

کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با نانوذرات اکسید منیزیم در حذف آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون از محیط‌های آبی

حسین عرب زاده^۱، مهدی فرزادکیا^۲، علی اسرافیلی^۳، مجید کرمانی^۴، یوسف دادبان شهامت^۵

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
۲- استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
(نویسنده مسئول) Mahdifarzadkia@gmail.com

۳- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۴- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۵- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گرگان، گرگان، ایران

(دریافت ۹۵/۵/۲ پذیرش ۹۵/۷/۲۵)

چکیده

سفتریاکسون به صورت گسترده در درمان بیماری‌های عفونی استفاده می‌شود. عدم تصفیه‌پذیری این آنتی‌بیوتیک در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب بیمارستانی امکان ورود آن به محیط‌های آبی و خطر مقاومت‌سازی میکروبی را در این محیط‌ها افزایش می‌دهد. هدف از این پژوهش بررسی کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با نانوذرات اکسید منیزیم در حذف سفتریاکسون از محیط‌های آبی بود. اثر متغیرهای pH، دز ازن، زمان واکنش، دز کاتالیست و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک در حذف سفتریاکسون در یک راکتور آزمایشگاهی با جریان ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت باقیمانده سفتریاکسون توسط دستگاه اسپکتروفتومتر تعیین شد. آزمایش‌ها بر اساس روش یک آزمایش در زمان انجام گرفت. راندمان بهینه حذف این آنتی‌بیوتیک و شرایط مطلوب آن مشخص شد. بهترین شرایط این راکتور در pH برابر ۱۱، دز کاتالیست ۱ گرم در لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دز ازن ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم در دقیقه و زمان واکنش ۳۰ دقیقه راندمان ۸۶ درصد در حذف سفتریاکسون را نشان داد. استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم در فرایند ازن‌زنی به علت افزایش زمان ماند ازن در محلول آبی باعث افزایش حذف آنتی‌بیوتیک مورد نظر شد. این امر باعث کاهش هزینه‌های تصفیه به سبب کاهش ازن مصرفی در مقیاس صنعتی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست، نانوذرات، ازن‌زنی، آنتی‌بیوتیک، سفتریاکسون، اکسید منیزیم

۱- مقدمه

بیماری‌ها می‌شود (Carbajo et al. 2015). آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون از خانواده بتا لاکتام‌ها و از نسل سوم سفالسپورین‌ها است. این آنتی‌بیوتیک برای نابودسازی بسیاری از باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی و در درمان عفونت‌های باکتریایی از جمله مننژیت، عفونت‌های ناشی از سوزاک، پنومونی و عمل‌های جراحی ارتوپدی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Rind et al. 2008). بررسی‌های انجام شده مصرف بالای آنتی‌بیوتیک‌های سفالسپورین در مراکز درمانی قاره اروپا و آمریکا را تأیید می‌کند (Michael et al. 2013).

مصرف بالای این گروه از آنتی‌بیوتیک‌ها در امور پزشکی در کشور برزیل نیز تأیید شده است (de Souza et al. 2009). این آنتی‌بیوتیک ساختارهای حلقوی بسیار پیچیده و قابلیت حل‌الیت بالایی در آب دارد و در دسته آنتی‌بیوتیک‌های غیرمتابولیزان قرار گرفته است (Zhang et al. 2009). بررسی‌ها نشان می‌دهد که با

ترکیبات دارویی از جمله آلاینده‌های نوظهوری هستند که باقیمانده آنها به صورت فزاینده از راه‌های متفاوتی مانند پساب مراکز درمانی، خانگی، کشاورزی و کارخانجات تولید دارو وارد آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود. وجود این آلاینده‌ها در منابع آبی از عمده نگرانی‌های متخصصان محیط زیست است (Michael et al. 2013). از بین آلاینده‌های دارویی، آنتی‌بیوتیک‌ها به علت مصرف گسترده و خطر مقاومت‌سازی میکروبی همواره مورد توجه ویژه قرار دارند. از لحاظ ویژگی‌های متابولیتی آنتی‌بیوتیک‌ها به دسته‌های متابولیزان، غیر متابولیزان و دسته بینابینی تقسیم می‌شوند (Zuccato et al. 2000). ورود آنتی‌بیوتیک‌ها به منابع آبی حتی در غلظت‌های بسیار کم باعث مرگ باکتری‌های مفید، ایجاد باکتری‌های مقاوم از طریق جهش‌های ژنی و همچنین بی‌اثر کردن آنتی‌باکتریال‌ها در درمان

گزارش شده است (Kermani et al. 2013). گرچه این روش‌ها در حذف سفتری‌اکسون مؤثر بوده‌اند، ولی با توجه به مصرف زیاد ازن در فرایندهای ازن‌زنی و راندمان پایین فرایند فتوکاتالیزتی در مدت زمان طولانی، توسعه و بهینه‌سازی این روش‌ها امری اجتناب‌ناپذیر است. از بین روش‌های متعدد اکسیداسیون پیشرفته، در دهه‌های اخیر ازن‌زنی کاتالیزوری هتروژنیکی به دلیل مصرف بهینه ازن، قابلیت احیای کاتالیزتی و امکان جدا کردن آن از محیط‌های آبی در کاهش آلودگی‌های ثانویه و مقرون به صرفه بودن از نظر اقتصادی به عنوان روش مناسبی برای تصفیه فاضلاب شناخته شده است. در این مورد تاکنون انواع زیادی از کاتالیزت‌ها به صورت اکسیدهای فلزی یا اکسیدهای ترکیبی با مواد متخلخل از قبیل Cu/TiO_2 , MgO , MnO_2 , TiO_2 و گرافن نشاندار شده با اکسیدهای فلزی مورد بررسی قرار گرفته است (Shams Khoramabadi et al. 2014). اکسید منیزیم به دلیل نداشتن سمیت، وجود سایت‌های فعال در سطح کاتالیزتی برای انجام واکنش‌های شیمیایی، صرفه اقتصادی، فراوری آسان، وفور بالای آن در معادن داخل کشور و به علت کاربرد موفقیت آمیز در حذف آلاینده‌هایی همچون فلز، رنگ، فرمالدهید، کتکول و مترونی‌دازول به عنوان کاتالیزتی برای ارتقای کارایی ازن‌زنی کاتالیزوری انتخاب شد (Moussavi & Alizadeh 2010; Moussavi & Mahmoudi 2009; Moussavi et al. 2009; 2014; Kermani et al. 2015). هدف از این پژوهش بررسی کارایی ازن‌زنی کاتالیزوری با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم در حذف آنتی‌بیوتیک سفتری‌اکسون از محیط‌های آبی است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مصرف شده در این آزمایش‌ها شامل نیترات منیزیم با خلوص ۸۸ درصد از شرکت سیگما-آلدریج و سفتری‌اکسون و سایر مواد شیمیایی از قبیل یدید پتاسیم، نمک طعام، اسید کلریدریک، سود و کلروفرم از شرکت مرک^۱ آلمان تهیه شدند. به منظور بررسی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی نانوذرات اکسید منیزیم، آزمایش‌های SEM, XRD با دستگاه‌های NOVA2000, PHILIPS, XL-30, Quanta chrome انجام شد. برای راه‌اندازی

