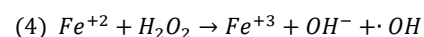
هزینه بالای تولید ازن، این ترکیب فرآیند را از نظر اقتصادی عملی می‌کند (۸۸). عوامل مختلفی از جمله مصرف انرژی، حلالیت کم ازن در آب و حساسیت آن به چندین عامل فرآیند پراکسید هیدروژن / ازن را محدود می‌کنند. در زیر مکانیسم کلی فرآیند پراکسید هیدروژن / ازن آورده شده است (واکنش ۳):



pH محلول نیز مانند فرآیند ازن برای خروجی فرآیند بسیار مهم است. به طوری که بالاترین میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با افزودن پراکسید هیدروژن به محلول آبی O_3 در شرایط pH بالا بدست خواهد آمد (۸۹). در مطالعه‌ای گیانگ و همکاران (۲۰۱۰) حذف دو آنتی‌بیوتیک لینکومایسین و اسپکتینومایسین با استفاده از ازن مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که ازن با آنتی‌بیوتیک‌های انتخاب شده به سرعت واکنش نشان می‌دهد و سرعت واکنش به میزان قابل توجهی به pH محلول بستگی دارد. به طوری که برای لینکومایسین، ازن به ترتیب به گروه آمین آزاد و گروه گوگرد با ثابت بودن سرعت مطلق $1.06 \times 10^{-6} \times 2/76 M^{-1} \cdot s^{-1}$ (برای فرم مونوپروتونات) حمله می‌کند. در حالی که برای اسپکتینومایسین، ازن به ترتیب به دو گروه آمین آزاد با ثابت بودن سرعت مطلق $1.06 \times 1/2 M^{-1} \cdot s^{-1}$ (برای فرم خنثی) و $1.05 \times 3/30 M^{-1} \cdot s^{-1}$ (برای فرم مونوپروتونات) حمله می‌کند. این ثابت‌های سرعت در مقاومت یونی صفر اصلاح شده‌اند. آمین پروتون شده نسبت به ازن غیرفعال است. بنابراین می‌توان بیان کرد که لینکومایسین و اسپکتینومایسین می‌توانند به طور مؤثر توسط فرایندهای ازن در pH خنثی حذف شوند (۲۰).

۴-۳-۱-۳ فرآیند فنتون

واکنش فنتون به عنوان واکنش آهن (Fe (II)) با H_2O_2 شناخته می‌شود (۹۰). معرف فنتون دارای ظرفیت اکسیداسیون زیادی نسبت به طیف وسیعی از مواد آلی آروماتیک (فنل، پلی فنول و غیره) و ترکیبات آلیفاتیک (الکل‌ها، آلدئیدها و غیره) است. گونه اصلی اکسید کننده، رادیکال هیدروکسیل است که در واکنش اولیه بین پراکسید هیدروژن و نمک‌های Fe^{2+} تولید می‌شود (۱۴). رادیکال $\cdot OH$ از طریق عامل واکنش بین نمک‌های H_2O_2 و Fe^{2+} ایجاد می‌شود (واکنش ۴). بنابراین، رادیکال هیدروکسیل تشکیل شده می‌تواند با Fe (II) واکنش دهد و یون فریک (Fe (III)) را ایجاد کند (واکنش ۵). به عنوان یک گزینه، رادیکال‌های هیدروکسیل قادر به واکنش با آلانده‌های آلی و شروع اکسیداسیون در یک جریان فاضلاب هستند (واکنش ۶) همچنین مطابق واکنش ۷ در pH بین ۲/۷ و ۲/۸ می‌توانند منجر به تخریب Fe^{2+} به Fe^{3+} شوند.



۴-۳-۲- فرآیندهای اکسیداسیون فتوشیمیایی ۴-۳-۱- فتولیز

روش‌های فوتولیتیک برای تخریب آلاینده‌های محلول در آب مبتنی بر تأمین انرژی به ترکیبات شیمیایی به صورت تابش است که توسط مولکول‌های مختلف جذب می‌شود و برای مدت زمان لازم برای انجام واکنش‌های مختلف شیمیایی به حالت‌های برانگیخته می‌رسد (۱۰۶). مولکول‌ها، انرژی تابشی را به صورت واحدهای کوانتیزه به نام فوتون جذب می‌کنند، که انرژی مورد نیاز برای تحریک الکترون‌های خاص و تشکیل رادیکال‌های آزاد را فراهم می‌کند و یک سری واکنش‌های زنجیره‌ای برای تولید محصولات واکنش دارند. این رادیکال‌های آزاد می‌توانند با انتقال الکترونیکی از حالت برانگیخته مولکول آلی به اکسیژن مولکولی، و در نتیجه رادیکال سوپراکسید (O_2^-)، یا سایر معرف‌های شیمیایی مانند ازن یا پراکسید هیدروژن ایجاد کنند. بنابراین رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند (۱۰۷). این روش‌های فتولیتیک به دلیل داشتن انرژی بیشتر فوتون‌هایشان که در معادله پلانک نشان داده شده است، از اشعه ماورا بنفش استفاده می‌کنند (معادله ۱).

$$(1) E_{\lambda} = hc/\lambda$$

که E_{λ} انرژی فوتونی است که به طول موج (λ) تابش مرتبط است. h ثابت پلانک و c سرعت نور است. بنابراین، فتولیز مستقیم شامل برهم کنش نور با مولکول‌ها برای ایجاد تفکیک آن‌ها به قطعات ساده‌تر است. به همین دلیل، در هر فرآیندی که در آن از اشعه ماورا بنفش استفاده می‌شود، می‌توان فتولیز انجام داد. شدت و طول موج تابش یا عملکرد کوانتومی ترکیبی که باید از بین برود، عواملی هستند که بر عملکرد فرآیند تأثیر می‌گذارند. معمولاً از لامپ‌های بخار جیوه به عنوان منبع تابش UV، استفاده می‌شود (۱۰۸). تجزیه نوری غیر مستقیم به دلیل

