

حذف آلاینده‌ی آنتی‌بیوتیک موجود در فاضلاب شهر کرمان با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته

علیرضا داوری مهذب^۱، نوید جلال کمالی^{۲*} و محسن ایران دوست^۳

چکیده

وجود آنتی‌بیوتیک‌ها به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور در پساب‌های شهری، به دلیل اثرات نامطلوب بر سلامت انسان و محیط‌زیست، تبدیل به یک نگرانی شده است. این آلاینده‌ها از طریق مصرف توسط انسان‌ها وارد فاضلاب شده و پس از نفوذ در خاک نهایتاً به چرخه آب اضافه می‌گردند. این مطالعه با آزمایش و تشخیص آنتی‌بیوتیک‌های موجود در فاضلاب تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان، به بررسی کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) برای حذف آن‌ها پرداخته است. اثربخشی فرآیندهای هیبریدی، شامل ازن‌زنی در محیط راکتور بیوفیلیم بستر متحرک (MBBR) و استفاده از ترکیب فنتون و ازن‌زنی با کاتالیست آهن دو ظرفیتی و اشعه UV (MBBR+O₃+UV/Fenton-Fe²⁺) ارزیابی شد. تمرکز بر تحلیل راندمان این فرآیندها در حذف آنتی‌بیوتیک‌های سولفامتوکسازول، تری‌متوپریم، تتراسایکلین، آموکسی‌سیلین و آزیترومایسین بود. AOP1 با کل زمان ۹۰ دقیقه‌ای شامل اکسیداسیون در بستر MBBR ۶۰ دقیقه و ازن‌زنی ۳۰ دقیقه کاهش ۶۲/۷ درصد برای سولفامتوکسازول، ۶۳/۷ درصد برای تری‌متوپریم، ۷۰ درصد برای تتراسایکلین، ۵۷/۴ درصد برای آموکسی‌سیلین و ۵۴/۶ درصد برای آزیترومایسین نشان داد. راندمان حذف در AOP2 با زمان ۶۰ دقیقه اکسیداسیون شامل فنتون و اشعه UV به ترتیب کاهش ۹۰/۲ درصد سولفامتوکسازول، ۹۱ درصد تری‌متوپریم، ۱۰۰ درصد برای تتراسایکلین و آموکسی‌سیلین و ۹۴/۲ درصد برای آزیترومایسین گزارش شد. این مطالعه نشان‌دهنده کارایی بالای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها و بینش ارزشمند در ضرورت استفاده از AOPها در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون پیشرفته، آلاینده‌ی آنتی‌بیوتیک، ازن‌زنی، فرایند فنتون.

ارجاع: داوری مهذب ع.، جلال کمالی ن. و ایران دوست م. ۱۴۰۳. حذف آلاینده‌ی آنتی‌بیوتیک موجود در فاضلاب شهر کرمان با استفاده از روش اکسیداسیون پیشرفته. نشریه پژوهش آب ایران. ۵۴: ۵۶-۳۹. <https://dx.doi.org/10.22034/IWRJ.2024.14812.2611>

1- دانشجوی دکتری منابع آب، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهید سلیمانی (کرمان).

2- دانشیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهید سلیمانی (کرمان).

3- استادیار گروه علوم و مهندسی آب، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهید سلیمانی (کرمان).

* نویسنده مسئول: njalakamali@iauk.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۱۳

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۲۴

مقدمه

آنتی‌بیوتیک‌ها به‌عنوان آلاینده‌های نوظهور، نگرانی فزاینده‌ای در زمینه تصفیه آب ایجاد کرده‌اند، زیرا به‌طور مداوم در پساب‌های فاضلاب شناسایی می‌شوند. علاوه بر آنتی‌بیوتیک‌ها، آلاینده‌های دیگر نیز که شامل داروها، محصولات مراقبت شخصی، هورمون‌ها و سایر ترکیبات مصنوعی هستند در این دسته از آلاینده‌های نوظهور قرار دارند (Shraim *et al.*, 2017). ورود این آلاینده‌ها به آب‌های زیرزمینی، کشاورزی و آبیان، می‌تواند اثرات سمی داشته و تعادل اکوسیستم‌ها را مختل کرده و به سلامت انسان آسیب برسانند. آنتی‌بیوتیک‌ها پس از مصرف توسط انسان و حیوانات، متابولیزه شده و از طریق ادرار و مدفوع دفع و به محیط زیست تخلیه می‌گردند. تصفیه‌خانه‌های فاضلاب با فناوری‌های استاندارد خود به‌طور موثری طیف وسیعی از آلاینده‌ها را حذف می‌کنند، اما به‌طور خاص برای حذف آلاینده‌های نوظهور و آنتی‌بیوتک طراحی نشده‌اند (Shokoohi *et al.*, 2017). هدف این مطالعه، شناسایی و بررسی میزان غلظت آلاینده‌های فوق در فاضلاب شهر کرمان و سپس تعیین اثربخشی روش‌های حذف آن، و سپس بررسی و ارزیابی راندمان حذف این آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی با استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته هیبریدی و اعمال این فرایندها به پساب‌های خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان است.

کارایی حذف آلاینده‌ها بسته به ماندگاری، ویژگی‌های فیزیک و شیمیایی و فناوری‌های به کار رفته، متفاوت است. تصفیه‌خانه‌ها از مراحل تصفیه اولیه، ثانویه و گاهی ثالثیه استفاده می‌کنند. مراحل تصفیه اولیه عمدتاً برای حذف جامدات معلق و کلوئیدی است، اما آنتی‌بیوتیک‌ها نیز تا حدی از طریق جذب در لجن اولیه حذف می‌شوند. با این حال بخش زیادی از آنها با این فرایندها حذف نمی‌شوند. چالش اصلی پیش روی حذف آنها از محیط‌های آبی ناشی از واکنش‌پذیری و تحرک بالای آنهاست و این واقعیت که غلظت بسیار کم این مواد شیمیایی می‌تواند حجم زیادی از بدنه‌های آبی را آلوده کند. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته¹ (AOPs) به دلیل توانایی آنها در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر بوده، و می‌توانند ترکیبات آلی پیچیده را

تجزیه کنند و به عنوان یک روش مؤثر برای حذف آلاینده‌های نوظهور از فاضلاب مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. با این حال، کارایی AOPs نیز می‌تواند تحت تأثیر ترکیب و ساختار فاضلاب قرار گیرد. وجود برخی ترکیبات، مانند یون‌های کلرید یا بی‌کربنات، می‌تواند رادیکال‌های هیدروکسیل را از بین ببرد و توانایی آنها را در واکنش با آلاینده‌های هدف محدود کند. علاوه بر این، وجود مواد جامد معلق یا کدورت زیاد می‌تواند تماس بین آلاینده‌های هدف و رادیکال‌های هیدروکسیل را کاهش دهد. بنابراین، مهم است که هنگام طراحی استراتژی‌های تصفیه برای حذف آلاینده‌ها، ترکیب و ساختار فاضلاب و اثرات آن بر عملکرد AOP را به دقت در نظر گرفته شود. بنابراین، به کارگیری روش‌های پیشرفته‌تر و هیبریدی مانند اکسیداسیون پیشرفته، برای حذف مؤثر این آلاینده‌ها ضروری است (Zhang *et al.*, 2018). استفاده از فناوری‌های پیشرفته‌تر تصفیه، به‌ویژه در تصفیه ثالثیه، می‌تواند به حذف کامل‌تر و موثرتر آنتی‌بیوتیک‌ها و سایر آلاینده‌های دارویی از این دست و آلاینده‌های غیر دارویی کمک کند.

روش‌های رایج فعلی مورد استفاده در این تصفیه‌خانه‌ها قادر به حذف کامل این آنتی‌بیوتیک‌ها نیستند (Samandari *et al.*, 2024). تخلیه فاضلاب تصفیه نشده یا ناکافی تصفیه شده می‌تواند منجر به شیوع بیماری‌ها و سایر خطرات سلامتی شود (WHO, 2017). وجود آلاینده‌های دارویی مانند آنتی‌بیوتیک‌ها، محصولات مراقبت شخصی و مختل‌کننده‌های غدد درون‌ریز، در پساب فاضلاب در غلظت‌هایی که ممکن است برای سلامت انسان و محیط زیست خطر ایجاد کنند، شناسایی و اثبات شده است (Muz *et al.*, 2018).

حضور آنتی‌بیوتیک‌ها می‌تواند منجر به ایجاد باکتری‌های مقاوم به آنتی‌بیوتیک شود که این یک تهدید مهم برای سلامت عمومی است (Lin *et al.*, 2021). با افزایش مقاومت آنتی‌بیوتیکی، نیاز به کشف و توسعه آنتی‌بیوتیک‌های جدید و سازگار با محیط زیست و سرمایه‌گذاری شامل تحقیقات پایه‌ای برای درک بهتر مکانیزم‌های مقاومت، توسعه فناوری حذف آنتی‌بیوتیک‌ها در تصفیه‌خانه‌ها است. بنابراین، گزارش‌های مرتبط با آلاینده‌های نوظهور در فاضلاب‌ها به طور فزاینده‌ای در حال افزایش است. این آلاینده‌ها در محیط پایدار هستند

خواهد بود. که یک تهدید جدی برای بهداشت عمومی به شمار می‌رود (Chen et al., 2019). بنابراین، مدیریت و کنترل آنتی‌بیوتیک‌ها و دفع آن‌ها به عنوان آلاینده‌های نوظهور، نیازمند توجه فوری محققان و سیاست‌گذاران است (Yuan et al., 2019).

در فرآیندهای اکسیداسیون، استفاده تنها از این روش‌های معمولاً نیازمند مصرف انرژی بالا و هزینه‌های زیاد است و در بسیاری از موارد نتوانسته است به طور مطلوبی آلاینده‌های دارویی را حذف نماید. در این مطالعه با بررسی استفاده از روش‌های هیبریدی اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) برای حذف آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی از پساب‌های تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، بهبود و ارتقاء فرآیندهای موجود در تصفیه‌خانه‌های شهری پیشنهاد گردید. این اقدام با هدف افزایش اطمینان از کارایی و معرفی این تکنیک‌ها به منظور کاهش آلودگی‌های آنتی‌بیوتیکی، به صنعت تصفیه‌خانه‌ها کمک کرده و برای معرفی به سرمایه‌گذاران در این حوزه مناسب است. روش پیشنهادی در این مقاله شامل بررسی فرآیندهای ترکیبی اکسیداسیون پیشرفته در نظر گرفته شده است، که در AOP1، از ترکیب راکتور MBBR و ازن، که با استفاده از پکینگ‌های مدیا (شکل ۱) سطح تماس بیولوژیکی را افزایش داده و زمان ماند را کاهش می‌دهد استفاده شد. در AOP2، فرایند شیمیایی اکسیداسیون با استفاده از هیدروژن پراکسید، کاتالیز آهن و اشعه UV برای کاهش بار آلودگی شیمیایی COD در فاضلاب در نظر گرفته شد (MBBR+O3+Fenton/UV).