توجه به مصارف بالا، روزانه مقادیری از این آنتی‌بیوتیک‌ها به همان صورت اصلی از طریق سیستم دفع صفراوی-کلیوی بیماران تحت درمان، وارد سیستم‌های تصفیه فاضلاب می‌شود. این دسته از آلاینده‌ها نه تنها در سیستم‌های تصفیه فاضلاب از بین نمی‌روند، بلکه سبب نابودی جرم‌های میکروبی مؤثر در تصفیه بیولوژیکی و ناکارآمدی سیستم‌های تصفیه فاضلاب می‌شوند (Kummerer & Henninger 2003; Brogden et al. 1979). این ترکیبات به علت مقاوم بودن در برابر تجزیه بیولوژیکی، از طریق پساب تصفیه‌خانه‌ها وارد محیط زیست (به ویژه منابع آبی) می‌شوند. ورود این آنتی‌بیوتیک‌ها به محیط زیست به دفعات توسط محققان در محدوده غلظت‌های نانوگرم تا میکروگرم در لیتر گزارش شده است (Fick et al. 2010). اگرچه در پژوهشی در سال ۲۰۰۰، نشان داده شد سفتری‌اکسون بر پروستات اثر سرطان‌زا ندارد ولی این ماده به علت مخاطرات احتمالی بر سلامت انسان و خطرات قطعی از جمله سمیت آن بر روی میکروارگانیسم‌های آبی-خاکی در لیست داروهای مخاطره‌آمیز سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا قرار گرفته و ورود آن به منابع آب آشامیدنی و محیط زیست ممنوع شده است (Daughton 2008).

براین اساس با توجه به ناکارآمدی روش‌های تصفیه متداول به ویژه تصفیه بیولوژیکی در کنترل یا حذف کامل این آلاینده‌ها اتخاذ روش‌های مناسب تصفیه با هدف حذف این قبیل آنتی‌بیوتیک‌ها قبل از ورود به منابع زیست محیطی یک ضرورت محسوب می‌شود (Alexy et al. 2004). امروزه روش‌های متعددی برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها پیشنهاد شده است که از آن دسته می‌توان روش‌های برپایه اکسیداسیون پیشرفته را نام برد. برخی از این روش‌ها شامل فتوفنتون، فتوکاتالیزتی، ازن‌زنی کاتالیزوری هموزنی و هتروژنی، $\text{UV/H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ، امواج التراسونیک ترکیبی با اکسیداسیون پیشرفته و غیره می‌باشد (Pourakbar et al. 2016). در سال‌های اخیر کاربرد روش $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ با کارایی ۸۲ درصد حذف COD، با دز ازن ۲/۹۶ گرم بر ساعت، و با کارایی ۷۵ درصد حذف COD، با دز ازن ۱/۵ گرم بر ساعت برای حذف آنتی‌بیوتیک سفتری‌اکسون از محیط‌های آبی تأیید شده است (Bacioglu & Ofker 2003; Tezgel et al. 2010). همچنین کارایی روش $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ با راندمان ۷۵ درصد در مدت زمان ۳ ساعت برای حذف این آنتی‌بیوتیک در محیط آبی

¹ Merck

محدوده‌های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ تنظیم شد. با اضافه کردن کاتالیست، مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت توسط دستگاه شیکر مخلوط شد. با اتمام زمان تعیین شده، pH هر بشر اندازه‌گیری شد (Lopez-Ramon et al. 1999). محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر از آنتی‌بیوتیک با اضافه کردن ۱/۰ گرم از آنتی‌بیوتیک به بالن ۱۰۰ سی‌سی تهیه و در یخچال نگهداری شد. شماتیک سیستم ازن‌زنی در شکل ۱ نشان داده شده است. برای انجام آزمایش‌ها راکتوری از جنس شیشه پیرکس با حجم ۲۵۰ سی‌سی به صورت منقطع استفاده شد. تمام آزمایش‌ها در دمای 22 ± 2 درجه سلسیوس انجام شد. از محلول استوک غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۲۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه و پس از تنظیم pH با سود و اسیدکلریدریک یک نرمال و بافر سدیم دی‌هیدروژن فسفات در محدوده pH ۳، ۷، ۱۱ محلول مورد نظر با غلظت کاتالیست ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ گرم در لیتر به راکتور اضافه شد. در مرحله اول با استفاده از دستگاه استایرر محتوای راکتور تحت شرایط تاریک مخلوط شده و در مرحله دوم جریان گاز ورودی به راکتور توسط روماتر با ظرفیت اسمی ۳/۵ لیتر بر دقیقه با جریان ۰/۵ لیتر در دقیقه تنظیم شد و آزمایش‌ها با ازن‌زنی تنها انجام شد. مطابق با روش تیتراسیون یدومتری مقدار ازن ورودی به راکتور بر روی ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم بر دقیقه تنظیم شد و جریان گاز ازن خروجی از راکتور توسط دوگازشوی حاوی یدیدپتاسیم ۲۰ درصد جذب شد (Eaton et al. 2005). با شروع آزمایش‌های ازن‌زنی در فواصل زمانی مختلف، ۵ میلی‌لیتر نمونه از راکتور گرفته شد و بعد از حذف ازن باقیمانده با روش Air stripping غلظت باقیمانده آلاینده توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR-6000 در طول موج ۲۴۰ نانومتر سنجش شد و نتایج جذب و pH بهینه بررسی شد (Tsugura et al. 2007).