اکسیداسیون توسط رادیکال‌هایی است که هنگام تحریک نور برخی از مولکول‌ها تولید می‌شوند، و به عنوان حساسیت به نور شناخته می‌شوند. مواد آلی محلول - به ویژه اسیدهای هیومیک و فولویک - و یون‌های نیترات دو نمونه از موارد حساس به نور هستند که معمولاً در محیط‌های آبی یافت می‌شوند (۱۰۹). حذف سفازولین (CFZ) و سفافیترین (CFP)، سفالکسین (CFX) و سفادرین (CFD) با استفاده از فرآیند فتولیز انجام شد. نتایج نشان داد که بیکربنات باعث افزایش تخریب نوری CFD و CFX در محیط‌های طبیعی آب می‌شود. در این مطالعه همچنین TOC و محصولات جانبی مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. فتولیز مستقیم منجر به معدنی شدن ترکیبات CFD، CFX و CFP شد. تغییر شکل (بدون معدنی شدن) تمام سفالوسپورین‌ها از طریق فتولیز مستقیم مشاهده شد و منجر به ایجاد محصولات جانبی با سمیت کمتر گردید. همچنین مشخص شد که CFZ بعد از فقط چند ساعت شدیدترین سمیت حاد را به نمایش می‌گذارد، که ممکن است تا حد زیادی به قسمت ۵-متیل-۴،۳-تیا دیازول-۲-تیول آن نسبت داده شود (۱۱۰). در مطالعه‌ای دیگر تخریب چهار آنتی‌بیوتیک از گروه بتالاکتام از جمله آموکسی‌سیلین، آمپی‌سیلین، پنی‌سیلین V و پیراسیلین با استفاده از فتولیز و تحت شرایط شبیه‌سازی شده محیطی مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که تمام آنتی‌بیوتیک‌های بتالاکتام در این مطالعه با نور خورشید شبیه‌سازی شده (۱ کیلووات بر متر مربع) با نیمه عمر بین ۲-۳ تا ۷ ساعت قابل تجزیه نوری هستند. همچنین محصولات جانبی ایجاد شده با استفاده از کروماتوگرافی مایع همراه با طیف سنجی جرمی با وضوح بالا نشان داد که هیدرولیز حلقه بتالاکتام واکنش تحول اولیه است و به دنبال آن اسید کربوکسیلیک و دی‌متیل تیا زولیدین کربوکسیلیک حذف می‌شود (۱۰۶).

جدول (۵): حذف آنتی بیوتیک‌ها توسط فرآیندهای اکسیداسیون شیمیایی

منبع	نتایج	شرایط عملیاتی	نوع فرآیند	ماتریکس	آنتی بیوتیک
۲۰	نرخ واکنش مرتبه ۲ با افزایش pH افزایش می‌یابد. - در ۱۰ ثانیه، تخریب کلی حاصل شد.	0.10 mM O ₃ -0.06 pH=2-9	ازوناسیون	آب مقطر	اسپکتینومایسین
۹۷	۹۰٪ حذف پس از ۴ دقیقه و ۱۸٪ معدنی شدن پس از ۲۰ دقیقه. - درجه کم معدنی شدن	1.6- 10.4 M O ₃ pH.5-7.2	ازوناسیون	آب دیونیزه	آموکسی‌سیلین
۹۸	حداکثر نسبت زیست تخریب- پذیر (> 40/0) در H ₂ O ₂ / نسبت COD مولی ۲ به ۱، H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ نسبت مولار به ۵۰ و pH= 3.5 پس از ۳۰-45 دقیقه واکنش به- دست آمد. تحت این شرایط، تخریب کامل در ۱ دقیقه	نور ماورا بنفش (۶ وات) در ۳۶۵ نانومتر با نسبت مولی H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ ۱۰۰-۱ و pH= ۲-۴	فتوفتتون	فاضلاب شبیه- سازی شده	آموکسی‌سیلین

	(حذف 71 TOC به دست آمد - این مطالعه نشان داد که می‌توان از عکس فنتون به- عنوان پیش‌درمانی برای بهبود تجزیه بیولوژیکی آموکسی- سیلین استفاده کرد.				
۹۹	د ر شرایط مطلوب (نسبت مولی $H_2O_2 / Fe^{2+} + 10$ و $pH=3$) تخریب کامل آنتی‌بیوتیک‌ها در ۲ دقیقه حاصل شد.	H_2O_2 / $pH=2-4$ مولار / نسبت COD 1.0-3.5 مولی $H_2O_2 / Fe^{2+} + 2$ 150	فنتون	آب مقطر	آموکسی سیلین آمی سیلین کلوکساسیلین
۱۰۰	حذف کامل بستر OFX و TMP با ۷۵ میلی‌گرم در لیتر از H_2O_2 در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه تحت تابش خورشید انجام شد. حذف OFX و TMP با فرآیند فتو- فنتون خورشیدی به دنبال سینتیک مرتبه اول بود.	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	فتوفنتون		افلوکساسین (OFX) و تریمتوپریم (TMP)
۱۰۱	بیشترین تخریب در محدوده pH 3-5 رخ داد. (ثابت نرخ - $0.316 / pH$ در ساعت برای $pH = 3$). با این حال، با افزایش غلظت کاتالیست از ۵ به ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، سرعت ثابت از $0.073 / 0.04$ در ساعت کاهش یافت.	$\alpha - Fe_2O_3 @ g-C_3N_4$	فتوفنتون		تراسایکلین (TC)
۱۰۲	در ۳۰ دقیقه ۹۶٪ دارو با فرآیند فتو فنتون حذف شد در حالی که فقط ۱۵٪ حذف در صورت انجام فرآیند فنتون انجام شد.	$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	فنتون و فتوفنتون		۵-فلوروراسیل
۹۶	مقادیر مطلوب برای pH (۳)، دما (۴۰ درجه سانتی‌گراد)، زمان (۱۵ دقیقه)، دوز کاتالیزور (۱ گرم در لیتر)، غلظت H_2O_2 (۵۰ میلی‌گرم در لیتر) و غلظت اولیه آزیترومايسين (۲۰ میلی‌گرم در لیتر) به دست آمد. بالاترین بازده تخریب ۹۸/۴ محاسبه شد.		اولتراسونیک	محللول آبی	آزیترومايسين
۱۰۳	ثابت تخریب با کاهش دما به طور قابل توجهی کاهش یافت. CIP در سونولیز عمدتاً با واکنش با OH تولید تخریب می‌شود.	544/801/ 1081 kHz 0.20WmL 60 min	اولتراسونیک	محللول آبی	سیپروفلوکساسین (CIP)

۱۰۴	فراصوت از طریق تعیین نسبت BOD5 / COD در نمونه- های تحت تصفیه ، تجزیه- پذیری زیست محیطی را افزایش می‌دهد ، که نشان می‌دهد فراصوت می‌تواند	۲۰ کیلوهرتز WmL 1۰,۱-۰,۰۲۵ ۶۰ دقیقه	اولتراسونیک	آب مقطر	آموکسی سیلین
۱۰۵	بار منفی سولفامتوکسازول جدا شده روی اتم N در وسط مولکول سولفامتوکسازول است و باعث می‌شود هر دو حلقه دور از سطح نانولوله‌های کربنی تک جداره(SWNT) قرار بگیرند.	۱۰۰ کیلوهرتز WmL 1۰,۱۸ ۶۰ دقیقه	سونوکاتالیست	پساب فاضلاب	سولفامتوکسازول