شکل ۱- بستر پرکن مدیا مورد استفاده در مخازن MBBR

برخلاف فاز محلول، حضور آلاینده‌های دارویی در فازهای ذرات معلق مانند لجن (زیست جامدات) به ندرت در ادبیات گزارش شده است که احتمالاً به دلیل پیچیدگی ماتریس لجن فاضلاب/ لجن تصفیه شده و به دلیل عدم وجود تکنیک‌های تحلیلی حساس برای تشخیص این نوع آلاینده‌ی دارویی در ماتریس لجن است (Ngoc et al.,

و قادر به ایجاد اختلال در فیزیولوژی گیرنده‌های هدف می‌باشند و در سال‌های اخیر به عنوان آلاینده‌های نگران‌کننده محیطی در حال ظهور شناخته شده‌اند. کلاس‌های برجسته این آلاینده‌ها شامل داروها و محصولات مراقبت شخصی (PCPs¹) سورفکتانت‌ها، نرم‌کننده‌ها، آفت‌کش‌ها، بازدارنده‌های آتش و نانومواد هستند. برخی از EC² ها که به عنوان آلاینده نوظهور شناخته می‌شوند، اثرات مضر بر سیستم‌های غدد درون‌ریز دارند و به عنوان مواد شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز (EDCs³) شناخته می‌شوند (Prangya et al., 2024).

هنگامی که آلاینده‌های نوظهور (ECs) وارد محیط می‌شوند، فرآیندهای طبیعی مانند تجزیه زیستی، فتولیز، و جذب روی رسوبات، غلظت آن‌ها را کاهش می‌دهد (Samandari et al., 2024). با این حال، آنتی‌بیوتیک‌ها با ضریب تقسیم آب-اکتانول (k_{ow}) کمتر از ۲.۵، برخلاف آلاینده‌های غیردارویی با ضریب k_{ow} بیشتر از ۴ که در محیط‌های خاکی و جامد حذف می‌شوند (Hyun et al., 2021) به دلیل تحرک بالای خود به راحتی وارد آب‌های زیرزمینی و سطحی شده و تجمع می‌یابند و از فرایندهای مرسوم تصفیه‌خانه به طور کامل حذف نمی‌شوند (Jona et al., 2020). در ایران، مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها بسیار بالاست و مصرف سرانه آن‌ها به ۱۶ برابر استاندارد جهانی می‌رسد (Samandari et al., 2024; Rezazadeh et al., 2016). آنتی‌بیوتیک‌ها علاوه بر ایجاد مقاومت در باکتری‌ها و اختلال در جوامع میکروبی اکوسیستم‌های آبی، پتانسیل تجمع زیستی در سایر موجودات آبی را دارند و این امر نگرانی‌های زیست‌محیطی و بهداشتی بیشتری به وجود می‌آورد (Giwa and Adewale, 2021). علاوه بر این، قرار گرفتن در معرض آنتی‌بیوتیک‌ها از طریق منابع آب‌آلوده با توسعه مقاومت آنتی‌بیوتیکی در انسان مرتبط است اگر چه انسان‌ها به آنتی‌بیوتیک مقاوم نمی‌شوند، بلکه باکتری‌های موجود در بدن انسان، چه فلور طبیعی (باکتری‌های مفید) و چه باکتری‌های بیماری‌زا، (غیر فلور) ممکن است در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها مقاومت پیدا کنند. این باکتری‌های مقاوم می‌توانند باعث بروز عفونت‌هایی شوند که درمان آن‌ها دشوار و پیچیده‌تر

1- Personal care products

2- Emerging contamination

3- Endocrine-disrupting chemicals

آنها دریافتند که این فرآیند در حذف طیف وسیعی از آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله تتراسایکلین، سولفامتوکسازول و اریترومايسين موثر است (جدول ۱).

در مطالعه‌ای که توسط Dou et al. (2019) انجام شد، ترکیبی از یک بیوراکتور غشایی (MBR) و فرآیند UV/persulfate برای حذف سیپروفلوکساسین استفاده شد. نتایج نشان داد که فرآیند ترکیبی به راندمان حذف ۹۹/۹ درصد برای سیپروفلوکساسین دست یافته است.

در پژوهشی Zhang et al. (2022) عملکرد حذف آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی در فاضلاب مبتنی بر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته UV یک فرآیند ترکیبی متشکل از یک فرآیند تصفیه بیولوژیک (MBBR) به دنبال فرآیند UV/persulfate را برای حذف نورفلوکساسین ارزیابی کرد. فرآیند ترکیبی به راندمان حذف ۹۹/۹ درصد برای نورفلوکساسین دست یافت.

در تحقیقی Li (2021) ترکیبی از فرآیندهای فنتون و فوتوفنتون را برای حذف موثر آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب بررسی کردند. این مطالعه نشان داد که فرآیند ترکیبی به راندمان حذف بالایی برای چندین آنتی‌بیوتیک دست یافت. در پژوهشی دیگر Sicheng et al. (2018) تجزیه همزمان تتراسایکلین و سولفامتوکسازول در آب را توسط یک فرآیند فتو-فنتون ناهمگن با استفاده از FeOOH/CNTs به عنوان کاتالیزور بررسی کرد. این مطالعه نشان داد که روش ترکیبی بازده حذف بالایی را برای هر دو آلاینده به دست آورد.

در حالی که این مطالعات نتایج امیدوارکننده‌ای را نشان داده‌اند، مهم است که محدودیت‌های هر روش، مانند هزینه و انرژی مورد نیاز برخی از فرآیندها، و تشکیل بالقوه محصولات جانبی ضد عفونی در برخی موارد را در نظر بگیریم. در این مطالعه، تمرکز بر تعیین و تشخیص پنج نوع آلاینده آنتی‌بیوتیکی شامل سولفامتوکسازول، تری‌متوپریم، تتراسایکلین، آموکسی‌سیلین و آزیترومایسین در فاضلاب و پساب خروجی از تصفیه‌خانه فاضلاب شهر کرمان بوده است. این آنتی‌بیوتیک‌ها به دلیل استفاده گسترده و پایداری در محیط انتخاب شده‌اند (Zhang and Li, 2011). هدف این مطالعه، شناسایی و بررسی میزان غلظت آلاینده‌های فوق در فاضلاب شهر کرمان و سپس تعیین اثر بخشی روش‌های حذف آن می‌باشد، و سپس بررسی و ارزیابی راندمان حذف این آلاینده‌های

(2017). استفاده کشاورزی از لجن فاضلاب به عنوان کود یک روش معمول است و هیچ قانونی برای کنترل استفاده از لجن در زمین‌های کشاورزی با توجه به آلودگی‌های دارویی و EC ها وجود ندارد (Petrie et al., 2014).

فرآیند اکسیداسیون پیشرفته AOP یک فرآیند غیر بیولوژیکی است که از رادیکال‌های هیدروکسیل برای تجزیه و کانی‌سازی ترکیبات آلی و معدنی در فاضلاب استفاده می‌کند. مطالعات نشان داده است که ترکیب ASP و ازن زنی می‌تواند به طور قابل توجهی حذف آنتی‌بیوتیک‌ها و EC ها را از فاضلاب بهبود بخشد. به عنوان مثال، مطالعه‌ای توسط Hu et al. (2012) نشان داد که فرآیند ترکیبی ازن زنی و ASP¹ در حذف طیف وسیعی از آنتی‌بیوتیک‌ها و EC ها با راندمان حذف از ۵۰ درصد تا ۹۹ درصد مؤثر بود. مطالعه‌ای توسط Guo et al. (2018) نشان داد که فرآیند ترکیبی UV و کاتالیز در حذف طیف وسیعی از آلاینده‌ها و EC ها با راندمان حذف از ۵۸ درصد تا ۱۰۰ درصد مؤثر بود.

در مطالعه Zhang et al. (2018) ترکیب ازن و کربن فعال در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب موثر است. محققان دریافتند که استفاده از ازن و کربن فعال با هم موثرتر از استفاده از هر یک از این روش‌ها به تنهایی است.

در مطالعه دیگری توسط Chen et al. (2019) ترکیبی از اولتراسوند و ازن برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب استفاده شد. محققان دریافتند که فرآیند ترکیبی موثرتر از استفاده از اولتراسوند یا ازن به تنهایی است. آنها همچنین دریافتند که این فرآیند قادر به حذف طیف وسیعی از آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله تتراسایکلین، سولفونامید و ماکرولید است.

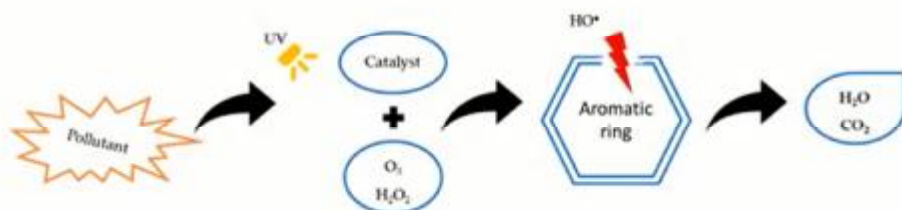
مطالعه‌ای توسط Li (2021) استفاده از فرآیند ترکیبی متشکل از بیوراکتورها، UV/H₂O₂ را برای حذف آنتی‌بیوتیک سولفومتاکسازول از فاضلاب دامداری خوک‌ها بررسی کردند. این محققان دریافتند که فرآیند ترکیبی در از بین بردن انواع آنتی‌بیوتیک‌ها از جمله تتراسایکلین، سولفونامید (جدول ۱) و فلوروکینولون موثر است (Alsager, 2018; Chen, 2017; Guo et al., 2018). در مطالعه‌ای توسط Wang et al. (2016) از ترکیب فرایند فنتون برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از فاضلاب استفاده شد.

مانند $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ، و ازن زنی میزان حذف بالایی برای آنتی بیوتیک‌ها نشان داده شده است. تحت شرایط آزمایشی مختلف، UV/H_2O_2 و ازن زنی تخریب آنتی بیوتیک‌ها را تا ۱۰۰ درصد، به جز مترونیدازول (۹۲ درصد) و سیپروفلوکساسین (۹۳ درصد)، نشان داده‌اند (Guo et al., 2018). این کارایی بالا در جدول ۱ نشان داده شده است. در این تحقیق، روش ترکیبی فنتون و اشعه UV برای حذف آنتی بیوتیک‌ها بررسی شده است.

آنتی بیوتیکی با استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته هیبریدی و اعمال این فرآیندها به پساب‌های خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان است.