در مرحله سوم آزمایش‌ها در حضور گاز ازن و کاتالیست براساس روش یک آزمایش در زمان^۱ انجام شد. نتایج به دست آمده بعد از حذف داده‌های پرت به صورت میانگین داده‌ها گزارش شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات فیزیکوشیمیایی کاتالیست

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود نتایج پراش اشعه ایکس در موقعیت‌های با زاویه 2θ با ماکسیمم مقادیر ۳۷.۴۳، ۶۳.۷۵، ۷۹

پایوت ازن‌زنی از ازن ژنراتور ساخت شرکت پاسارگاد با ظرفیت ازن‌سازی ۶ گرم بر ساعت، منبع تأمین‌کننده اکسیژن با خلوص بالا، فلومتر، ایمپینجر، شلنگ تایگونی و سیلیکونی برای ورود و خروج ازن به راکتور به همراه شیرهای قطع و وصل و دستگاه مگنتیک استایرر برای هم زدن مخلوط داخل راکتور استفاده شد. برای اندازه‌گیری pH محلول از pH متر Hack-HQ-USA استفاده شد. برای محاسبه pH_{ZPC} کاتالیست از روش pH drift استفاده شد. به منظور سنجش غلظت‌های باقیمانده از سفتریاکسون از دستگاه اسپکتروفتومتری Hatch مدل DR-6000 با طول موج ۲۴۰ نانومتر استفاده شد.

۲-۲- روش کار

این پژوهش از نوع پژوهش‌های تجربی-کاربردی است و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. ابتدا ۱/۰ گرم از آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون توسط ترازوی دیجیتالی با دقت وزن شد و در یک بالن ۱۰۰ سی‌سی با آب مقطر به حجم رسانده شد. بعد از آماده شدن استوک ۱۰۰۰ ppm، نمونه‌هایی با غلظت‌های ۲، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۵۰ ppm، در بالن ۵۰ سی‌سی با استفاده از آب مقطر تهیه شد. سپس نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتری اسکن شد و طول موج پیک ۲۴۰ نانومتر به دست آمد. با استفاده از طول موج به دست آمده میزان جذب نمونه‌های تهیه شده از غلظت پایین به بالا خوانده شد و نهایتاً منحنی با معادله $y=23.255X-0.6237$ و $R^2=0.9936$ به دست آمد.

برای انجام این پژوهش کاتالیست مورد نظر سنتز شد. منیزیم نترات با خلوص بالای ۸۸ درصد در داخل فور در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ تا ۴۸ ساعت ذوب شد و ماده مذاب مورد نظر در داخل کوره با جریان هوا در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. بعد از سپری شدن زمان مورد نظر پودر اکسید منیزیم با رنگ سفید به دست آمد و بعد از آسیاب کردن، نانوذرات اکسید منیزیم تهیه شد (Moussavi & Mahmoudi 2009).

بررسی خصوصیات فیزیکوشیمیایی و مورفولوژی کاتالیست سنتز شده با استفاده از آنالیزهای XRD و SEM انجام شد. برای تعیین pH_{ZPC} کاتالیست، ۳۰ سی‌سی الکترولیت ۰/۰۱ نرمال در ۵ بشر ریخته و سپس با اسید و سود ۰/۱ نرمال، pH محلول‌ها در

¹ One factor at a time

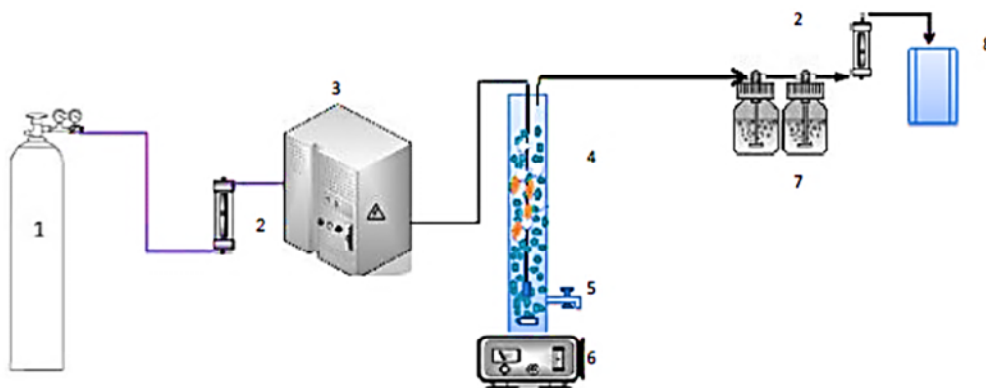


Fig.1. Catalytic Ozonation System, 1. High purity oxygen, 2-Rotameter, 3. Ozone generator system, 4.Reactor (Ozone bubble, Nanoparticle and pollutant presented by with blue, white and orange pellets respectively),5. Sampling tap,6. Stirrer, 7,8. Trapper of output gas

شکل ۱- سیستم ازن‌زنی کاتالیزوری، ۱-کپسول اکسیژن با خلوص بالا، ۲-روتامتر، ۳-دستگاه ازن ژنراتور، ۴-راکتور (گلوله‌های به رنگ آبی، سفید، نارنجی به ترتیب نشان دهنده حباب ازن، نانوذره و آلاینده می باشند) ۵- شیر نمونه برداری ۶-استایرر ۷ و ۸- بدام انداز گاز خروجی

از ازن‌زنی کاتالیزوری اکسید منیزیم توسط کرمانی و همکاران در سال ۲۰۱۵ بررسی شد. در این پژوهش مطابق با تصاویر XRD به دست آمده از کاتالیست سنتز شده، اکسید منیزیم با خلوص بالا در پیک‌های مختلف تشکیل شده است. میانگین اندازه نانوذرات اکسید منیزیم براساس معادله شرر ۴۳ نانومتر و BET برابر ۱۳۷ مترمربع بر گرم بوده است (Kermani et al. 2015). علت تشکیل هیدرواکسید منیزیم واکنش بین آب و اکسید منیزیم است (Nagappa & Chandrappa 2007). براین اساس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در پژوهش حاضر نانوذرات اکسید منیزیم با سطح ویژه و حجم تخلخل بالا تشکیل شده است.

