

مروری بر استفاده از نانو نور کاتالیزورها در حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین به عنوان یک آلاینده آلی

حسن شیخ زاده^۱، امیرحسین حمیدیان^{۲*}، رضا شیخ زاده^۲

۱- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلیتکنیک تهران)

چکیده

تتراسایکلین به عنوان یک آنتی بیوتیک طیف وسیع، به طور گسترده در انسان، حیوان و آبی پروری برای پیشگیری و درمان بیماری های عفونی باکتریایی مورد استفاده قرار می گیرد. با توجه به جذب ضعیف تتراسایکلین توسط بدن انسان و حیوان، بیشتر آن ها به عنوان ترکیب اصلی متابولیزه نشده به محیط زیست دفع می شود. حضور تتراسایکلین در آب می تواند سبب مشکل مقاومت آنتی بیوتیکی شود که تهدیدی جدی برای سلامتی انسان و حیوان ها است. از سوی دیگر، به دلیل ساختار شیمیایی پایدار و مقاومت در برابر تخریب زیستی، تتراسایکلین نمی تواند به طور موثر توسط سامانه های معمول تصفیه آب و فاضلاب حذف شود. بنابراین، استفاده از روش های جدید برای حذف تتراسایکلین از آب و فاضلاب ضروری است. در این مطالعه، تخریب و حذف تتراسایکلین توسط فرایند نور کاتالیزگری در حضور نانو نور کاتالیزورهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: آنتی بیوتیک تتراسایکلین، فرایند نور کاتالیزگری، نانو نور کاتالیزور، تصفیه آب و فاضلاب

ایمیل نویسنده مسئول: a.hamidian@ut.ac.ir

۱- مقدمه

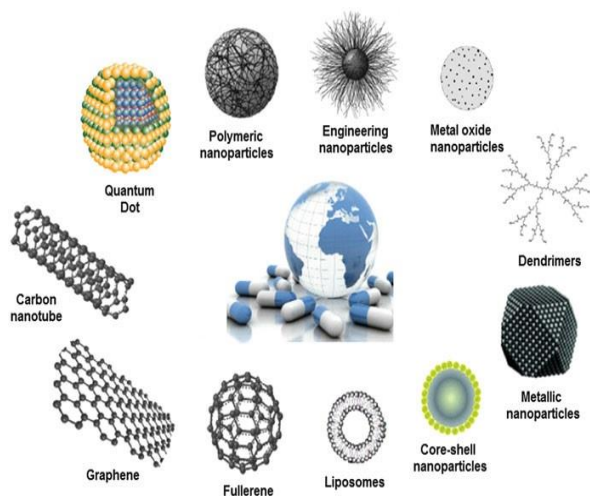
دوسوم از سطح زمین را آب پوشش می دهد. با این وجود، کمبود آب پاکیزه برای بسیاری از سال ها یک مشکل جهانی برای بشریت بوده است. طبیعت دارای سازوکار ویژه خود برای بازیافت و ارائه مقدار کافی آب پاکیزه برای انسان است. با این حال، رشد کنترل نشده جمعیت انسانی و صنعتی شدن برنامه ریزی نشده، فرایند تصفیه طبیعی آب را مختل کرده که منجر به کمبود آب آشامیدنی شده است. بخش عمده ای از منابع آب آشامیدنی در سراسر جهان توسط آلاینده های مختلف از طریق انتشار ضایعات انسان ساخت و فاضلاب تصفیه نشده آلوده می شود [۱]. برخی از این آلاینده ها نظیر آلاینده های آلی پایدار^۱ از طریق تجمع زیستی در بدن موجودات زنده وارد زنجیره غذایی شده و به بدن انسان وارد می شود که در نهایت باعث بروز انواع بیماری ها در انسان می شود [۲].