مواد و روش‌ها

افزایش حذف آلاینده‌ها از طریق روش اکسیداسیون پیشرفته کاتالیزوری ترکیبی جدید ترکیب فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) با پراکسید هیدروژن، کاتالیزورها، و اشعه UV به‌طور قابل توجهی راندمان حذف فاضلاب را افزایش می‌دهد در شکل ۲ رویکردهای ترکیبی



شکل ۲- واکنش تبدیل آلاینده‌ها به مواد بی ضرر (Gogate and Pandit, 2004)

جدول ۱- راندمان حذف آنتی بیوتیک‌ها در فاضلاب توسط AOPs

آنتی بیوتیک	فرایند اکسیداسیون	درصد حذف	PH	زمان (دقیقه)	سال	منبع
آموکسی سیلین	UV/H ₂ O ₂	۱۰۰٪	۷	۹۰	۲۰۱۷	Chen et al. (2017)
داکسی سایکلین	UV/H ₂ O ₂	۹۸/۶٪	۷	۱۵۰	۲۰۲۰	Lu, (2020)
سیپروفلوکساسین	UV/H ₂ O ₂	۹۳٪	۷	۱۲۰	۲۰۱۸	Gao (2018)
سولفادیازین	UV/H ₂ O ₂	۹۹/۸٪	۷	۱۲۰	۲۰۱۷	Wu et al. (2017)
آموکسی سیلین	UV/TiO ₂	۹۸/۳٪	۶/۸	۱۸۰	۲۰۱۹	Lei, (2019)
تتراسایکلین	UV/TiO ₂	۹۷/۶٪	۷	۱۸۰	۲۰۲۱	Li, (2021)
تتراسایکلین	فتوکاتالیست+ازن	۹۹/۵٪	۷	۱۲۰	۲۰۲۰	Sun, (2020)
سولفامتوکسازول	فتوکاتالیست+ازن	۹۷/۴٪	۷	۱۲۰	۲۰۲۰	Sun, (2020)
تتراسایکلین	فتوکاتالیست+ازن	۹۹/۴٪	۷	۱۲۰	۲۰۲۲	Zhang et al. (2022)
سولفامتوکسازول	فتوکاتالیست+ازن	۹۸/۳٪	۷	۱۲۰	۲۰۲۲	Zhang et al. (2022)
تتراسایکلین	UV/TiO ₂ +Fenton	۹۸/۴٪	۷	گزارش نشده	۲۰۲۱	Li (2021)
آموکسی سیلین	ازن	۹۵/۴٪	۷	گزارش نشده	۲۰۱۸	Alsager (2018)
داکسی سایکلین	ازن	۹۲/۳٪	۷	گزارش نشده	۲۰۱۸	Alsager (2018)
سیپروفلوکساسین	ازن	۹۳/۵٪	۷	گزارش نشده	۲۰۱۸	Alsager (2018)

در شکل ۳، شماتیک تصفیه‌خانه فاضلاب شهری کرمان نشان داده شده است، بدین ترتیب که فاضلاب تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان که توسط مجتمع فولاد بوتیا برای استفاده از آب تصفیه شده در فرایندهای آن مجتمع مدیریت می‌گردد، دو مرحله هوادهی را طی کرده، پس از انجام

در جدول ۲، کمیت و کیفیت فاضلاب ورودی به سیستم تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان نشان داده شده است. همچنین میانگین غلظت‌های آنتی بیوتیک‌ها نیز به تفکیک آورده شده است.

آنها طی فرایندهای معمول در تصفیه‌خانه نشان داده شده است که مبین آن است که با استفاده از فرایندهای نرمال تصفیه‌خانه و به طور متوسط نرخ تصفیه آنتی‌بیوتیک‌های هدف ۶۸/۴۶ درصد و بیش‌ترین نرخ تصفیه در آن ۷۵ درصد بوده است.

جدول ۲- مشخصات فاضلاب کرمان (Danieli Changshu, 2014)

واحد	مقدار	پارامتر
m ³ /hr	۶۰/۵۰	Inlet of waste water
°C	۲۰/۳۵	Temperature
-	۸/۲۷	PH
µS/cm	۳۰۰۰-۱۵۰۰	Conductivity
Mg/I	۲۰۰۰-۹۰۰	Total dissolved solids (TDS)
Mg/I	۱۵۰-۱۰	Total suspended solids (TSS)
Mg/I	N.A	Oil & grease
Mg/I CaCO ₃	۴۵۰-۱۵۰	Total hardness
Mg/I CaCO ₃	۳۱۰-۱۰۰	Calcium hardness
Mg/I CaCO ₃	۱۹۰-۵۰	Magnesium hardness
Mg/I CaCO ₃	۴۲۰-۳۰۰	Alkalinity M
Mg/ICI	۳۰۰-۱۵۰	Chloride
Mg/J 504	۸۰۰-۱۵۰	Sulphate
Mg/I P04	۱۶-۰	Phosphate (PO4)
Mg/I Na	۶۰۰-۲۰۰	Sodium & potassium (Na&K)
Mg/I NH ₄	۵۰۰-۱	Ammonium (NH ₄)
Mg/I Fe	۳۰۰-۱	Total iron (TFe)
Mg/I Mn	۲۰۰-۱	Manganese (Mn ⁺²)
Mg/I Al	۲۰۰-۱	Aluminum
Mg/I Ba	۰/۳۰۰/۰۱	Barium (Ba)
Mg/I Sr	≥۵	Strontium (Sr)
Mg/I SiO ₂	>۱۲-۰	Silica (SiO ₂)
N°/ml	N.A	Total bacteria count (TBC)
ppm O ₂	۳۵۰-۱۰۰	Chemical Oxygen Demand (COD)
ppm O ₂	۱۸۰-۲۵	Biological Oxygen Demand (BOD)
mg/L	۱/۹	Sulfamethoxazole
mg/L	۰/۵۵	Trimethoprim
mg/L	۰/۴۱	Tetracycline
mg/L	۰/۳۰۷	Amoxicillin
mg/L	۶/۵۷	Azithromycin

مراحل آشغال‌گیری، رسوب‌گیری و هوادهی اولیه در نقطه ورودی، هوادهی ثانویه انجام می‌شود. سپس پساب وارد مخزن روشن‌ساز شده و ذخیره می‌شود. این آب به دو بخش تقسیم می‌شود؛ بخش اول به سیستم‌های الترافیلتراسیون و اسمز معکوس وارد می‌شود و در فرایندهای مجتمع مورد استفاده قرار می‌گیرد. بخش دوم، آب مورد نیاز فضای سبز را با دبی تقریبی ۱۸۰ مترمکعب بر ساعت فراهم نموده، و مازاد آن، به کانال‌های تخلیه برای انجام امور کشاورزی ارسال می‌گردد که در تحقیق حاضر ارزیابی شده است. نمونه‌برداری‌ها از آذر ماه ۱۴۰۱ تا آذرماه ۱۴۰۲ در چهار دوره به ترتیب و به صورت همزمان از فاضلاب ورودی (جدول ۳) و پساب خروجی از تصفیه‌خانه (جدول ۴) انجام شد و آزمایش‌های تشخیص آنتی‌بیوتیکی روی این نمونه‌ها صورت پذیرفت.

در آزمایش‌های انجام شده روی فاضلاب ورودی (جدول ۳) آزیترومایسین با میانگین غلظت ۶/۶ میلی‌گرم بر لیتر بیشترین غلظت را داشته، و پس از آن، سولفامتاکسازول با میانگین ۱/۹ میلی‌گرم بر لیتر رتبه دوم، تری‌متوپریم با میانگین ۰/۵۵ میلی‌گرم بر لیتر رتبه سوم، تتراسایکلین با میانگین ۰/۴۱ میلی‌گرم بر لیتر و آموکسی سیلین با میانگین ۰/۳۰۷ میلی‌گرم بر لیتر با رتبه‌های چهارم و پنجم کمترین غلظت را داشتند. همچنین در پساب خروجی از تصفیه‌خانه (جدول ۴)، به ترتیب آزیترومایسین با ۱/۴ میلی‌گرم بر لیتر بیشترین غلظت، سولفامتاکسازول با میانگین غلظت ۰/۶۳ میلی‌گرم بر لیتر رتبه دوم، تری‌متوپریم با میانگین ۰/۱۳۷ میلی‌گرم بر لیتر رتبه سوم، تتراسایکلین با میانگین ۰/۱۲۶ میلی‌گرم بر لیتر، و آموکسی سیلین با غلظت ۰/۱۰۲ میلی‌گرم بر لیتر رتبه‌های چهارم و پنجم را در آزمایشات نمونه‌برداری داشتند. لازم به ذکر است مقادیر مجاز این غلظت‌ها با توجه به مرجع EPA ذکر شده در (Tamhankar 2016) به میکروگرم بر لیتر می‌باشد که با توجه به غلظت‌های بالای شناسایی شده در این تحقیق ابتدا به میلی‌گرم، سپس و بعد از انجام واکنش‌های اکسیداسیون به میکروگرم بر لیتر گزارش شده است.

در شکل ۴، مقادیر اندازه‌گیری شده آنالیز آنتی‌بیوتیک‌ها، شامل سولفامتاکسازول، تری‌متوپریم، تتراسایکلین، آموکسی‌سیلین و آزیترومایسین در فاضلاب ورودی و پساب خروجی از تصفیه‌خانه، همچنین مقادیر حذف شده

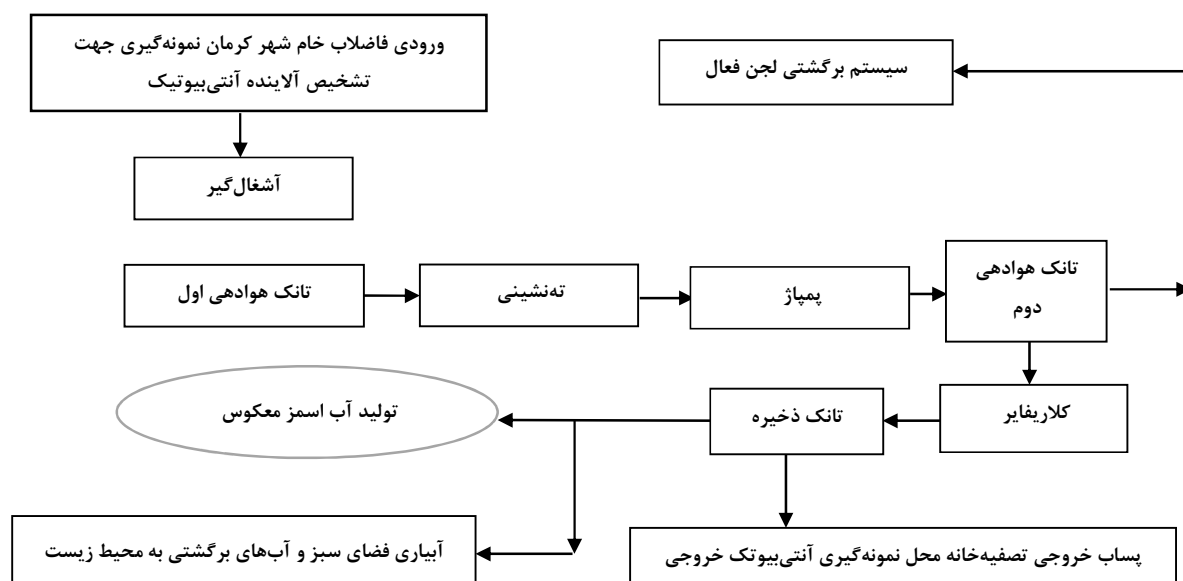
جدول ۳- غلظت آنتی‌بیوتیک در فاضلاب ورودی تصفیه خانه فاضلاب شهر کرمان: نتایج نمونه‌برداری و آنالیز چندگانه