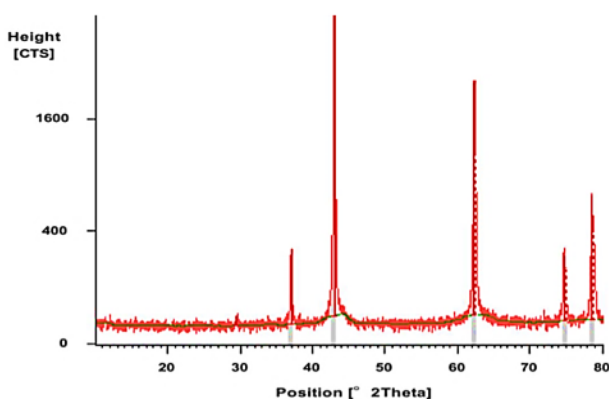


Fig.2. The XRD diagram of MgO nanoparticles
شکل ۲- تصویر XRD نانوذرات اکسید منیزیم

درجه نشان دهنده تشکیل نانوذرات با خلوص بالا است. کمترین پیک‌های تشکیل شده نشان دهنده تشکیل منیزیم هیدروکسید در مقادیر بسیار کم است. شکل ۳ نشان می‌دهد که نانوذرات تشکیل یافته به صورت سیستم لانه زنبوری با ساختارهای مکعبی شکل بوده و محدوده قطر آنها ۲۲/۴ تا ۵۲/۳ نانومتر است. براساس معادله شرر میانگین قطر نانوذرات ۳۹ نانومتر محاسبه شد. تعیین میزان خلل و فرج در سطح کاتالیست با روش BET مورد مطالعه قرار گرفت. سطح و میزان تخلخل کاتالیست به ترتیب ۱۴۱ مترمربع بر گرم و ۰/۱۸۱ سانتی‌متر مکعب بر گرم بود. نتایج حاصل از XRD, SEM, BET، نشان دهنده تشکیل کریستال‌های مکعبی در اندازه‌های نانو بود. میانگین قطر و میزان تخلخل به دست آمده در این پژوهش با نتایج بررسی‌های انجام شده توسط سایر محققان مطابقت داشت. موسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹ حذف ترکیبات رنگی با استفاده از اکسید منیزیم به عنوان کاتالیست در فرایند ازن‌زنی را مطالعه نمودند. تصاویر XRD به دست آمده از سطح کاتالیست و پیک‌های مشاهده شده در زوایای 2θ در محدوده‌های ۴۳، ۴۹، ۷۱ درجه، نشان دهنده تشکیل نانوذرات اکسید منیزیم است. تصاویر SEM در این مطالعه نشان دهنده تشکیل نانوذرات اکسید منیزیم به صورت یک شبکه لانه زنبوری مانند با ساختارهای مکعبی شکل متراکم شده با تخلخل بالا بوده است (Moussavi & Mahmoudi 2009). حذف مترونیدازول با استفاده

رنگ آزو ۱۹۸ با استفاده O_3/MgO نیز نشان داد که در شرایط pH قلیایی راندمان حذف آلاینده به علت تجزیه بهتر ازن به گونه‌های رادیکالی افزایش یافت (Moussavi & Mahmoudi 2009).
در پژوهشی به منظور حذف سفتریاکسون با O_3/H_2O_2 در سال ۲۰۰۳ نیز نشان داده شد که با افزایش pH به ۱۱ راندمان حذف به علت غالب بودن اکسیداسیون غیر مستقیم به بیشترین مقدار خود می‌رسد (Balcioglu & Otker 2003). این نتایج در سال ۲۰۱۰ در پژوهش دیگری در مورد حذف سفتریاکسون با استفاده از O_3/H_2O_2 نیز گزارش شده است (Tezgel et al. 2010).

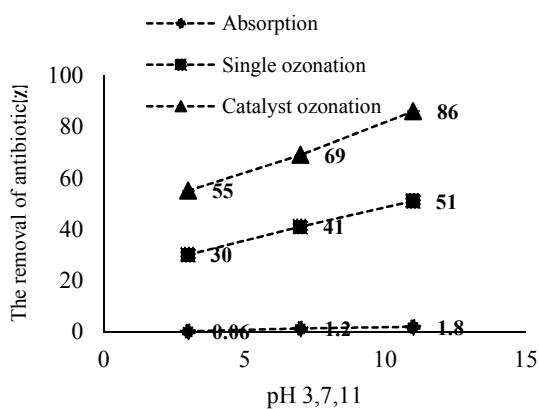


Fig. 4. The comparison of pH effect on antibiotic removal efficiency in absorption, single ozonation and catalytic ozonation process (Initial concentrations of Ceftriaxone 10mg/L, Ozone dose 18.384 mg/min, Catalyst dose 1g/L and pH 3, 7, 11)

شکل ۴- مقایسه اثر pH بر راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در فرایند جذب، ازن‌زنی و ازن‌زنی + کاتالیست (غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دز ازن ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم بر دقیقه، دز کاتالیست ۱ گرم در لیتر، pH های ۳، ۷، ۱۱)

در پژوهشی در مورد حذف پنی‌سیلین با استفاده از روش ازن‌زنی در سال ۲۰۰۵ نیز نشان داده شد که راندمان حذف COD در pH برابر ۳ از ۳۰ درصد به ۵۰ درصد در pH برابر ۱۲ افزایش یافته است (Arslan-Alaton & Caglayan 2005).

۳-۳- تعیین اثر قدرت جذب

در فرایند ازن‌زنی کاتالیستی دو مکانیسم ازن‌زنی و جذب سطحی توسط کاتالیست در حذف آلاینده نقش دارند. در این پژوهش، تحت شرایط آزمایشگاهی، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی‌گرم در

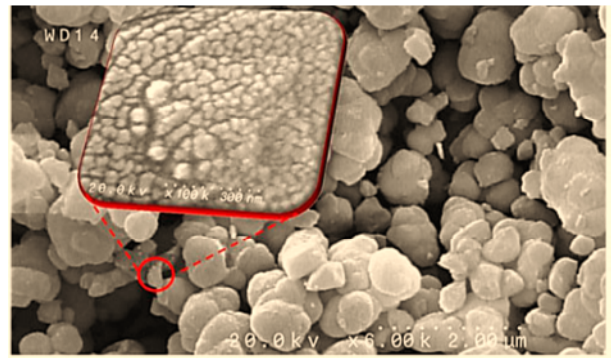


Fig.3. The SEM image of MgO Nanoparticles

شکل ۳- تصویر SEM از نانوذرات منیزیم اکسید

۲-۳- تعیین اثر pH

پارامتر pH به عنوان پارامتر مؤثر بر فرایندهای ازن‌زنی در مطالعات محققان مورد بررسی قرار گرفته است. در این پژوهش تحت شرایط آزمایشگاهی، دز ازن ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم بر دقیقه و غلظت اولیه آنتی‌بیوتیک ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، اثر pH در شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی در زمان‌های ۲ تا ۳۰ دقیقه بررسی شد.