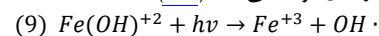
در میان AOP های مختلف، فرآیندهای فوتوکاتالیستی ناهمگن می-توانند ضمن کاهش تولید واسطه‌های مضر، با موفقیت طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها را در فشار و دمای محیط مورد حمله قرار دهند(۱۱۵) و (۱۱۶). این فرآیند با تحریک و انتقال یک الکترون از VB که پر از الکترون است به CB که فاقد الکترون است، آغاز می‌شود. در این فرآیند، فوتوکاتالیست انرژی کافی را که تقریباً برابر با سطح انرژی شکاف باند آن است، جذب می‌کند تا برانگیخته شود. این فرآیند یک جفت الکترون حفره ایجاد می‌کند که با مولکول‌های آب و اکسیژن یا گروه‌های هیدروکسیل واکنش نشان می‌دهد تا گونه‌های اکسیژن فعال، یعنی آنیون‌های سوپر اکسید (O₂) و رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) تولید کند(۱۱۶). سپس گونه‌های رادیکال اکسی به اجزای اصلی ترکیبات آلی حمله می‌کنند و از طریق واکنش‌های اکسیداسیون آن‌ها را تجزیه می‌کنند. به‌طور کلی، مکانیسم فوتوکاتالیست نیمه‌هادی در پنج مرحله اصلی انجام می‌شود:

- ۱) انتقال واکنش‌دهنده در فاز مایع به سطح ؛
- ۲) جذب واکنش‌دهنده ؛
- ۳) واکنش در مرحله جذب شده ؛
- ۴) دفع محصولات ؛
- ۵) حذف محصولات از منطقه میانی.

چندین محقق از این روش برای از بین بردن آنتی‌بیوتیک‌های مختلف استفاده کرده‌اند و کارایی بالایی را برای این روش گزارش شده است(۲۷) و (۱۱۷) و (۱۱۸). دی اکسید تیتانیوم به‌دلیل هزینه کم، عدم نیاز به انرژی زیاد، بازده بالا و عدم آلودگی، محبوبیت بیشتری نسبت به سایر کاتالیزورها دارد. همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، گان و همکارانش TiO₂ را از طریق روش‌های مختلف تهیه کرده و برای تخریب فتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک سیپروفلوکساسین استفاده کردند. نتایج نشان داد که میزان حذف TOC از محلول CIP مورد استفاده از TiO₂(هیدروترمال، TiO₂(کلسیناسیون) و TiO₂(ترکیب هیدروترمال و کلسیناسیون) به ترتیب ۷۶/۶۶٪، ۵۷/۰۷٪ و ۲۸/۷۳٪ بود (۱۱۹). علاوه بر این، برای حذف انواع دیگر داروها مانند کلرامفنیکل (نوعی آنتی‌بیوتیک کلرامفنیکل)، همچنین طبق گزارش قبلی، TiO₂ تخریب کم مولکول آلی را پس از ۴ ساعت روشنایی نشان داد (۱۲۰). در جدول ۶ برخی

۴-۳-۲-۲. فرآیند فتوفنتون

فرآیند فتوفنتون با ترکیب H₂O₂ و اشعه ماورا بنفش با یون‌های آهن Fe (II) (واکنش ۹) یا Fe (III) اتفاق می‌افتد. عامل اصلی مکانیسم در این فرآیند حضور نمک‌های آهن به‌عنوان فتوکاتالیست و H₂O₂ به‌عنوان یک ماده اکسید کننده می‌باشد(۱۱۱). روش فتوفنتون روشی کاربردی و ارزان برای تصفیه آب و فاضلاب است و رادیکال‌های هیدروکسیل زیادی تولید می‌کند (۱۱۲).



برای فرآیند فتوفنتون زمان واکنش بسیار کمی لازم است و بسته به میزان pH، غلظت H₂O₂ و آهن اضافه می‌شود. تخریب آنتی‌بیوتیک آمپی سیلین (AMP) توسط فرآیند فتون و فتوفنتون مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر سه متغیر اصلی حاکم بر غلظت جنبشی تخریب (pH، H₂O و Fe (II)) نیز بررسی شد. شرایط بهینه برای واکنش‌های فتون و فتوفنتون به شرح زیر حاصل شد: pH 3.5، حدود ۴۰۰ میکرومول بر لیتر H₂O و ۸۷ میکرومول بر لیتر Fe (II). در شرایط بهینه، حذف کامل AMP به ترتیب پس از ۱۰ دقیقه و ۳ دقیقه برای واکنش‌های فتون و فتوفنتون حاصل شد. درجه اکسیداسیون، که به‌عنوان میانگین میزان اکسیداسیون (AOS) اندازه‌گیری می‌شود نیز نشان داد که واکنش فتوفنتون بیشتر واسطه‌های اکسیداسیون را با سرعت بیشتری تولید می‌کند(۱۱۲).

۴-۳-۲-۳. فرآیند فتوکاتالیست

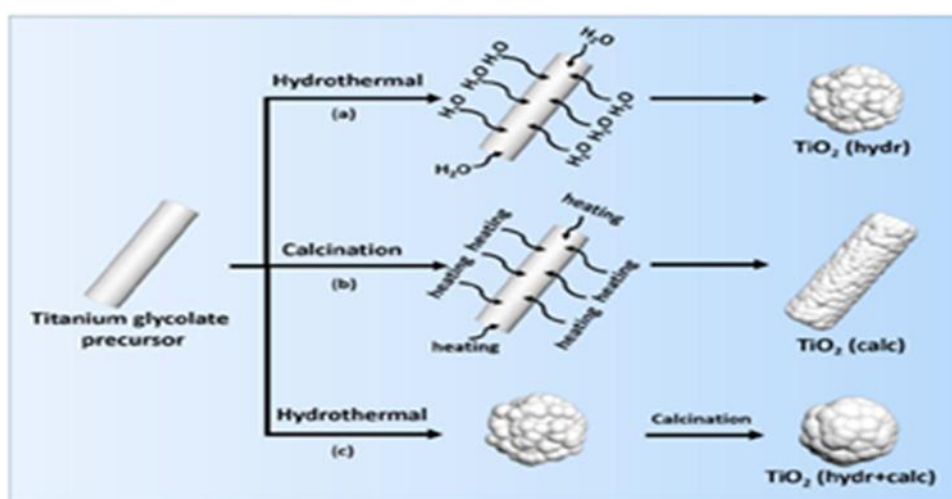
فوتوکاتالیست‌ها موادی هستند که آلاینده‌های آب و فاضلاب را از بین می‌برند و آن‌ها را به مواد بی‌ضرری مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌کنند(۱۱۳). فوتوکاتالیست یکی دیگر از فناوری‌های تولید هیدروکسیل است که مستلزم فعالیت نیمه‌هادی اکسیدهای فلزی مانند SrTiO₃، BiTiO₃، WO₃، ZnWO₄، ZnO، ZnS، CuS / ZnS، ZnS، Ag₂CO₃، Bi₂WO₆، Nb₂O₅، Fe₂O₃، TiO₂ و غیره است. این فرآیند شامل یک نیمه هادی به‌عنوان فوتوکاتالیست است که تحت تابش نور فعال می‌شود (۱۱۳ و ۱۱۴). ساختار نیمه هادی فوتوکاتالیست (SP) شامل باندهای ظرفیت (VB) و باند هادی (CB) است که با انرژی شکاف باند از هم جدا می‌شوند.