روش انجام آنالیز و تست نمونه	COD-BOD	تاریخ تست	آزیترومایسین	آموکسی‌سیلین	تتراسایکلین	تری‌متوپریم	سولفامتازول	پارامتر آنتی‌بیوتیک در فاضلاب تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان
	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	واحد اندازه‌گیری
HPLC	۳۴۹-۱۵۰	۱۴۰۱/۰۹/۱۴	۲/۲	۰/۱۷	۰/۵۹	۰/۱۷	۱/۷	آزمایش ۱ غلظت ورودی فاضلاب
HPLC	۳۶۰-۱۵۰	۱۴۰۱/۱۰/۱۹	۱۷/۱	۰/۴۹	۰/۷۷	۰/۹	۱	آزمایش ۲ غلظت ورودی فاضلاب
HPLC	۳۲۰-۱۴۵	۱۴۰۲/۰۳/۱۶	۱/۸	۰/۴	۰/۲۵	۰/۲	۰/۳	آزمایش ۳ غلظت ورودی فاضلاب
HPLC	۳۴۴-۱۶۱	۱۴۰۲/۰۹/۰۹	۵/۲	۰/۱۷	۰/۰۳۳ < DL	۰/۹۳	۴/۶	آزمایش ۴ غلظت ورودی فاضلاب
			۶/۶	۰/۳۰۷	۰/۴۱	۰/۵۵	۱/۹	میانگین غلظت آنتی‌بیوتیک ورودی فاضلاب
			۷/۱	۰/۱۶	۰/۳۳	۰/۴۲	۱/۸	انحراف معیار
			۵	۵	۵	۵	۵	تعداد نمونه‌های آزمایش شده
			۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۱	حد مجاز آلودگی آنتی‌بیوتک سنوسی و همکارن (۲۰۲۳) μg/l

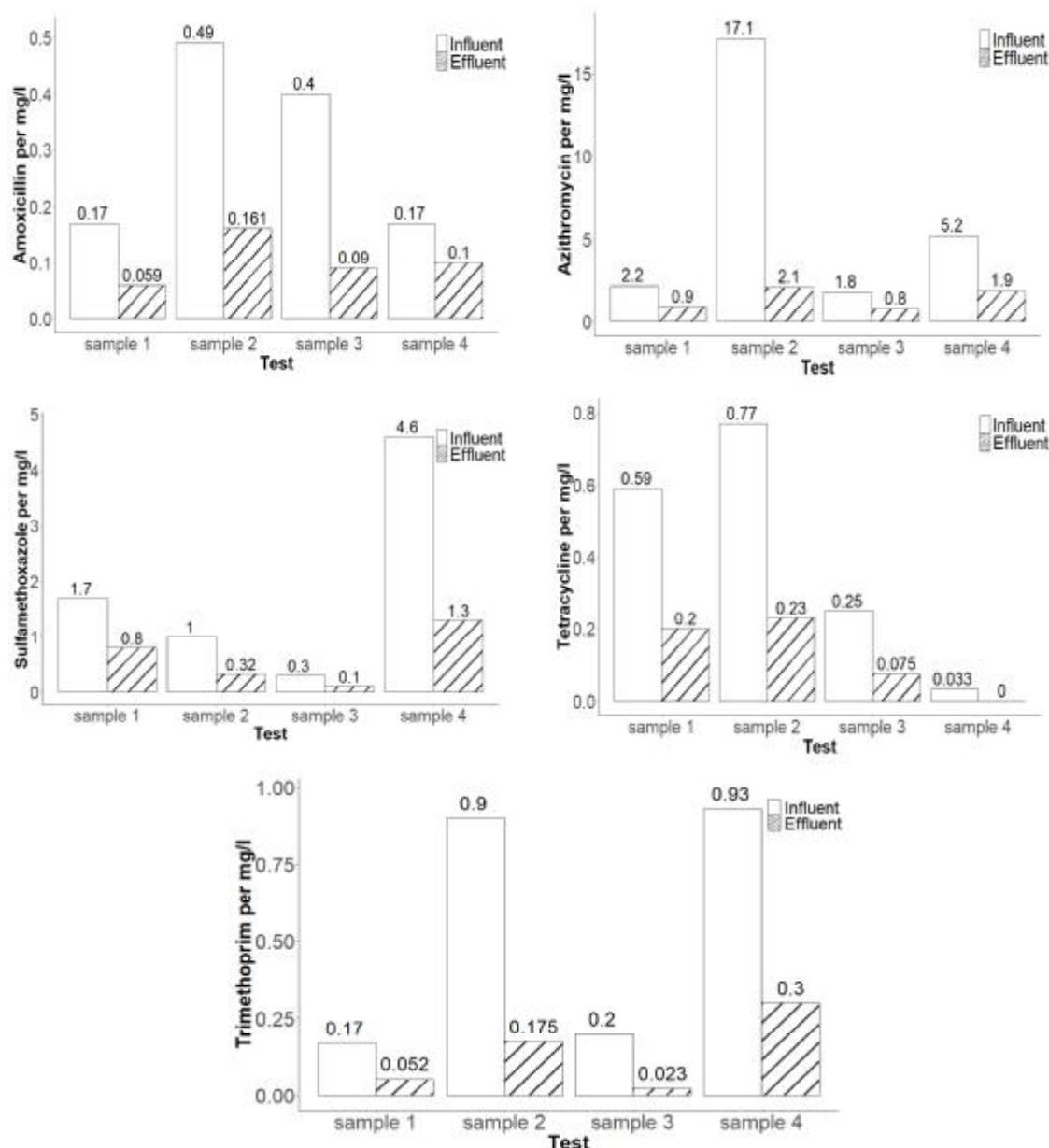
*: < DL: below detection limit < 1 X 10⁴ ng/L

جدول ۴- غلظت آنتی‌بیوتیک در پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب شهر کرمان: نتایج نمونه‌برداری و آنالیز چندگانه

روش انجام آنالیز و تست نمونه	COD-BOD	تاریخ تست	آزیترومایسین	آموکسی‌سیلین	تتراسایکلین	تری‌متوپریم	سولفامتازول	پارامتر آنتی‌بیوتیک در پساب در تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان
	mg/l		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	واحد اندازه‌گیری
HPLC	۸۵-۲۵	۱۴۰۱/۰۹/۱۴	۰/۹	۰/۰۵۹	۰/۲	۰/۰۵۲	۰/۸	آزمایش ۱ خروجی پساب تصفیه‌خانه
HPLC	۸۷-۲۲	۱۴۰۱/۱۰/۱۹	۲/۱	۰/۱۶۱	۰/۲۳	۰/۱۷۵	۰/۳۲	آزمایش ۲ خروجی پساب تصفیه‌خانه
HPLC	۷۶-۲۰	۱۴۰۲/۰۳/۱۶	۰/۸	۰/۰۹	۰/۰۷۵	۰/۰۲۳	۰/۱	آزمایش ۳ خروجی پساب تصفیه‌خانه
HPLC	۸۲-۲۴	۱۴۰۲/۰۹/۰۹	۱/۹	۰/۱	< DL	۰/۳	۱/۳	آزمایش ۴ خروجی پساب تصفیه‌خانه
			۱/۴	۰/۱۰۲	۰/۱۲۶	۰/۱۳۷	۰/۶۳	میانگین غلظت آنتی‌بیوتیک
			۰/۶۷	۰/۰۴	۰/۱	۰/۱۲	۰/۵۳	انحراف معیار

*: < DL: below detection limit < 1 X 10⁴ ng/L

شکل ۳- شماتیک جریان تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان و نقطه نمونه‌برداری آزمایشات



شکل ۴- غلظت‌های آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی هدف در ورودی و پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان

Merck (آلمان)، فیلترهای ممبران Membrane (آمریکا) و آب مقطر دیونیزه از شرکت آب سازه (ایران) تهیه شد. محلول‌های بافر با مقادیر pH تعریف شده برای کالیبراسیون pH متر و حفظ شرایط pH پایدار در سیستم‌های HPLC از شرکت Thermo Fisher Scientific تهیه شد. اسید سولفوریک ۹۸ درصد از شرکت Merck آلمان برای اضافه نمودن به آب مقطر و ساختن محلول تنظیم pH برای اسیدی کردن مرحله فرایند فنتون و ازن زنی استفاده شد. و سولفات آهن

مواد شیمیایی و تجهیزات مورد استفاده برای کالیبراسیون و محاسبات

مواد شیمیایی مورد استفاده در آنالیز آنتی‌بیوتیک‌ها، شامل سولفامتاکسازول، تری‌متوپریم، تتراسایکلین، آموکسی‌سیلین، و آزیترومایسین با خلوص بالای ۹۹/۹ درصد از شرکت Thermo Fisher Scientific تهیه و برای کالیبراسیون در کروماتوگرافی استفاده شد. نمک کلرید پتاسیم از شرکت Merck (آلمان)، استونیتریل HPLC grade و اسید استیک با خلوص ۹۲ درصد از شرکت

۱:۱۰:۷۰:۹۰۰ تهیه گردید. تنظیمات اختصاصی دستگاه برای آنالیز هر آنتی بیوتیک به صورت جداگانه و طبق دستورالعمل انجام شد.

محاسبه تعیین دُز ازن و زمان ازن زنی - مرحله اول

فرایند AOP1

برای فرایند AOP1، برای محاسبه مقدار دوز ازن، که بسته به نوع آلاینده‌ها و کیفیت فاضلاب متغیر است، معمولاً برای فاضلاب شهری میزان دُز ازن حدودی بر اساس استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا^۱ (EPA- Municipal Wastewater Disinfection) ۱۰ تا ۲۰ میلی گرم به ازای هر لیتر فاضلاب است. اما با توجه به اینکه در این آزمایش‌ها، ازن برای حذف آلاینده‌های مقاوم‌تر استفاده می‌شود، لذا مقدار ۵۰ میلی گرم به ازای هر لیتر در نظر گرفته شد که مقدار ۵ گرم به ازای ۱۰۰ لیتر است.

زمان تزریق ازن با توجه به نیمه عمر ازن که بسته به حضور مواد آلی و معدنی و مقادیر pH نیز دارد، بطور کلی بین ۱۰ تا ۳۰ (Von 2003) دقیقه است، ابتدا برای جبران کاهش غلظت آن به دلیل تجزیه طبیعی دُز ورودی به بالاترین مقدار یعنی ۵۰ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شد، ازن در دماهای بالاتر و pH بالاتر از ۷ سریع‌تر تجزیه می‌گردد (Staehelin and Hoigne, 1982).

بنابراین محیط با محلول اسیدی از پیش تعیین شده در pH=5 تنظیم گردید در نهایت با در نظر گرفتن این عوامل و تنظیم دُز و شرایط فرایند اطمینان حاصل شد که زمان ۳۰ دقیقه به طور موثر انجام گرفت؛ بنابراین در مرحله اول پس از ۶۰ دقیقه زمان اختلاط و هوادهی در بستر راکتور MBBR در حضور بستر پرکن‌های مدیا و ۳۰ دقیقه زمان ازن زنی جمعاً ۹۰ دقیقه زمان فرایند در نظر گرفته شد.

محاسبه تعیین دُز هیدروژن پر اکسید و کاتالیست

آهن - مرحله دوم فرایند AOP2

از هیدروژن پراکسید به عنوان عامل اکسیدکننده در واکنش فنتون استفاده گردید که معمولاً غلظت H_2O_2 بر اساس مقدار COD (Chemical Oxygen Demand) یا میزان آلاینده‌های آلی در فاضلاب تعیین می‌شود (Parsons, 2004). بدین ترتیب که به طور معمول، نسبت

$(FeSO_4)$ نیز از شرکت Merck تهیه و استفاده گردید. همچنین گواهی تجزیه و تحلیل خلوص، غلظت و سازگاری با سیستم HPLC توسط آزمایشگاه استاندارد مورد تایید وزارت علوم واقع در دانشگاه اصفهان حاصل شد. همچنین، از روش‌های استاندارد AWWA and WEF (2012) برای نمونه برداری استفاده و برای بررسی آب و فاضلاب ظروف شیشه‌ای پس از شستشو با اسید کلریدریک و آب دیونیزه، با نمونه پر و در جعبه یخ حاوی یخ خشک به آزمایشگاه منتقل شد.