در شکل ۴، با تغییر pH از محیط اسیدی به محیط قلیایی راندمان حذف آلاینده در فرایند ازن‌زنی از ۳۰ درصد به ۵۱ درصد و در ازن‌زنی کاتالیزوری از ۵۵ درصد به ۸۶ درصد بهبود یافت. با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش pH محلول راندمان حذف آنتی‌بیوتیک در هر دو فرایند حداقل حدود ۲۱ درصد افزایش یافت. تجزیه آلاینده در فرایندهای ازن‌زنی عمدتاً طی دو مسیر اکسیداسیون مستقیم با استفاده از ازن مولکولی و اکسیداسیون غیر مستقیم با استفاده از رادیکال‌های آزاد انجام می‌شود. سیستم اکسیداسیون غیرمستقیم به دلیل وجود رادیکال‌های آزاد با پتانسیل اکسیداسیون بالا عملکرد بهتری نسبت به اکسیداسیون مستقیم دارد (De Witte et al. 2009).

با افزایش pH محلول سرعت تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های آزاد نظیر رادیکال هیدروکسیل افزایش یافته و راندمان حذف بیشتری در محیط قلیایی به دست می‌آید (Moussavi & Mahmoudi 2009). در pH خنثی تجزیه و تبدیل ازن به رادیکال‌های آزاد در طول واکنش نسبت به شرایط قلیایی کاهش یافته و راندمان حذف آلاینده نیز کاهش یافت. این روند افت راندمان را می‌توان در ادامه در شرایط اسیدی نیز ملاحظه کرد. نتایج تحقیق موسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹ بر روی حذف

شده و گونه‌های رادیکال هیدروکسیل و اکسیژن فعال تولید می‌نماید که افزایش میزان حذف آلاینده را در پی دارد. نتایج پژوهشی در سال ۲۰۱۰ بر روی حذف سفتریاکسون با استفاده از روش O_3/H_2O_2 نشان داد، با افزودن مقدار پراکسید هیدروژن به ۳۱ میلی مول راندمان حذف COD در فرایند ازن زنی از ۴۸ درصد به ۵۳ درصد رسیده است (Tezgel et al. 2010). پژوهش دیگری در سال ۲۰۰۳، بر روی حذف سفتریاکسون با استفاده از O_3/H_2O_2 با دز ازن ۲/۹۶ گرم بر ساعت نیز نشان داد در فرایند ازن‌زنی با افزودن ۲۰ میلی مول پراکسید هیدروژن راندمان حذف آلاینده از ۸۲ درصد به بیش از ۹۰ درصد افزایش می‌یابد (Balcioglu & Otker 2003).

موسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹، حذف فرمالدئید با استفاده از $O_3/MgO/H_2O_2$ به همراه فرایند بیولوژیکی را مورد مطالعه قرار دادند. پژوهش نشان داد که راندمان حذف آلاینده در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری نسبت به فرایند ازن‌زنی به میزان ۵۷ درصد در مدت زمان ۸۰ دقیقه افزایش یافته بود (Moussavi et al. 2009). نتایج این مطالعات ضمن تأیید نتایج به دست آمده در این پژوهش به خوبی تأثیر استفاده از کاتالیست در افزایش میزان حذف آلاینده‌ها نسبت به ازن‌زنی تنها را مورد تأیید قرار می‌دهد.

۳-۵- تأثیر زمان واکنش

تحت شرایط آزمایشگاهی، تأثیر زمان در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در زمان‌های ۲ تا ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نشان می‌دهد که راندمان فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری در بازه زمانی ۲ تا ۳۰ دقیقه از ۴۰ درصد به ۷۶ درصد رسید. با افزایش زمان، راندمان حذف افزایش یافت و به بالاترین حد خود در ۳۰ دقیقه رسید. در سال ۱۳۹۳ در پژوهشی به‌منظور حذف سفتریاکسون با استفاده از UV/H_2O_2 نیز نشان داده شد که با افزایش زمان تا ۳ ساعت، راندمان حذف تا ۷۵ درصد افزایش می‌یابد (Kermani et al. 2013).

۳-۶- تأثیر دز کاتالیست

تحت شرایط آزمایشگاهی، غلظت اولیه سفتریاکسون ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دز ازن ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم در دقیقه، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، pH برابر ۱۱، اکسید منیزیم با غلظت ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ گرم

لیتر، دز کاتالیست ۱ گرم در لیتر در pH برابر ۳، ۷، ۱۱ در غیاب فرایند ازن‌زنی و در محیط تاریک، اثر جذب آلاینده بر سطح کاتالیست در زمان‌های ۲ تا ۳۰ دقیقه بررسی شد. نتایج در شکل ۴ نشان می‌دهد که راندمان جذب بر سطح کاتالیست در pH های مختلف کمتر از ۲ درصد و قابل اغماض بود. در پژوهشی در سال ۲۰۱۴ بر روی حذف آترازین با استفاده از UV/TiO_2 نشان داده شد که علی‌رغم آب‌گریز بودن آترازین هیچ‌گونه کنشی بین ساختار آلاینده و سطح کاتالیست در محیط واکنش رخ نداده است. گروه‌های عاملی همچون آمین‌ها در ساختار آنتی‌بیوتیک در ایجاد دافعه‌های الکترواستاتیک عاملی مؤثر است. pKa آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون به ترتیب برابر $pka_1=1.72$ ، $pka_2=3.15$ ، $pka_3=4.34$ است. این ترکیب به شدت قطبی بوده و در pH پایین به مقدار کمی در محلول یونیزه می‌شود، به طوری که تنها در حدود ۰/۰۶ درصد از این آنتی‌بیوتیک در pH برابر ۷/۴ تجزیه و عمدتاً به شکل مولکولی در محلول باقی می‌ماند. از آنجایی که pH_{zpc} کاتالیست ۱۰/۷ به دست آمد، سطح کاتالیست در pH پایین به صورت پروتونه و در pH بالا به صورت غیرپروتونه عمل می‌نماید، در نتیجه دافعه‌های الکترواستاتیکی بین سطح بار مثبت کاتالیست و مولکول‌های سفتریاکسون پروتونه شده، باعث راندمان ضعیف جذب در pH پایین می‌شود (Yang et al. 2014; Sun et al. 2011).