مطالعات صورت گرفته در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها در محلول‌های آبی با استفاده از فرآیند فتوکاتالیست را نشان می‌دهد.

جدول (۶): کارایی حذف آنتی‌بیوتیک‌ها در آب با استفاده از فتوکاتالیست

منبع	خلاصه	راندمان حذف (%)	مکانیسم	آنتی‌بیوتیک
۲۶	تخریب فتوکاتالیستی با استفاده نور مستقیم خورشید صورت گرفته است. همچنین ممکن است در تخریب این آنتی‌بیوتیک همراه با هیدرولیز و تخریب میکروبی نقش داشته باشد.	۱۰۰	فوتولیز غیر مستقیم	آمی سیلین
۲۷	در سیستم ناپیوسته، اثر pH، زمان تماس، محتوای کاتالیزور و غلظت اولیه آزیترومايسين بررسی شد.	۹۰/۰۶	تابش نور UV-C	آزیترومايسين
۱۱۷	در شرایط مطلوب کارایی فرآیند تقریباً ۱۰۰ بود و نرخ معدنی‌سازی ۶۴،۹۶٪ بود. علاوه بر این، سینتیک میزان این تخریب آلاینده به دنبال سینتیک مرتبه اول شبه بود	۱۰۰	تحت تابش نور UV	تتراسایکلین
۱۱۰	محصولات جانبی فرآیند تخریب نوری نسبت به مواد پیش ساخته اولیه دارای سمیت کمتر هستند.	۸۶-۸۹	فوتولیز مستقیم (CFP) فوتولیز غیر مستقیم (CFR) فوتولیز مستقیم و غیر مستقیم به همان اندازه (CFT)	سفالکسین (CFL) سفارین (CFP) سفوتاکسیم (CFT)
۱۰۷	هر دو ترکیب در محیط خنثی و اسیدی نسبتاً پایدار هستند، در حالی که واکنش‌های کاتالیز شده ($pH < 9$) منجر به تخریب سریع می‌شود	CFP-۹۶ CFF-۹۲	فوتولیز مستقیم با مقداری هیدرولیز وابسته به pH	سفتیوفور (CFF) سفارین (CFP)
۱۲۱	فرآیند سریع، به ویژه در PH کمی اساسی	۸۸	فوتولیز مستقیم (اکسیداسیون نوری، فلوراسیون و شکاف حلقه پیرازین)	سیپروفلوکساسین (CPR)
۱۲۲	هیدرولیز غیرزینتی مسئول از بین بردن سفالوسپورین‌ها بود. فوتولیز مستقیم تخریب غیر زنده را تحریک کرد.	CFM ۸۰٪ ~ CFX ۷۰٪ ~ CFR ۶۰٪ ~	فوتولیز مستقیم (CFN)؛ فوتولیز غیر مستقیم (CFR، CFX، CFM)	(CFR) سفرا دین (CFX) سفوروکسیم (CFN) سفتریاکسون (CFM) Cepepime
۱۲۳	فوتولیز غیر مستقیم به تولید رادیکال-های $OH \cdot$ و مواد آلی حالت برانگیخته سه گانه نسبت داده می‌شود	۹۰	فوتولیز مستقیم (۴۸٪ برای SLF، ۱۸٪ برای TRM) فوتولیز غیر مستقیم (۵۲٪ برای SLF، ۸۲٪ برای TRM)	تریمتوپریم (TRM) سولفامتوکسازول (SLF)
۱۲۴	اثر بخشی فرآیند در غلظت‌های بالاتر برای هر سه تتراسایکلین کمتر است. غلظت کم مواد آلی محلول در این آب‌ها به‌عنوان یک حساسیت به نور عمل می‌کند. سمیت بیشتر محصولات جانبی	TTR ۸۹.۵۹٪ OXY ۱۰۰٪ CHL ۱۰۰٪	عمدتاً فوتولیز غیر مستقیم	تتراسایکلین (TTR) اکسی تتراسایکلین (OXY) کلر تتراسایکلین (CHL)
۱۱۸	تایج نشان داد که فوتولیز و جذب سهم‌ناچیزی در حذف کلیندامایسین داشت. حداکثر میزان حذف کلیندامایسین در شرایط مطلوب، مانند pH 5، 0.5 گرم در لیتر TiO_2 ، غلظت اولیه کلیندامایسین ۲ میلی‌گرم در لیتر به-دست آمد. سینتیک تخریب	۹۳	فتوکاتالیست با TiO_2	کلیندامایسین

	فوتوکاتالیستی CLM نشان داد که تخریب CLM از سینتیک مرتبه اول شبه پیروی می‌کند.			
۳۰	بالاترین بازده تخریب (٪۵۰) دارو در pH 10 پس از ۶۰ دقیقه مشاهده شد. تجزیه نوری دارو به دنبال یک سینتیک مرتبه اول شبه انجام شد.	۵۰	فتوکاتالیست با نانوذرات ZnO	سیپروفلوکساسین
۱۲۵	بالاترین حذف آنتی‌بیوتیک در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه تحت نور UV بدست آمد. سینتیک واکنش از سینتیک شبه مرتبه اول و با مدل لانگمویر تبعیت می‌کند.	۸۲	فتوکاتالیست (CNT-TiO ₂)	سولفامتوکسازول
۱۲۶	سینتیک شبه مرتبه اول و با مدل لانگمویر تبعیت می‌کند. و بیشترین حذف آمپی‌سیلین در زمان ۱۸۰ دقیقه ۷۰ درصد است.	۷۰-۴۰	فتوکاتالیست با AC-TiO ₂	آمپی‌سیلین



شکل ۲. تخریب سیپروفلوکساسین فوتوکاتالیستی از طریق TiO₂ تهیه شده با روش‌های مختلف (۱۱۹)

نتیجه گیری

مؤثرتر هستند. استفاده توام تصفیه پیشرفته می‌تواند حذف آنتی‌بیوتیک‌ها را قبل از دفع پساب به طور قابل توجهی بهبود بخشد. طبق تحقیقات انجام شده در سال‌های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از آب عملکرد موفقیت‌آمیزی داشته‌اند. همچنین مشخص شد که در فرآیندهای فتوشیمیایی، فرآیندهای فوتوکاتالیستی عملکرد بهتری دارند. علاوه بر این، توجه به این نکته مهم است که هدف از پیشرفت در استفاده از فوتوکاتالیست‌های ناهمگن بوده است. بنابراین، مشخص شد که اگرچه کاتالیزورهای نوری با موفقیت برای تصفیه فاضلاب در مقیاس آزمایشگاهی توسعه یافته‌اند، اما نیازمند توجه بیشتری برای تجاری‌سازی این روش‌ها است.

ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

آنتی‌بیوتیک‌ها در دسته آلاینده‌های نوظهور هستند که در منابع مختلف آب‌های سطحی، فاضلاب‌ها و تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و بیمارستان‌ها وجود دارند و ممکن است سبب اثرات مضر برای انسان‌ها و گسترش سویه‌های باکتریایی مقاوم شوند. به سبب گسترش روزافزون آلودگی ناشی از فاضلاب دارویی، نیاز به یک فرآیند تصفیه پایدار می‌باشد. در این بررسی، تعدادی از فناوری‌های تصفیه آلاینده آنتی‌بیوتیک و مزایا و معایب آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت که برای رسیدن به استاندارد، ترکیبی از فناوری‌های مختلف تصفیه نیاز به بررسی بیشتری دارد. تاسیسات متداول تصفیه فاضلاب برای حذف ترکیبات دارویی طراحی نشده‌اند. به دلیل خواص فیزیکی‌شیمیایی متغیر، ساختار، حل‌الیت و همچنین شرایط عملیاتی فرآیند بیولوژیکی، بازدهی که داروها حذف می‌شوند به‌طور قابل توجهی متفاوت است. به‌طور کلی، سیستم‌های بیوراکتور غشایی علی‌رغم هزینه بیشتر در از بین بردن برخی از آنتی‌بیوتیک‌ها نسبت به سیستم‌های تصفیه دیگر

طراحی و ایده‌پردازی: اکرم بمانی، محمد حسین صیادی، روش‌شناسی و تحلیل داده‌ها: فاطمه کارگر، اکرم بمانی، محمد حسین صیادی، نجمه احمدپور، نظارت و نگارش نهایی: اکرم بمانی.

حامی مالی

هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان مقاله تامین شده است.

تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

مشارکت نویسندگان

References

- 1- Cuerda-Correa EM, Alexandre-Franco MF, Fernández-González C. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*. 2020 Jan;12(1):102.
- 2- UNICEF, World Health Organization. *Progress on Drinking Water and Sanitation (2012)*. Update, New York. 2012.
- 3- Lee Y, Von Gunten U. Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water research*. 2010 Jan 1;44(2):555-66.
- 4- Dawas-Massalha A, Gur-Reznik S, Lerman S, Sabbah I, Dosoretz CG. Co-metabolic oxidation of pharmaceutical compounds by a nitrifying bacterial enrichment.
- 9- Larsson DJ, de Pedro C, Paxeus N. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of hazardous materials*. 2007 Sep 30;148(3):751-5.
- 10- Naseh, N, Barikbin, B, Taghavi, Lt, Naseri, M A. The destructive effects of antibiotic contamination on the environment and the effectiveness of various methods in removing them from contaminated effluents. *Nurse and doctor in battle*. 2016 Aug 10; 4 (10): 50-62.
- 11- Hanna N, Sun P, Sun Q, Li X, Yang X, Ji X, Zou H, Ottoson J, Nilsson LE, Berglund B, Dyar OJ. Presence of antibiotic residues in various environmental compartments of Shandong province in eastern China: its potential for resistance development and ecological and human risk. *Environment Bioresource technology*. 2014 Sep 1;167:336-42.
- 5- Fick J, Lindberg RH, Fång J, Magnér J, Kaj L, Brorström-Lundén E. Screening 2014: Analysis of pharmaceuticals and hormones in samples from WWTPs and receiving waters.
- 6- Sayadi MH, Trivedy RK, Pathak RK. Pollution of pharmaceuticals in environment. *I Control Pollution*. 2010;26(1):89-94.
- 7- Syadi A.R, Asadpour M, Shabani Z, Sayadi M.H. Interaction of drugs in the environment and its effects on community health. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 2012 Jul 10; 11 (3): 269-84.
- 8- Mazel D, Davies J. Antibiotic resistance in microbes. *Cellular and Molecular Life Sciences CMLS*. 1999 Nov;56(9):742-54.
- 12- Yazdia M, Sayadib MH, Farsada F. Removal of penicillin in aqueous solution using *Chlorella vulgaris* and *Spirulina platensis* from hospital wastewater. *Desalin. Water Treat.*. 2018 Aug 1;123:315-20.
- 13- Gago-Ferrero P, Gros M, Ahrens L, Wiberg K. Impact of on-site, small and large scale wastewater treatment facilities on levels and fate of pharmaceuticals, personal care products, artificial sweeteners, pesticides, and perfluoroalkyl substances in recipient waters. *Science of the Total Environment*. 2017 Dec 1;601:1289-97.
- 14- Segura Y, Martínez F, Melero JA. Effective pharmaceutical wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013

- Jun 5;136:64-9.
- 15- Fazal S, Zhang B, Zhong Z, Gao L, Lu X. Membrane separation technology on pharmaceutical wastewater by using MBR (membrane bioreactor). *Journal of Environmental Protection*. 2015 Mar 31;6(04):299.
 - 16- Shi X, Lefebvre O, Ng KK, Ng HY. Sequential anaerobic– aerobic treatment of pharmaceutical wastewater with high salinity. *Bioresource technology*. 2014 Feb 1;153:79-86.
 - 17- Daughton CG, Ruhoy IS. Lower-dose prescribing: minimizing “side effects” of pharmaceuticals on society and the environment. *Science of the Total Environment*. 2013 Jan 15;443:324-37.
 - 18- Castensson S, Eriksson V, Lindborg K, Wettermark B. A method to include the environmental hazard in drug prescribing. *Pharmacy world & science*. 2009 Feb;31(1):24-31.
 - 19- Yan C, Yang Y, Zhou J, Liu M, Nie M, Shi H, Gu L. Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: occurrence, distribution and risk assessment. *Environmental Pollution*. 2013 Apr 1;175:22-9.
 - 20- Qiang Z, Adams C, Surampalli R. Determination of ozonation rate constants for lincomycin and spectinomycin. *Ozone: Science and Engineering*. 2004 Dec 1;26(6):525-37.
 - 21- Yang JF, Ying GG, Zhao JL, Tao R, Su HC, Liu YS. Spatial and seasonal distribution of selected antibiotics in surface waters of the Pearl Rivers, China. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2011 Mar 7;46(3):272-80.
 - 22- Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—a review. *Journal of plant nutrition and soil science*. 2003 Apr;166(2):145-67.
 - 23- Gagné F, Blaise C, André C. Occurrence of pharmaceutical products in a municipal effluent and toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) hepatocytes. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2006 Jul 1;64(3):329-36.
 - 24- Ahmadpour N, Sayadi MH, Sobhani S, Hajiani M. Photocatalytic degradation of model pharmaceutical pollutant by novel magnetic TiO₂@ ZnFe₂O₄/Pd nanocomposite with enhanced photocatalytic activity and stability under solar light irradiation. *Journal of Environmental Management*. 2020 Oct 1;271:110964.
 - 25- Lofrano G, Pedrazzani R, Libralato G, Carotenuto M. Advanced oxidation processes for antibiotics removal: a review. *Current organic chemistry*. 2017 May 1;21(12):1054-67.
 - 26- Timm A, Borowska E, Majewsky M, Merel S, Zwiener C, Bräse S, Horn H. Photolysis of four β-lactam antibiotics under simulated environmental conditions: Degradation, transformation products and antibacterial activity. *Science of the Total Environment*. 2019 Feb 15;651:1605-12.
 - 27- Sayadi MH, Sobhani S, Shekari H. Photocatalytic degradation of azithromycin using GO@ Fe₃O₄/ZnO/SnO₂ nanocomposites. *Journal of Cleaner Production*. 2019 Sep 20;232:127-36.
 - 28- Yang Y, Ok YS, Kim KH, Kwon EE, Tsang YF. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of the Total Environment*. 2017 Oct 15;596:303-20.
 - 29- Omar TF, Ahmad A, Aris AZ, Yusoff FM. Endocrine disrupting compounds (EDCs) in environmental matrices: Review of analytical strategies for pharmaceuticals, estrogenic hormones, and alkylphenol compounds. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2016 Dec 1;85:241-59.
 - 30- El-Kemary M, El-Shamy H, El-Mehasseb I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*. 2010 Dec 1;130(12):2327-31.
 - 31- Yazdani A, Sayadi MH. Sonochemical