نمونه سازی محلول استاندارد

ابتدا ۰/۰۲۵ گرم از هر یک از پودرهای استاندارد آنتی بیوتیک با دقت وزن و در بالن ژوژه قرار داده شد. سپس آب مقطر به آن اضافه و پس از ۵ دقیقه به منظور انحلال کامل پودر، حجم محلول با افزودن تدریجی آب مقطر به ۲۵ میلی لیتر رسانده شد. محلول‌ها در دمای ۴ درجه سانتی گراد در یخچال نگهداری شدند. نمونه‌ها ابتدا به خوبی تکان داده شده و سپس ۱۰ میلی لیتر از هر نمونه به لوله فالکون منتقل گردید. این لوله‌ها به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه سانتریفیوژ شدند. پس از جداسازی مواد معلق، مایع شفاف بالای لوله به آرامی با سرنگ برداشته و از طریق فیلتر سر سرنگی فیلتر شد. در نهایت، نمونه فیلتر شده برای تحلیل به دستگاه کروماتوگرافی مایع تزریق گردید.

روش آنالیز نمونه‌ها

برای تعیین غلظت آنتی بیوتیک‌های هدف در نمونه‌ها، از دستگاه HPLC مدل Infinity II۱۲۹۰، شرکت Agilent Technologies آمریکا، موجود در آزمایشگاه استاندارد دانشگاه اصفهان استفاده شد. این دستگاه شامل یک پمپ مخلوط کننده، تزریق کننده اتوماتیک، دارای ستون به ابعاد ۴/۶×۱۵۰ میلی متر و دتکتور UV بود. برای تنظیم دستگاه HPLC، و برنامه‌های مختلفی از لحاظ طول موج، نوع و نسبت فازهای متحرک، شدت جریان و زمان کار توسط آزمایشگاه بررسی و در نهایت بهترین شرایط برای اندازه گیری غلظت هر یک از آنتی بیوتیک‌های هدف انتخاب شد. فاز متحرک انتخابی شامل آب مقطر دیونیزه، استونیتریل، نمک مونوسدیم دی هیدروژن فسفات یک مولار و اسید استیک یک نرمال به نسبت حجمی

H_2O_2 به COD بین ۱:۱ تا ۲:۱ در نظر گرفته می‌شود، که در اینجا ضریب ۲/۵ در نظر گرفته شد؛ بنابراین برای $COD=120$ میلی‌گرم بر لیتر، ۳۰ گرم هیدروژن پراکسید به مخزن ۱۰۰ لیتری فاضلاب اضافه شد.

برای محاسبه مقدار آهن (Fe^{2+}) که به صورت سولفات آهن ($FeSO_4$) به عنوان کاتالیزور در واکنش فنتون استفاده می‌شود، نسبت Fe^{2+} به H_2O_2 معمولاً بین ۱:۱۰ تا ۱:۲۰ در نظر گرفته می‌شود. با فرض نسبت ۱:۱۰، مقدار آهن برابر با ۳ گرم و ۳۰ گرم H_2O_2 به صورت همزمان به مخزن اضافه شد. و به مدت یک ساعت در

معرض اشعه UV قرار گرفت. در این یک ساعت، سه بار هر بیست دقیقه یک مرتبه دقیقه pH فرایند، اندازه‌گیری شد و با اضافه کردن مجموعاً ۲۳۰۰ سی‌سی محلول اسید سولفوریک که قبلاً تهیه شده بود، محیط واکنش به صورت اسیدی و در حدود ۳/۵ نگه داشته شد.

پنجمین نمونه‌گیری و آزمایش تشخیص آنتی‌بیوتیک‌های هدف در اسفند ۱۴۰۲ برای انجام فرایندهای اکسیداسیون ۱ و ۲ صورت گرفت که در (جدول ۵) نشان داده شده است.

جدول ۵- غلظت آنتی‌بیوتیک در پساب خروجی تصفیه خانه فاضلاب شهر کرمان نمونه برای انجام اکسیداسیون

پارامتر آنتی بیوتیک در پساب تصفیه خانه میلی گرم بر لیتر	سولفاتاکتاکسازول	زینک	تتراسایکلین	آموکسی سیلین	آزیترومایسین	فان	COD-BOD	روش انجام آنالیز و تست نمونه
آزمایش ۵ برای استفاده AOP1&AOP2 در فرایندهای	۰/۶۶۳	۰/۲۱	۰/۱	۰/۰۸۳	۲/۱۸	۱۴۰۲/۱۲/۰۹	۱۲۰-۲۸	HPLC

*: < DL: below detection limit < 1×10^4 ng/L

AOP ۱) MBBR+O₃ (۶)

AOP 2) MBBR+O₃+UV/Fenton-Fe²⁺ (۷)

سولفات آهن ($FeSO_4$) به تانک پلی‌اتیلنی اضافه شد و پس از هم زدن با همزن، مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه در معرض اشعه UV برای انجام مرحله اکسیداسیون قرار گرفته و سپس نمونه‌گیری انجام شد و با قرارگیری در جعبه یخ خشک برای اندازه‌گیری آنتی‌بیوتک‌ها به آزمایشگاه ارسال شد، از نمونه اولیه پساب (جدول ۵) که از قبل برای انجام فرایندهای اکسیداسیون در نظر گرفته شده بود، در ظرف شیشه‌ای و در یخ برای اندازه‌گیری مقدار غلظت اولیه پساب که مطابق با دستورالعمل در جعبه یخ نگهداری و سپس به همراه دو نمونه اکسیداسیون شده، در یخ خشک، به آزمایشگاه ارسال شد.

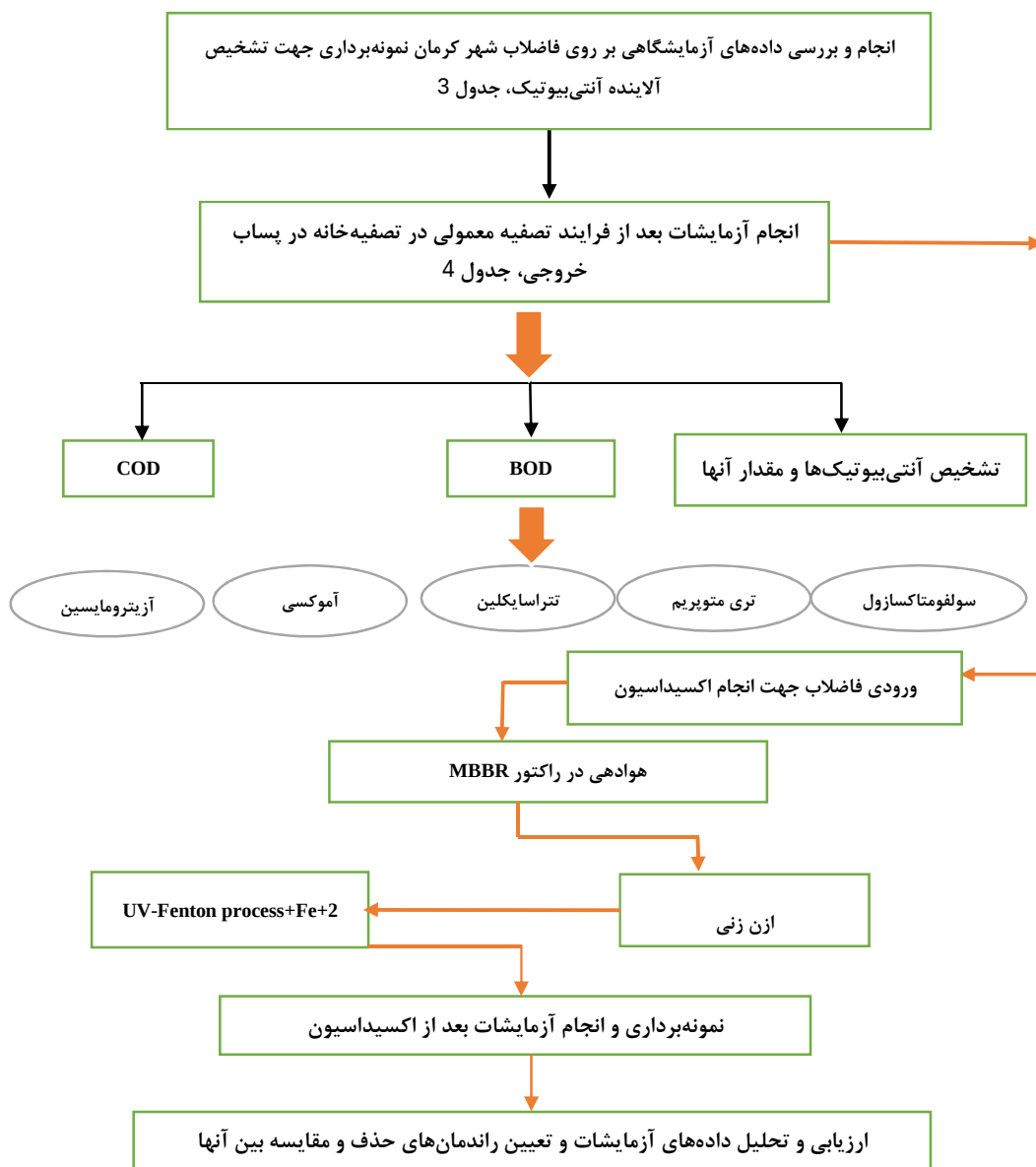
جدول ۶ نتایج آزمایش‌ها حاصل از انجام فرایندهای اکسیداسیون هیبریدی، AOP1 و AOP2 و راندمان حذف که پس از تزریق نمونه‌ها به دستگاه HPLC و محاسبه غلظت آنتی‌بیوتیک‌های هدف در آن اندازه‌گیری شده است را نشان می‌دهد. در معادله (۸) درصد کاهش غلظت نمایش داده شده است.