۳-۴- بررسی کارایی فرایند ازن‌زنی تنها و کاتالیزوری

کارایی فرایند ازن‌زنی تنها و کاتالیزوری تحت شرایط آزمایشگاهی، pH های ۷، ۳ و ۱۱ دز بهینه ازن‌زنی ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم در دقیقه، غلظت اولیه آلاینده ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، دز کاتالیست ۱ گرم در لیتر در فواصل زمانی ۲ تا ۳۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ نشان می‌دهد، راندمان حذف در شرایط ازن‌زنی کاتالیزوری در pH ۳ و ۷ نسبت به ازن‌زنی تنها در حدود ۲۵ درصد بهبود یافته و در pH ۱۱ در حدود ۳۰ درصد نسبت به ازن‌زنی تنها بهبود نشان می‌دهد. در pH پایین ازن مولکولی با آنتی‌بیوتیک واکنش داده و عمده مکانیسم حذف، واکنش مستقیم با ازن است. در این فرایند مولکول‌های ازن براساس مکانیسم واکنش مستقیم به ساختار حلقوی آنتی‌بیوتیک حمله می‌کنند و باعث تجزیه آنتی‌بیوتیک می‌شوند. در pH قلیایی ازن مولکولی به سرعت تجزیه

مولکولی در سایت‌های فعال اسید لوئیس موجود بر سطح کاتالیست را جذب می‌نماید و منجر به تولید گونه‌های رادیکالی اکسیژن می‌شود. این گونه‌های رادیکالی در حضور آب به گونه‌های رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شوند، با افزایش دز کاتالیست مکانیسم تولید گونه‌های رادیکالی تقویت می‌شود. همچنین منجر به تولید گونه‌های رادیکالی و ایجاد چسبندگی بین ازن مولکولی و سطح کاتالیست می‌شود. این امر زمان حضور ازن مولکولی در محیط واکنش و میزان برخورد بین ازن مولکولی و آنتی‌بیوتیک در محیط واکنش را افزایش می‌دهد. موسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹، در پژوهشی حذف فرمالدئید با استفاده از $O_3/MgO/H_2O_2$ را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش نیز با افزایش دز کاتالیست میزان حذف فرمالدئید افزایش یافته است (Moussavi et al. 2009). نتایج پژوهش موسوی و همکاران در سال ۲۰۰۹، در مورد حذف ترکیبات رنگی با استفاده از ازن‌زنی کاتالیزوری به کمک نانو ذرات اکسید منیزیم نیز نشان داد که در شرایط قلیایی با افزایش دز کاتالیست از ۱ به ۵ گرم در لیتر راندمان حذف از ۸۹ به ۹۹ درصد افزایش می‌یابد (Moussavi & Mahmoudi 2009).

در پژوهشی بر روی حذف سفتریاکسون با استفاده از روش O_3/H_2O_2 راندمان حذف ۹۰ درصد با دز ۴۹/۳۳ میلی‌گرم در دقیقه حاصل شد. در حالی که در آزمایش‌های فعلی (O_3/MgO) با دز ازن‌زنی ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم در دقیقه، دز کاتالیست بهینه ۱ گرم در لیتر و مدت زمان ۳۰ دقیقه راندمان حذف آنتی‌بیوتیک سفتریاکسون ۸۶ درصد به دست آمد (Balcioglu & Otker 2003).

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در حذف سفتریاکسون، ازن‌زنی هتروژنیک (O_3/MgO) نسبت به ازن‌زنی هموژنیک (O_3/H_2O_2) ضمن تأمین راندمان حذف نزدیک به هم، مصرف ازن را نیز تا حدود ۲/۷ برابر کاهش می‌دهد.

۷-۳- تأثیر غلظت اولیه سفتریاکسون

در این پژوهش تحت شرایط آزمایشگاهی دز کاتالیست ۱ گرم در لیتر، دز ازن ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم در دقیقه، pH برابر ۱۱، زمان واکنش ۳۰ دقیقه تأثیر غلظت‌های اولیه آنتی‌بیوتیک ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم در لیتر بر فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی تغییرات غلظت سفتریاکسون نشان داد که در غلظت

در لیتر از تأثیر کاتالیست در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵ نشان می‌دهد، با افزایش دز کاتالیست راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۲۵ گرم در لیتر به ۱ گرم در لیتر در pH برابر ۱۱ در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، راندمان حذف آلاینده از ۵۱ به ۸۶ درصد افزایش یافت. با توجه به شکل ۴ بهینه‌سازی حذف در مقیاس آزمایشگاهی در دز ۱ گرم اتفاق افتاده است که این دز نیز انتخاب شد. اما در مقیاس صنعتی و کاربرد وسیع با در نظر گرفتن مسائل اقتصادی می‌توان دز ۰/۵ را در نظر گرفت. تولید رادیکال هیدروکسیل در واکنش‌های زیر نشان داده شده است؛ S بیانگر جایگاه اسید لوئیس در سطح اکسید منیزیم است.

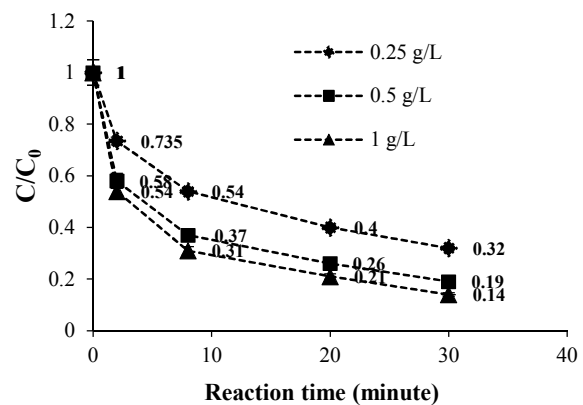
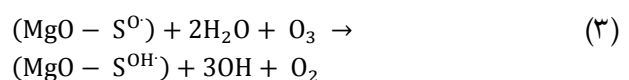
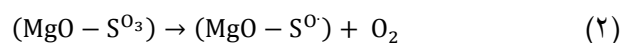
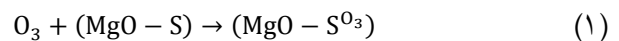


Fig.5. The effect of catalyst dose on Ceftriaxone removal efficiency (Initial concentration of Ceftriaxone 10mg/L, Reaction time 30min, Ozon dose 18.384mg/min and pH 11 شکل ۵- تأثیر دز کاتالیست بر راندمان حذف سفتریاکسون (غلظت اولیه سفتریاکسون ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، دز ازن‌زنی ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم بر دقیقه: pH=11)



وجود اکسید منیزیم در محیط‌های واکنش باعث جذب ازن مولکولی می‌شود و با تجزیه ازن به گونه‌های رادیکالی راندمان حذف افزایش می‌یابد (Moussavi & Mahmoudi 2009). از آنجایی که اکسید منیزیم خاصیت قطبی و قابلیت جذب بالایی دارد، مقادیری از ازن

نتایج پژوهش دیگری در سال ۲۰۰۹، در خصوص حذف سولفامتوکسازول توسط ازن‌زنی فتوکاتالیستی نیز نشان داد راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه آلاینده افزایش می‌یابد (Beltran et al. 2009).