- degradation of azithromycin in aqueous solution. *Journal of Environmental Health Management and Engineering*. 2018 May 10;5(2):85-92.
- 32- Zhang C, Chen Z, Li J, Guo Y, Cheng F. Removal of recalcitrant organic pollutants from bio-treated coking wastewater using coal-based carbonaceous materials. *Desalination and Water Treatment*. 2017;88:75-84.
- 33- Homem V, Santos L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review. *Journal of environmental management*. 2011 Oct 1;92(10):2304-47.
- 34- Sayadi AR, Asadpour M, Shabani Z, Sayadi MH. Pharmaceutical pollution of the eco-system and its detrimental effects on public health. *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*. 2012;11(3):269-84.
- 35- Duong HA, Pham NH, Nguyen HT, Hoang TT, Pham HV, Pham VC, Berg M, Giger W, Alder AC. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*. 2008 Jun 1;72(6):968-73.
- 36- Botitsi E, Frosyni C, Tsipi D. Determination of pharmaceuticals from different therapeutic classes in wastewaters by liquid chromatography–electrospray ionization–tandem mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2007 Feb;387(4):1317-27.
- 37- Martins AF, Vasconcelos TG, Henriques DM, Frank CD, König A, Kümmerer K. Concentration of ciprofloxacin in Brazilian hospital effluent and preliminary risk assessment: a case study. *CLEAN–Soil, Air, Water*. 2008 Mar;36(3):264-9.
- 38- Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment—a review—part I. *Chemosphere*. 2009 Apr 1;75(4):417-34.
- 39- Färber H. Antibiotika im Krankenhausabwasser. *Hyg. Med*. 2002;27:35.
- 40- Christian T, Schneider RJ, Färber HA, Skutlarek D, Meyer MT, Goldbach HE. Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. 2003 Jul;31(1):36-44.
- 41- Giger W, Alder AC, Golet EM, Kohler HP, McArdell CS, Molnar E, Siegrist H, Suter MJ. Occurrence and fate of antibiotics as trace contaminants in wastewaters, sewage sludges, and surface waters. *CHIMIA International Journal for Chemistry*. 2003 Sep 1;57(9):485-91.
- 42- Giger W, Alder AC, Golet EM, Kohler HP, McArdell CS, Molnar E, Pham Thi NA, Siegrist H. Antibiotikaspuren auf dem Weg von Spital- und Gemeindeabwasser in die Fliessgewässer: Umweltanalytische Untersuchungen über Einträge und Verhalten. Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrin wirksame Substanzen. Spurenstoffe in Gewässern. Pharmazeutische Reststoffe und endokrinwirksame Substanzen (Trace materials in bodies of water. Pharmaceutical trace materials and endocrine active substances). Wiley-VCH GmbH & Co, New Jersey, USA. 2003 Oct 8:21-33.
- 43- Ternes TA, Meisenheimer M, McDowell D, Sacher F, Brauch HJ, Haist-Gulde B, Preuss G, Wilme U, Zulei-Seibert N. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental science & technology*. 2002 Sep 1;36(17):3855-63.
- 44- Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999– 2000: A national reconnaissance. *Environmental science & technology*. 2002 Mar 15;36(6):1202-11.
- 45- Alexy R, Sommer A, Lange FT, Kümmerer K. Local use of antibiotics and their input and fate in a small sewage treatment plant—significance of balancing and analysis on a local scale vs. nationwide scale. *Acta*

- hydrochimica et hydrobiologica. 2006 Dec;34(6):587-92.
- 46- Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz KL. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total environment*. 1999 Jan 12;225(1-2):109-18.
- 47- Calamari D, Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R. Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy. *Environmental Science & Technology*. 2003 Apr 1;37(7):1241-8.
- 48- Yuan Y, Zhang H, Pan G. Flocculation of cyanobacterial cells using coal fly ash modified chitosan. *Water research*. 2016 Jun 15;97:11-8.
- 49- Asadi Z. Investigation of the efficiency of coagulation process for ciprofloxacin antibiotic removal from aqueous solution. *Journal of health research in community*. 2019 May 10;5(1):38-48
- 50- Suarez S, Lema JM, Omil F. Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource technology*. 2009 Apr 1;100(7):2138-46.
- 51- Kord Mostafapoor F, Ahmadi SH, Balarak DA, Rahdar SO. Comparison of dissolved air flotation process for aniline and penicillin G removal from aqueous solutions. *Avicenna Journal of Clinical Medicine*. 2017 Mar 15;23(4):360-9.
- 52- Martínez F, López-Muñoz MJ, Aguado J, Melero JA, Arsuaga J, Sotto A, Molina R, Segura Y, Pariente MI, Revilla A, Cerro L. Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants. *Water research*. 2013 Oct 1;47(15):5647-58.
- 53- Mohaghegh, Removal of Cefixime antibiotics from the effluents of antibiotic factories using microfilter, nanofilter, reverse osmosis and activated carbon membrane systems, First National Conference on Nanotechnology Advantages and Applications. 2013 Mar 6.
- 54- Putra EK, Pranowo R, Sunarso J, Indraswati N, Ismadji S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics. *Water research*. 2009 May 1;43(9):2419-30.
- 55- Rivera-Utrilla J, Prados-Joya G, Sánchez-Polo M, Ferro-García MA, Bautista-Toledo I. Removal of nitroimidazole antibiotics from aqueous solution by adsorption/bioadsorption on activated carbon. *Journal of hazardous materials*. 2009 Oct 15;170(1):298-305.
- 56- Choi KJ, Kim SG, Kim SH. Removal of antibiotics by coagulation and granular activated carbon filtration. *Journal of hazardous materials*. 2008 Feb 28;151(1):38-43.
- 57- Kim SH, Shon HK, Ngo HH. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim on powdered and granular activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2010 May 25;16(3):344-9.
- 58- Zazoli M.A, Blark D, Karimnejad F, Akbari A, Esfandi F. Investigation of penicillin G uptake from aqueous solutions using modified canola. In *The 16th National Conference on Environmental Health of Iran-Tabriz university of medical sciences*. 2013 Oct 1; 1(2): 36-43.
- 59- Majidi S, Rahmani A, Samadi M, Shokouhi R. Determining the efficiency of sonoelectroferenton process in removing ciprofloxacin antibiotic from aqueous solutions. *Scientific Research Journal of Ilam University of Medical Sciences*. 2016 Jan 10; 23(6):85-96.
- 60- Malakootian M, Kannan K, Gharaghani MA, Dehdarirad A, Nasiri A, Shahamat YD, Mahdizadeh H. Removal of metronidazole from wastewater by Fe/charcoal micro electrolysis fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019 Dec 1;7(6):103457.
- 61- Ji Z, Liu T, Tian H. Electrochemical degradation of diclofenac for