امروزه باقی مانده ترکیبات دارویی در محیط زیست به عنوان آلاینده های نوظهور مطرح شده و توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [۳]. داروها گروه بزرگی از ترکیبات متنوعی هستند که برای پیشگیری، کنترل و درمان بیماری ها و بهبود سلامت طراحی و ساخته شده اند. ترکیبات دارویی شامل هزاران نوع دارو از جمله آنتی بیوتیک ها، داروهای ضد تب، ضد افسردگی، ضد درد، ضد

التهاب، تنظیم کننده چربی خون، داروهای ضد بارداری و شیمی درمانی هستند که به منظور اهداف پیشگیری و درمانی مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. رشد روزافزون جمعیت، افزایش سرمایه گذاری برای مراقبت های بهداشتی، دسترسی به بازار جهانی و همچنین جامعه سالخورده در بسیاری از کشورها منجر به افزایش مصرف داروها در چند دهه گذشته شده است [۴، ۵]. تتراسایکلین^۲ یکی از آنتی بیوتیک های معمول است که به طور گسترده در خوراک دام و پزشکی به منظور جلوگیری از عفونت باکتریایی، رشد و تسهیل، افزایش کارایی و کنترل بیماری مورد استفاده قرار می گیرد. با توجه به جذب کم تتراسایکلین توسط سیستم گوارشی و استفاده بیش از حد و غیر منطقی، باقی مانده این دارو در غلظت های بالا در منابع مختلف نظیر فاضلاب شهری، پساب بیمارستان، دام پروری و آبی پروری مشاهده شده است که می تواند اثرات زیان باری بر سلامت انسان و اثرات مخرب اکولوژیکی داشته باشد. علاوه بر این، استفاده مداوم از آنتی بیوتیک تتراسایکلین در انسان و دام به طور جدی منجر به مقاومت باکتریایی در آب و خاک می شود که بیشتر طی فرایند بیوشیمیایی^۳ پیچیده وارد بدن انسان می شود [۶].

² Tetracycline
³ Biochemical

¹ Persistent Organic Pollutants



شکل ۱. شماتیکی از پتانسیل نانومواد برای حذف آلاینده‌های دارویی [۱۳].

۱-۲- روش زیستی

روش‌های زیستی به عنوان جایگزین پایدار و مقرون به صرفه برای سامانه‌های تصفیه معمول در نظر گرفته شده است و می‌تواند برای حذف موثر آلاینده‌های دارویی مورد استفاده قرار گیرد [۱۱]. از روش‌های زیستی می‌توان به استفاده از فرایند لجن فعال^۲، تخریب زیستی با استفاده از باکتری‌ها و فرایند آنزیمی، کربن فعال زیستی^۳، جذب زیستی، فیلترهای زیستی، بیوراکتورهای غشایی^۴، تالاب مصنوعی، راکتورهای دافنی^۵، راکتورهای قارچی^۶ و گیاه‌پالایی^۷ اشاره کرد [۵، ۱۱، ۱۴].

۲-۲- روش فیزیکی

فرایند اصلی در حذف آلاینده‌ها به روش فیزیکی جذب سطحی است. برای انجام فرایند جذب، نانوموادهای مختلفی نظیر کربن فعال، نانولوله‌های کربنی، جاذب‌های پلیمری، نانورس‌ها، فوم‌های کربن، گرافن و اکسید گرافن، مواد معدنی مانند زئولیت و نانوذرات اکسید فلزی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفته‌اند [۹، ۱۳].

۳-۲- روش شیمیایی

روش شیمیایی یکی از پرکاربردترین روش‌ها در زمینه حذف آلاینده‌های آلی از جمله ترکیبات دارویی است. مهم‌ترین روش شیمیایی حذف آلاینده‌های دارویی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۸ است که شامل فرایندهایی نظیر ازناسیون^۹ (O_3/H_2O_2)، اکسیداسیون فنتون و فتوفنتون^{۱۰} (O_3/UV ، $O_3/H_2O_2/UV$)، اکسیداسیون فنتون و فتوفنتون^{۱۰}.

ترکیبات دارویی در طیف گسترده و در غلظت‌های مختلف از نانوگرم بر لیتر تا میکروگرم بر لیتر در پساب فاضلاب‌ها، آب‌های سطحی و آب‌های زیرزمینی اندازه‌گیری و نمایان شده است [۴، ۷]. ترکیبات دارویی از طریق منابع مختلفی نظیر فاضلاب خانگی، پساب بیمارستان و مراکز درمانی، مراکز تصفیه آب و فاضلاب، پساب دام‌پروری و مراکز آبی‌پروری، کارخانه‌های تولید دارو و محل دفن زباله وارد محیط آبی می‌شود [۸-۱۱].