= درصد کاهش

$$100 * \frac{\text{غلظت نهایی آنتی‌بیوتیک} - \text{غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک}}{\text{غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک}} \quad (۸)$$

فرایند اکسیداسیون

در سیستم فرایندی (شکل ۵) مراحل نمونه‌برداری آزمایشات از فاضلاب ورودی و پساب تصفیه خانه فاضلاب کرمان و همچنین چگونگی انجام فرایندهای اکسیداسیون AOP1 و AOP2، معادلات (۶) و (۷) نشان داده شده است، بدین جهت آزمایش تشخیص غلظت آنتی‌بیوتیک‌های هدف در نمونه‌برداری شماره ۵ مندرج در (جدول ۵) برای انجام فرایندهای اکسیداسیون انتخاب گردید. در فرایند AOP1 پس از هوادهی در مخزن پلی‌اتیلنی به مدت ۶۰ دقیقه در حضور بستر پرکن مدیای MBBR و سپس به مدت ۳۰ دقیقه، مورد تزریق ازن از طریق پمپ به مقدار ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برابر ۵ گرم در کل ۱۰۰ لیتر قرار گرفته، پس از خاموش شدن پمپ تزریق، بلافاصله نمونه-برداری از آن انجام و نمونه‌ها در جعبه یخ با یخ خشک نگهداری شد. سپس فاضلاب ازن زنی شده برای مرحله دوم، در فرایند فنتون/uv استفاده شد. پس از اندازه‌گیری pH و اضافه کردن ۱۰۰۰ سی‌سی از محلول اسید سولفوریک از قبل تهیه شده، اسیدیته محلول روی عدد $pH=3/5$ که مناسب برای انجام فرایند فنتون است تنظیم شد، سپس ۳۰ گرم هیدروژن پراکسید، و حدود ۳ گرم



شکل ۵- سیستم فرایندی مراحل نمونه‌برداری، انجام آزمایش‌ها و اعمال فرایند پیشرفته اکسیداسیون ۱ و ۲ بر روی فاضلاب شهر کرمان

نتایج و بحث

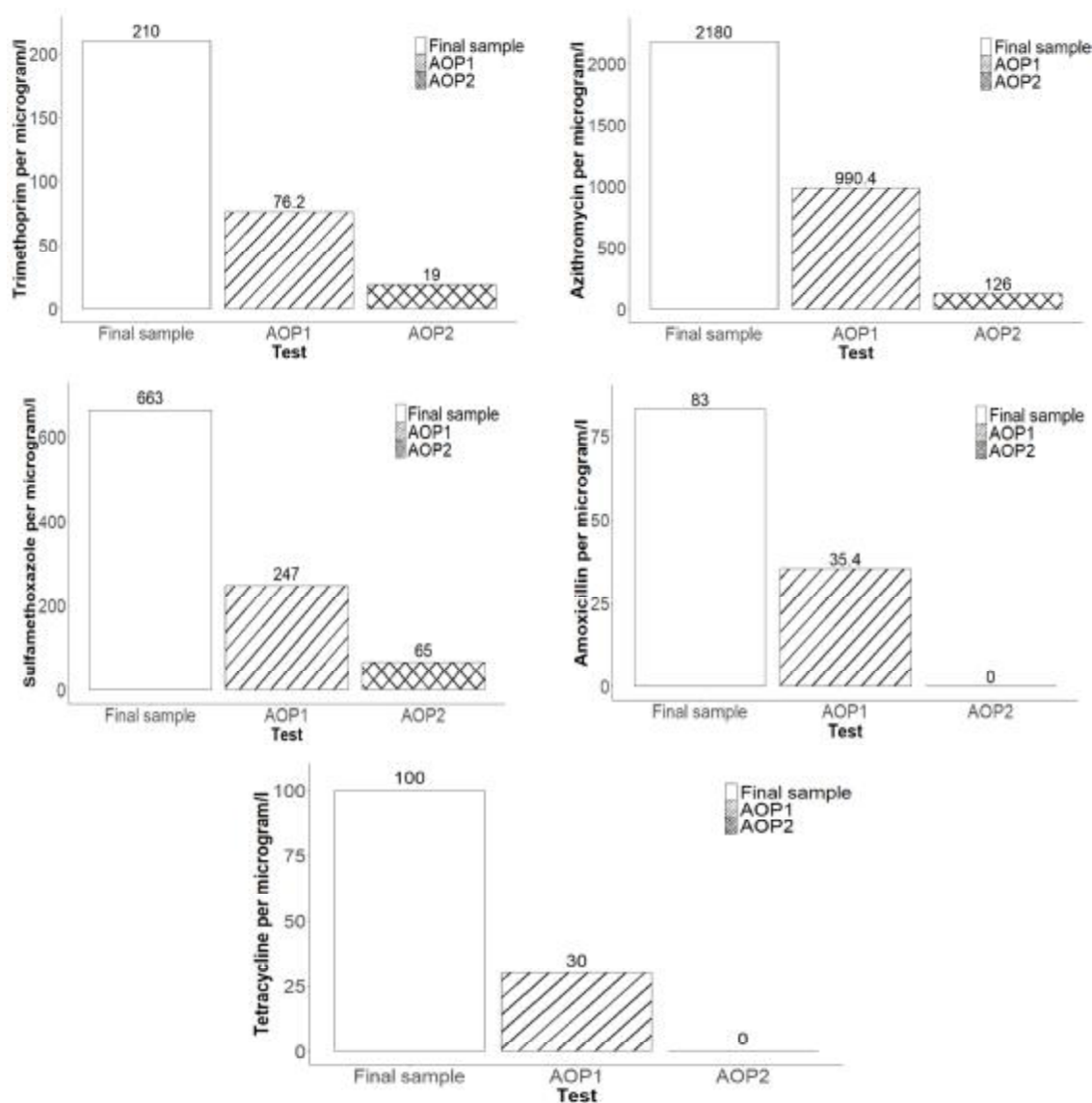
در شکل ۶ تحلیل مقایسه‌ای حذف راندمان کاهش غلظت‌های هر یک از آلاینده‌های آنتی‌بیوتیکی را به صورت مجزا در فرایندهای AOP1 و AOP2 با غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها بعد از انجام فرایندهای مرسوم در تصفیه‌خانه کرمان نشان داده شده است و همانطور که در جدول ۶ آمده است، کاهش غلظت‌ها پس از انجام هر یک از فرایندهای اکسیداسیون برای آنتی‌بیوتیک‌های هدف به تفکیک در هر نمودار بر حسب میکروگرم بر لیتر نمایش داده شده است که در آموکسی‌سیلین و تتراسایکلین با

انجام فرایند اکسیداسیون دوم کاملاً حذف شده و در آزیترومایسین، سولفامتاکسازول، تری متوپریم باقیمانده آن آلاینده‌ها به ترتیب ۱۲۶، ۶۵، ۱۹ واحد میکروگرم است. همچنین شکل ۷ مقایسه تجمعی راندمان کلی حذف آلاینده‌های آنتی‌بیوتیک در فرایند معمولی تصفیه‌خانه و در فرایندهای اکسیداسیون AOP1 و AOP2 را نمایش داده شده است.

در پژوهش حاضر، مقادیر آنتی‌بیوتیک‌های هدف در پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان اندازه‌گیری شد نتایج به دست آمده، کاهش قابل توجهی در غلظت

در لیتر (راندمان حذف ۶۳/۷۵ درصد)، تتراسایکلین از ۱۰۰ میکروگرم در لیتر به ۳۰ میکروگرم در لیتر (راندمان حذف ۷۰ درصد)، آموکسی‌سیلین از ۸۳ میکروگرم در لیتر به ۳۵/۴ میکروگرم در لیتر (راندمان حذف ۵۷/۳۷ درصد) و آزیترومایسین از ۲۱۸۰ میکروگرم در لیتر به ۹۹۰/۴ میکروگرم در لیتر (راندمان حذف ۵۴/۵۶ درصد) کاهش یافتند.

آنتی‌بیوتیک‌ها برای هر دو فرایند اکسیداسیون آزمایش شده را گزارش کرده است. در مرحله اول اکسیداسیون، پس از زمان یک ساعت هوادهی در راکتور MBBR و ۳۰ دقیقه زمان ازن زنی، جمعا ۹۰ دقیقه، سولفامتاکسازول از غلظت اولیه ۶۶۳ میکروگرم در لیتر به ۲۴۷ میکروگرم در لیتر کاهش یافت (راندمان حذف ۶۲/۷۴ درصد). تری‌متوپریم از ۲۱۰ میکروگرم در لیتر به ۷۶/۲ نانوگرم



شکل ۶- تحلیل مقایسه‌ای راندمان حذف آلاینده‌های آنتی‌بیوتیک پس از انجام فرایندهای اکسیداسیون AOP1 و AOP2

درصد کاهش یافت. تتراسایکلین و آموکسی‌سیلین به زیر حد تشخیص^۳ (LOD) رسیدند (راندمان حذف ۱۰۰ درصد) که در مقایسه با نتایج به دست آمده توسط *lie et*

در مرحله دوم اکسیداسیون، با زمان ۶۰ دقیقه واکنش فنتون و در معرض اشعه UV، غلظت سولفامتاکسازول به ۶۵ میکروگرم در لیتر با راندمان حذف ۹۱ درصد و غلظت تری‌متوپریم به ۱۹ میکروگرم در لیتر با راندمان حذف ۹۱

3- The limit of detection

هرچند عملکرد تصفیه خانه از راندمان خوبی برخوردار است، تصفیه خانه قادر به حذف کامل آنتی بیوتیک ها از فاضلاب نبوده است و استفاده از پساب تصفیه خانه برای آبیاری کشاورزی به خصوص در مزارع پسته و تخلیه آن به محیط زیست به ویژه در آب های زیرزمینی، مقادیر نسبتا بالایی از آنتی بیوتیک ها جدول ۷ وارد محیط می شوند.

al. (2019) برای حذف تتراسایکلین و آموکسی سیلین به روش UV/TiO₂ که در جدول ۲ به آن اشاره شده است، راندمان بالاتری را در روش AOP2 فنتون با استفاده از UV را در مطالعه حاضر نشان می دهد. آزیتروماکسین نیز از ۹۹۰/۴ میکروگرم در لیتر در مرحله اول به ۱۲۶ میکروگرم در لیتر در مرحله دوم کاهش یافت (راندمان حذف ۹۴/۲۲ درصد). همچنین نتایج نشان داد که

جدول ۶- ارزیابی کارایی حذف آنتی بیوتیک با فرایندهای ترکیبی اکسیداسیون پیشرفته در پساب تصفیه خانه فاضلاب کرمان

پارامتر آنتی بیوتیک پساب غلظت ها به میکرو گرم بر لیتر (µg/L)	غلظت مورد استفاده در فرایند AOP1 و AOP2	آنتی فرایند AOP1	آنتی غلظت آنتی بیوتیک پس از فرایند	آنتی غلظت آنتی بیوتیک پس از فرایند	تاریخ انجام آزمایشات	تاریخ انجام آزمایشات
پارامتر آنتی بیوتیک پساب غلظت ها به میکرو گرم بر لیتر (µg/L)	غلظت مورد استفاده در فرایند AOP1 و AOP2	آنتی فرایند AOP1	آنتی غلظت آنتی بیوتیک پس از فرایند	آنتی غلظت آنتی بیوتیک پس از فرایند	تاریخ انجام آزمایشات	تاریخ انجام آزمایشات
AOPs روش اکسیداسیون	MBBR+O ₃	MBBR+O ₃ /fenton-Fe ²⁺ process ۶۰ دقیقه	۶۵	۶۲.۷۴	۱۴۰۲/۱۲/۱۱	۱۴۰۲/۱۲/۱۱
سولفامتاکسازول	۶۶۳	۲۴۷	۶۵	۶۲.۷۴	۱۴۰۲/۱۲/۱۱	۱۴۰۲/۱۲/۱۱
تری متوپریم	۲۱۰	۷۶/۲	۱۹	۶۳.۷۵	۱۴۰۲/۱۲/۱۱	۱۴۰۲/۱۲/۱۱
تتراسایکلین	۱۰۰	۳۰	< DL *	۷۰	۱۴۰۲/۱۲/۱۱	۱۴۰۲/۱۲/۱۱
آموکسی سیلین	۸۳	۳۵/۴	< DL *	۵۷.۳۷	۱۴۰۲/۱۲/۱۱	۱۴۰۲/۱۲/۱۱
آزیتروماکسین	۲۱۸۰	۹۹۰/۴	۱۲۶	۵۴.۵۷	۱۴۰۲/۱۲/۱۱	۱۴۰۲/۱۲/۱۱

جدول ۷- برآورد تخمینی میزان ورود آلاینده آنتی بیوتیک به محیط بر اساس میانگین آماری داده ها