- pharmaceutical wastewater treatment. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017 Aug 1;12(8):7807-16.
- 62- Chelliapan S, Wilby T, Sallis PJ. Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water Research.* 2006 Feb 1;40(3):507-16.
- 63- Arikan OA. Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves. *Journal of Hazardous Materials.* 2008 Oct 30;158(2-3):485-90.
- 64- Liu H, Yang Y, Sun H, Zhao L, Liu Y. Fate of tetracycline in enhanced biological nutrient removal process. *Chemosphere.* 2018 Feb 1;193:998-1003.
- 65- Tran NH, Chen H, Reinhard M, Mao F, Gin KY. Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes. *Water Research.* 2016 Nov 1;104:461-72.
- 66- Bedner M, MacCrehan WA. Reactions of the amine-containing drugs fluoxetine and metoprolol during chlorination and dechlorination processes used in wastewater treatment. *Chemosphere.* 2006 Dec 1;65(11):2130-7.
- 67- Alvarino T, Suarez S, Lema JM, Omil F. Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of Hazardous materials.* 2014 Aug 15;278:506-13.
- 68- Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere.* 2013 Oct 1;93(7):1268-87.
- 69- Heijman SG, Verliefde AR, Cornelissen ER, Amy G, Van Dijk JC. Influence of natural organic matter (NOM) fouling on the removal of pharmaceuticals by nanofiltration and activated carbon filtration. *Water Science and Technology: Water Supply.* 2007 Dec;7(4):17-23.
- 70- Kaya Y, Bacaksiz AM, Golebatmaz U, Vergili I, Gönder ZB, Yilmaz G. Improving the performance of an aerobic membrane bioreactor (MBR) treating pharmaceutical wastewater with powdered activated carbon (PAC) addition. *Bioprocess and biosystems engineering.* 2016 Apr 1;39(4):661-76.
- 71- Kimura K, Hara H, Watanabe Y. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination.* 2005 Jul 10;178(1-3):135-40.
- 72- Saravia F, Frimmel FH. Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination.* 2008 Apr 15;224(1-3):168-71.
- 73- Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international.* 2009 Feb 1;35(2):402-17.
- 74- Ayoub K, van Hullebusch ED, Cassir M, Bermond A. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: a review. *Journal of hazardous materials.* 2010 Jun 15;178(1-3):10-28.
- 75- Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis today.* 2009 Sep 15;147(1):1-59.
- 76- Ahmadpour N, Sayadi MH, Sobhani S, Hajiani M. A potential natural solar light active photocatalyst using magnetic ZnFe₂O₄@ TiO₂/Cu nanocomposite as a high performance and recyclable platform for degradation of naproxen from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production.* 2020 Sep 20;268:122023.
- 77- Guinea E, Arias C, Cabot PL, Garrido JA, Rodríguez RM, Centellas F, Brillas E. Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as

- anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*. 2008 Jan 1;42(1-2):499-511.
- 78- Yargeau V, Leclair C. Impact of operating conditions on decomposition of antibiotics during ozonation: a review. *Ozone: Science and Engineering*. 2008 May 29;30(3):175-88.
- 79- Esplugas S, Bila DM, Krause LG, Dezotti M. Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents. *Journal of hazardous materials*. 2007 Nov 19;149(3):631-42.
- 80- Ince NH, Apikyan IG. Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide. *Water Research*. 2000 Dec 1;34(17):4169-76.
- 81- Awfa D, Ateia M, Fujii M, Johnson MS, Yoshimura C. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO₂ composites: A critical review of recent literature. *Water research*. 2018 Oct 1;142:26-45.
- 82- Jain B, Singh AK, Kim H, Lichtfouse E, Sharma VK. Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes. *Environmental Chemistry Letters*. 2018 Sep;16(3):947-67.
- 83- Gottschalk C, Libra JA, Saupe A. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications. John Wiley & Sons; 2009 Dec 9.
- 84- Zaviska F, Drogui P, Mercier G, Blais JF. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*. 2009;22(4):535-64.
- 85- Litter MI. Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment. In *Environmental photochemistry part II* 2005 Sep (pp. 325-366). Springer, Berlin, Heidelberg.
- 86- Buxton G, Greenstock C. Critical Review of Rate Constants for Reactions of e⁻aq, H[•] and HO[•] in Aqueous Solutions. *Jour. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988;17:2.
- 87- Stylianou SK, Katsoyiannis IA, Mitrakas M, Zouboulis AI. Application of a ceramic membrane contacting process for ozone and peroxone treatment of micropollutant contaminated surface water. *Journal of hazardous materials*. 2018 Sep 15;358:129-35.
- 88- Chen X, Richard J, Liu Y, Dopp E, Tuerk J, Bester K. Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment. *Water Research*. 2012 May 1;46(7):2247-56.
- 89- Yonar T. Decolorisation of textile dyeing effluents using advanced oxidation processes. *Advances in treating textile effluent*. 2011 Oct 26.
- 90- EPA. Handbook on Advanced Non-Photochemical Oxidation Process, US. EPA, 2001. Washington, DC.
- 91- Homem V, Alves A, Santos L. Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments. *Science of the total environment*. 2010 Nov 15;408(24):6272-80.
- 92- Bautista P, Mohedano AF, Casas JA, Zazo JA, Rodriguez JJ. An overview of the application of Fenton oxidation to industrial wastewaters treatment. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. 2008 Oct;83(10):1323-38.
- 93- Ahmadpour N, Sayadi MH, Verma A, Mansouri B. Ultrasonic degradation of ibuprofen from the aqueous solution in the presence of titanium dioxide nanoparticles/hydrogen peroxide. *Water Treat*. 2019 Mar 1;145:291-9.
- 94- Doosti MR, Kargar R, Sayadi MH. Water treatment using ultrasonic assistance: A review. *Proceedings of the International*