وجود ترکیبات دارویی در محیط زیست و انتقال آن از طریق آب و زنجیره غذایی به بدن انسان می‌تواند اثرات مخرب بر سلامت انسان داشته باشد. از دیگر راه‌های انتقال ترکیبات دارویی محصولات کشاورزی آبیاری شده با آب و پساب‌های مختلف دارای غلظت‌های مختلف ترکیبات دارویی است که وارد محصولات کشاورزی و در نهایت زنجیره غذایی می‌شود [۵، ۱۱]. مطالعات مختلف انجام گرفته نشان می‌دهد که سامانه‌های تصفیه معمول آب و فاضلاب قادر به حذف کامل و موثر ترکیبات دارویی نیستند؛ به‌طوری‌که ترکیبات مختلف دارویی در غلظت‌های مختلف در پساب‌های تصفیه شده به‌وسیله این سامانه‌ها مشاهده شده است که نشان دهنده عدم کارکرد مناسب سامانه‌های معمول مورد استفاده درباره حذف ترکیبات دارویی است [۱۲]. از این رو، نیاز به روش‌های کارآمد و موثر در جهت زدودن مواد دارویی از پساب صنایع و مراکز مختلف است. نورکاتالیزگری^۱ یکی از روش‌های مناسب و جدید در مورد حذف مواد دارویی است که امروزه توجه زیادی را به خود جلب کرده است؛ به‌طوری‌که در سال‌های اخیر مطالعات متعددی در این زمینه انجام گرفته است. در این مطالعه، به مرور مهم‌ترین و موثرترین روش‌های نورکاتالیزگری انجام گرفته در حضور نانوذرات و ترکیبات مختلف ساخته شده با استفاده از مواد نانو برای حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین به عنوان یک آلاینده آلی پرداخته شده است.

۲- روش‌های حذف و تخریب ترکیبات دارویی

به‌طورکلی روش‌های حذف و تخریب ترکیبات دارویی شامل روش‌های زیستی، فیزیکی و شیمیایی است. همچنین روش‌های ترکیبی نیز جهت زدودن آلاینده‌های دارویی مورد استفاده قرار می‌گیرد که از ترکیب دو یا چند روش باهم انجام می‌گیرد (شکل ۱).

^۲ Activated sludge process

^۳ Biological activated carbon

^۴ Membrane bioreactors

^۵ Daphnia reactors

^۶ Fungal reactors

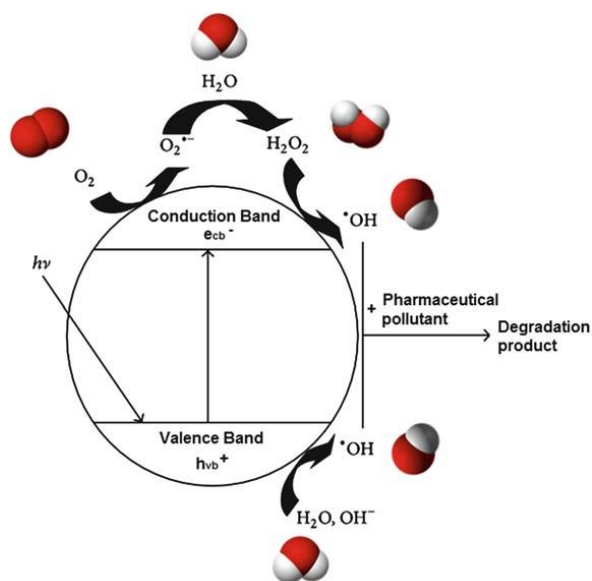
^۷ Phytoremediation

^۸ Advanced Oxidation Processes

^۹ Ozonation

^{۱۰} Fenton and Photo-Fenton Oxidation

^۱ Photocatalysis



شکل ۲. شماتیکی از فرایند نورکاتالیزگری برای تخریب آلاینده‌های دارویی [۱۳].

در جدول ۱ نتایج مطالعات مختلف در زمینه تخریب و حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین با استفاده از نانو نورکاتالیزورهای مختلف ارائه شده است. لازم به ذکر است که تمامی نتایج در شرایط بهینه و بر اساس بهترین عملکرد نانو نورکاتالیزورها در تخریب یا حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین ارائه شده است.