آنتی بیوتیک	میانگین متوسط در سال میلی گرم در لیتر (جدول ۴)	میزان ورود سالانه به محیط کیلوگرم در سال
سولفامتاکسازول	۰/۶۳	۹۹۳/۳۸
تری متوپریم	۰/۱۳۷	۲۱۶
تتراسایکلین	۰/۱۲۶	۱۹۸
آموکسی سیلین	۰/۱۰۲	۱۶۰/۸
آزیتروماکسین	۱/۴۲	۲۲۳۹

جدول ۸- درصد تجمعی تصفیه در فرایند نرمال تصفیه خانه، و پس از انجام فرایندهای AOP1, AOP2

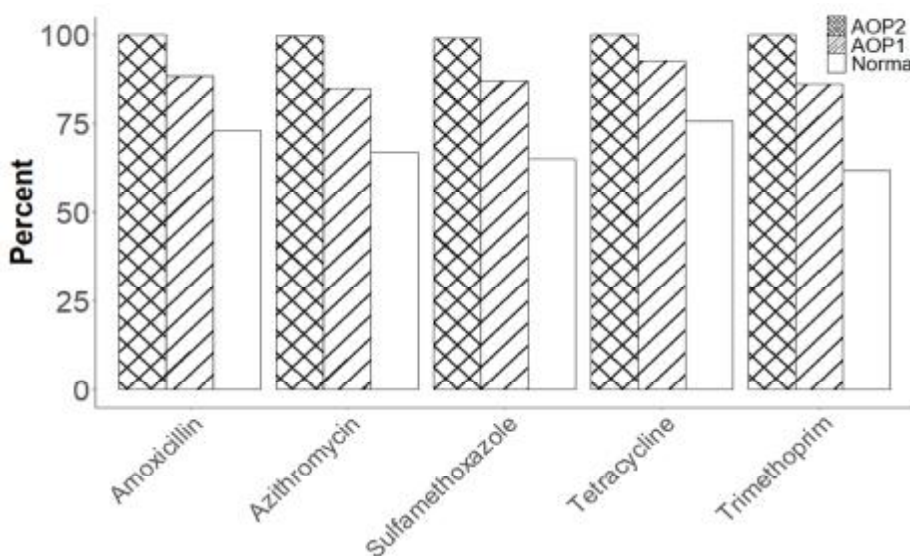
آنتی بیوتیک های هدف	سولفامتاکسازول	تری متوپریم	تتراسایکلین	آموکسی سیلین	آزیتروماکسین	میانگین
تصفیه نرمال	۶۵/۱۰	۶۱/۸۱	۷۵/۶۰	۷۲/۹۶	۶۶/۸۴	۶۸/۴۶
AOP1	۸۷	۸۶/۱۴	۹۲/۶۸	۸۸/۴۶	۸۴/۹۳	۷۸/۸۴
AOP2	۹۶/۵۷	۹۶/۵۴	۱۰۰	۱۰۰	۹۸/۰۸	۹۸/۲۳

سولفامتوکسازول: ترکیبات اکسیداسیونی مانند هیدروکسی سولفامتو کسازول و نیترو- سولفامتو کسازول تری متوپریم:

همچنین لازم به ذکر است ترکیبات حاصل از اکسیداسیون آنتی بیوتیک ها شامل موارد زیر است:

محصولات جانبی شامل اکسیدهای نیتروژن دار و ترکیبات هیدروکسیل دار
تتراسایکلین: ترکیبات دی هیدروکسی تتراسایکلین و آنیلین دار
آموکسی سیلین: محصولات اکسیداسیون شامل هیدروکسی آموکسی سیلین و ترکیبات نیترو-آموکسی سیلین
آزیترومایسین: ترکیبات اکسیداسیونی مانند هیدروکسی آزیترومایسین و ترکیبات نیتروژن دار
ترکیبات حاصل از اکسیداسیون، ممکن است به دلیل داشتن ساختار شیمیایی مشابه با آنتی‌بیوتیک‌های اصلی، در ایجاد مقاومت متقاطع (cross-resistance) در باکتری‌ها نقش داشته باشند. که شناسایی و آنالیز دقیق ترکیبات جانبی حاصل از اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک‌ها و بررسی اثرات این ترکیبات بر باکتری‌ها و ریسک ایجاد

مقاومت متقاطع، ایده‌ای برای تحقیقات آینده در زمینه اکسیداسیون پیشرفته و حذف آنتی‌بیوتیک‌ها است (Ning *et al.*, 2020).
درصد حذف تجمعی آنتی‌بیوتیک‌ها در (جدول ۸) و (شکل ۷) در تصفیه‌خانه فاضلاب در شرایط عادی و در طی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP1 و AOP2) نشان دهنده بهبود قابل توجهی در راندمان حذف با استفاده از اکسیداسیون پیشرفته است. در تصفیه مرسوم، راندمان حذف به طور متوسط ۶۸/۴۶ درصد است. که با روش AOP1 به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد و به میانگین ۷۸/۸۴ درصد می‌رسد و با AOP2 بیشتر بهبود یافته و به میانگین نرخ حذف قابل توجه ۹۸/۲۳ درصد می‌رسد. این داده‌ها کارایی افزایش یافته AOP1 و AOP2 را در کاهش قابل توجه غلظت آنتی‌بیوتیک‌های هدف، به ویژه با دستیابی به حذف تقریباً کامل AOP2 برای همه آنتی‌بیوتیک‌های آزمایش شده، نشان می‌دهد.



شکل ۷- مقایسه تجمعی راندمان کلی حذف آلاینده‌های آنتی‌بیوتیک در فرایند معمولی تصفیه‌خانه و در فرایندهای اکسیداسیون AOP2 و AOP1

جدول ۹ نیز غلظت‌ها و مقایسه آنها در محیط‌های آبی سایر تصفیه‌خانه‌ها را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج این مطالعه و مقایسه آنها، مشاهده می‌شود که میانگین غلظت آنتی‌بیوتیک‌ها در فاضلاب و پساب تصفیه‌خانه شهر کرمان بالا بوده که نشان‌دهنده سرانه بالای مصرف در کشور و شهر کرمان است (Neisi *et al.*, 2020). به‌خصوص بعد از

دوران همه‌گیری کرونا که سرانه مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها افزایش بیشتری یافته است (Chen *et al.*, 2021; Usman *et al.*, 2020; Samandari *et al.*, 2024).
Samandari *et al.* (2024) به افزایش مصرف آنتی‌بیوتیک‌ها و ضد عفونی‌کننده‌ها در دوران پس از کرونا اشاره کرده‌اند که با نتایج این مطالعه همخوانی کامل دارد.

جدول ۹- غلظت آنتی بیوتیک‌های هدف در تصفیه‌خانه‌های دیگر

منطقه انجام مطالعه	نوع آنتی بیوتیک	محیط اندازه‌گیری	غلظت میکروگرم بر لیتر	مرجع
ایران-تهران	آموکسی سیلین	فاضلاب	۰/۵۸۳-۰/۱۱۵	Mirzaei et al. (2018)
	آموکسی سیلین	پساب	۰/۹۴۶-۰/۲۴۵	
ایران-کرج	آموکسی سیلین	فاضلاب	۷/۲۴۰	Mortezaei and Norouzi, (2015)
	آموکسی سیلین	پساب	۵/۲۸۹	
ایران-اصفهان (تصفیه‌خانه شرق)	آموکسی سیلین	فاضلاب	۵۰۹/۶۴۰	Samandari et al. (2024)
	آموکسی سیلین	پساب	۳۲۰/۹۶۰	
پاکستان-اسلام	آمپی سیلین	فاضلاب	۳۲۵۷	Zafar et al. (2021)
ایران-اصفهان (تصفیه‌خانه شرق)	آمپی سیلین	فاضلاب	۸۰۹/۶۰۰	Samandari et al. (2024)
	آمپی سیلین	پساب	۴۸/۹۴۰	
ایران-اصفهان (تصفیه‌خانه جنوب)	آمپی سیلین	فاضلاب	۴۴۷/۱۰۰	Samandari et al. (2024)
	آمپی سیلین	پساب	۹۰/۳۱۰	
مصر	آمپی سیلین	فاضلاب	۰/۴۹۸	Patel et al. (2019)
	سفالکسین			
عربستان-مدینه	سفالکسین	فاضلاب	۱/۶۰۰	Shraim et al. (2017)
	سفالکسین	پساب	۰/۷۵	
ایران-کرج	سفالکسین	فاضلاب	۶/۷۹۹	Mortezaei and Norouzi, (2015)
	سفالکسین	پساب	۴/۶۰۸	
ایران-اصفهان (تصفیه‌خانه شرق)	سفالکسین	فاضلاب	۱۸۹/۲۴۰	Samandari et al. (2024)
	سفالکسین	پساب	۳۲/۶۰۰	
ایران-اصفهان (تصفیه‌خانه جنوب)	سفالکسین	فاضلاب	۱۸۳/۶۹۰	Samandari et al. (2024)
	سفالکسین	پساب	۲۳	
ایران-اصفهان (تصفیه‌خانه شرق)	پنی سیلین	فاضلاب	۱۰۵۰/۵۴۰	Samandari et al. (2024)
	پنی سیلین	پساب	۵۲/۸۹۰	
ایران-اصفهان (تصفیه‌خانه جنوب)	پنی سیلین	فاضلاب	۲۰۵۵/۱۲۰	Samandari et al. (2024)
	پنی سیلین	پساب	۱۴۳	

نتیجه‌گیری

آزمایش‌ها با این فرآیند، نرخ تصفیه به بیش از ۸۵/۵۳ درصد رسیده و در فرایند AOP2 چارک اول نرخ تصفیه برابر با ۹۶/۵۵ درصد بوده است. این بدین معناست که در ۷۵ درصد از آزمایش‌ها با استفاده از فرآیند AOP2، نرخ تصفیه به بیش از ۹۶/۵۵ درصد رسیده است.