در پژوهش دیگری در سال ۱۳۹۳، در خصوص حذف سفتریاکسون با UV/H_2O_2 ، بیشترین راندمان حذف در غلظت پایین (۹ میلی‌گرم در لیتر) به دست آمد که با نتایج این پژوهش هم‌خوانی نداشت (Kermani et al. 2013).

دلیل این تفاوت را می‌توان به تفاوت در ماهیت متفاوت دو فرایند و این که در آن پژوهش از فرایند فتوکاتالیستی استفاده شده است، نسبت داد. در این نوع فرایندها افزایش غلظت آلاینده می‌تواند تأثیر منفی بر راندمان حذف داشته باشد.

۴- نتیجه‌گیری

کارایی روش ازن‌زنی کاتالیزوری در حذف سفتریاکسون در شرایط آزمایشگاهی و در pH های مختلف، دز مختلف کاتالیست، زمان واکنش و غلظت‌های اولیه متفاوت از آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. کارایی حذف سفتریاکسون توسط فرایند MgO_3 با افزایش pH، زمان ماند و دز کاتالیست رابطه مستقیم داشت. بهترین شرایط این راکتور در pH برابر ۱۱، دز کاتالیست ۱ گرم در لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، دز ازن ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم در دقیقه و زمان واکنش ۳۰ دقیقه به دست آمد و راندمانی معادل ۸۶ درصد را در حذف سفتریاکسون از خود نشان داد. با توجه به نتایج به دست آمده فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری هتروژنیک به علت مصرف بهینه ازن و کاهش مدت زمان مورد نیاز برای واکنش، روش مناسبی برای حذف سفتریاکسون نسبت به روش‌های هموژنیک است. این روش می‌تواند به‌عنوان یک پیش تصفیه یا تصفیه کامل برای فاضلاب‌ها یا محلول‌های آبی حاوی سفتریاکسون مورد استفاده قرار گیرد.

۵- قدردانی

این پژوهش بخشی از پایان‌نامه کارشناسی ارشد با عنوان بررسی کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری بر پایه نانو ذرات منیزیم اکسید برای حذف سفتریاکسون از محلول‌های آبی در سال ۹۴ (کد طرح: ۲۵۶۵۴-۲۷-۰۱-۹۴) است که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی و درمانی ایران اجرا شد.

اولیه ۵ میلی‌گرم در لیتر تحت شرایط ازن‌زنی کاتالیزوری در زمان ۳۰ دقیقه، راندمان حذف به ۶۴ درصد می‌رسد. این در حالی است که در غلظت ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت زمان مشابه راندمان حذف به ۸۴ درصد افزایش یافته است (شکل ۶). بر اساس این نتایج، در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، در غلظت‌های اولیه پایین آنتی‌بیوتیک به علت آنکه غلظت آلاینده در محیط واکنش پایین است، میزان برخورد بین آلاینده و گونه‌های اکسید کننده کاهش می‌یابد و راندمان حذف نیز کاهش می‌یابد. در حالی که با افزایش غلظت آنتی‌بیوتیک سطح مؤثر تماس و میزان برخورد‌های بین آنتی‌بیوتیک و گونه‌های اکسید کننده تولید شده در واکنش افزایش می‌یابد که منجر به افزایش میانگین سرعت واکنش از ۰/۱ به ۰/۵۶ میلی‌گرم در لیتر دقیقه می‌شود. بر اساس شکل ۶ بعد از تجزیه آلاینده با غلظت اولیه بالا، مقدار آلاینده در طی واکنش کاهش یافته و از میزان سطح تماس مؤثر و برخورد‌های بین آنتی‌بیوتیک و گونه‌های اکسید کننده کاسته شده و سرعت واکنش کاهش می‌یابد، به طوری که در غلظت‌های بالا علی‌رغم راندمان حذف بالاتر، غلظت‌های باقیمانده بیشتری نیز نسبت به غلظت‌های اولیه پایین‌تر مشاهده می‌شود. مطالعه فحوی‌نیا و همکاران در سال ۲۰۱۵، در مورد حذف فنازوپیریدین با استفاده از $O_3/UV/TiO_2$ ، نشان داد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف آلاینده افزایش یافت

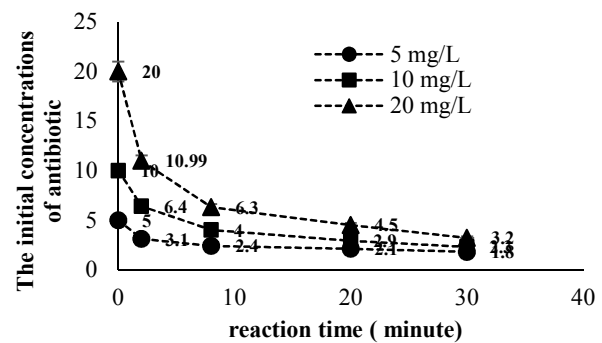


Fig.6. The effect of initial concentration of ceftriaxone in catalytic ozonation process (Catalyst dose 1g/L, Ozone dose 18.384 mg/min, Reaction time 30min, Initial concentrations of Ceftriaxone 5-10-20 mg/L and pH 11) شکل ۶- تأثیر غلظت اولیه سفتریاکسون در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری (دز کاتالیست ۱ گرم در لیتر، دز ازن ۱۸/۳۸۴ میلی‌گرم بر دقیقه، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، غلظت‌های اولیه آنتی‌بیوتیک (۵-۱۰-۲۰) میلی‌گرم در لیتر، pH=11)

که با یافته‌های این پژوهش مطابقت دارد (Fathinia et al. 2015).