فتولیز^۱، سونولیز^۲، اکسیداسیون الکتروشیمیایی و نورکاتالیزگری است [۹، ۱۴، ۱۶].

۳- نورکاتالیزگری

تخریب نورکاتالیزگری ترکیبات دارویی به وسیله نانو ذرات به دلیل راندمان بالا و فرایند معدنی سازی^۳ کامل آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته است. نانومواد مختلفی نظیر دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، نیتريد کربن گرافیت ($\text{g-C}_3\text{N}_4$)، اکسید روی (ZnO)، اکسید آهن (Fe_2O_3) و اکسید تنگستن (WO_3) به عنوان نورکاتالیزور به منظور تخریب ترکیبات دارویی مورد استفاده قرار گرفته است [۴، ۱۷، ۱۸]. ویژگی‌های منحصر به فرد نورکاتالیزورها مانند سطح ویژه بالا، ناحیه سطحی فراوان و قابلیت عملکرد نانوسطحی، به آن‌ها فرصت‌های ویژه‌ای برای غلبه بر محدودیت‌های ذاتی و دستیابی به فعالیت نوری عالی را می‌دهد. از آنجایی که کارایی حذف نورکاتالیزگری ترکیبات دارویی اساساً توسط فعالیت نورکاتالیزورها تعیین می‌شود، استراتژی‌های مختلف سنتز و استفاده از نورکاتالیزورهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته است [۴].

نورکاتالیزگری ناهمگن به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته به دلیل هزینه‌های نسبتاً کم، سهولت عملکرد و سازگاری محیط زیستی، به طور گسترده‌ای مورد مطالعه و استفاده قرار گرفته‌اند. در این روش، آلاینده‌ها از طریق جذب اشعه فرابنفش یا نور مرئی توسط نورکاتالیزورهای نیمه‌هادی تجزیه می‌شوند. زمانی که این نورکاتالیزور سبب جذب نور دارای انرژی بیشتر نسبت به باند گپ^۴ می‌شود، فوتون جذب شده الکترون را از نوار ظرفیت (VB) به سمت نوار رسانایی (CB) برانگیخته می‌کند؛ که یک جفت الکترون-حفره ($e-h$) ایجاد می‌کند (شکل ۲). حفره‌ها دارای کمبود الکترون هستند و می‌توانند مولکول‌های جذب شده بر روی سطح نورکاتالیزور را اکسید کنند. آن‌ها می‌توانند مولکول‌های آلی (R) را به R^+ اکسید کنند و یا با OH^- یا H_2O واکنش دهند تا رادیکال‌های OH^* را تولید کنند. از سوی دیگر، الکترون‌ها می‌توانند مولکول‌های آلی را کاهش دهند یا با O_2 واکنش دهند برای تشکیل سوپر اکسید آنیون O_2^- . رادیکال‌های OH^* عمدتاً مسئول اکسیداسیون مولکول‌های آلی به محصولات نهایی غیرآلی در طی فرایندی به نام معدنی‌سازی هستند که در آن H_2O و CO_2 در برخی موارد نمک‌های معدنی تشکیل می‌شوند [۱۳].

^۱ Photolysis
^۲ Sonolysis
^۳ Mineralization
^۴ Band gap
^۵ Valence band
^۶ Conduction band
^۷ Electron-hole pair

جدول ۱: تخریب و حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین (TC) در حضور نانو نورکاتالیزورهای مختلف