یافته‌ها نشان می‌دهد که روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها از پساب تصفیه‌خانه فاضلاب کرمان مؤثر هستند. اضافه کردن این روش‌ها به فرآیندهای تصفیه، برای کاهش آلودگی و افزایش کارایی ضروری است. با این حال، فرایند فنتون (AOP2) مشکل تولید لجن بالا دارد که با کاتالیست‌های جدید پروسکایتی قابل حل بوده کما اینکه هزینه این نوع کاتالیست در ایران خود محدودیت به شمار می‌رود. از دیگر محدودیت‌های اصلی این مطالعه شامل هزینه‌های

بنا بر محاسبات آماری از جدول ۸، درصد تجمعی تصفیه در فرآیند نرمال تصفیه‌خانه و پس از انجام فرایندهای AOP1، AOP2 می‌توان نتیجه‌گیری کرد که، با استفاده از فرآیند نرمال تصفیه‌خانه به طور متوسط به نرخ تصفیه ۶۸/۴۶ برای همه آنتی‌بیوتیک‌ها رسیده، اما با استفاده از فرآیندهای AOP1 و AOP2 نرخ متوسط تصفیه آنتی‌بیوتیک‌های هدف به ترتیب به ۷۸/۸۴ و ۹۸/۲۳ درصد رسیده است. همچنین بیش‌ترین نرخ تصفیه در فرآیند نرمال تصفیه‌خانه برابر با ۷۵/۶۰ است، اما کمترین نرخ تصفیه با استفاده از فرآیندهای AOP1 و AOP2 برابر با ۸۴/۹۳ و ۹۶/۵۴ درصد است. بعلاوه چارک اول نرخ تصفیه با استفاده از فرآیند AOP1 برابر با ۸۵/۵۳ درصد بوده است. این بدین معناست که در ۷۵ درصد از

5. Chen L. 2019. Yunnan chen, Caiqing He, Ruoyu Yin, Jun Liu, Tingsheng Qiu, Ultrasound-Enhanced Catalytic Ozonation Oxidation of Ammonia in Aqueous Solution, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16(12).
6. Chen Z. Guo J. Jiang Y. and Shao Y. 2021. High concentration and high dose of disinfectants and antibiotics used during the COVID-19 pandemic threaten human health. *Environ Sci Eur*, 33(1): 11.
7. Chen J. 2017. Degradation of amoxicillin in water by UV/H₂O₂ process: Kinetics, transformation products and toxicity assessment." *Journal of Hazardous Materials*, 321: 394-401.
8. Chen L. Li J. Li H. Li Y. Li X. Li Q. and Su J. 2019. Occurrence, fate, behavior and ecotoxicological impact of antibiotics in agro-ecosystems: A review. *Journal of hazardous materials*, 367: 346-357.
9. Danieli Changshu. 2014. Metallurgical, proposal No GPOL9T01 for kerman sewage water treatment and Make-up water yreatment and reconvert system, GP0CUL-XB12-G0000-AS001_000_05_E.
10. Dou J. Gao J. Chen S. Quan X. and Zhao H. 2019. Effective removal of ciprofloxacin from wastewater using a combined membrane bioreactor and UV/persulfate process. *Journal of Water Process Engineering*. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.12.006.
11. Gao W. 2018. Degradation of ciprofloxacin by UV/H₂O₂: Influencing factors, kinetics and pathways. *Journal of Environmental Sciences*, 69: 120-129.
12. Gogate P. R. and Pandit A. B. 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient condition. *Advance*
13. Guo Y. Song Z. Xu B. Li Y. Qi F. Croue J. P. and Yuan D. 2018. A novel catalytic ceramic membrane fabricated with CuMn₂O₄ particles for emerging UV absorbers degradation from aqueous and membrane fouling elimination. *Journal of Hazardous Materials*, 344: 1229-1239. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.044>.
14. Guo W. 2018. Effect of hydraulic retention time on the performance of a hybrid moving bed biofilm reactor-membrane bioreactor system for micropollutants removal from municipal wastewater, *Bioresour. Technol*, 247: 1228-1232. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.114>.
15. Lee H. Kim D. and Chung E. 2021. Strong links between load and manure and a comprehensive risk assessment of

آزمایشات، تجهیزات پیشرفته و تغییرات فصلی است. بعلاوه نتایج به دست آمده ممکن است به دلیل شرایط خاص منطقه‌ای و نوع پساب تصفیه‌خانه فاضلاب هر منطقه، قابل تعمیم به دیگر مناطق نباشد، و در نهایت وجود ترکیبات آلی و معدنی مختلف در پساب می‌تواند راندمان AOPها را تحت تأثیر قرار دهد و تحلیل نتایج را پیچیده کند. همچنین برای محققان در این زمینه، توجه به ترکیب و ساختار فاضلاب پیش از پیش‌بینی هر فرآیند اکسیداسیون ترکیبی ضروری بوده و پایش دقیق و دوره‌ای اطلاعات و پارامترهای فاضلاب منجر به تشخیص رفتار دقیق‌تر فاضلاب و تعیین فاکتورهای مهم اثرگذار می‌شود. به محققان و طراحان توصیه می‌شود که تعداد اندازه‌گیری‌های شاخص‌های فاضلاب، علاوه بر شاخص‌های شناخته‌شده COD، BOD، TSS و آلاینده‌های نوظهور، با توجه به فصول مختلف افزایش یابد تا بهینه‌سازی و انتخاب فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به سهولت صورت گیرد.

تشکر و قدردانی

از مسئولین و کارکنان تصفیه‌خانه فاضلاب شهر کرمان، مجتمع فولاد بوتیا که با فراهم کردن امکانات لازم برای جمع‌آوری داده‌ها، همکاری ارزشمندی داشته‌اند، نهایت تشکر را داریم.

منابع

1. Adewale Giwa B. 2021. Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review- <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.015>
2. Alsager O. A. 2018. The removal of four commonly used antibiotics in municipal wastewater using ozone. *Water Science and Technology*, 78(5): 1170-1179.
3. AWWA, American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (22nd ed.). APHA Press.
4. Petrie B. R. Barden B. and Kasprzyk-Hordern A. 2014 review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring, *Water Res.*, 72: 3-27.

- Chemical Engineering Journal, 335: 710-721.
25. Neisi A. Farhadi M. Takdastan A. Babaei A. A. Yari A. R. and Mohammadi M. J. 2017. Removal of oxytetracycline antibiotics from hospital wastewater. *Fresenius Environmental Bulletin*, 26(3): 2422-9.
 26. Ngoc Han T. Martin R. and Yew-Hoong Gin k. 2017. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal waste water treatment plants from different geographical regions-A review. *Water research*. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>
 27. Ning Z. Beihai Z. Rongfang Y. Wang F. and Huilun C. 2020. Effect of natural organic matter on the ozonation mechanism of trimethoprim in water. *Water*, 12: 2935, doi:10.3390/w12102935.
 28. Parsons S. 2004. Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA publishing.
 29. Patel M. Kumar R. Kishor K. Mlsna T. Pittman CU. and Mohan D. 2019. Pharmaceuticals of emerging concern in aquatic systems: Chemistry, occurrence, effects, and removal methods. *Chem Rev*, 119(6): 3510-673.
 30. Prangya R. Tian C. Zhang P. Bhunia P. and Rao Y. S. 2021. Science of the Total Environment Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. *Science of Total Environment*. 753. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141990>
 31. Rezazadeh H. 2016. Performance evaluation of graphene oxide/Ag nanocomposite functionalized with beta- cyclodextrin for the removal of metronidazole from aqueous solutions [Master's thesis]. Ahvaz, Iran: Jundishapur University of Medical Sciences.
 32. Samandari M. and Mehr M. 2024. Comparison of the removal efficiency of four commonly used antibiotics from the beta-lactam group in two urban wastewater treatment systems in Isfahan. *Journal of Health System Research*, 10.47805.1530. (In Persian).
 33. Shokoohi R. Dargahi A. Khamutian R. and Vaziri Y. 2017. Evaluation of the efficiency of wastewater treatment plants in the removal of common antibiotics from municipal wastewater treatment in Hamadan, Iran. *Avicenna J Environ Health Eng*, 4(1): 10921. (In Persian).
 34. Shraim A. Diab A. Alsuhaime A. Niazy E. Metwally M. and Amad M. 2017. Analysis of some pharmaceuticals in municipal veterinary antibiotics with low KOW in intensive livestock farming watersheds. *Chemosphere*. 279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere..130902>
 16. Hu J. Jia A. Wan Y. and Xiao Y. 2012. Occurrence and fate of quinolone and fluoroquinolone antibiotics in a municipal sewage treatment plant, *Water Res.*, 46: 387-394, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.055>.
 17. Jona F. J. Pesqueira R. Fernando M. and Pereira R. 2020. Adrian M.T.Silva, Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for removal priority substances contaminants of emerging concern A review, *Journal of cleaner production*. 261. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121078>
 18. Lei B. 2019. Removal of amoxicillin from aqueous solution using UV/TiO2 photocatalysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1): 102913.
 19. Li Y. 2021. Degradation of tetracycline by UV/TiO2/Fenton oxidation process: Optimization, kinetics and pathway. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(3): 105401.
 20. Lin Z. Yuan T. and Zhou L. 2021. Impact factors of the accumulation, migration and spread of antibiotic resistance in the environment. *Environ Geochem Health*, 43: 1741-1758. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00759-0>
 21. Lu J. 2020. Efficient degradation of doxycycline using UV/H2O2 process: influencing factors, kinetics, and toxicity assessment. *Journal of Environmental Management*, 260: 110139.
 22. Mirzaei R. Younesian M. Mossadegh Nia A. R. Naseri S. Gholami M. and Jalil Zadeh E. 2018. Efficiency of conventional wastewater treatment plants in removing antibiotics and determining their concentrations in Ekbatan and South Tehran treatment plants: A case report. *Iranian Journal of Health and Environment*, 11(2): 321-336.
 23. Mortezaei S. and Norouzi-Fard S. 2015. Tracking of antibiotic compounds (amoxicillin, erythromycin, gentamicin, and cephalixin) in Karaj River, Iran. *Mazandaran University of Medical Sciences Journal*, 27(15): 56-141.
 24. Muz M. Turkoglu N. Şenol A. and Oturan M. A. 2018. Removal of emerging contaminants by combined processes: Fenton oxidation and biofiltration.

45. Zhang T. and Li B. 2011. Occurrence, transformation, and fate of antibiotics in municipal wastewater treatment plants. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41(11): 951-998. <https://doi.org/10.1080/10643380903392692>.
46. Zhang Y. Zheng Q. Chen L. and Wang X. 2018. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Efficiency and mechanisms. *Journal of Environmental Management*, 195: 93-99. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.07.083
47. Zhang Z. 2022. Synergistic photocatalysis and ozone degradation of tetracycline and sulfamethoxazole: Performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 427: 131745.
48. Zhang Y. Zhao G. Farhana M. and Yubo H. 2022. Removal of antibiotics pollutants in wastewater by UV-based advanced oxidation processes: Influence of water matrix components, processes optimization and application: A review, *Journal of water process engineering*, 45. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102496>.
35. Sicheng S. Yongyou H. Cheng C. Jianhua C. and Yuancai C. 2018. Simultaneous gradation of tetracycline and denitrification by a novel bacterium, *Klebsiella sp.SQY5*, *Chemosphere*, Elsevier, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.093>.
36. Staehelin J. and Hoigné J. 1982. Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16(10): 678-681.
37. Sun S. 2020. Degradation of tetracycline and sulfamethoxazole by photocatalysis and ozone: kinetics and mechanism. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(18): 22136-22146.
38. Tamhankar A. J. 2016. Antibiotics in Wastewater of a Rural and an Urban Hospital before and after Wastewater Treatment, and the Relationship with Antibiotic Use—A One Year Study from Vietnam. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(6): 588. <https://doi.org/10.3390/ijerph13060588>
39. Usman M. Farooq M. and Hanna K. 2020. Environmental side effects of the injudicious use of antimicrobials in the era of COVID-19. *Sci Total Environ*, 745: 141053.
40. Von Gunten U. 2003. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37(7): 1443-1467. doi:10.1016/S0043-1354(02)00457-8.
41. Wang N. Zheng T. Zhang G. and Wang P. 2016. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4: 762-787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>.
42. Wu S. Zeng X. and Chen Y. 2017. Degradation of sulfadiazine in water by UV/H₂O₂ process: Kinetics, transformation products, and toxicity assessment. *Chemosphere*, 184: 14-21.
43. Yuan S. Ding L. and Lian F. 2019. Emerging contaminants in the environment: issues, challenges, and solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(7): 6391-6394. <https://doi.org/10.1007/s11356-01904657w>.
44. Zafar R. Bashir S. Nabi D. and Arshad M. 2021. Occurrence and quantification of common antibiotics in wastewater samples from Rawalpindi and Islamabad, Pakistan. *Science of The Total Environment*, 764: 142596.