References

- Alexy, R., Kumpel, T. & Kummerer, K., 2004, "Assessment of degradation of 18 antibiotics in the closed bottle test", *Chemosphere*, 57(6), 505-512.
- Arslan-Alaton, I. & Caglayan, A.E., 2005, "Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent Part I: Process optimization and kinetics", *Chemosphere*, 59(1), 31-39.
- Balcioğlu, I. A. & Ötker, M., 2003, "Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes", *Chemosphere*, 50(1), 85-95.
- Beltrán, F.J., Aguinaco, A. & García-Araya, J.F., 2009, "Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water", *Water Research*, 43(5), 1359-1369.
- Brogden, R., Heel, R., Speight, T. & Avery, G., 1979, Cefoxitin: A review of its antibacterial activity, pharmacological properties and therapeutic use", *Drugs*, 17(1), 1-37.
- Carbajo, J. B., Petre, A.L., Rosal, R., Herrera, S., Letón, P., García-Calvo, E., et al., 2015, "Continuous ozonation treatment of ofloxacin: Transformation products, water matrix effect and aquatic toxicity", *Journal of Hazardous Materials*, 292, 34-43.
- Daughton, C., 2008, "Pharmaceuticals as environmental pollutants: The ramifications for human exposure", *International Encyclopedia of Public Health*, 5, 66-102.
- de Souza, S. M. L., de Vasconcelos, E.C., Dziedzic, M., de Oliveira, C. M. R., 2009, "Environmental risk assessment of antibiotics: An intensive care unit analysis", *Chemosphere*, 77(7), 962-967.
- De Witte, B., Dewulf, J., Demeestere, K. & Van Langenhove, H., 2009, "Ozonation and advanced oxidation by the peroxone process of ciprofloxacin in water", *Journal of Hazardous Materials*, 161(2), 701-718.
- Eaton, A. & Franson, M., 2005, *Standard methods for the examination of water & wastewater*, 21st Ed., APHA, AWWA, WEF, USA.
- Fathinia, M. & Khataee, A., 2015, "Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO₂ nanoparticles coated on ceramic plates: Mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments", *Applied Catalysis A: General*, 491, 136-154.
- Fick, J., Lindberg, R.H., Tysklind, M. & Larsson, D.J., 2010. "Predicted critical environmental concentrations for 500 pharmaceuticals" *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 58(3), 516-523.
- Homem, V. & Santos, L., 2011, "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices—a review", *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.
- Kermani, M., Bahrami Asl, F., Faradkai, M., Esrafil, A., Salahshur Arian, S., Arfaenia, H., et al., 2013, "Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of MgO nanoparticles", *The Journal of Urmia University of Medical Sciences*, 24(10), 839-850.
- Kermani, M., Bahrami Asl, F., Farzadkia, M., Esrafil, A., Salahshour Arian, S., Khazaei, M., et al., 2015, "Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement", *Desalination and Water Treatment*, 2015, 1-10.
- Kummerer, K. & Henninger, A., 2003, "Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent", *Clinical Microbiology and Infection*, 9(12), 1203-1214.
- Lopez-Ramon, M., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C. & Carrasco-Marin, F., 1999, "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques", *Carbon*, 37(8), 1215-1221.
- Michael, I., Rizzo, L., Mc Ardell, C., Manaia, C., Merlin, C., Schwartz, T., et al. 2013, "Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review", *Water Research*, 47(3), 957-95.

- Moussavi, G. & Alizadeh, R., 2010, "The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater", *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1), 160-167.
- Moussavi, G. & Mahmoudi, M., 2009, "Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals", *Chemical Engineering Journal*, 152(1), 1-7.
- Moussavi, G. & Yazdanbakhsh, A. & Heidarizad, M., 2009, "The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 171(1), 907-913.
- Moussavi, G., Aghapour, A. A. & Yaghmaeian, K., 2014, "The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor", *Chemical Engineering Journal*, 249, 302-310.
- Nagappa, B. & Chandrappa, G., 2007, "Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation", *Microporous and Mesoporous Materials*, 106(1), 212-218.
- Ozcengiz, G. & Demain, A.L., 2013, "Recent advances in the biosynthesis of penicillins, cephalosporins and clavams and its regulation", *Biotechnology Advances*, 31(2), 287-311.
- Pourakbar, M., Moussavi, G. & Shekoohiyan, S., 2016, "Homogenous VUV advanced oxidation process for enhanced degradation and mineralization of antibiotics in contaminated water", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 125, 72-77.
- Rind, F., Laghari, M., Memon, A., Mughal, U., Almani, F., Memon, N., et al., 2008, "Spectrophotometric determination of ceftriaxone using 4-dimethylaminobenzaldehyde", *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, 9(1), 43-48.
- Shams Khoramabadi, G. & Godini, H., 2014, "The efficiency of advanced oxidation process UV/H₂O₂ in remove the antibiotic ceftriaxone in the aquatic environment", *Lorestan University of Medical Sciences Journal*, 16(1), 59. (In Persian)
- Sun, H., Wang, H., Ge, X. & Quin, X., 2011, "Simultaneous determination of the combined drugs ribavirin and ceftriaxone sodium in human urine by HPLC-DAD", *International Journal of Science Innovations and Discoveries*, 1(2), 216-225.
- Tezgel, T., Babuna, F.G., Arslan-Alaton I., Iskender, G. & Okay, O., 2010, "Pretreatment of ceftriaxone formulation effluents: Drawbacks and benefits", *Survival and Sustainability*, P. 943-53.
- Tsugura, H., Watanabe, T., Shimazaki, H. & Sameshima, S., 1998, "Development of a monitor to simultaneously measure dissolved ozone and organic matter in ozonated water", *Water Science and Technology*, 37(12), 285-292.
- Yang, Y., Cao, H., Peng, P. & Bo, H., 2014, "Degradation and transformation of atrazine under catalyzed ozonation process with TiO₂ as catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, 279, 444-451.
- Zhang, C., Wang, J. & Wang, Y., 2005, "Solubility of ceftriaxone disodium in acetone, methanol, ethanol, N, N-dimethylformamide, and formamide between 278 and 318 K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(5), 1757-1760.
- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M. & Fanelli, R., 2000, "Presence of therapeutic drugs in the environment", *The Lancet*, 355 (9217), 1789-90.