منابع	نرخ تخریب/حذف (%)	روش آنالیز	شرایط آزمایشی	نورکاتالیزور
[۱۹]	100	HPLC	pH: 5 Photocatalyst dosage: 0.2 g/L Irradiation time: 100 min UVC irradiation TC concentration: 10 mg/L	MWCNT/TiO ₂
[۲۰]	82.92	HPLC	Photocatalyst dosage: 0.5 g/L Irradiation time: 60 min Visible light irradiation TC concentration: 25 mg/L	MGO-Ce-TiO ₂
[۲۱]	91	HPLC-MS	pH: 6 Photocatalyst dosage: 5 g/L Irradiation time: 300 min Visible light irradiation TC concentration: 20 mg/L	N-doped TiO ₂ /diatomite
[۲۲]	66	UV-vis	Photocatalyst dosage: 0.5 g/L Irradiation time: 30 min Visible light irradiation TC concentration: 25 mg/L	In ₂ O ₃ /TiO ₂
[۲۳]	85.1	HPLC	Photocatalyst dosage: 1.5 g/L Irradiation time: 24 min TC concentration: 50 mg/L	TiO ₂
[۲۴]	92.76	UV-vis	pH: 7 Photocatalyst dosage: 1 g/L Irradiation time: 10 min Solar light irradiation TC concentration: 20 mg/L	MIL-101(Fe)/TiO ₂
[۲۵]	49.82	HPLC-MS/MS	Photocatalyst dosage: 0.6 g/L Irradiation time: 180 min Visible-light irradiation TC concentration: 50 mg/L	BiOCl/TiO ₂ /sepiolite
[۲۶]	97.3	UV-vis	Photocatalyst dosage: 0.2 g/L Irradiation time: 60 min Visible-light irradiation TC concentration: 20 mg/L	Ag/AgCl/activated carbon
[۲۷]	100	UV-vis	pH: 9 Photocatalyst dosage: 0.005 g/L Irradiation time: 200 min UV irradiation TC concentration: 10 mg/L	FeNi ₃ @SiO ₂ @TiO ₂
[۲۸]	100	HPLC-MS	pH: 3 Photocatalyst dosage: 1 g/L Irradiation time: 150 min UV irradiation TC concentration: 50 mg/L	TiO ₂ /activated carbon
[۲۹]	94.9	HPLC/ UV-vis	pH: 7 Photocatalyst dosage: 0.4 g/L Irradiation time: 150 min Visible-light irradiation TC concentration: 20 mg/L	Ag/Ag ₂ CO ₃ /BiVO ₄
[۳۰]	94.96	UV-vis	pH: 6.75 Photocatalyst dosage: 0.5 g/L Irradiation time: 60 min Visible-light irradiation TC concentration: 10 mg/L	Ag/Ag ₃ PO ₄ /BiVO ₄ /RGO
[۳۱]	100	UV-vis	Photocatalyst dosage: 0.5 g/L Irradiation time: 30 min	Carbon dots/g-C ₃ N ₄ /ZnO



			Visible-light irradiation	
			TC concentration: 10 mg/L	
[۶]	100	UV-vis	Photocatalyst dosage: 0.5 g/L	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$
			Irradiation time: 90 min	
			Visible-light irradiation	
			TC concentration: 50 mg/L	

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه، تخریب و حذف آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین در حضور نانو نورکاتالیزورهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. مرور نتایج مختلف نشان دهنده قابلیت بالای نانو نورکاتالیزورها در حذف تتراسایکلین بوده و نرخ‌های بالای تخریب نشان دهنده این موضوع است؛ به‌طوری‌که در بسیاری از موارد تخریب و حذف کامل (۱۰۰٪) را شاهد هستیم. از این رو، با توجه به نتایج مشاهده شده و ویژگی‌های منحصربه‌فرد نظیر مقرون به صرفه بودن، دسترسی و آماده سازی آسان و سازگاری با محیط زیست، نورکاتالیزورها و فرایند نورکاتالیزگری را به عنوان ابزاری مناسب در زدودن آلاینده‌های دارویی معرفی کرده است که می‌تواند به‌صورت موثر مورد استفاده قرار بگیرد.