- Academy of Ecology and Environmental Sciences. 2012 Jun 1;2(2):96.
- 95- Sayadi MH, Ahmadpour N. The ultrasonic of drug removal using catalysts from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*. 2017;5(4):82-5.
- 96- Yazdani A, Sayadi M, Heidari A. Sonocatalyst efficiency of palladium-graphene oxide nanocomposite for ibuprofen degradation from aqueous solution. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*. 2019 Oct 1;4(4):333-42.
- 97- Andreozzi R, Canterino M, Marotta R, Paxeus N. Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of hazardous Materials*. 2005 Jul 15;122(3):243-50.
- 98- Elmolla ES, Chaudhuri M. Improvement of biodegradability of synthetic amoxicillin wastewater by photo-Fenton process. *World Applied Science Journal*. 2009;5:53-8.
- 99- Elmolla E, Chaudhuri M. Optimization of Fenton process for treatment of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. 2009 Oct 30;170(2-3):666-72.
- 100- Michael I, Hapeshi E, Michael C, Fatta-Kassinos D. Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: evaluation of operational and kinetic parameters. *Water research*. 2010 Oct 1;44(18):5450-62.
- 101- Guo T, Wang K, Zhang G, Wu X. A novel α -Fe₂O₃@ g-C₃N₄ catalyst: synthesis derived from Fe-based MOF and its superior photo-Fenton performance. *Applied Surface Science*. 2019 Mar 1;469:331-9.
- 102- Koltsakidou A, Antonopoulou M, Sykiotou M, Evgenidou E, Konstantinou I, Lambropoulou DA. Photo-Fenton and Fenton-like processes for the treatment of the antineoplastic drug 5-fluorouracil under simulated solar radiation. *Environmental Science and Pollution Research*. 2017 Feb 1;24(5):4791-800.
- 103- de Luna MD, Briones RM, Su CC, Lu MC. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. *Chemosphere*. 2013 Jan 1;90(4):1444-8.
- 104- Naddeo V, Meriç S, Kassinos D, Belgiorno V, Guida M. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. *Water research*. 2009 Sep 1;43(16):4019-27.
- 105- Al-Hamadani YA, Jung C, Im JK, Boateng LK, Flora JR, Jang M, Heo J, Park CM, Yoon Y. Sonocatalytic degradation coupled with single-walled carbon nanotubes for removal of ibuprofen and sulfamethoxazole. *Chemical Engineering Science*. 2017 Apr 27;162:300-8.
- 106- Timm A, Borowska E, Majewsky M, Merel S, Zwiener C, Bräse S, Horn H. Photolysis of four β -lactam antibiotics under simulated environmental conditions: Degradation, transformation products and antibacterial activity. *Science of the Total Environment*. 2019 Feb 15;651:1605-12.
- 107- Ribeiro AR, Lutze HV, Schmidt TC. Base-catalyzed hydrolysis and speciation-dependent photolysis of two cephalosporin antibiotics, ceftiofur and cefapirin. *Water research*. 2018 May 1;134:253-60.
- 108- Baena-Nogueras RM, González-Mazo E, Lara-Martín PA. Photolysis of antibiotics under simulated sunlight irradiation: identification of photoproducts by high-resolution mass spectrometry. *Environmental science & technology*. 2017 Mar 21;51(6):3148-56.
- 109- Kondrakov AO, Ignatev AN, Frimmel FH, Bräse S, Horn H, Revelsky AI. Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: a comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014 Nov 1;160:106-14.
- 110- Wang XH, Lin AY. Phototransformation of cephalosporin antibiotics in an aqueous

- environment results in higher toxicity. *Environmental science & technology*. 2012 Nov 20;46(22):12417-26.
- 111-Rozas O, Contreras D, Mondaca MA, Pérez-Moya M, Mansilla HD. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *Journal of hazardous materials*. 2010 May 15;177(1-3):1025-30.
- 112-Ghaly MY, Härtel G, Mayer R, Haseneder R. Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study. *waste management*. 2001 Jan 1;21(1):41-7.
- 113-Sayadi MH, Ahmadpour N, Homaeigohar S. Photocatalytic and Antibacterial Properties of Ag-CuFe₂O₄@ WO₃ Magnetic Nanocomposite. *Nanomaterials*. 2021 Feb;11(2):298.
- 114-Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*. 2008 Mar 1;9(1):1-2.
- 115-Daneshvar N, Aber S, Dorraji MS, Khataee AR, Rasoulifard MH. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and purification Technology*. 2007 Dec 1;58(1):91-8.
- 116-Abdollahi Y, Abdullah AH, Zainal Z, Yusof NA. Photodegradation of o-cresol by ZnO under UV irradiation. *J. Am. Sci*. 2011;7(8):165-70.
- 117-Nasseh N, Taghavi L, Barikbin B, Nasser MA. Synthesis and characterizations of a novel FeNi₃/SiO₂/CuS magnetic nanocomposite for photocatalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater. *Journal of cleaner production*. 2018 Apr 1;179:42-54.
- 118-Gholami A, Hajiani M, Sayadi Anari MH. Investigation of photocatalytic degradation of clindamycin by TiO₂. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*. 2019 Apr 1;4(2):139-46.
- 119-Gan Y, Wei Y, Xiong J, Cheng G. Impact of post-processing modes of precursor on adsorption and photocatalytic capability of mesoporous TiO₂ nanocrystallite aggregates towards ciprofloxacin removal. *Chemical Engineering Journal*. 2018 Oct 1;349:1-6.
- 120-Chatzitakis A, Berberidou C, Paspaltsis I, Kyriakou G, Sklaviadis T, Poullos I. Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol. *Water Research*. 2008 Jan 1;42(1-2):386-94.
- 121-Wei X, Chen J, Xie Q, Zhang S, Ge L, Qiao X. Distinct photolytic mechanisms and products for different dissociation species of ciprofloxacin. *Environmental science & technology*. 2013 May 7;47(9):4284-90.
- 122-Jiang M, Wang L, Ji R. Biotic and abiotic degradation of four cephalosporin antibiotics in a lake surface water and sediment. *Chemosphere*. 2010 Sep 1;80(11):1399-405.
- 123-Ryan CC, Tan DT, Arnold WA. Direct and indirect photolysis of sulfamethoxazole and trimethoprim in wastewater treatment plant effluent. *Water research*. 2011 Jan 1;45(3):1280-6.
- 124-López-Peñalver JJ, Sánchez-Polo M, Gómez-Pacheco CV, Rivera-Utrilla J. Photodegradation of tetracyclines in aqueous solution by using UV and UV/H₂O₂ oxidation processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2010 Oct;85(10):1325-33.
- 125-Murgolo S, Petronella F, Ciannarella R, Comparelli R, Agostiano A, Curri ML, Mascolo G. UV and solar-based photocatalytic degradation of organic pollutants by nano-sized TiO₂ grown on carbon nanotubes. *Catalysis Today*. 2015 Feb 1;240:114-24.
- 126-Gar Alalm M, Tawfik A, Ookawara S. Solar photocatalytic degradation of phenol

by TiO₂/AC prepared by temperature impregnation method. Desalination and Water Treatment. 2016 Jan 8;57(2):835-44.