۵. منابع

- [1] I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArde, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, C. Dagot, D. Fatta-Kassinos, *Water research*, 47(3), 957-995, (2013).
- [2] M. Grassi, G. Kaykioglu, V. Belgiorno, G. Lofrano, *Springer*, 15-37, (2012).
- [3] B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, S.P. Gumfekar, *Chem. Eng. Process.*, 109, 178-189, (2016).
- [4] D. Hernández-Uresti, A. Vázquez, D. Sanchez-Martinez, S. Obregón, *J. Photochem. Photobiol., A.*, 324, 47-52, (2016).
- [5] A. Nezamzadeh-Ejhi, A. Shirzadi, *Chemosphere*, 107, 136-144, (2014).
- [6] M. Ahmadi, H.R. Motlagh, N. Jaafarzadeh, A. Mostoufi, R. Saeedi, G. Barzegar, S. Jorfi, *J. Environ. Manage.*, 186, 55-63, (2017).
- [7] M. Cao, P. Wang, Y. Ao, C. Wang, J. Hou, J. Qian, *J. Colloid Interface Sci.*, 467, 129-139, (2016).
- [8] Y. Chen, K. Liu, *Chem. Eng. J.*, 302, 682-696, (2016).
- [9] B. Gao, J. Wan, D. Hu, Y. Chen, B. Lin, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 33(6), 934-938, (2017).
- [10] D. He, Y. Sun, L. Xin, J. Feng, *Chem. Eng. J.*, 258, 18-25, (2014).
- [11] L. He, Y. Dong, Y. Zheng, Q. Jia, S. Shan, Y. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, 361, 85-94, (2019).
- [12] X. Hu, Z. Sun, J. Song, G. Zhang, C. Li, S. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.*, 533, 238-250, (2019).
- [13] H. Wang, X. Yang, J. Zi, M. Zhou, Z. Ye, J. Li, Q. Guan, P. Lv, P. Huo, Y. Yan, *J. Ind. Eng. Chem.*, 35, 83-92, (2016).
- [14] M. Khodadadi, M.H. Ehrampoush, M.T. Ghaneian, A. Allahresani, A.H. Mahvi, *J. Mol. Liq.*, 255, 224-232, (2018).
- [15] A.C. Martins, A.L. Cazetta, O. Pezoti, J.R.B. Souza, T. Zhang, E.J. Pilau, T. Asefa, V.C. Almeida, *Ceram. Int.*, 43(5), 4411-4418, (2017).
- [16] Y. Liu, J. Kong, J. Yuan, W. Zhao, X. Zhu, C. Sun, J. Xie, *Chem. Eng. J.*, 331, 242-254, (2018).
- [17] F. Chen, Q. Yang, X. Li, G. Zeng, D. Wang, C. Niu, J. Zhao, H. An, T. Xie, Y. Deng, *Appl. Catal., B.*, 200, 330-342, (2017).
- [18] F. Guo, W. Shi, W. Guan, H. Huang, Y. Liu, *Sep. Purif. Technol.*, 173, 295-303, (2017).
- [19] T. Bora, J. Dutta, *J. nanosci. Nanotechnol.*, 14(1), 613-626, (2014).
- [20] R.K. Ibrahim, M. Hayyan, M.A. AlSaadi, A. Hayyan, S. Ibrahim, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23(14), 13754-13788, (2016).
- [21] A. Jelić, M. Petrović, D. Barceló, *Springer*, 47-70, (2012).
- [22] Z. Cai, A.D. Dwivedi, W.N. Lee, X. Zhao, W. Liu, M. Sillanpää, D. Zhao, C.H. Huang, J. Fu, *Environ. Sci.: Nano*, 5(1), 27-47, (2018).
- [23] S. Suárez, M. Carballa, F. Omil, J.M. Lema, *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, 7(2), 125-138, (2008).
- [24] X. Zheng, W. Fu, F. Kang, H. Peng, J. Wen, *J. Ind. Eng. Chem.*, 68, 14-23, (2018).
- [25] D. Fatta-Kassinos, S. Meric, A. Nikolaou, *Anal. Bioanal. Chem.*, 399(1), 251-275, (2011).
- [26] T.F.T. Omar, A. Ahmad, A.Z. Aris, F.M. Yusoff, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 85, 241-259, (2016).
- [27] J. Wang, S. Wang, *J. Environ. Manage.*, 182, 620-640, (2016).
- [28] Y. Yang, Y.S. Ok, K.H. Kim, E.E. Kwon, Y.F. Tsang, *Sci. Total Environ.*, 596, 303-320, (2017).
- [29] S.J. Varjani, M.C. Sudha, *Springer*, 91-115, (2018).
- [30] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, *Chemosphere*, 93(7), 1268-1287, (2013).
- [31] M. Cerro-Lopez, M.A. Méndez-Rojas, *Springer*, 201-219, (2017).